



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS IÔNICOS EM ROCHA
CALCÁRIA**

VIVIANE GRANGEIRO ANDRADE

NATAL/RN

NOVEMBRO/2015

VIVIANE GRANGEIRO ANDRADE

**ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS IÔNICOS EM ROCHA
CALCÁRIA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(TCC) A FIM DE CUMPRIR OS REQUISITOS
PARA A GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PETRÓLEO PELA UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN**

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a Vanessa Cristina Santanna

NATAL/RN

NOVEMBRO/2015

VIVIANE GRANGEIRO ANDRADE

ANÁLISE DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS IÔNICOS EM ROCHA
CALCÁRIA

ESTE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC) FOI AVALIADO E
CONSIDERADO ADEQUADO COMO REQUISITO PARCIAL NA OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE ENGENHEIRO DE PETRÓLEO PELA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

NATAL, Novembro de 2015

Prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Santanna

Orientadora – UFRN

M^a Zildiany Ibiapina Meneses

Membro Examinador – UFRN

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

Membro Examinador - UFRN

*Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, Lembrai-vos de
que as grandes coisas do homem
foram Conquistadas do que parecia
impossível.*

(Charles Chaplin)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e paciência para seguir em frente durante toda a jornada da graduação.

Aos meus pais, por todos os conselhos, incentivo financeiro e por todo amor que me foi oferecido.

Às minhas irmãs, por me apoiarem sempre em todas as minhas decisões.

À prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Santanna, por todo incentivo, paciência, dedicação e conhecimentos compartilhados.

Ao meu namorado, Kaio César, por me ajudar todas as horas que precisei, pelo incentivo durante todo o curso, e pelas experiências e conhecimentos compartilhados.

Ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR), e ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT), pelo total apoio e por ceder o espaço para a realização dos experimentos.

Ao Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte, e à Mestra em Ciência e Engenharia de Petróleo, Zildiany Ibiapina Meneses, por aceitarem participar da banca examinadora.

Aos meus amigos, por toda aprendizagem, alegrias e tristezas que tivemos juntos durante o curso, especialmente, Mikaelle, Márcio e Arthur.

Enfim, a todos que, de alguma forma, me ajudaram nessa difícil caminhada.

RESUMO

O petróleo é de extrema importância para a sociedade. Além de ser uma fonte de energia indispensável, seus derivados são essenciais à vida do ser humano. Para que o petróleo seja extraído de maneira eficiente e economicamente viável, é preciso que sejam avaliadas algumas características do reservatório. A molhabilidade é uma delas, a partir da qual é possível avaliar a que tipo de fluido a superfície da rocha reservatório é molhável. Tratando-se de um reservatório de rochas calcárias, que em sua maioria são molháveis ao óleo, é necessário aplicar métodos especiais, na tentativa de reverter essa molhabilidade, facilitando assim, a recuperação do óleo. Para a realização desse procedimento são comumente utilizados tensoativos, que por apresentarem natureza anfifílica, interagem com as moléculas dos fluidos presentes no reservatório, reduzindo a tensão interfacial no meio e, conseqüentemente, invertendo a molhabilidade da superfície da rocha. Este trabalho tem como principal objetivo analisar o comportamento de adsorção de tensoativos iônicos em amostras de rocha calcária. Os tensoativos utilizados foram o Brometo de cetil trimetil amônio ($C_{16}TAB$) e o sabão base, às respectivas concentrações de 1,5964 g/l e 2,700 g/l, referentes a 30% acima da c.m.c., em solução de KCl a 2%. Os ensaios de adsorção foram feitos em banho finito, variando-se a massa de adsorvente e o tempo de contato. O sabão base apresentou melhores resultados de adsorção, devido à sua natureza aniônica. Isso é justificado pela natureza catiônica da rocha calcária.

Palavras-chave: Tensoativo, molhabilidade, rocha calcária, adsorção, banho finito.

ABSTRACT

Petroleum is a very important product for society. In addition to being an indispensable energy source, its derivative products are essential for human life. In order to have the petroleum extracted in an efficiently and economically viable way, we need to evaluate some characteristics of the reservoir. The wettability is one of them main features that should be considered, because is possible to assess which type of fluid wets the reservoir rock's surface. When we have a reservoir of limestone rocks, which are mostly wettable to oil, is necessary to apply special methods in an attempt to reverse the wettability, thus facilitating oil recovery. To carry out this procedure are commonly used surfactants that , by presenting amphiphilic nature, interact with molecules of the fluid present in the reservoir , reducing the interfacial tension, and consequently reversing the wettability of the rock surface. This study has meant to examine the adsorption behavior of ionic surfactants in samples of limestone. The surfactants used in this study were Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide ($C_{16}TAB$), and the base soap, at respectively concentrations, 1.5964g/l and 2.700 g/l, about 30% above the c.m.c., at 2% KCl solution. The adsorption tests were carried out in finite bath, varying the adsorbent mass and the contact time. The base soap has showed a better adsorption due to their anionic nature. This is justified by the cationic nature of limestone.

Keywords: surfactant, wettability, limestone, adsorption, finite bath.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Armazenamento de petróleo em rocha reservatório	13
Figura 2: Representação de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida.....	15
Figura 3: Representação das tensões em uma gota sobre uma superfície	16
Figura 4: Representação da estrutura do tensoativo	18
Figura 5: Tipos de tensoativo quanto à carga.....	19
Figura 6: Isoterma de adsorção.....	21
Figura 7: Representação da micelização dos tensoativos em solução.....	22
Figura 8: Demonstração dos tipos de micelas	23
Figura 9: Representação do modelo de Langmuir.....	25
Figura 10: Representação do modelo de Freundlich	27
Figura 11: Amostras de calcário na Mufla.....	29
Figura 12: Calcário sendo peneirado	30
Figura 13: Amostras de calcário peneiradas e imersas em solução de tensoativo	31
Figura 14: Equipamento utilizado na técnica de banho finito	31
Figura 15: Tensiômetro de máxima pressão de bolha.	32
Figura 16: Determinação da c.m.c. do C ₁₆ TAB	35
Figura 17: Determinação da c.m.c. do sabão base.....	35
Figura 18: Gráfico da adsorção de tensoativo em função da massa de adsorvente.....	37
Figura 19: Gráfico da adsorção em função do tempo.....	38
Figura 20: Ajuste dos dados de adsorção do C ₁₆ TAB às isotermas de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i>	39
Figura 21: Gráfico das isotermas de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> para o sabão base.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados experimentais obtidos para os tensoativos C ₁₆ TAB e Sabão base variando a massa de adsorvente.....	36
Tabela 2: Dados experimentais obtidos para os tensoativos variando o tempo de banho	38
Tabela 3: Determinação dos ângulos de contato para o C ₁₆ TAB a 1,5964 g/l.....	41
Tabela 4: Determinação dos ângulos de contato para o sabão base a 2,700 g/l	41

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	ASPECTOS TEÓRICOS.....	13
2.1	O Petróleo	13
2.2	Rocha Reservatório.....	14
2.2.1	Arenitos	14
2.2.2	Rochas carbonatadas.....	14
2.3	Molhabilidade	15
2.4	Métodos de recuperação avançada.....	17
2.4.1	Métodos térmicos	17
2.4.2	Métodos químicos	17
2.4.3	Métodos miscíveis	18
2.5	Tensoativos	18
2.5.1	Definição	18
2.5.2	Classificação.....	19
2.5.2.1	Tensoativos catiônicos	19
2.5.2.2	Tensoativos aniônicos.....	19
2.5.2.3	Tensoativos não iônicos.....	19
2.5.2.4	Tensativos anfóteros	20
2.5.3	Propriedades dos tensoativos.....	20
2.5.3.1	Adsorção	20
2.5.3.2	Micelização	22
2.5.3.3	Concentração micelar crítica (c.m.c.)	23
2.5.4	Isotermas de adsorção.....	23
2.5.4.1	Modelo de <i>Langmuir</i>	24
2.5.4.2	Modelo de <i>Freundlich</i>	26
3	METODOLOGIA	28

3.1	Materiais, reagentes e equipamentos	28
3.2	Preparo das soluções	28
3.3	Preparo das amostras de calcário	29
3.4	Ensaio de adsorção	30
3.4.1	Ensaio de adsorção variando a massa de adsorvente	30
3.4.2	Análise do filtrado	32
3.4.3	Determinação da concentração das amostras de filtrado.....	33
3.4.4	Obtenção das curvas da c.m.c. para os tensoativos	33
3.4.5	Determinação da capacidade de adsorção e construção das curvas de adsorção.....	33
3.4.6	Ensaio de adsorção variando o tempo de contato	33
3.4.7	Aplicação dos modelos de isotermas de adsorção de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i>	34
3.5	Determinação do ângulo de contato.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	Determinação da c.m.c. dos tensoativos	35
4.2	Ensaio de adsorção variando a massa de adsorvente	36
4.2.1	Determinação das massas ideais de adsorvente.....	37
4.3	Ensaio de adsorção variando o tempo de contato.....	37
4.4	Ajuste aos modelos de adsorção	39
4.5	Análise da molhabilidade.....	40
5	CONCLUSÃO	42
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

Petróleo é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas no estado sólido, líquido e gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas (ROSA *et al.*, 2006).

O petróleo habita reservatórios que são formados a partir de rochas sedimentares compostas, principalmente, por arenito e calcário, onde a permeabilidade e a porosidade são as características essenciais para que o composto se aloque nessas regiões. Mas o reservatório também pode apresentar outros tipos de rochas em sua composição (CURBELO, 2006).

Durante o processo de extração, grande parte do petróleo fica retido nos poros da rocha reservatório. Isso acontece devido ao reservatório não possuir energia suficiente para que o petróleo seja expulso do seu interior. Para resolver esse problema é preciso adicionar energia ao reservatório. Por exemplo, através da injeção de fluidos (recuperação secundária); ou utilizar métodos especiais, como o aquecimento ou injeção de tensoativo, na tentativa de diminuir as resistências capilares e/ou viscosas (CURBELO, 2006).

A injeção de tensoativos promove uma interação química entre o fluido de injeção e os fluidos presentes no reservatório (GAUTO, 2013; ROSA *et al.*, 2006).

A maioria dos reservatórios formados por rochas calcárias tem sua superfície molhável ao óleo, apresentando baixa produtividade. O uso de tensoativos no reservatório tem por finalidade inverter a molhabilidade dessa rocha, facilitando assim o fluxo de óleo e, conseqüentemente, aumentar sua recuperação (ROSA *et al.*, 2006).

Este trabalho tem como objetivo a elaboração de um estudo para avaliar quanto a adsorção de um tensoativo pode interferir e/ou influenciar na mudança da molhabilidade de uma rocha calcária. Fazendo com que haja um aumento na sua produção. Para tanto, foram realizados ensaios de adsorção através do método de banho finito, análise e aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich, com o intuito de comparar o modelo experimental ao teórico.

Este trabalho está dividido em 5 partes. Esta Introdução se refere à primeira. A parte 2 abrange os aspectos teóricos que fundamentam a compreensão do assunto. A parte 3 relata a metodologia utilizada no estudo; estando na parte 4 os resultados obtidos e as devidas discussões. Por último, a parte 5 apresenta as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

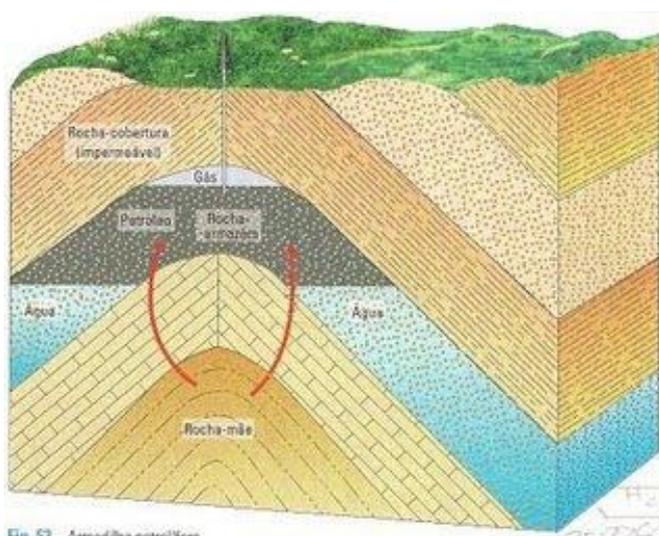
2.1 O Petróleo

O petróleo é constituído por compostos químicos orgânicos, os chamados hidrocarbonetos, formados em sua maioria por átomos de carbono e hidrogênio. Em condições normais de temperatura e pressão, quando a mistura de hidrocarbonetos no reservatório contém um maior percentual de moléculas pequenas, seu estado físico é gasoso. Quando a mistura contém moléculas maiores, seu estado físico é líquido, compondo uma substância oleosa, menos densa que a água, e que possui cheiro e cor característicos (THOMAS, 2004).

O petróleo é geralmente encontrado em bacias sedimentares. Segundo Gauto (2013) e Thomas (2004), para que ele seja formado, é necessário uma combinação de fatores, numa perfeita relação de tempo, espaço e condições favoráveis (Figura 1):

- Rocha geradora (contendo material orgânico);
- Temperatura, pressão e tempo;
- Rocha reservatório (com capacidade de armazenamento em seus poros);
- Trapas (armadilhas de acumulação);
- Rocha capeadora.

Figura 1: Armazenamento de petróleo em rocha reservatório



Fonte: <http://terra-online.blogspot.com.br>.

2.2 Rocha Reservatório

Esta rocha pode ter qualquer origem ou natureza, mas para se constituir um bom reservatório, deve apresentar espaços vazios em seu interior (porosidade), e que estes vazios estejam interconectados, conferindo-lhe a característica de permeável. Os arenitos e os calcários são os principais tipos de rocha reservatório (THOMAS, 2004).

2.2.1 Arenitos

O arenito é a mais frequente rocha reservatório, sendo encontrada em todo mundo. Ele pode ser espesso, atingindo várias centenas de metros de espessura, e pode apresentar grande continuidade lateral (ROSA *et al.*, 2006).

Uma das principais características dos arenitos é a porosidade, que pode ser de dois tipos: inter granular, que é decorrente do espaço vazio remanescente, depois que a porosidade inicial foi reduzida pela cimentação; e a porosidade por fraturas, que ocorre a partir de fenômenos físicos, fazendo com que isso sirva de espaço para a acumulação de petróleo (ROSA *et al.*, 2006).

Uma rocha reservatório com melhores características é aquela em que os grãos de areia foram trabalhados mais de uma vez; e, provavelmente, a maioria dos arenitos são derivados desse tipo de grão. O arenito é uma rocha quebradiça, e está sujeito a fissuramentos, como qualquer outra rocha de competência comparável (ROSA *et al.*, 2006).

2.2.2 Rochas carbonatadas

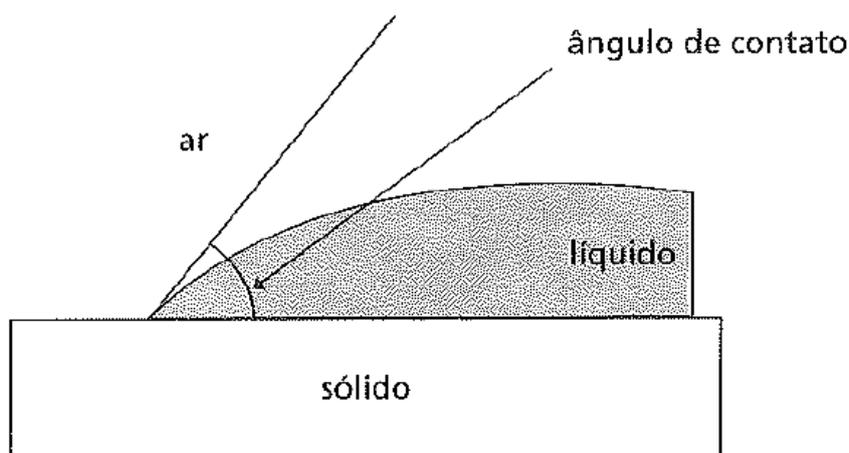
São os calcários, as dolomitas, e aquelas intermediárias entre os dois. Diferentemente do arenito, a porosidade da rocha carbonatada é provavelmente localizada tanto lateral como verticalmente dentro de uma camada. Outro ponto que vale a pena ressaltar é o tamanho dos seus poros que podem ser muito maiores que os de arenitos, e essa característica a torna altamente porosa (ROSA *et al.*, 2006).

A porosidade dos carbonatos pode ser tanto primária, que é resultante da deposição original da rocha; quanto secundária, que é mais presente nesse tipo de rocha, e acontece devido a processos de dissolução, dolomitização e faturamento. O processo de dissolução é um dos mais importantes e acontece quando a calcita ou a dolomita são lixiviadas pelas águas subterrâneas, formando cavidades com dimensões que variam de minúsculos poros a cavernas gigantes (ROSA *et al.*, 2006).

2.3 Molhabilidade

A molhabilidade é um termo comumente usado para descrever o quanto uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície, frequentemente, sólida, molhando-a (Figura 2). Os compostos que possuem uma alta tensão superficial, tendem a se comportar como gotas esféricas sobre a superfície, molhando-a pouco. Isso acontece pelo fato de que essas moléculas mantêm uma forte atração entre si; tendendo a se manterem juntas. Já em compostos cuja tensão superficial é menor, a gota se espalha mais sobre a superfície; com isso, adquire um formato que é chamado de lente (DALTIN, 2011).

Figura 2: Representação de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida



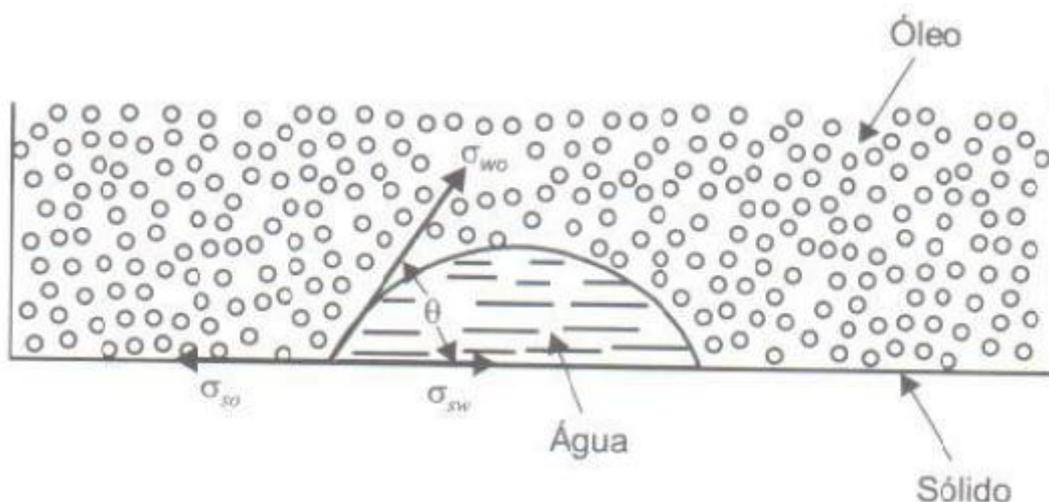
Fonte: Daltin (2011).

A “lente” apresenta um determinado ângulo de contato com a superfície. A partir da medida desse ângulo, é possível afirmar se o sólido se mostra molhável ou não pelo líquido. O ângulo de contato, representado pela letra grega (θ), é medido pela tangente da interface, na linha de contato. Ele varia entre 0° e 180° , e a partir desse valor é possível determinar a qual tipo de fluido a rocha é molhável. Se o valor de θ for menor que 90° , o líquido que molha preferencialmente a rocha é o líquido mais denso. Quando o valor de θ for maior que 90° , o líquido que molha preferencialmente a rocha é o líquido menos denso (DALTIN, 2011; ROSA *et al.*, 2006) - observe a Figura 3.

Além da determinação do ângulo de contato em um sistema onde uma gota de fluido se encontra sobre uma superfície sólida, também é possível a determinação das tensões atuantes no processo. A Figura 3 mostra o comportamento de uma gota de água

sobre uma superfície sólida no interior de um recipiente que contém um determinado tipo de óleo. Esta apresenta um esquema de equilíbrio de forças na interface óleo-água-sólido; onde, σ_{so} é a tensão interfacial entre o sólido e o óleo, σ_{sw} é a tensão interfacial entre o sólido e a água, σ_{wo} é a tensão interfacial entre a água e o óleo (ROSA *et al.*, 2006).

Figura 3: Representação das tensões em uma gota sobre uma superfície



Fonte: Rosa *et al.* (2006).

A tensão de adesão é a principal responsável pela ascensão ou depressão de fluidos em capilares; ou seja, determina qual fluido molha preferencialmente a rocha. Tanto ela quanto a molhabilidade, variam de acordo com os fluidos e os sólidos envolvidos no sistema (ROSA *et al.*, 2006). Sua obtenção se dá através das Equações 1 e 2.

$$\sigma_a = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = \sigma_{wo} * \cos \theta \quad (1)$$

Onde:

$$\cos \theta_{wo} = \frac{\sigma_{so} - \sigma_{sw}}{\sigma_{wo}} \quad (2)$$

2.4 Métodos de recuperação avançada

Um método especial de recuperação é utilizado quando o processo convencional se torna ineficiente. Esse tipo de recuperação é aplicável a muitos campos de óleo existente (THOMAS, 2004; ROSA *et.al.*, 2006).

Os engenheiros e os geólogos avaliam os campos que são candidatos à aplicação de métodos especiais de recuperação. Esse reconhecimento requer algumas especificações como, por exemplo: o conhecimento do comportamento e histórico de produção do campo, compreensão dos métodos especiais de recuperação e a análise dos métodos disponíveis para que se possa escolher o mais adequado a cada situação (ROSA *et.al.*, 2006).

Os métodos de recuperação avançada são divididos em três principais categorias: Métodos Térmicos, Químicos e Miscíveis.

2.4.1 Métodos térmicos

Os métodos térmicos são usualmente aplicados em reservatórios cujos óleos são muito viscosos. A aplicação destes tem como principal objetivo buscar reduzir a viscosidade do óleo no reservatório através do seu aquecimento. Isso faz com que se tenha uma maior eficiência de varrido e, conseqüentemente, um aumento na recuperação de petróleo (THOMAS, 2004).

Existem dois tipos de métodos térmicos, que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido no reservatório. O primeiro se dá pelo uso de fluidos aquecidos. Neste caso, o calor é gerado na superfície e, em seguida, transportado pelo fluido injetado, comumente água, para o interior da formação. O segundo trata-se da combustão *in situ*; onde o calor é gerado no interior do reservatório, a partir da combustão do óleo ali presente (ROSA *et al.*, 2006; THOMAS, 2004).

2.4.2 Métodos químicos

Esses métodos se baseiam na interação entre o fluido do reservatório e o fluido injetado. São eles: injeção de polímeros, injeção de solução alcalina, injeção de solução de tensoativo e injeção de microemulsão (THOMAS, 2004).

Na injeção de solução de tensoativos, por exemplo, ocorre um deslocamento miscível com a água. Nesse caso, o tensoativo auxilia na redução das tensões

interfaciais entre a água e o óleo, fazendo com que haja um aumento na eficiência de deslocamento (THOMAS, 2004).

2.4.3 Métodos miscíveis

É um método de recuperação caracterizado pela ausência de interface entre o fluido deslocante e o fluido deslocado. Sua importância está relacionada à habilidade de reduzir as forças capilares e interfaciais, fazendo com que favoreça a recuperação. Os fluidos que podem ser utilizados para o deslocamento miscível são, preferencialmente, o gás natural, nitrogênio e dióxido de carbono (ROSA *et al.*, 2006; THOMAS, 2004).

Dois ou mais fluidos são ditos miscíveis quando, misturados a quaisquer proporções, apresentam uma só fase, característico de um sistema homogêneo. Em uma mistura, quando isso acontece, significa dizer que não existem interfaces nem tensões interfaciais no sistema (ROSA *et al.*, 2006; THOMAS, 2004).

2.5 Tensoativos

2.5.1 Definição

Os tensoativos, também conhecidos como surfactantes, são moléculas que apresentam uma parte com característica apolar (responsável pela solubilidade da molécula em óleo) ligada à outra parte, cuja característica é polar e responsável pela solubilidade da molécula em água (Figura 4). Sua principal característica é diminuir a tensão interfacial entre dois líquidos, adsorvendo-se nas interfaces sólido-líquido, líquido-líquido e líquido-gás (DALTIM, 2011).

Figura 4: Representação da estrutura do tensoativo

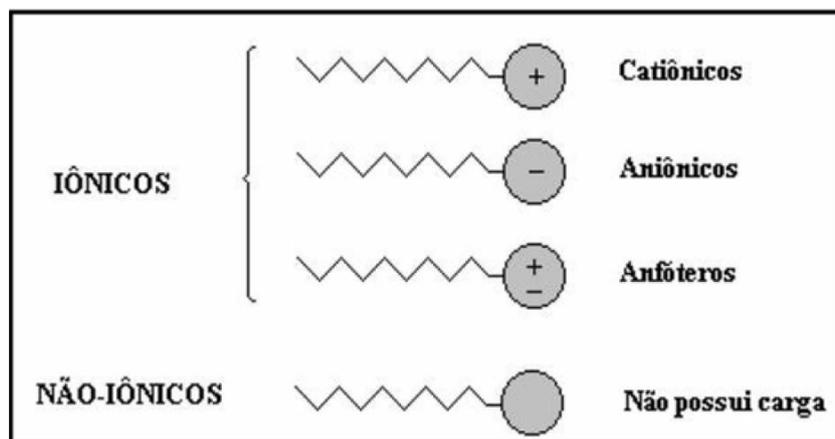


Fonte: Nascimento (2009).

2.5.2 Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga presente ou ausente na parte hidrofílica de cada molécula. Neste caso, existem quatro classificações: tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros (Figura 5).

Figura 5: Tipos de tensoativo quanto à carga.



Fonte: Santanna (2003).

2.5.2.1 Tensoativos catiônicos

São moléculas que apresentam carga positiva na região polar. Por terem propriedades germicidas, são muito utilizados como desinfetantes. Os principais exemplos encontrados são fabricados a partir do brometo, cloreto de alquila ou sulfato de amônio (GAUTO, 2013).

2.5.2.2 Tensoativos aniônicos

Possuem, como grupo hidrófilo, um radical com carga negativa. Geralmente, são compatíveis com tensoativos catiônicos, devido à neutralização das cargas. É a maior classe de tensoativos disponíveis no mercado e tem, como principais exemplos, os sabões e detergentes (DALTIM, 2011; GAUTO, 2013).

2.5.2.3 Tensoativos não iônicos

São tensoativos que não apresentam carga na parte considerada polar. São constituídos por substâncias cujas moléculas não se ionizam, e sua solubilidade em água se dá pela presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte

interação com a água. Os principais exemplos desses tensoativos são os etoxilados (DALTIM, 2011; SANTANNA, 2003).

2.5.2.4 Tensoativos anfóteros

Esse tensoativo possui, na mesma molécula, grupos hidrófilos positivo e negativo. Eles se comportam como tensoativos aniônicos em meio alcalino, e como tensoativos catiônicos em meio ácido. São compatíveis com os tensoativos catiônicos e aniônicos, pois não o neutralizam, já que apresentam carga total nula. Seus principais exemplos são betaínas e fosfolipídeos (DALTIM, 2011; GAUTO, 2013).

2.5.3 Propriedades dos tensoativos

2.5.3.1 Adsorção

Adsorção é um processo no qual uma molécula adere à superfície de um sólido ou a uma interface entre sólido e líquido ou entre um sólido e gás. Trata-se de um fenômeno essencialmente bidimensional, já que se limita apenas à superfície (DALTIM, 2011).

O material onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente, e a substância adsorvida, chama-se adsorvato.

2.5.3.1.1 Adsorção de tensoativos

No caso dos tensoativos, a adsorção acontece devido à sua natureza anfifílica. Eles tendem a se adsorver em superfícies ou interfaces, de forma convenientemente orientadas, produzindo uma diminuição da energia livre interfacial (DALTIM, 2011).

Um dos métodos utilizados para determinar a adsorção de tensoativos em superfícies sólidas é o de banho finito. Nessa técnica, uma massa de adsorvente conhecida (m) é adicionada a uma solução do soluto de volume (V) e concentração (C_o) conhecida, sob agitação, durante um tempo de contato e temperatura definidos. A redução da concentração do adsorvato, sob essas condições, indica a quantidade adsorvida ao sólido (CURBELO, 2006).

O processo de adsorção acontece até que a energia do sistema alcance um mínimo. Isso pode ocorrer quando todos os sítios do sólido estão ocupados ou quando o empacotamento dos tensoativos na superfície produz forças contrárias à aproximação e à adsorção de novas moléculas, alcançando o equilíbrio (DALTIM, 2011).

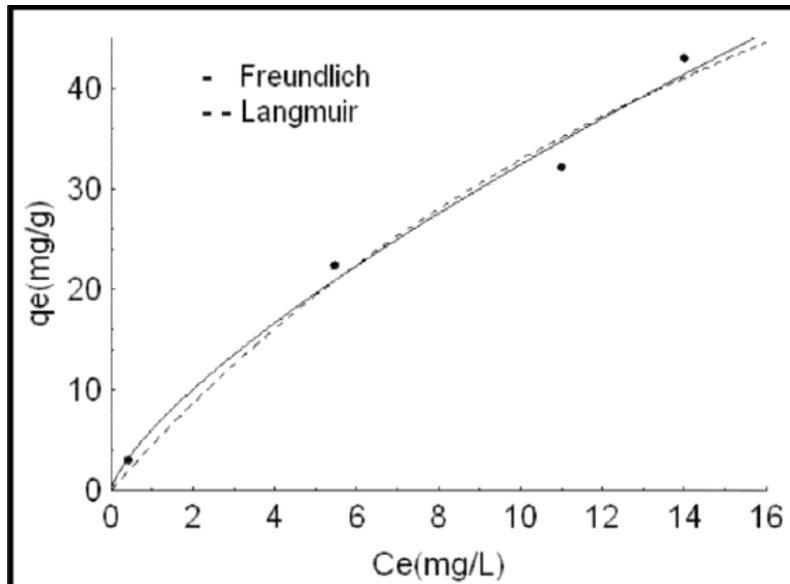
A concentração final do soluto na solução é dado por (C_e), enquanto que a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa é dado por (q) (Equação 3).

Supondo que o inerte não seja adsorvido, através do balanço de massas inicial e final, obtém-se o ponto de equilíbrio do sistema a determinada temperatura (CURBELO, 2006).

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (3)$$

Com base em dados experimentais, variando a massa de adsorvente ou a concentração da solução, a temperatura constante, podem ser geradas curvas da quantidade de soluto adsorvida (q) *versus* a concentração final na solução (C_e). Tais curvas (Figura 6) são conhecidas como Isotermas de Adsorção (CURBELO, 2006).

Figura 6: Isoterma de adsorção



Fonte: Lima (2015).

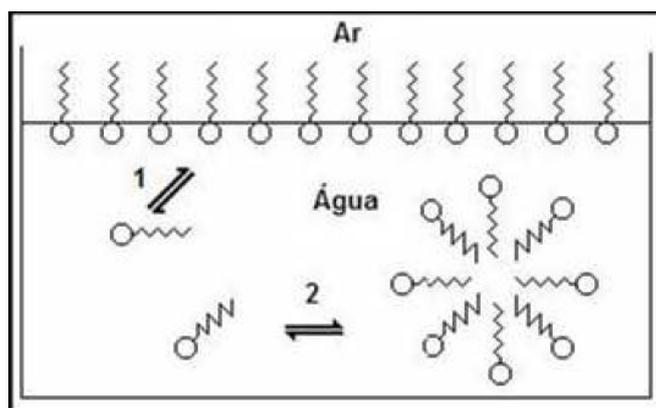
2.5.3.2 Micelização

As micelas são agregados moleculares, em soluções coloidais, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (LIMA, 2015).

Trata-se de um estrutura que possui tanto características polares como apolares e sua formação se dá a partir de uma determinada concentração, chamada concentração micelar crítica (c.m.c).

Quando observadas em soluções aquosas, as moléculas de tensoativo tendem a se organizar na interface líquido-ar de tal forma que, a parte polar se volta para a solução, enquanto a parte apolar se direciona para o ar (sentido 1, na Figura7). Quando a concentração de tensoativo é aumentada, a partir da c.m.c., ocorre a reorganização dessas moléculas formando micelas (sentido 2, na Figura 7).

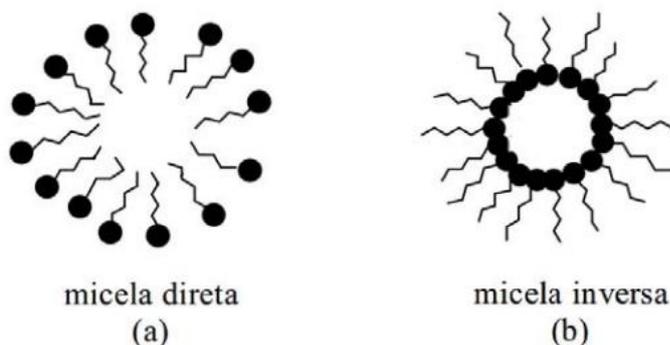
Figura 7: Representação da micelização dos tensoativos em solução



Fonte: Nascimento (2009).

As micelas diretas são formadas na presença de solventes polares com a parte polar do tensoativo orientada para o meio polar, enquanto que as caudas, apolares, agrupam-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. No caso das micelas inversas, como o próprio nome já diz, o comportamento é inverso; ou seja, são formadas em solventes apolares em que as cabeças hidrofílicas se voltam para o centro, cercadas pelas caudas hidrofóbicas. A Figura 8 ilustra os tipos de micelas descritos acima.

Figura 8: Demonstração dos tipos de micelas



Fonte: Rosa *et al.* (2006).

2.5.3.3 Concentração micelar crítica (c.m.c.)

A concentração micelar crítica, também conhecida como c.m.c., é a característica mais importante de um tensoativo. É definida como sendo a menor concentração em que se observa o tensoativo em equilíbrio com as micelas (DALTIM, 2011).

Seu conhecimento é de suma importância, pelo fato de que, nessa concentração, as moléculas têm um comportamento diferente, e por isso, direciona a aplicação de cada tensoativo. A c.m.c. pode ser medida através de propriedades físico-químicas sensíveis à organização das moléculas em micelas, por exemplo, a tensão superficial (DALTIM, 2011).

Os principais fatores que influenciam a concentração micelar crítica são: a natureza do tensoativo, a força iônica e a temperatura. Um aumento na parte hidrófoba da molécula diminui fortemente o valor da c.m.c; enquanto que a natureza da parte hidrófila sofre menor influência, seja para tensoativos iônicos ou não iônicos. No caso da temperatura, sua elevação, para os iônicos, ocasiona um aumento na c.m.c.; e para os não iônicos ocorre o inverso (SOARES, 2012).

2.5.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas que indicam a forma como o adsorvente adsorverá o soluto. Elas estimam a quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e a viabilidade econômica do processo. As isotermas de adsorção, segundo a classificação de Brunauer, são divididas em I, II, III, IV, V. Algumas equações foram

desenvolvidas para interpretação dessas isotermas, sendo as mais utilizadas: *Langmuir* e *Freundlich* (SCHONS, 2015).

2.5.4.1 Modelo de *Langmuir*

Langmuir propôs uma teoria que tem como finalidade explicar o processo da adsorção sobre uma superfície uniforme, firme, simples, infinita e não porosa (SCHONS, 2015).

Esse modelo se baseia no fato do movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas vão sendo adsorvidas, ocorre uma distribuição uniforme, onde se forma uma monocamada que recobre toda a superfície sólida (SCHONS, 2015). Nessas configurações, o número total de sítios representam o máximo de moléculas que podem atuar diretamente na superfície sólida, e todos esses sítios possuem áreas iguais que fornecem informações sobre o formato do arranjo, sob o qual as moléculas foram adsorvidas na superfície (ROSEN, 1989 *apud* LIMA, 2015).

Esse tipo de isoterma deriva de considerações cinéticas, definidas no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção aos sítios superficiais. A taxa de adsorção, conhecida por K_{ads} , é proporcional à concentração final de tensoativos na solução (C_e) e à fração de sítios superficiais não ocupados por tensoativos. A taxa de dessorção de tensoativo, K_{des} , é proporcional à fração de sítios superficiais ocupados por tensoativos, conhecido por θ (q/q_m), que, no equilíbrio, é dado pela Equação 4 (ROBERTO, 2010; LIMA, 2015):

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{des}}{k_{ads}} C_e \quad (4)$$

A capacidade de adsorção, neste caso, é dada por q_m , e a constante de equilíbrio é dada pela Equação 5:

$$k_l = \frac{k_{des}}{k_{ads}} \quad (5)$$

Então, a isoterma de *Langmuir* se arranja segundo a Equação 6:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{k_l c_e}{1 + k_l c_e} \quad (6)$$

Quando $K_l C_e \ll 1$, é possível dizer que a fração superficial recoberta (θ) é proporcional à concentração da solução; e quando $K_l C_e \gg 1$, pode-se dizer que o θ aproxima-se de 1, implicando em uma completa cobertura superficial (ROBERTO, 2010; LIMA, 2015).

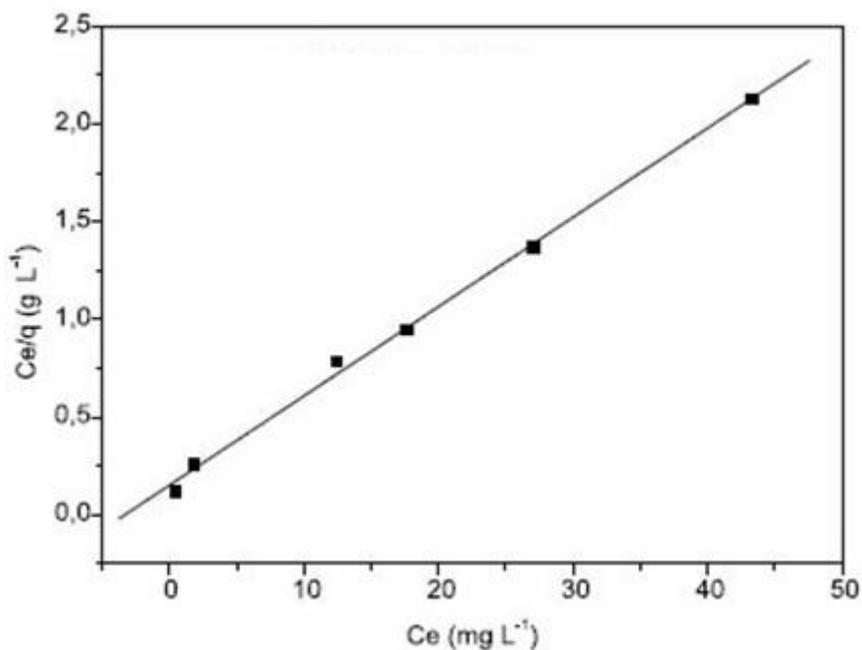
A equação pode ser linearizada e escrita segundo a Equação 7:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_l q_m} \quad (7)$$

Para que q_m e K_l sejam determinados, faz-se um diagrama C_e/q versus C_e . Nesse diagrama, a partir do coeficiente angular ($1/q_m$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas, ($1/K_l q_m$), q_m e K_l são definidos (LIMA, 2015).

A Figura 9 demonstra um modelo aleatório da isoterma de *Langmuir*.

Figura 9: Representação do modelo de Langmuir



Fonte: Autor.

2.5.4.2 Modelo de *Freundlich*

A equação de *Freundlich* foi introduzida, de modo que, admitiu-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. Tal modelo, admite a adsorção em multicamadas (SCHONS, 2015).

Essa isoterma se originou através de uma equação empírica, embora possa derivar de um modelo no qual a entalpia de adsorção varie exponencialmente com a cobertura superficial. Esse modelo também pode ser encarado como uma soma de uma distribuição das equações de *Langmuir*. Sua forma geral para a adsorção de tensoativos é dada pela Equação 8 (ROBERTO, 2010; LIMA, 2015):

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (8)$$

Considera-se os coeficientes “ K_f ” e “ n ” constantes, enquanto “ $1/n$ ” é adimensional e menor que um.

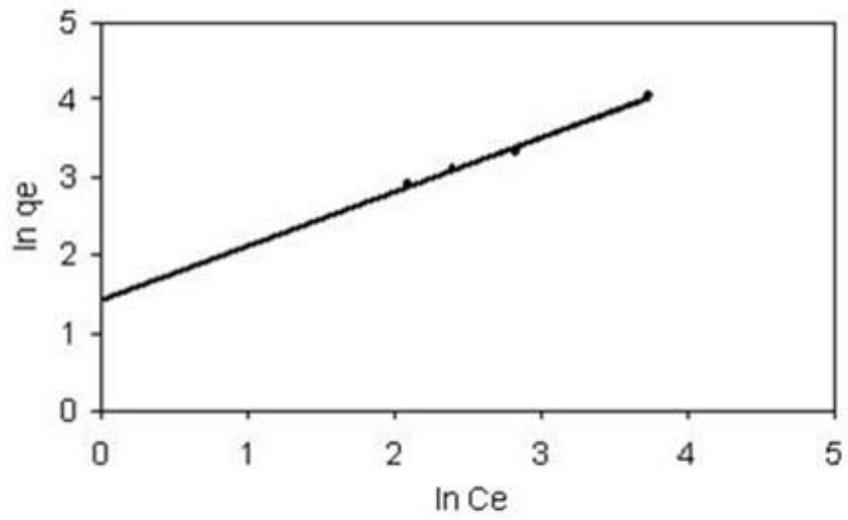
Linearizando essa equação temos:

$$\ln(q) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (9)$$

Fazendo um diagrama de $\ln(q)$ versus $\ln(C_e)$, é possível determinar os valores de n e os de K_f a partir do coeficiente angular da reta ($1/n$) e também da interseção da reta com o eixo das coordenadas ($\ln K_f$) (CURBELO, 2006; LIMA, 2015).

A Figura 10 demonstra um modelo aleatório da isoterma de *Freundlich*.

Figura 10: Representação do modelo de Freundlich



Fonte: Autor.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são abordados os materiais e os procedimentos experimentais necessários para a realização deste estudo.

3.1 Materiais, reagentes e equipamentos

Para a inicialização deste estudo foram utilizados alguns materiais, reagentes e equipamentos, os quais foram essenciais para a realização dos experimentos, sendo estes:

Materiais

- Erlenmeyres de 250 ml;
- Provetas de 100 ml;
- Balões volumétricos 250 ml, 500ml e 1000ml;
- Béquer de 250 ml

Reagentes e amostras

- C₁₆TAB (Vetec);
- Sabão base (Gessy Lever);
- Amostra de rocha calcária (Formação Jandaíra);

Equipamentos

- Banho Dubnoff (Tecnal);
- Mufla (Quimis);
- Peneiras vibratórias(Bertel);
- Tensiômetro (SensaDyne).

3.2 Preparo das soluções

Para a preparação das soluções de tensoativos, inicialmente foram utilizados os tensoativos catiônico C₁₆TAB na concentração de 1,5964 g/l, e o sabão base na concentração de 2,700 g/l, ambos a uma solução de 2% de KCl de 80 ml.

3.3 Preparo das amostras de calcário

Inicialmente, foram selecionadas amostras de rocha calcária de Formação Jandaíra da bacia Potiguar, Rio Grande do Norte (RN). Essas amostras foram calcinadas em Mufla (Figura 11), a 250°C, por 6 horas, para a eliminação de água e matéria orgânica.

Figura 11: Amostras de calcário na Mufla



Fonte: Autor.

Após a calcinação, as amostras de rocha foram trituradas e submetidas ao peneiramento vibratório (Figura 12) durante dez minutos. A fração que passou pela peneira de 35 mesh foi utilizada para os ensaios de adsorção.

Figura 12: Calcário sendo peneirado



Fonte: Autor.

3.4 Ensaios de adsorção

3.4.1 Ensaios de adsorção variando a massa de adsorvente

Em erlenmeyers de 250 ml, foram pesados 10 g, 20 g, 30 g, 40 g e 50 g do material obtido no subtópico 3.3. Em seguida, foram adicionados 80 ml de solução salina de tensoativo, a 2% de KCl e 1,5964 g/l de C₁₆TAB (30% acima da c.m.c.). Sob as mesmas condições, o procedimento foi realizado utilizando o tensoativo sabão base, a 2,700 g/l (aproximadamente 30% acima da c.m.c.). Os erlenmeyers foram levados a um banho-maria *Dubnoff* com agitação pendular por duas horas, a aproximadamente 28°C. Após o tempo de exposição, as amostras foram filtradas por filtração simples, com funil de vidro e papel de filtro qualitativo.

A Figura 13 mostra as amostras de calcário nas soluções de tensoativo C₁₆TAB.

Figura 13: Amostras de calcário peneiradas e imersas em solução de tensoativo



Fonte: Autor

Na Figura 14 é apresentado o banho-maria *Dubnoff* utilizado nos ensaios de adsorção. Esse equipamento mantém as amostras presas por presilhas durante todo o processo, impedindo que as mesmas se soltem durante a agitação.

Figura 14: Equipamento utilizado na técnica de banho finito



Fonte: Autor.

3.4.2 Análise do filtrado

As amostras do filtrado obtidas nos ensaios de adsorção foram analisadas em um tensiômetro (*SensaDyne*) para a determinação da tensão superficial.

O método utilizado pelo tensiômetro é o da máxima pressão de bolha. Nesse método, dois capilares de diâmetros diferentes, mergulhados na amostra, liberam um gás inerte, geralmente nitrogênio, pelas suas extremidades. As bolhas formadas geram um diferencial de pressão (ΔP) o qual se relaciona com a tensão superficial.

A Figura 15 apresenta o tensiômetro usado durante esse experimento.

Figura 15: Tensiômetro de máxima pressão de bolha.



Fonte: Autor.

Após a calibração do equipamento com álcool etílico P.A. e água destilada a determinada temperatura; aproximadamente 30 ml da amostra foi transferida a um béquer de 100 ml, no qual os capilares do equipamento foram submersos sob fluxo de gás. A tensão superficial da amostra foi, então, medida em dina/cm.

3.4.3 Determinação da concentração das amostras de filtrado

Depois de medidas as tensões superficiais das amostras de filtrado, as concentrações de tensoativo foram determinadas através da equação da reta da c.m.c.

3.4.4 Obtenção das curvas da c.m.c. para os tensoativos

Para a obtenção das curvas da c.m.c. de cada tensoativo estudado, inicialmente utilizou-se o tensiômetro (*SensaDyne*) já descrito no subitem 3.4.2. A partir desse equipamento foi possível medir as tensões superficiais para diferentes concentrações de tensoativo.

A partir dos valores do logaritmo neoperiano da concentração do tensoativo ($\ln C_e$) *versus* as tensões superficiais medidas (γ), construiu-se um gráfico onde o ponto de intersecção das duas retas corresponde à c.m.c. do tensoativo.

3.4.5 Determinação da capacidade de adsorção e construção das curvas de adsorção

As informações referentes à concentração de tensoativos nas amostras do filtrado foram aplicadas na Equação 3 (repetida a seguir), para determinação da capacidade de adsorção (q) referente à rocha calcária.

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (3)$$

Onde V corresponde ao volume da solução (ml), C_o equivale à concentração inicial de tensoativo (g/ml ou g/l), C_e equivale à concentração final de tensoativo no filtrado (g/ml ou g/l) e m corresponde a massa de rocha utilizada (g).

Com os valores de “ q ” obtidos, foi plotado um gráfico de adsorção (q) *versus* massa de calcário, e determinada a massa ideal para uso nos demais ensaios de adsorção, onde varia-se apenas o tempo de contato no banho finito. A massa adotada correspondeu à massa, a partir do qual, a curva de adsorção apresentou um comportamento constante.

3.4.6 Ensaios de adsorção variando o tempo de contato

Em erlenmeyers de 250 ml, foram pesadas massas iguais do adsorvente, correspondente à massa ideal determinada no subtópico 3.4.5. Na sequência, procedeu-se de modo semelhante ao apresentado no subtópico 3.4.1, para ambos os tensoativos; porém, variando o tempo em 0, 0,5, 1 e 2 horas.

Os procedimentos descritos nos subtópicos 3.4.2, 3.4.3 3.4.4 e 3.4.5 também foram aplicados a este estudo, retirando apenas a etapa da determinação da massa ideal de calcário para cada tensoativo, já que estas foram definidas anteriormente.

3.4.7 Aplicação dos modelos de isothermas de adsorção de *Langmuir* e *Freundlich*

Depois de obtidos os valores de “q”, “Ce”, foram aplicadas as isothermas de *Langmuir* e *Freundlich* com o objetivo comparar os dados experimentais desse estudo a essas isothermas. A partir disso, foi possível observar a qual desses modelos, o conjunto de dados se assemelhou.

3.5 Determinação do ângulo de contato

As análises do ângulo de contato foram realizadas através do método da gota pendente, utilizando um goniômetro K100 (Krüss).

Como procedimento, gotas de água foram depositadas sobre pastilhas de rocha calcária, embebidas com soluções salinas dos tensoativos estudados. O procedimento foi repetido depositando gotas de parafina, e os valores apresentados correspondem à média da duplicata das medidas.

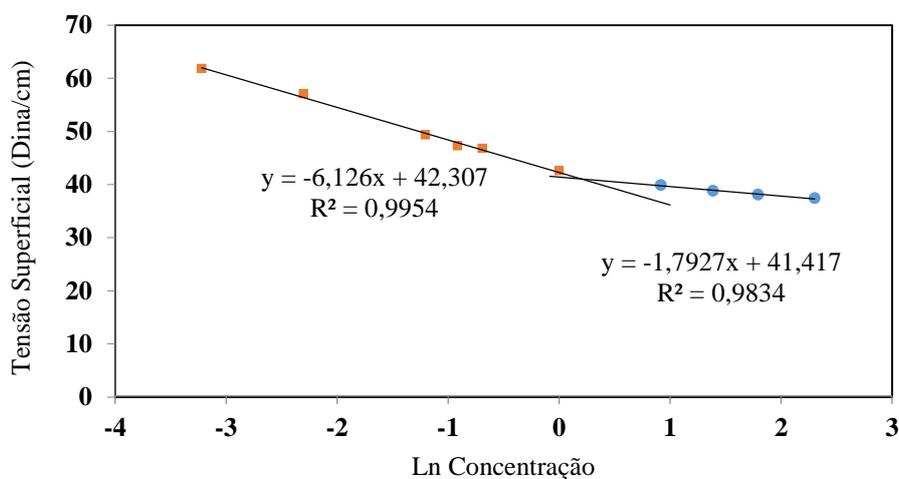
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Determinação da c.m.c. dos tensoativos

A análise e aplicação das equações da reta da c.m.c. dos tensoativos usados neste trabalho foram essenciais para a determinação da concentração final de tensoativo em cada filtrado (C_e).

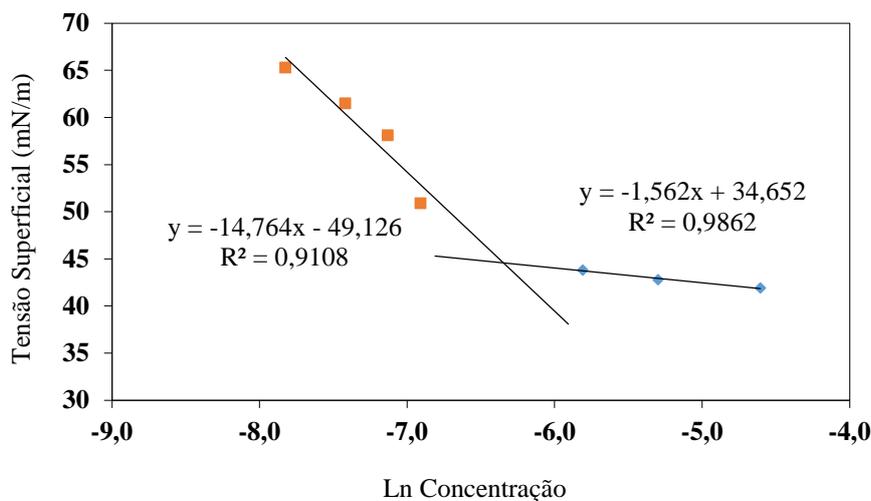
As Figuras 16 e 17 mostram as equações utilizadas.

Figura 16: Determinação da c.m.c. do $C_{16}TAB$



Fonte: Lima (2015).

Figura 17: Determinação da c.m.c. do sabão base



Fonte: Soares (2015).

Através das equações das Figuras 16 e 17, foram obtidas as c.m.c's dos tensoativos, sendo 1,2280 g/l para o C₁₆TAB e 1,75 x 10⁻³ g/l para o sabão base.

4.2 Ensaio de adsorção variando a massa de adsorvente

Ao serem analisados os resultados das tensões superficiais dos filtrados após o banho finito, foi possível observar qual dos dois tensoativos utilizados foi mais adsorvido pela rocha calcária.

A Tabela 1 mostra a adsorção de cada tensoativo variando a massa de adsorvente.

Tabela 1: Dados experimentais obtidos para os tensoativos C₁₆TAB e Sabão base variando a massa de adsorvente

m (g)	C ₁₆ TAB			Sabão base		
	γ (dina/cm)	C _f (g/l)	q (mg/g)	γ (dina/cm)	C _f (g/l)	q (mg/g)
10	42,8	0,9226	5,3897	61,1	0,5722	17,0216
20	42,9	0,9077	2,7546	68,7	0,3420	9,4319
30	42,5	0,9689	1,6731	70,4	0,3048	6,3871
40	44,3	0,7222	1,7482	69,7	0,3196	4,7607
50	43,0	0,8930	1,1253	70,4	0,3048	3,8322

Fonte: Autor.

Onde: m - massa de adsorvente; γ - tensão superficial do filtrado; C_f - concentração de tensoativo no filtrado após o tempo de contato; q - capacidade de adsorção.

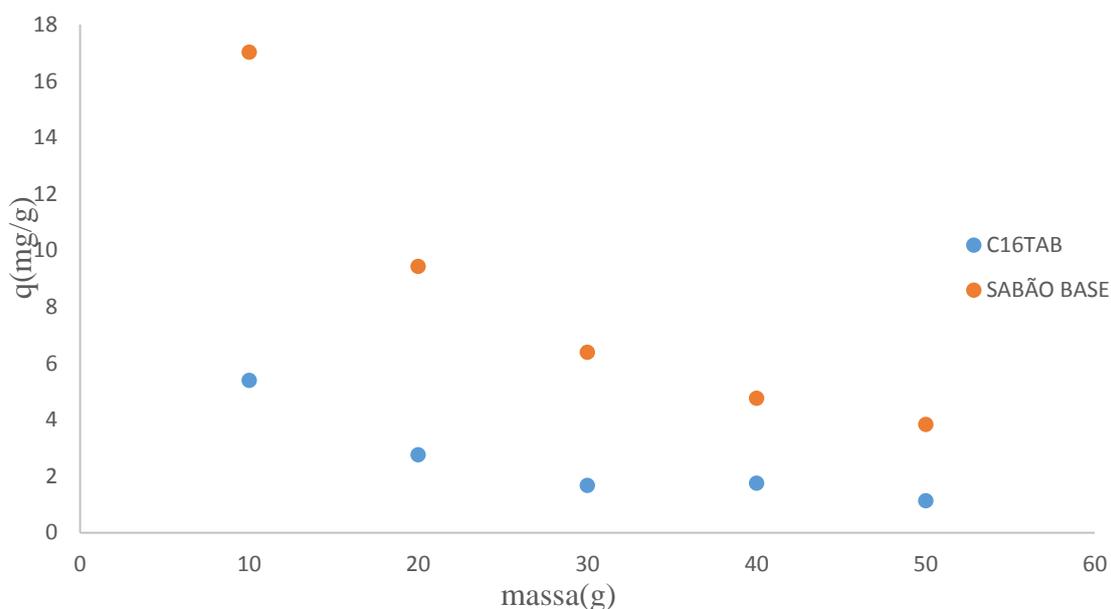
Analisando a Tabela 1, pode-se observar que para o C₁₆TAB, as tensões superficiais medidas para cada variação de massa de adsorvente mostraram resultados consideravelmente baixos. Isso comprova que houve pouca adsorção de tensoativo à rocha, fazendo com que grande parte dele permanecesse em solução. Uma explicação para este comportamento se deve ao fato de o C₁₆TAB ser catiônico, semelhante à natureza da rocha, ocorre o processo de repulsão entre as duas as cargas e, conseqüentemente, menor adsorção. No caso do sabão base, ocorreu o contrário. Observou-se que as tensões superficiais medidas para cada variação de massa apresentaram resultados elevados, sugerindo que o tensoativo foi melhor adsorvido à rocha, restando uma menor quantidade do mesmo no filtrado. A explicação para isso é a

atração que ocorre entre a superfície da rocha calcária, carregada positivamente, e a carga do sabão base (negativa), favorecendo a adsorção.

4.2.1 Determinação das massas ideais de adsorvente

A Figura 18 mostra como foi escolhida a massa ideal de rocha calcária para cada tensoativo, mantendo-se o tempo de contato fixo durante o banho finito. Para o tensoativo C₁₆TAB, a massa de calcário adotada foi de 30 g, enquanto que para o tensoativo sabão base, a massa ideal foi de 40 g. Esses valores correspondem à massa, a partir da qual, a curva de adsorção apresentou um comportamento constante.

Figura 18: Gráfico da adsorção de tensoativo em função da massa de adsorvente

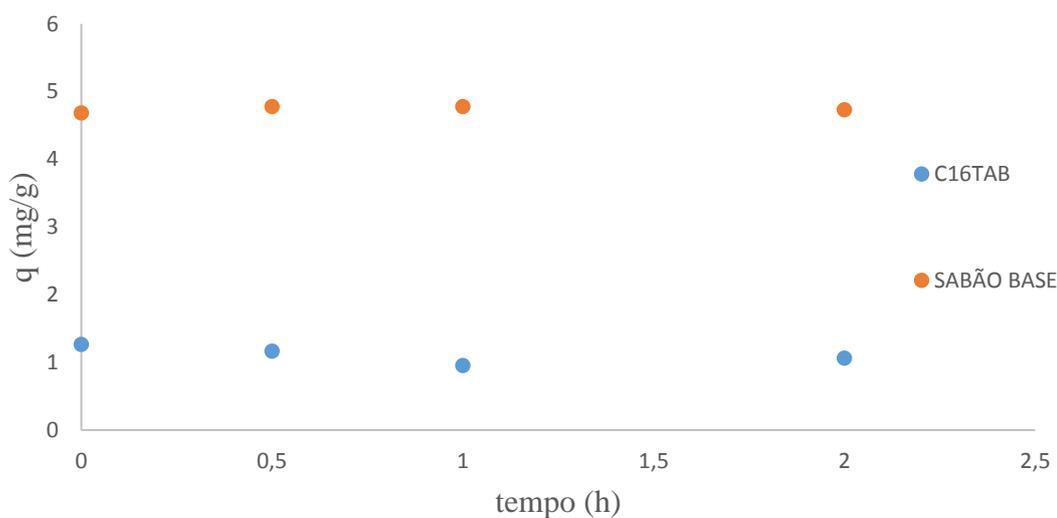


Fonte: Autor.

4.3 Ensaios de adsorção variando o tempo de contato

Ao variar o tempo de contato das amostras no banho, mantendo a massa de tensoativo fixa, foi observado que a variação na adsorção foi mínima para os intervalos de tempo estudados (Figura 19).

Figura 19: Gráfico da adsorção em função do tempo



Fonte: Autor

Analisando a Figura 19, observa-se que o tempo utilizado nesse estudo não foi um fator de influência para encontrar o equilíbrio da adsorção. Uma suposição a ser feita é que se esse intervalo de tempo utilizado fosse estendido, provavelmente, o tempo de equilíbrio de adsorção fosse, de fato, determinado. Na Tabela 2 consta as tensões superficiais finais obtidas em cada filtrado, assim como a capacidade de adsorção de cada amostra dos tensoativos. Utilizou-se a massa ideal fixa de calcário escolhida para cada tensoativo, variando apenas o intervalo de tempo no banho.

Tabela 2: Dados experimentais obtidos para os tensoativos variando o tempo de banho

T (horas)	C ₁₆ TAB			Sabão base		
	γ (dina/cm)	C _f (g/l)	q (mg/g)	γ (dina/cm)	C _f (g/l)	q (mg/g)
0	41,6	1,1223	1,2641	68,1	0,3562	4,6875
0,5	41,4	1,1595	1,1648	70,1	0,3108	4,7778
1	41,0	1,2378	0,9562	70,2	0,3089	4,7820
2	41,2	1,1980	1,0622	69,1	0,3328	4,7342

Fonte: Autor

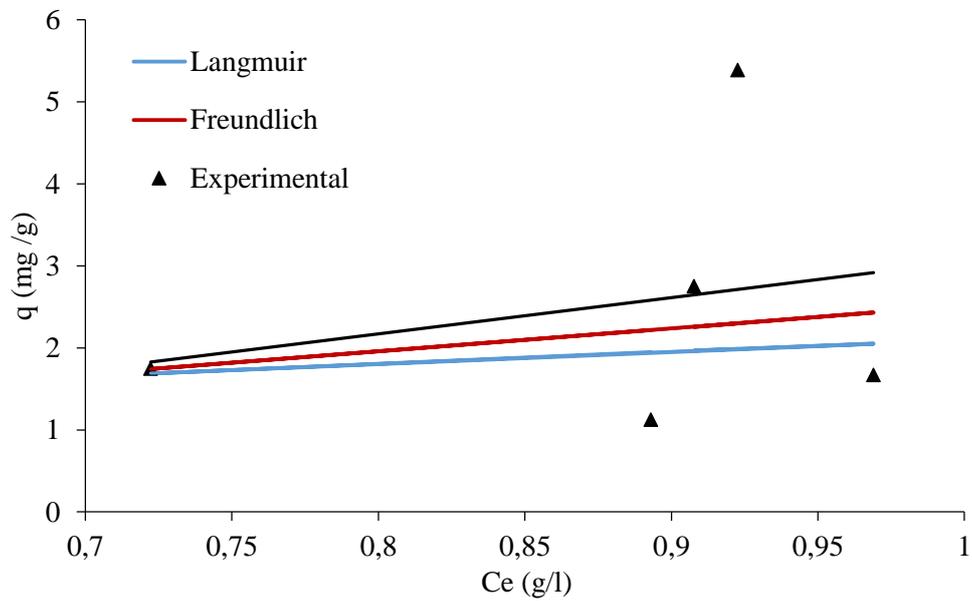
Onde: T – tempo durante o banho; γ - tensão superficial do filtrado; C_f - concentração de tensoativo no filtrado após o tempo de contato; q - capacidade de adsorção.

4.4 Ajuste aos modelos de adsorção

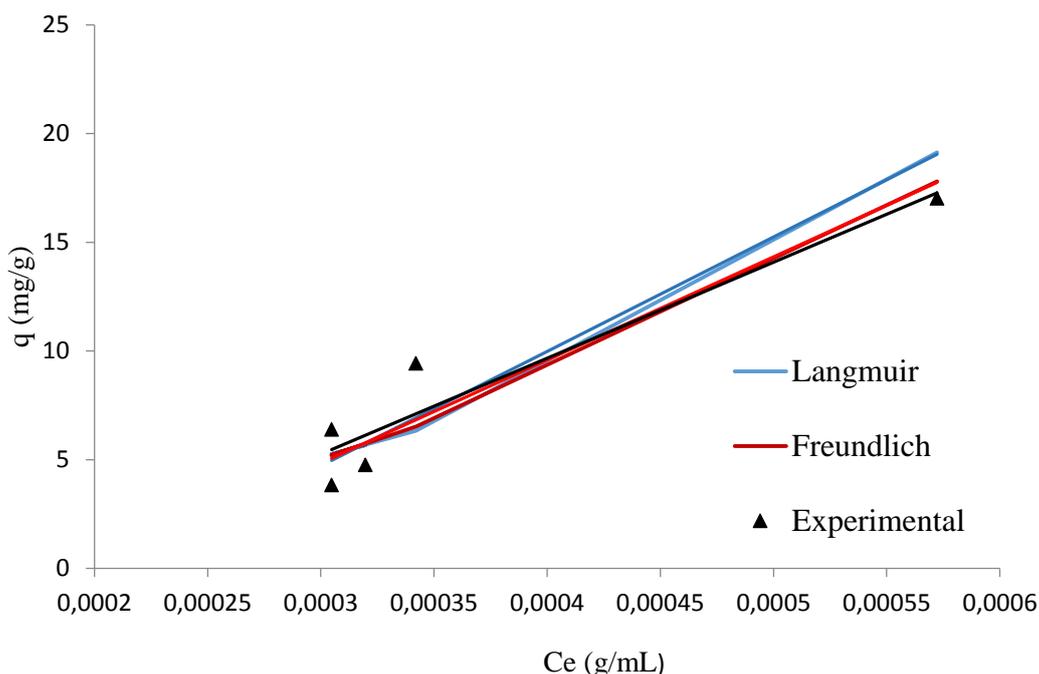
As isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* foram os modelos de adsorção utilizados para avaliar o comportamento dos dados experimentais da adsorção dos tensoativos C₁₆TAB e sabão base em rochas calcárias.

As Figuras 20 e 21 apresentam os ajustes experimentais a esses modelos de adsorção.

Figura 20: Ajuste dos dados de adsorção do C₁₆TAB às isotermas de *Langmuir* e *Freundlich*



Fonte: Autor

Figura 21: Gráfico das isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* para o sabão base.

Fonte: Autor.

Para o $C_{16}TAB$ houve uma grande dispersão dos pontos experimentais, não se adequando aos modelos de adsorção estudados. Isso pode ter ocorrido devido à concentração de $C_{16}TAB$ estar acima da c.m.c. (1,5964 g/l). Lima (2015) constatou que esse tensoativo, em concentrações abaixo da c.m.c. (0,8596 g/l) e na c.m.c. (1,2279 g/l), apresenta um comportamento diferenciado, se enquadrando aos modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, respectivamente. Provavelmente, devido ao $C_{16}TAB$ estar na forma micelar, e por apresentar a mesma carga (positiva) do calcário, tenha apresentado dificuldade para adsorver à rocha. No caso do sabão base, houve uma maior adsorção, e com isso, uma melhor linearidade dos pontos. A adsorção desse tensoativo, possivelmente, ocorre em dupla camada, como é proposto pela isoterma de *Freundlich*.

4.5 Análise da molhabilidade

Andrade (2015) realizou medidas de ângulo de contato dos sistemas estudados neste trabalho. Os resultados mostraram que, independentemente dos tensoativos estarem acima da c.m.c., e de como eles se adsorvem a rocha, não foi verificada a inversão da molhabilidade da rocha calcária em estudo, de molhável ao óleo, a molhável à água. Nas Tabelas 3 e 4, são apresentados os resultados da análise dos ângulos de contato, pelo método da gota pendente, utilizando o tensiômetro K100 (Krüss).

Tabela 3: Determinação dos ângulos de contato para o C₁₆TAB a 1,5964 g/l

Pastilhas de calcário	Fluido utilizado	Ângulo de contato (θ)
1	Água	107,2°
2	Água	96,8°
3	Parafina	Absorção imediata
4	Parafina	Absorção imediata

Fonte: Adaptado de Andrade (2015).

Tabela 4: Determinação dos ângulos de contato para o sabão base a 2,700 g/l

Pastilhas de calcário	Fluido Utilizado	Ângulo de contato
1	Água	106,3°
2	Água	112,1°
3	Parafina	36,5°
4	Parafina	20,4°

Fonte: Adaptado de Andrade (2015).

Analisando as Tabelas 3 e 4, o comportamento observado pode ter ocorrido devido à natureza dos tensoativos utilizados, catiônicos e aniônicos; bem como pela forma de adsorção à superfície da rocha calcária. Como ambos os tensoativos utilizados encontram-se a uma concentração acima da c.m.c.; ou seja, em forma micelar; as estruturas micelares formadas, provavelmente, não conseguiram cobrir efetivamente a superfície da rocha. Supõe-se que as micelas sejam cilíndricas ou esféricas, o que proporcionou espaços vazios na superfície. Esses espaços, de certa forma, ficaram desprotegidos; e com isso, as moléculas de tensoativo não conseguiram ser adsorvidas diretamente, desfavorecendo a inversão da molhabilidade da rocha.

5 CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados obtidos neste estudo é possível levantar algumas conclusões e sugerir algumas recomendações relevantes.

- Tensoativos aniônicos, quando comparados aos tensoativos catiônicos, são melhor adsorvidos em rochas calcárias.
- Para a determinação do tempo de equilíbrio, pela técnica de banho finito, seria necessário um maior intervalo de tempo do que o utilizado neste estudo.
- Por estarem a uma concentração acima da c.m.c., o C₁₆TAB e o sabão base se adsorveram na superfície da rocha na forma de micelas, de modo que não preencheram todos os espaços vazios da mesma. Isso, provavelmente, influenciou para que a molhabilidade da rocha não fosse alterada.
- Os resultados de adsorção utilizando o tensoativo C₁₆TAB não se ajustaram a nenhum dos modelos estudados neste trabalho. Nos ensaios com o sabão base, os resultados se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de *Freundlich*.
- Para a obtenção de melhores resultados, recomenda-se a mudança dos tensoativos utilizados neste estudo e/ou a concentração dos mesmos.
- A mistura de tensoativos com naturezas diferentes pode contribuir favoravelmente para a inversão da molhabilidade de rochas calcárias.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, V.G. **Análise da molhabilidade de rocha calcária na presença de tensoativos iônicos.** 2015. Relatório de Estágio Supervisionado (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Laboratório de Tecnologia dos Tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2015.

BRAZ, M.A.A. **Estudo da adsorção de tensoativo não iônico em rocha calcária.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Laboratório de Tecnologia dos Tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2015.

CURBELO, F.D.S. **Recuperação primária de petróleo utilizando tensoativo.** 2006. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Blucher, 2011.

FIRMINO, P.C.O.S. **Estudo de tensoativo C₁₆ TAB e a viabilidade de sua aplicação na recuperação avançada de petróleo.** 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2014.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química industrial.** Porto Alegre: Bookman, 2013.

LIMA, J.R.D. **Estudo da adsorção de tensoativo em rocha calcária para análise de molhabilidade.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Laboratório de Tecnologia de Tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2015.

NASCIMENTO, A.E.G. **Avaliação da molhabilidade de soluções de tensoativos em aço inoxidável.** 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2009.

NEVES, A.M. **Estudo da embebição em rocha calcária:** Proposta de uma metodologia otimizada. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2014.

ROBERTO, E.C. **Caracterização e aplicação de sistema micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão.** 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós Graduação em Química Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2010.

ROSA, A.J.; Carvalho, R.S.; Xavier, J.A.D. **Engenharia de reservatórios de petróleo.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

SANTANNA, V.C. **Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível.** 2003. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia

Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2003.

SANTOS, M.S. **Estudo das interações de quitosana**. 2013. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2013.

SCHONS, E. **Fenômenos interfaciais**. Disponível em https://cetm_engminas.catalao.ufg.br/up/596/o/fen_int_5.pdf. Acesso em 07/11/2015.

SOARES, A.M.C.G. **Estudo da adsorção de tensoativo em rocha arenito**. 2015. Relatório de Estágio Supervisionado (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Laboratório de Tecnologia dos Tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2015.

SOARES, A.P.J. **Aplicação de microemulsão na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, 2012.

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