

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO – CCEP

Márcio Aleson Araújo Braz

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO EM
ROCHA CALCÁRIA**

Natal – RN
Dezembro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE – UFRN
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO – CCEP

Márcio Aleson Araújo Braz

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO EM
ROCHA CALCÁRIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Banca Examinadora da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte, para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia de Petróleo, sob a orientação da Prof^a. Dr^a.
Vanessa Cristina Santanna.

Natal – RN
Dezembro de 2015

Márcio Aleson Araújo Braz

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO EM ROCHA CALCÁRIA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Banca Examinadora da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte, para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia de Petróleo, sob a orientação da Prof^a. Dr^a.
Vanessa Cristina Santanna.

Aprovado em ____ de _____ de 2015

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Vanessa Cristina Santanna
Orientadora – UFRN

Dr^a. Vanessa Limeira Azevedo Gomes
Membro – UFRN

Dr^a. Jéssica Emanuela de Araújo Fernandes
Membro - UFRN

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, por dar-me o sustento da vida e por isso a ela declaro meu amor eterno e esforço; à minha namorada, por ter sido meu porto seguro perante as dificuldades durante todo esse percurso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela benção da vida, alegria de viver, por me dar sabedoria e conquistas até o momento.

Aos meus pais, Manoel Messias e Maria Olívia por ter sido a base da minha vida, depositando-me educação, respeito, confiança, determinação, e outros apoios favoráveis ao término da minha graduação.

Aos meus professores do curso de Engenharia de Petróleo, por terem transmitido um pouco dos seus conhecimentos favoráveis ao início da minha vida profissional. Agradecendo principalmente à professora, orientadora, Dra. Vanessa Cristina Santanna, por sua paciência, acompanhamento e dedicação na realização do trabalho.

Aos meus amigos da faculdade, principalmente à Eliara Medeiros e aos que compõem o grupo Buraco da Magia S.A, por toda sabedoria compartilhada e momentos de descontrações no decorrer do curso.

À minha namorada Stephanie Gurgel por ter me ajudado de todas as formas nessa conquista.

Aos meus amigos e irmãos, que torceram pela minha conquista demonstrando isso em suas faces. Isso me fez ter forças para continuar nessa jornada.

Enfim, muitíssimo obrigado a todos que me apoiaram nessa etapa.

BRAZ, Márcio Aleson Araújo – Estudo da adsorção de tensoativo não iônico em rocha calcária. Trabalho de Conclusão de Curso. Coordenação do Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal – RN, Brasil.

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

RESUMO

A rocha calcária é um dos tipos de rocha-reservatório e possui, geralmente, boas condições de permeabilidade e porosidade. Porém, sua característica de molhável preferencialmente ao óleo, não favorece o escoamento do hidrocarboneto e interfere nos valores de recuperação do mesmo. Para isso, utiliza-se a injeção de tensoativo como método de recuperação avançada de petróleo, para tentar inverter a molhabilidade da rocha (tornando a mesma molhável preferencialmente à água) ou diminuir a tensão interfacial entre os fluidos e, conseqüentemente, facilitar seu escoamento. Nesse trabalho, foi realizado a análise da adsorção de um tensoativo não iônico em rocha calcária, como objetivo de verificar se o mesmo apresenta a capacidade de alterar a molhabilidade da rocha para molhável à água. A análise foi realizada utilizando o método do banho finito, variando-se a massa do adsorvente e o tempo de contato. Para os ensaios foram utilizadas soluções de tensoativo não iônico RNX 200 nas concentrações de 6×10^{-4} g/ml e 8×10^{-4} g/ml, ambas em 2% de KCl e abaixo da c.m.c. Os resultados mostraram maior adsorção do tensoativo na concentração de 8×10^{-4} g/ml. No entanto, a natureza da adsorção não favoreceu a alteração da molhabilidade da rocha, mantendo-a molhável ao óleo.

Palavras-chave: Adsorção, Rocha calcária, Recuperação avançada, Molhabilidade, Tensoativo.

ABSTRACT

The limestone is a type of reservoir rock and has generally good condition permeability and porosity. However, its characteristic of wettability preferentially to oil, does not favor the flow of hydrocarbon and interferes in the same recoverable amounts. For this reason, surfactant injection is used as the advanced method of recovering oil, to try to reverse the wettability of the rock (making the same wettability preferably water) or decrease the interfacial tension between fluids and hence facilitate their drainage. In this study, we performed an analysis of the adsorption of a nonionic surfactant in limestone, aimed to check whether it has the ability to change the wettability of the rock for wettability to water. The analysis was performed using the method of finite bath, varying the mass of adsorbent and the contact time. For the tests were used nonionic surfactant solutions RNX 200 at concentrations of 6×10^{-4} g/ml to 8×10^{-4} g/ml, both in 2% KCl and below the cmc. The results showed higher adsorption of the surfactant in a concentration of 8×10^{-4} g/ml. However, the nature of the change does not favor adsorption of rock wettability, keeping it wettability to the oil.

Keywords: Adsorption, limestone rock, Advanced Recovery, wetting, surfactant.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	ASPECTOS TEÓRICOS	15
2.1	Rochas Reservatórios	15
2.1.1	Rochas Areníticas	15
2.1.2	Rochas Carbonáticas	16
2.2	Molhabilidade.....	17
2.2.1	Ângulo de Contato	17
2.3	Métodos de Recuperação de Petróleo	18
2.4	Tensoativos.....	20
2.4.1	Definição	20
2.4.2	Classificação dos Tensoativos	20
2.4.3	Micelização do Tensoativo.....	24
2.5	Ação dos Tensoativos	26
2.5.1	Redução da Tensão Superficial da Água	26
2.5.2	Adsorção de Tensoativos na Superfície do Sólido.	27
2.6	Adsorção	28
2.6.1	Tipos de Adsorção	28
2.7	Adsorção de Tensoativos	28
2.8	Modelo de Isotermas de Adsorção	29
2.8.1	Modelo de Langmuir.....	29
2.8.2	Modelo de Freundlich	30
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
3.1	Calcinação da Rocha Calcária	32
3.2	Obtenção da c.m.c do RNX 200	33
3.3	Preparação do tensoativo.....	33
3.4	Ensaio de Banho Finito	34
3.5	Medições de Ângulo de Contato	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Análise da Adsorção	38
4.2	Ajustes aos Modelos de Adsorção	41
4.3	Molhabilidade.....	43
5	CONCLUSÃO.....	45
6	REFERENCIAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Amostra de Arenito.....	16
Figura 2: Amostra de Calcário.....	16
Figura 3: Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo.....	17
Figura 4: Ângulo de Contato.....	18
Figura 5: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes polar e apolar.....	20
Figura 6: Representação esquemática de tipos de tensoativo.....	21
Figura 7: Exemplo de tensoativo catiônico.....	21
Figura 8: Exemplo de tensoativo aniônico.....	22
Figura 9: Representação esquemática de um tensoativo anfótero.....	23
Figura 10: Representação esquemática de um tensoativo não iônico.....	23
Figura 11: Representação esquemática de algumas aglomerações micelares.....	24
Figura 12: Representação esquemática da formação de micelas devido à concentração de tensoativo na interface da solução e gráfico da tensão superficial em função da concentração de tensoativo.....	25
Figura 13: Representação esquemática de micela direta e inversa.....	26
Figura 14: Espalhamento da água na superfície à medida que reduz a tensão superficial do fluido.....	26
Figura 15: Representação esquemática da adsorção de tensoativo não iônico em superfície, tornando-a mais hidrofílica.....	27
Figura 16: Representação esquemática da adsorção de tensoativos iônicos em superfície, deixando-a mais hidrofílica.....	27
Figura 17: Constantes de Langmuir.....	30
Figura 18: Constantes de Freundlich.....	31
Figura 19: Amostras de calcário na mufla para calcinação.....	32
Figura 20: Amostras de calcário sendo peneiradas.....	33
Figura 21: Balança analítica.....	33
Figura 22: Soluções preparadas para o ensaio de banho finito: solução de 2% de KCl, solução de RNX 200 a 6×10^{-4} g/ml e solução de RNX 200 a 8×10^{-4} g/ml.....	34
Figura 23: Amostras de calcário em solução de tensoativo RNX 200.....	35
Figura 24: Equipamento de banho finito.....	35

Figura 25: Tensiômetro.....	36
Figura 26: Gráfico da c.m.c do tensoativo RNX 200.	36
Figura 27: Goniômetro (modelo DAS 100) e interface do equipamento no qual fornece valores de ângulo de contato.	37
Figura 28: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 6×10^{-4} g/ml em função da massa de adsorvente na temperatura de 27 C° e tempo de 2 horas.....	39
Figura 29: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 8×10^{-4} g/ml em função da massa de adsorvente na temperatura de 27 C° e tempo de 2 horas.....	40
Figura 31: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 8×10^{-4} g/ml em função do tempo.....	41
Figura 32: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de RNX 200 a 6×10^{-4} g/ml.	42
Figura 33: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de RNX 200 a 8×10^{-4} g/ml.	42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Dados de adsorção na concentração do tensoativo RNX 200 (6×10^{-4} g/ml - abaixo da c.m.c).	38
Tabela 2: Dados de adsorção na concentração do tensoativo RNX 200 (8×10^{-4} g/ml - abaixo da c.m.c).	38
Tabela 3: Constantes de Langmuir e Freundlich.	43
Tabela 4: Equações das isotermas para o tensoativo RNX 200 em diferentes concentrações.	43
Tabela 5: Resultados do ângulo de contato em rocha calcária com uso de cada solução.....	44

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é originado a partir de matéria orgânica depositada junto com os sedimentos, no qual sofre influência da pressão e da temperatura. Os hidrocarbonetos gerados por essa matéria orgânica migram em busca de zonas de menor pressão e são, na maioria dos casos, interrompidos por armadilha geológica, acumulando-se na mesma (THOMAS, 2001). Após ser gerado e ter migrado, o petróleo é geralmente acumulado em uma rocha que é chamada de reservatório apresentando espaços vazios no seu interior (porosidade), e esses vazios interconectados, conferem a característica de permeabilidade. Essas semelhanças são encontradas, geralmente, em rochas sedimentares, por exemplo, arenitos e calcários. Algumas rochas, como os folhelhos e alguns carbonatos, normalmente porosos, porém impermeáveis, podem vir a se constituir reservatórios quando se apresentam naturalmente fraturados (THOMAS, 2001).

Para investigar, localizar e avaliar a existência de petróleo em uma área, geólogos e geofísicos aplicam métodos visando localizar dentro de bacias sedimentares as situações geológicas que tenham condições para a acumulação de petróleo e verificar qual, dentre estas situações, possui mais chance de conter petróleo. Procedimentos realizados, por exemplo, através de mapeamentos de geologia de superfície e métodos sísmicos de refração.

Descoberto o local propício à acumulação de petróleo, equipe de engenheiros perfuram, revestem e cimentam o poço, e se há hidrocarbonetos no local, avaliam propriedades dos fluidos e das rochas para fins de aplicações de métodos visando a melhor maneira de escoar o fluido até a superfície (ROSA *et al.*, 2006).

Na rocha reservatório, grande parte do petróleo fica retido nos poros da rocha. Isso acontece devido ao reservatório não possuir energia suficiente para expulsar o petróleo do seu interior. Para resolver esse problema, necessita-se aplicar os métodos de recuperação convencionais e especiais. Os métodos de recuperação convencionais são injeção de água ou de gás imiscível e tem como objetivo empurrar o óleo, não se misturando com o mesmo. Os métodos de recuperação especiais são os térmicos, químicos, miscíveis, entre outros, nos quais tem como objetivo alterar alguma propriedade do óleo para melhorar seu escoamento (ROSA *et al.*, 2006).

A injeção de tensoativo é um método químico onde no reservatório de petróleo interage quimicamente com os fluidos do reservatório diminuindo a tensão interfacial entre eles, melhorando o escoamento. Outra grande vantagem da injeção de tensoativo em reservatório de petróleo é a possibilidade de mudança de molhabilidade da rocha, na qual,

ocorre adsorção (processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido) de tensoativo na superfície da rocha, também melhora a recuperação do petróleo.

O reservatório de rocha calcária é geralmente molhável ao óleo, dificultando seu escoamento. Nesse caso, a injeção de tensoativo nesse tipo de reservatório poderia inverter a molhabilidade da rocha, tornando-a preferencialmente molhável à água, melhorando o escoamento do óleo.

Esse trabalho tem como objetivo avaliar o quanto a adsorção de tensoativo não iônico, abaixo da c.m.c. (concentração micelar crítica), em rocha calcária pode ser benéfica para a recuperação avançada do petróleo, visto que, no levantamento bibliográfico realizado por Neves (2014) foi verificado que o melhor tensoativo para recuperação de petróleo em rocha calcária, com saturação inicial de água igual a zero, é o não iônico abaixo da c.m.c. Com isso, nesse trabalho, foram realizados ensaios de adsorção pelo método do banho finito, aplicando para análise dos testes os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, visando verificar a possível alteração na molhabilidade da rocha.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

Nesse capítulo, serão discutidos os aspectos teóricos que fundamentam a compreensão do trabalho.

2.1 Rochas Reservatórios

Trata-se de uma formação rochosa com características adequadas à acumulação de petróleo. De maneira geral, ela é composta de grãos, ligados uns aos outros pelo chamado cimento. Exemplos de rochas-reservatório são os arenitos e os calcários, rochas porosas e permeáveis. Contudo, outros tipos de rochas como os folhelhos e alguns carbonatos, normalmente porosos, porém impermeáveis, podem vir a se constituir reservatórios quando se apresentam naturalmente fraturado (THOMAS, 2001). Nesse trabalho, será dado foco apenas nas rochas de arenitos e calcários.

2.1.1 Rochas Areníticas

O arenito é uma rocha sedimentar constituída de areias consolidadas e diferem dos conglomerados (rochas formadas por fragmentos grandes) somente no tamanho do fragmento, a Figura 1 representa uma amostra de arenito.

No caso dos arenitos finos, a pressão em si é suficiente para produzir a consolidação, junto às areias também é encontrado argila e a cor da rocha depende em grande parte desse material. A argila é formada por óxido ou hidróxido de ferro, que estando no estado ferroso, tem a cor amarela ou cinza, e no estado férrico, vermelha. Temperaturas elevadas são favoráveis à formação do óxido de ferro, de maneira que os arenitos vermelhos indicam deposição em mares quentes ou desertos áridos (SOARES, 2012, p.6).

Com relação à porosidade dos arenitos, esta pode ser de dois tipos: intergranular e por fraturas. O arenito é rígido, perante os esforços deformantes, e quebradiços, e está sujeito a fissuramentos como qualquer outra rocha de competência comparável. Quando ele não é fechado e tem uma porosidade normal de 10 a 20%, sua porosidade real pode ser muito maior devido às fraturas, e sua dimensão depende das condições de sua sedimentação (ROSA *et al.*, 2006).

Figura 1: Amostra de Arenito.



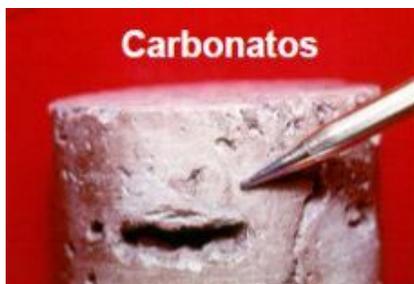
Fonte: ALMEIDA, 2004.

2.1.2 Rochas Carbonáticas

Rochas carbonáticas são os calcários (Figura 2), as dolomitas e aquelas intermediárias entre os dois. Sua porosidade é provavelmente localizada tanto lateral como verticalmente, dentro de uma camada, diferenciando das camadas de arenito. A porosidade de uma rocha carbonática pode ser primária, ou seja, é aquela que se desenvolve durante a deposição do material sedimentar; ou secundária, é a porosidade que se modifica devido aos processos geológicos posteriores à deposição do material sedimentar (ROSA *et al.*,2006).

A classificação das rochas carbonáticas depende dos componentes mineralógicos essenciais que formam a rocha, ocorrendo em diferentes proporções e promovendo a classificação de calcários, onde há predomínio da calcita (CaCO_3), e dolomitos, onde há predomínio da dolomita [$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$]. E também com pouca porcentagem, existem outros carbonatos, tais como a siderita (FeCO_3), ankerita [$\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{CO}_3)_2$], ankerita normal – [$\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$] e Magnesita (MgCO_3). A magnesita é geralmente encontrada associada a dolomitos ou a calcários com zona de dolomitização, como é o caso no Brasil (SOARES, 2012, p.7).

Figura 2: Amostra de Calcário.

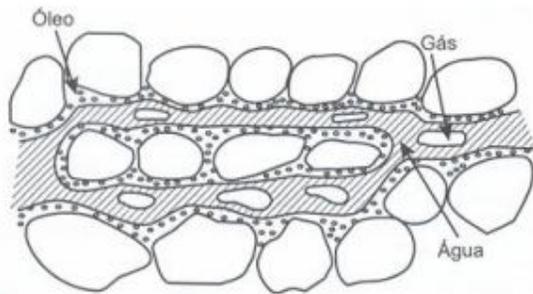


Fonte: ALMEIDA, 2004.

2.2 Molhabilidade

A molhabilidade é a habilidade de um líquido aderir ou espalhar-se perfeitamente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível, resultante de interações intermoleculares quando os dois são colocados juntos. Em um reservatório, a superfície sólida é a rocha e os fluidos são água, óleo e gás. “O grau de molhabilidade pode ser determinado a partir do ângulo que o líquido forma da superfície do sólido até o fluido mais denso, denominado ângulo de contato; um menor ângulo de contato, maior molhabilidade” (LÉVY ÉLIE, 1993). A Figura 3 mostra um reservatório preferencialmente molhável ao óleo.

Figura 3: Distribuição de fluidos em um reservatório molhado pelo óleo.

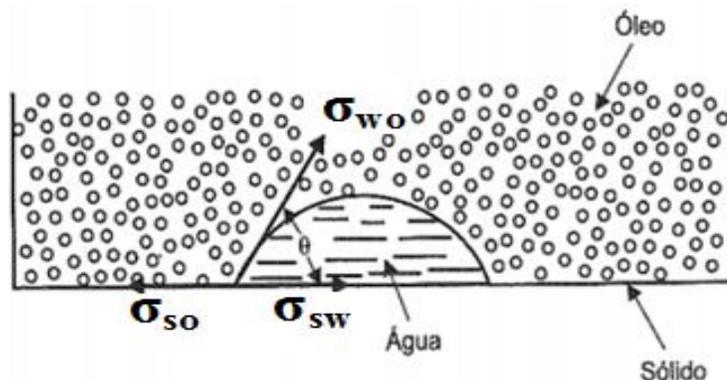


Fonte: ROSA *et al.*, 2006.

2.2.1 Ângulo de Contato

Na Figura 4 está representado um ângulo de contato medido no líquido mais denso. Quando esse ângulo de contato é menor que 90° , diz-se que o líquido mais denso molha preferencialmente o sólido, e quando é maior que 90° , diz-se que o líquido menos denso molha preferencialmente o sólido (ROSA *et al.*, 2006).

Figura 4: Ângulo de Contato.



Fonte: ROSA *et al.*, 2006.

Na Figura 4 está apresentado um esquema do equilíbrio de forças na interface óleo-água-sólido, onde σ_{wo} é a tensão interfacial entre a água e o óleo, σ_{sw} a tensão interfacial entre o sólido e a água, e σ_{so} a tensão interfacial entre o sólido e o óleo. Contudo, a tensão de adesão (σ_A) é a diferença de tensões ao longo do sólido. Logo:

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

Onde se obtém:

$$\cos\theta = (\sigma_{so} - \sigma_{sw}) / \sigma_{wo} \quad (2)$$

A tensão de adesão é a responsável pela ascensão ou depressão em capilares, ou seja, determina qual fluido molha preferencialmente o sólido (ROSA *et al.*, 2006).

2.3 Métodos de Recuperação de Petróleo

O reservatório de petróleo possui no início da sua descoberta certa quantidade de energia, denominada energia primária, mas durante sua produção há dissipação de energia. Para compensar os efeitos da dissipação de energia primária, pode-se fornecer energia secundária ou reduzir as resistências viscosas e/ou capilares por meios de métodos especiais.

Há três métodos de recuperação de petróleo, são eles: primário, secundário e terciário (GURGEL *et al.*, 2008). No método de recuperação primário, o petróleo é retirado do reservatório unicamente devido as suas energias naturais com efeito do gás em solução, influxo de água, capa de gás, segregação gravitacional (ROSA *et al.*, 2006). No método de recuperação secundária injeta-se um fluido, água ou gás, com objetivo de manter a pressão do

reservatório e deslocar o óleo enviando para o poço produtor. Um adicional de 10 – 30% da recuperação de petróleo disponível no campo é possível em virtude da fase recuperação secundária. No método de recuperação terciário de petróleo é, as vezes, caro e imprevisível, porém sua aplicação adequada pode melhorar a recuperação de petróleo de 30 – 60% do total de petróleo no campo (NAZAR *et al.*, 2011).

No método de recuperação secundário, se espera que não haja uma interação química ou termodinâmica entre os fluidos, injetado e do reservatório, e nem interação com a formação, logo o fluido injetado atua de forma meramente mecânica. Nos processos convencionais, utiliza-se a água e o gás natural como fluidos de injeção (SANTOS, 2009).

No método de recuperação terciário, também chamado de especial, pode-se aplicar fluidos térmicos, miscíveis, químicos e outros. Os métodos térmicos buscam a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação do petróleo (ROSA *et al.*, 2006).

Quando se trata de baixas eficiências de deslocamento, ou seja, o fluido injetado não consegue retirar o óleo para fora dos poros da rocha devido às altas tensões interfaciais, os métodos miscíveis são os indicados. Trata-se de processos em que se procura reduzir, e se possível, eliminar as tensões interfaciais. Os métodos miscíveis se ocupam da injeção de fluidos que venham a se tornar miscíveis com o óleo do reservatório, de tal modo que não existam tensões interfaciais. Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscíveis são preferencialmente o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio (ALBUQUERQUE, 2008).

Os métodos químicos constam basicamente de injeção de solução de tensoativo, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, injeção de polímeros, dentre outros. Nos métodos químicos, objeto desse estudo (injeção de tensoativo), há uma interação química entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório.

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade elevada, pode-se adicionar polímero à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Devido a essa semelhança, o fluido injetado em vez de escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido (SOARES, 2012).

Na injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório certa quantidade de substância tensoativa.

Este tensoativo, assim formado, vai produzir uma série de efeitos dentro do reservatório, os quais concorrem para um ganho na produção de óleo (SOARES, 2012).

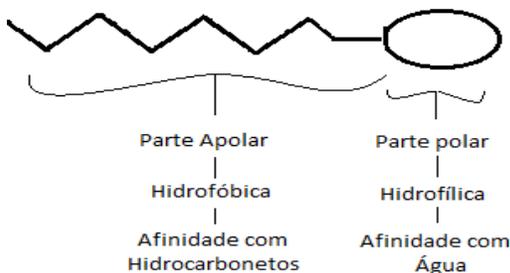
Algumas das finalidades da aplicação de tensoativos no reservatório de petróleo é a mudança da molhabilidade da rocha, além da redução da tensão interfacial entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento.

2.4 Tensoativos

2.4.1 Definição

Tensoativo é um tipo de molécula que apresenta uma parte com característica apolar, ou seja, que não tem afinidade pela água, portanto é solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras ligada a outra parte com característica polar (tem afinidade pela água), como mostra a Figura 5. Desse modo, o tensoativo é apolar e polar ao mesmo tempo. Eles adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, mudando a molhabilidade da rocha e reduzindo a tensão interfacial (DALTIM, 2011).

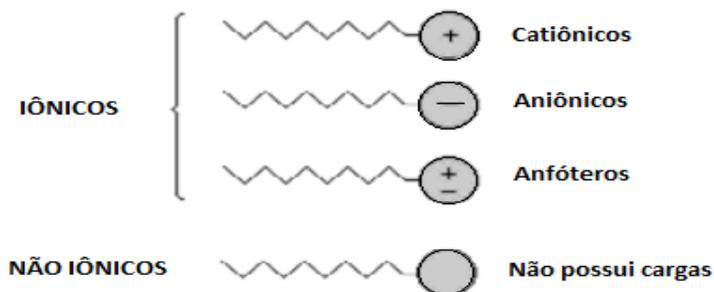
Figura 5: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes polar e apolar.



2.4.2 Classificação dos Tensoativos

A classificação do tensoativo é de acordo com a carga da sua parte polar, hidrofílica. Eles podem ser classificados em tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não iônicos. A Figura 6 mostra a representação esquemática dos tipos de tensoativos.

Figura 6: Representação esquemática de tipos de tensoativo.



Fonte: MORAIS e ANGELIS, 2012.

2.4.2.1 Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos dissociam-se em grandes cátions orgânicos e em um simples ânion inorgânico. São geralmente sais de aminas graxas ou poliaminas. Os compostos quaternários de amônia são os maiores representantes dessa classe. Suas moléculas apresentam uma cadeia carbônica ligada a um átomo de nitrogênio carregado positivamente (DALTIM, 2011). A Figura 7 ilustra um exemplo de tensoativo catiônico derivado de sais de amônia quaternários.

Figura 7: Exemplo de tensoativo catiônico.



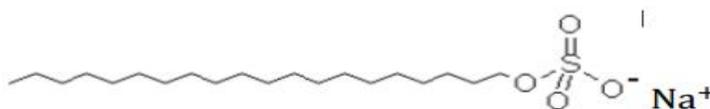
Fonte: SANTOS, 2013.

No entanto, o nitrogênio por ser mais eletronegativo que o carbono, atrai parcialmente os elétrons envolvidos nessa ligação. Como elétrons apresentam carga negativa, esse efeito neutraliza parcialmente a carga positiva do tensoativo, reduzindo a polaridade da região polar do tensoativo. Essa polaridade reduz a solubilidade em água dos tensoativos catiônicos. Portanto, os tensoativos catiônicos são, normalmente, menos solúveis em água que os tensoativos aniônicos (DALTIM, 2011).

2.4.2.2 Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos dissociam-se em grandes ânions orgânicos e catiônicos inorgânicos simples. Os grupos polares aniônicos mais comuns são: carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Esses grupos podem ser associados às cadeias polioxietilênicas, como no alquil éter sulfato (DALTIM, 2011), conforme exemplificado na Figura 8.

Figura 8: Exemplo de tensoativo aniônico.



Fonte: SANTOS, 2013.

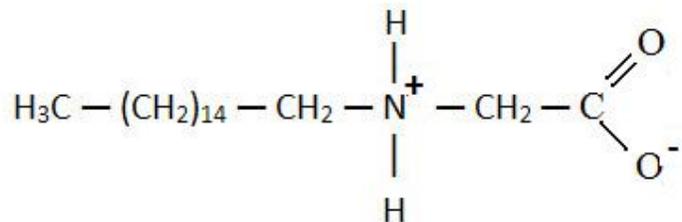
No entanto, além deles apresentarem grande carga negativa (ânions orgânicos) já presente na parte polar da molécula, essa região possui átomos de oxigênio, alta eletronegatividade, que atraem elétrons dos carbonos e hidrogênios vizinhos, aumentando ainda mais a polaridade negativa dessa região. Contudo, a parte polar desse tipo de tensoativo apresenta alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água (DALTIM, 2011).

2.4.2.3 Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros comportam-se como catiônicos ou aniônicos, dependendo do pH da solução em que se encontram, conforme na Figura 9. Com isso, eles apresentam tanto carga positiva como negativa na mesma molécula (DALTIM, 2011).

Em meio alcalinos, os tensoativos anfóteros se comportam como aniônicos, devido à alta concentração de hidroxilas (OH⁻) no meio neutraliza a carga positiva. Já em meio ácido, os tensoativos anfóteros se comportam como catiônicos, devido à alta concentração de hidrogênio (H⁺). E em meios entre neutro eles atuam como tensoativos não iônicos (GOMES, 2009).

Figura 9: Representação esquemática de um tensoativo anfótero.

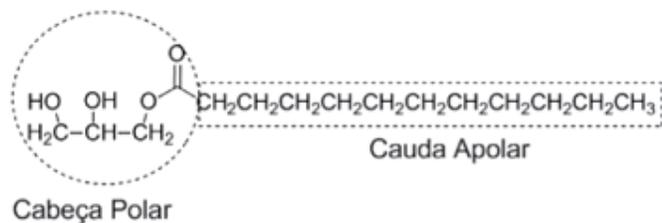


Na fórmula estrutural dos tensoativos anfóteros, o número de carbono entre cargas negativa e positiva deve ser de dois a quatro. Se for inferior a dois carbonos, as cargas se neutralizam, se for maior que quatro, a atração entre elas consegue dobrar a molécula e elas se neutralizam.

2.4.2.4 Tensoativos Não iônicos

Os tensoativos não iônicos não apresentam cargas verdadeiras, mas apresentam concentração de carga em virtude das ligações polares (ligações de átomos de diferentes eletronegatividades) das moléculas, ver Figura 10. Seu poder hidrofílico provém de presença de grupos polares do tipo éter (R-O-R), álcool (R-OH), carboxila (R-CO-R) ou mesmo amina (R-NH-R). Tensoativos comuns são os nonilfenol etoxilados, os álcoois graxos etoxilados e o propil glicol etoxilado (LANGE, 1999).

Figura 10: Representação esquemática de um tensoativo não iônico.



Fonte: RINALDI *et al.*, 2007.

Cada um desses átomos de oxigênio da parte polar é mais eletronegativo que os átomos vizinhos, atraindo para si os elétrons envolvidos nessas ligações. Portanto, cada átomo de oxigênio adquire uma carga negativa parcial e cada átomo de carbono adquire uma carga positiva parcial. Contudo, cada átomo de carbono pode compensar essa carga com dois

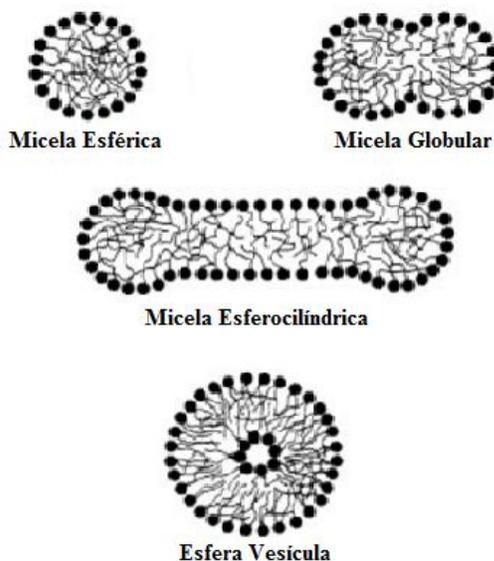
hidrogênios ligados a ele. Isso faz com que a carga positiva se disperse por vários átomos, enquanto a carga negativa está concentrada em cada oxigênio.

Os tensoativos não iônicos apresentam cargas parciais negativas e não cargas iônicas verdadeiras, que são muito intensas, como nos tensoativos aniônicos ou catiônicos. Portanto, necessitam de muitas moléculas da parte polar para criar carga negativa suficiente para garantir que as moléculas se tornem um tensoativo (DALTIM, 2011).

2.4.3 Micelização do Tensoativo

A micelização do tensoativo é a formação de micelas e ocorre quando há saturação de tensoativo na interface do fluido (DALTIM, 2011). Esses aglomerados de moléculas podem assumir diferentes geometrias: esféricas, cilíndricas ou planares, podendo envolver moléculas hidrofóbicas no seu interior. A Figura 11 apresenta a representação esquemática de algumas aglomerações micelares.

Figura 11: Representação esquemática de algumas aglomerações micelares.

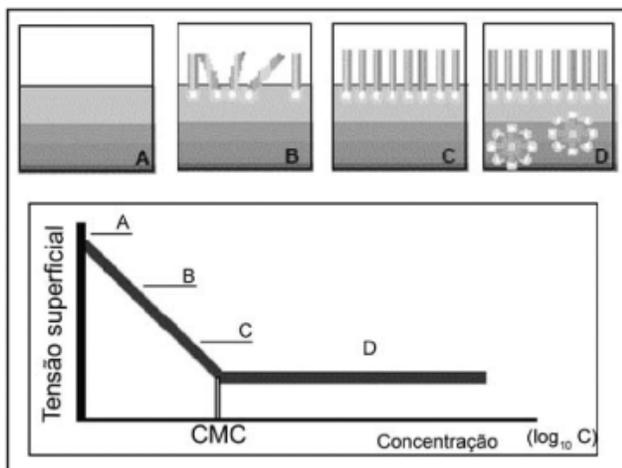


Fonte: DIAS, 1999.

Para cada tipo de tensoativo existe uma concentração na qual, em solução, toda a interface já está ocupada de tensoativo e a quantidade de tensoativo excedente atinge uma concentração mínima necessária para o início de formação de micelas (DALTIM, 2011). Essa formação ocorre a partir de uma concentração denominada de concentração micelar crítica

(c.m.c) que é determinada através do gráfico da concentração de tensoativo em função da tensão superficial. A partir do gráfico obtêm-se duas retas e a interseção corresponde à c.m.c, conforme Figura 12.

Figura 12: Representação esquemática da formação de micelas devido à concentração de tensoativo na interface da solução e gráfico da tensão superficial em função da concentração de tensoativo.

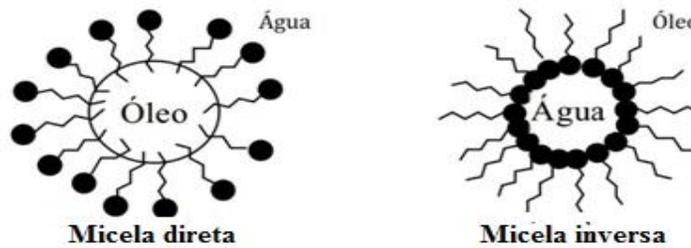


Fonte: FARIAS, 2006.

O processo **A** apresentado na Figura 12 representa a solução sem tensoativo. À medida que é inserindo tensoativo na solução (processo **B**), o tensoativo tende a permanecer na interface do fluido, diminuindo a tensão superficial do mesmo, até atingir a saturação de tensoativo na superfície do líquido (processo **C**). Quando adicionado mais tensoativo na solução, ocorrerá formações de micelas (processo **D**), não surgindo mais efeito na tensão superficial do fluido.

A micela pode ser orientada em dois tipos, em forma direta ou indireta. As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, como em solução aquosa, na qual as cabeças polares dos tensoativos ficam orientadas para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o solvente, conforme Figura 13. Já as micelas indiretas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares, como em solução oleosa, com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas (SANTANNA, 2003).

Figura 13: Representação esquemática de micela direta e inversa.



Fonte: SANTOS, 2013.

2.5 Ação dos Tenssoativos

Os tensoativos podem atuar na mudança da molhabilidade de uma superfície principalmente por dois efeitos: redução da tensão superficial da água e adsorção de tensoativos na superfície do sólido (DALTIM, 2011).

2.5.1 Redução da Tensão Superficial da Água

Quando um tensoativo dissolve em água e migra para superfície, ocorre uma separação parcial das moléculas de água da superfície, reduzindo as forças de atração entre elas. Essa separação facilita a perfuração da superfície líquida à medida que aumenta a concentração desse tensoativo até atingir a c.m.c do mesmo (DALTIM, 2011). A Figura 14 mostra a redução da tensão superficial da água, a qual facilita o espalhamento do fluido na superfície.

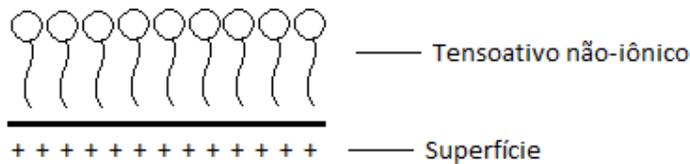
Figura 14: Espalhamento da água na superfície à medida que reduz a tensão superficial do fluido.



2.5.2 Adsorção de Tensoativos na Superfície do Sólido.

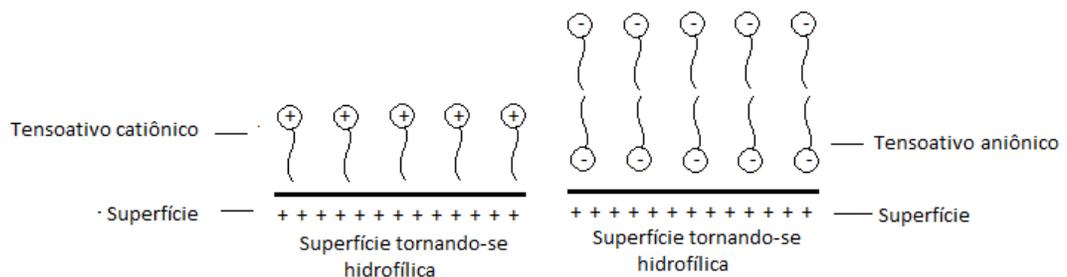
A adsorção de tensoativos na superfície sólida pode ocorrer principalmente por dois mecanismos: atração ou repulsão eletrostática, onde superfícies eletricamente carregadas interagem com a parte polar do tensoativo (no caso dos iônicos) ou por repulsão hidrofóbica, onde ocorre repelência da parte hidrofóbica do tensoativo pela solução aquosa (caso dos não iônicos), tornando a superfície mais hidrofílica, dependendo da sua organização em solução (NEVES, 2014). A Figura 15 mostra uma representação esquemática da adsorção de um tensoativo não iônico em superfície.

Figura 15: Representação esquemática da adsorção de tensoativo não iônico em superfície, tornando-a mais hidrofílica.



Observa-se que por não apresentarem carga verdadeira na parte polar, os tensoativos não iônicos ficam mais compactados na superfície, diferente dos tensoativos iônicos, no qual suas cargas semelhantes se repelem (DALTIM, 2011). A Figura 16 mostra um esquema de tensoativos iônicos em superfície.

Figura 16: Representação esquemática da adsorção de tensoativos iônicos em superfície, deixando-a mais hidrofílica.



A superfície carregada positivamente, geralmente, é molhável preferencialmente pelo óleo e para torná-la com maior atração pela água, os tensoativos aniônicos necessitam formar uma bicamada de tensoativo (chamada de admicelas) (DALTIM, 2011), conforme a Figura 16.

2.6 Adsorção

Adsorção é processo pelo qual átomos, moléculas ou íons são retidos em uma região interfacial através de interações de natureza química ou física. O adsorvente é o sólido no qual dar-se-á o fenômeno da adsorção, por exemplo, o calcário; o fluido em contato com o adsorvente é chamado meio adsortivo e os componentes retidos pelo adsorvente chama-se adsorvato, por exemplo, o tensoativo.

2.6.1 Tipos de Adsorção

As forças que atraem o adsorvato pode ser química ou física. Na **adsorção química**, também chamada quimissorção, as moléculas adsorvidas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (geralmente por forças covalentes). "Uma consequência importante deste conceito de quimissorção é que após a superfície está coberta com uma monocamada de moléculas adsorvidas, adsorção adicional pode ocorrer apenas sobre a camada presente, e essa é geralmente fisissorção." (LIMEIRA, 2006).

Na **adsorção física**, também chamada fisissorção, as moléculas do adsorvente unem-se à superfície do adsorvente por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas, ocorre mais rapidamente que a quimissorção, pois não requer energia de ativação e não formam ligações químicas.

2.7 Adsorção de Tensoativos

A adsorção é atualmente definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças.

Os tensoativos têm a tendência natural de se adsorverem nas interfaces ou superfícies de forma convenientemente orientadas até atingir sua concentração micelar crítica, reduzindo a tensão superficial ou interfacial (CURBELO, 2006).

O ensaio em banho finito tem a capacidade de determinar a adsorção de tensoativos em superfícies sólidas, no qual a massa conhecida do adsorvente m (g) é adicionada a certo volume v (ml) de solução de soluto com uma concentração C_0 (g/ml) sob agitação, durante certo tempo de contato e a uma dada temperatura. Quando atinge o equilíbrio, ou seja, quando a quantidade de adsorbato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na

solução, quando não ocorre mais a transferência de massa. A concentração de soluto na solução é C_e (g/ml) e a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é representada por q (g/g) (LIMA, 2015). Segue a equação:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3)$$

A diminuição da concentração do adsorbato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (LIMA, 2015).

O equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorbato retido sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução.

2.8 Modelo de Isotermas de Adsorção

As equações de isotermas mais usadas são as de Langmuir e de Freundlich.

2.8.1 Modelo de Langmuir

Sua forma geral para adsorção de tensoativo é dada na seguinte equação (LIMA, 2015):

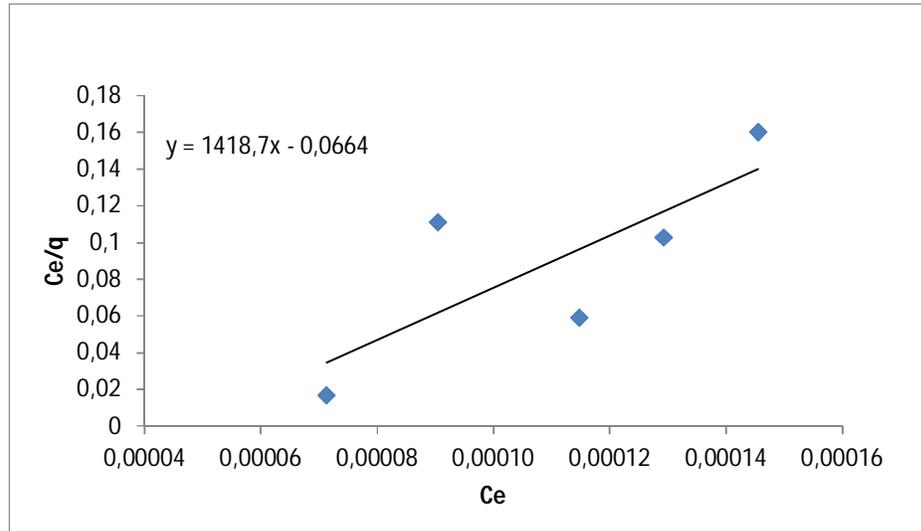
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

A Equação (4) pode ser linearizada da seguinte forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Na qual para encontrar o q_m (g/g), capacidade de adsorção, e K_L (l/g), constante de equilíbrio, é necessário construir o gráfico de C_e/q_e versus C_e (Figura 17) e a partir do coeficiente angular ($1/q_m$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas, coeficiente linear ($1/K_L q_m$) esses valores são obtidos (LIMA, 2015).

Figura 17: Constantes de Langmuir.



Os sistemas que seguem as isotermas de Langmuir a adsorção ocorre com a formação de monocamada.

2.8.2 Modelo de Freundlich

Sua forma geral para adsorção é dada na seguinte equação (LIMA, 2015):

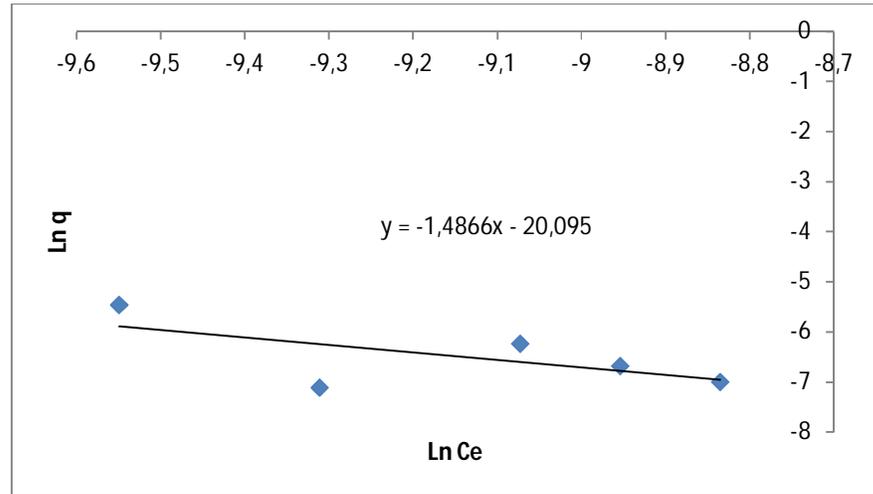
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde K_F e n são constantes empíricas indicadoras da capacidade e intensidade da energia de adsorção, respectivamente. O expoente $1/n$ é adimensional, tem valor menor do que um, e está relacionado com a intensidade da adsorção. Uma forma linear dessa equação pode ser descrita da seguinte maneira (LIMA, 2015):

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (7)$$

Para encontrar os valores de n e K_F é necessário construir o diagrama de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$ (Figura 18) e a partir do coeficiente angular ($1/n$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas ($\ln K_F$) (LIMA, 2015).

Figura 18: Constantes de Freundlich.



Nos sistemas que seguem a isoterma de Freundlich, a adsorção ocorre com a formação de multicamadas (ROBERTO, 2010).

Nas constantes de Freundlich, K_F e n são constantes empíricas indicadores da capacidade e intensidade da energia de adsorção, respectivamente.

O valor de n quando se encontra no intervalo entre 1 e 10 é um indicativo da natureza favorável da adsorção.

R^2 é o coeficiente de correlação e mede a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Quanto mais próximo de 1, melhor é a qualidade do ajuste (LIMEIRA, 2006).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão apresentados os procedimentos experimentais realizados durante o estudo de adsorção de tensoativo não iônico em rocha calcária.

3.1 Calcinação da Rocha Calcária

De início, para realizar o experimento, amostras de calcário foram colocadas em mufla (Figura 19) em uma temperatura de 250°C, durante 6 horas, para calcinação (reação química de decomposição térmica), ocorrendo o tratamento de remoção de impurezas, água, CO₂, resíduos orgânicos e outros gases presentes na rocha.

Figura 19: Amostras de calcário na mufla para calcinação.



Depois da calcinação, as amostras foram quebradas em partículas finas e, logo depois, peneiradas em peneiras vibratórias (Figura 20) sob vibração de 3,5 Hz durante 10 minutos. Foram selecionadas aleatoriamente as partículas que passaram pela peneira de mesh n° 28 (abertura de 0,600 mm).

Figura 20: Amostras de calcário sendo peneiradas.



3.2 Obtenção da c.m.c do RNX 200

Encontrou-se a c.m.c do tensoativo RNX 200 plotando o gráfico de \ln da concentração de tensoativo versus tensão superficial. Foram inseridas duas linhas de tendências e encontrou-se o ponto de interseção entre essas duas linhas, que é a c.m.c do tensoativo, como mostrado na Figura 26. A c.m.c encontrada foi 1×10^{-3} g/ml.

3.3 Preparação do tensoativo

Primeiramente, foram preparadas soluções de 2% de concentração salina de KCl, para evitar o inchamento das argilas contidas na rocha. Foram medidos 20 g de KCl na balança analítica, ver Figura 21, e diluído em 1000 ml de água destilada.

Figura 21: Balança analítica.



Fonte: NEVES, 2014.

Foi utilizado o tensoativo não iônico RNX 200 nas concentrações de 6×10^{-4} g/ml e 8×10^{-4} g/ml, ambas abaixo da c.m.c. e em 2% de KCl preparado anteriormente (Figura 22).

Figura 22: Soluções preparadas para o ensaio de banho finito: solução de 2% de KCl, solução de RNX 200 a 6×10^{-4} g/ml e solução de RNX 200 a 8×10^{-4} g/ml.



3.4 Ensaio de Banho Finito

Na primeira etapa, foram colocadas amostras de calcário em 5 erlenmeyers de 250 ml variando as massas em 10 g, 20 g, 30 g, 40 g e 50 g (Figura 23). Depois, foram colocados 80 ml de solução de tensoativo RNX 200 de 6×10^{-4} g/ml (concentração inicial) em cada um desses erlenmeyers.

Depois, colocou-se os 5 erlenmeyers no banho finito por 2 horas (tempo de equilíbrio) sob agitação constante a uma temperatura ambiente, aproximadamente 27°C , conforme Figura 24.

Figura 23: Amostras de calcário em solução de tensoativo RNX 200.



Figura 24: Equipamento de banho finito.



Logo em seguida, as amostras foram filtradas, aproveitando apenas o que passou pelo filtro, medindo a tensão superficial do mesmo, com objetivo de verificar o quanto de tensoativo ficou na solução e o quanto ficou no calcário.

Para medir a tensão superficial dos filtrados, foi utilizado um tensiômetro SensaDyne QC6000 (Figura 25). Nesse tensiômetro, aplica-se o método da pressão máxima de bolha, dispondo de dois capilares, o de menor diâmetro mede a tensão superficial e o de maior diâmetro elimina os efeitos da coluna hidrostática. Neste equipamento, um gás inerte (N_2) passa por dentro dos capilares, entrando em contato com o fluido, fazendo uma força para romper a tensão superficial entre eles e os valores de tensão são fornecidos no computador.

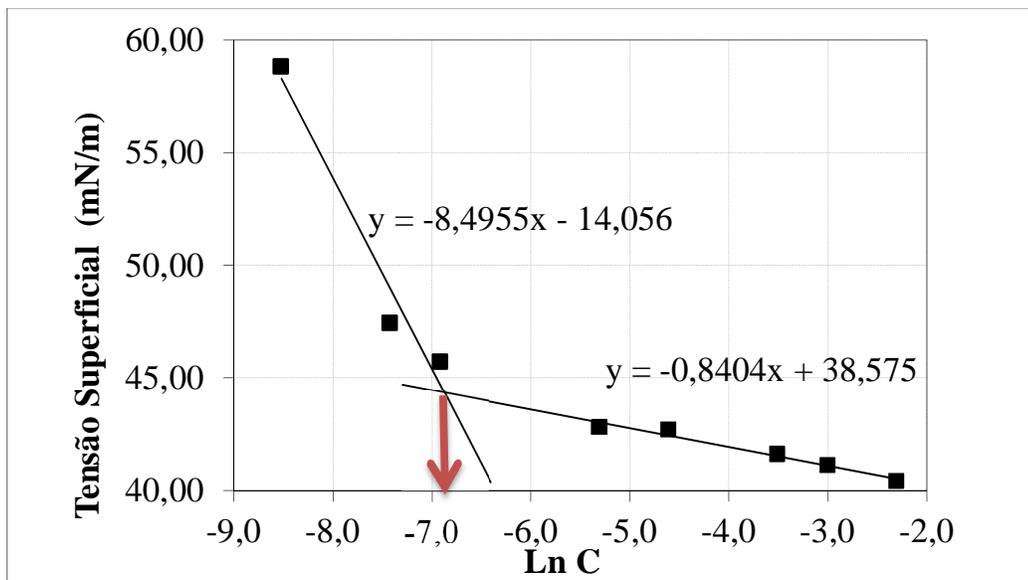
Figura 25: Tensiômetro.



Após realizar o banho finito para as amostras com concentração de tensoativo a 6×10^{-4} g/ml, os mesmos procedimentos foram realizados para o tensoativo a 8×10^{-4} g/ml.

A partir das tensões superficiais obtidas nos filtrados, as concentrações de equilíbrio dos tensoativo foram determinadas. A Figura 26 mostra as equações da reta obtidas para a determinação da c.m.c, onde a tensão superficial corresponde ao eixo das ordenadas e logaritmo neperiano da concentração do tensoativo corresponde ao eixo das abscissas.

Figura 26: Gráfico da c.m.c do tensoativo RNX 200.



A partir da Equação (3) foi possível saber o quanto de tensoativo está adsorvido por grama de rocha (q).

Na segunda etapa, foram utilizados 4 erlenmeyers de 250 ml, contendo 80 ml (medidos na proveta) de tensoativo RNX 200 de 6×10^{-4} g/ml. Em cada um desses erlenmeyers, com valores de massa constante de adsorvente, variou-se apenas o tempo do banho finito (0, 0,5, 1 e 2 h) na temperatura de aproximadamente 27 °C.

Depois de colocado os erlenmeyers no banho finito com seus respectivos tempo e agitação constante, as amostras foram filtradas e as tensões superficiais dos filtrados obtidas, com o intuito de definir o tempo de equilíbrio, ou seja, momento em que não há mais variação da adsorção do tensoativo na massa de calcário.

Após realizar o banho finito para as amostras com concentração de tensoativo a 6×10^{-4} g/ml, os mesmos procedimentos foram realizados para o tensoativo a 8×10^{-4} g/ml.

A eficiência ou percentual de adsorção é dado pela equação:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

3.5 Medições de Ângulo de Contato

Para realizar medições de ângulo de contato, foi necessário fazer pastilhas de calcário com intuito de verificar possíveis alterações de molhabilidade.

Os ângulos de contato formados nas pastilhas foram medidos através do equipamento chamado goniômetro de modelo DSA 100 acompanhado por um computador ligado ao sistema, como mostra a Figura 27.

Figura 27: Goniômetro (modelo DAS 100) e interface do equipamento no qual fornece valores de ângulo de contato.



Primeiramente, colocou-se água na seringa do ganiômetro cujo diâmetro da agulha era de 1,8 mm, proporcionando uma gota de 1,5 μL (microlitros). Em seguida, o equipamento liberou gotas de água na superfície das pastilhas embebidas em tensoativos ou KCl. Foram repetidos os mesmos processos trocando, apenas, o líquido contido na seringa, colocando-se n-parafina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise da Adsorção

Na análise da adsorção de tensoativo em rocha calcária após o banho finito, variando apenas as massas, foi possível constatar que o melhor resultado de adsorção foi para a solução de tensoativo de maior concentração (8×10^{-4} g/ml), como mostram as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Dados de adsorção na concentração do tensoativo RNX 200 (6×10^{-4} g/ml - abaixo da c.m.c).

Massa de adsorvente (g)	Tensão Superficial (dina/cm)	X (g/mL) = $\text{Ln } C_e$	Concentração de tensoativo na solução = C_e (g/ml)	q (g de tensoativo/g rocha)	Eficiência de tensoativo na solução (%)
10	46,6	-9,549024274	7E-05	0,00422983	11,88
20	46,2	-9,073060447	1,1E-04	0,00194114	19,12
30	46,1	-8,954069491	1,3E-04	0,00125544	21,54
40	46,0	-8,835078534	1,5E-04	0,00090893	24,26
50	46,4	-9,311042361	9E-05	0,00081533	15,07

Tabela 2: Dados de adsorção na concentração do tensoativo RNX 200 (8×10^{-4} g/ml - abaixo da c.m.c).

Massa de adsorvente (g)	Tensão Superficial (dina/cm)	X (g/ml) = $\text{Ln } C_e$	Concentração de tensoativo na solução = C_e (g/ml)	q (g de tensoativo/g rocha)	Eficiência de tensoativo na solução (%)
10	46,1	-8,954069491	1,3E-04	0,00536632	16,15
20	44,9	-7,52617801	5,4E-04	0,00104483	67,35
30	45,5	-8,240123751	2,6E-04	0,00142973	32,98
40	44,1	-6,574250357	1,4E-03	*	
50	44,9	-7,52617801	5,4E-04	0,00041793	67,35

* medida não considerada. A concentração de tensoativo no filtrado foi maior do que a concentração inicial. Isso ocorreu, possivelmente, por algum erro experimental.

Nas Tabelas 1 e 2 foi possível verificar que os tensoativos utilizados diminuíram a tensão superficial da solução, visto que a tensão superficial inicial da água era de aproximadamente 72 dina/cm e agora encontra-se no intervalo entre 47 e 44 dina/cm.

Na análise da concentração de tensoativo no filtrado, foi possível verificar que o tensoativo RNX 200 na maior concentração (8×10^{-4} g/ml) se adsorveu menos no calcário do que a solução de menor concentração (Tabelas 1 e 2). Ou seja, a solução de RNX 200 na menor concentração atuou mais na adsorção em calcário, visto que os valores da eficiência de tensoativo na solução nessa concentração foram baixos, ficando mais tensoativo no calcário.

Além disso, para obter a concentração de equilíbrio (C_e) na adsorção, foram variadas as massas de adsorvente e verificado que a variação da adsorção foi mínima nas duas concentrações de tensoativo, como mostram as Figuras 28 e 29.

Figura 28: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 6×10^{-4} g/ml em função da massa de adsorvente na temperatura de 27 C° e tempo de 2 horas.

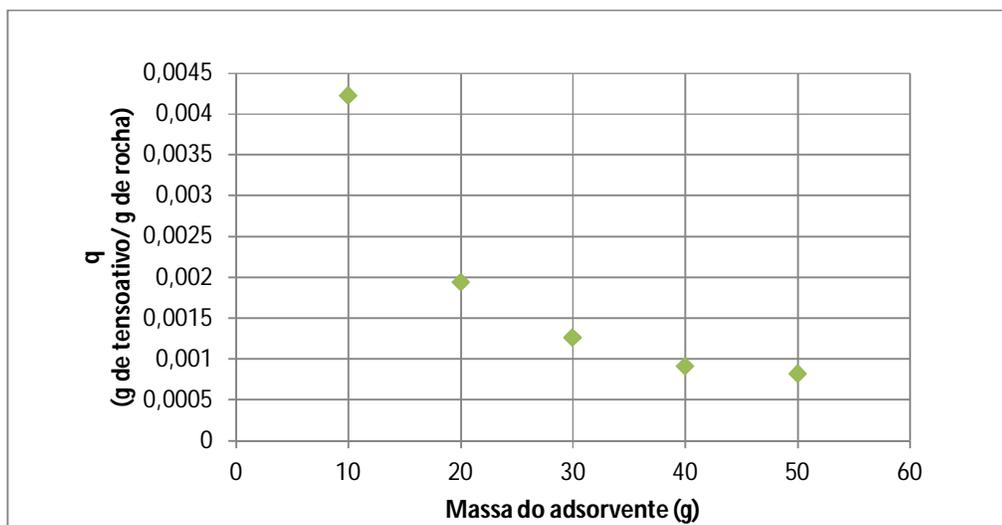
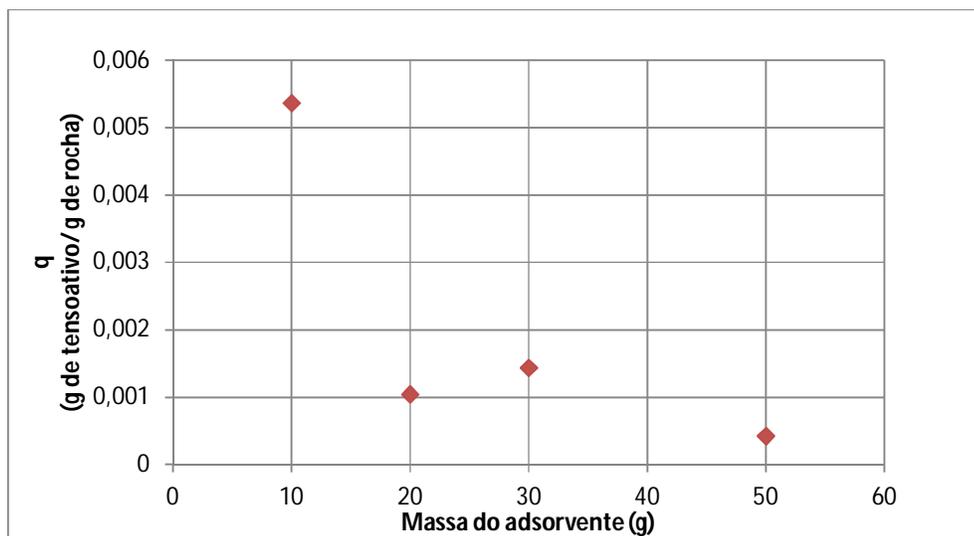


Figura 29: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 8×10^{-4} g/ml em função da massa de adsorvente na temperatura de 27 C° e tempo de 2 horas.



Observando as Figuras 28 e 29, encontra-se a massa de equilíbrio, onde a variação da adsorção é mínima. Foram definidas as massas de 40 g e 20 g de calcário para as concentrações de 6×10^{-4} g/ml e 8×10^{-4} g/ml de tensoativo, respectivamente.

Logo, na análise da adsorção de tensoativo em rocha calcária, variando apenas o tempo (0 min, 30 min, 60 min e 120 min) das amostras no banho finito, foi possível constatar que o tempo na temperatura de 27 C° não foi um fator influenciável na adsorção, para a faixa de tempo estudado, como mostram as Figuras 30 e 31.

Figura 30: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 6×10^{-4} g/ml em função do tempo.

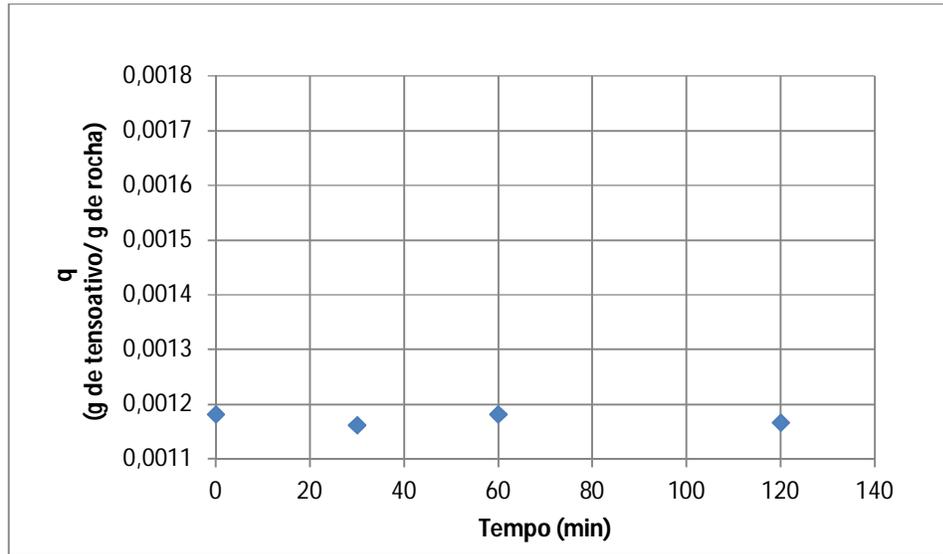
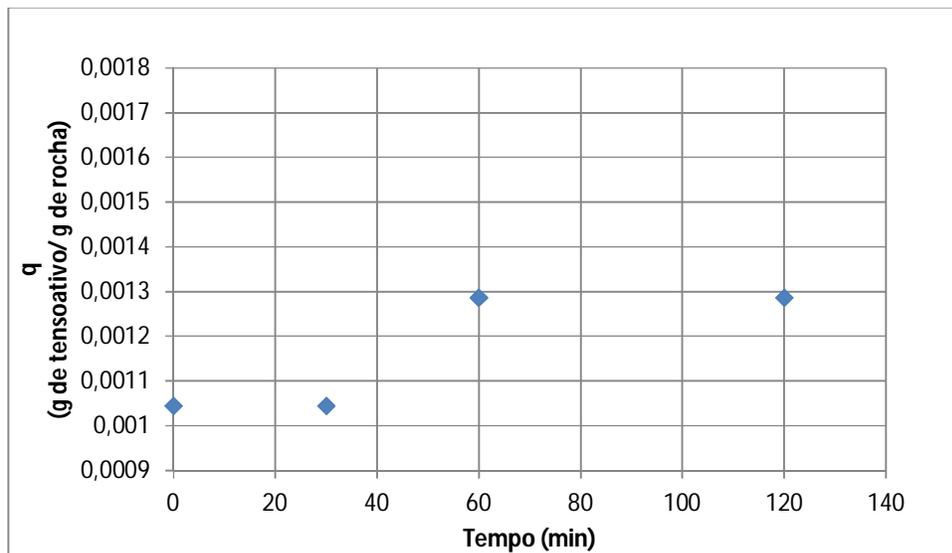


Figura 30: Adsorção do tensoativo RNX 200 de 8×10^{-4} g/ml em função do tempo.



4.2 Ajustes aos Modelos de Adsorção

Foram aplicados os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich nos dados obtidos das soluções de tensoativo de 6×10^{-4} e 8×10^{-4} g/ml na rocha calcária (Figuras 32 e 33), para avaliar como os tensoativos estão agrupados na superfície do calcário.

Figura 31: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de RNX 200 a 6×10^{-4} g/ml.

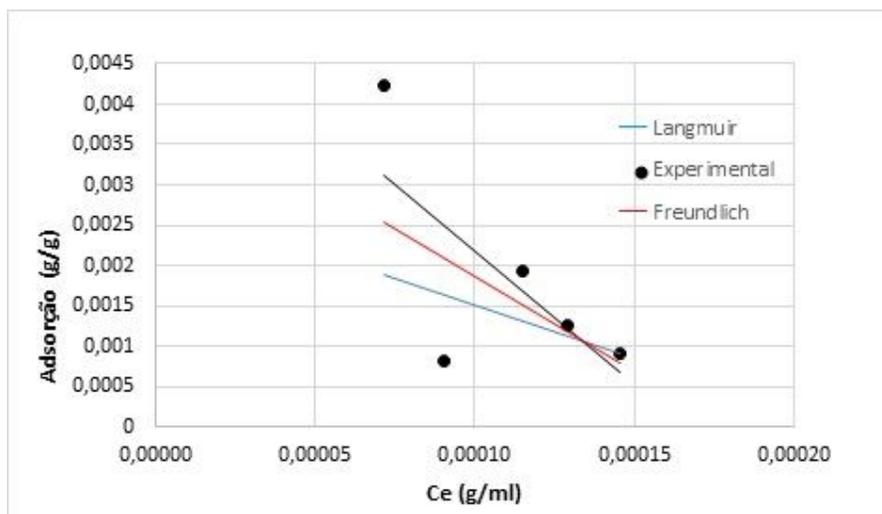
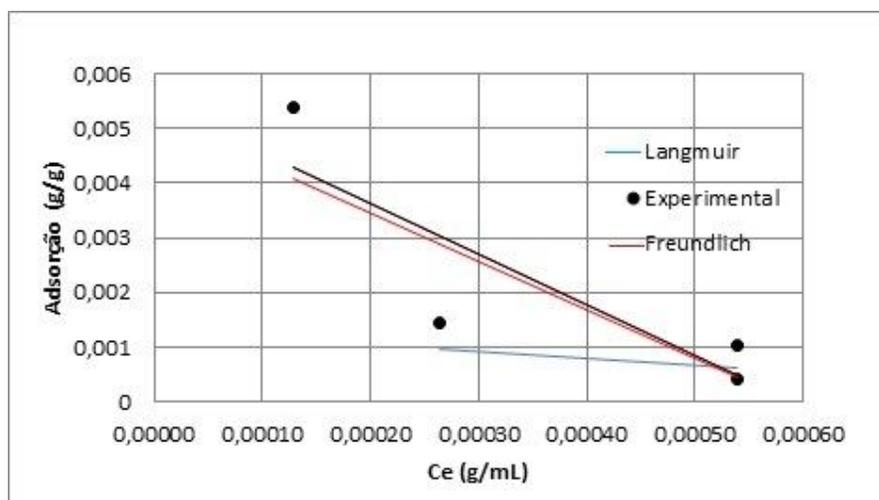


Figura 32: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de RNX 200 a 8×10^{-4} g/ml.



Analisando as constantes de Freundlich na Tabela 3, pode-se afirmar que as duas concentrações utilizadas na temperatura de 27 °C não são favoráveis à adsorção, pois os valores de n não estão no intervalo entre 1 e 10. E na Figura 32, o modelo experimental da concentração de 6×10^{-4} g/ml aproxima-se mais do modelo de Freundlich, não podendo ser comprovado tal resultado pelos valores dos coeficientes de correlação que estão na Tabela 4. Já na Figura 33, o modelo experimental da concentração de 8×10^{-4} g/ml aproxima-se mais do modelo de Freundlich, podendo ser comprovado tal resultado pelos valores dos coeficientes de correlação, visto que R^2 aproxima-se mais de 1 em relação ao modelo de Langmuir.

Portanto, a adsorção de tensoativo na concentração de 8×10^{-4} g/ml em rocha calcária ocorreu, possivelmente, em processo de multicamada.

Tabela 3: Constantes de Langmuir e Freundlich.

Concentração	K_L	K_F	n
6×10^{-4} g/ml abaixo da c.m.c	-21366	1,87436E-09	-0,67268
8×10^{-4} g/ml abaixo da c.m.c	-6946,59	1,3134E-08	-0,69847

Tabela 4: Equações das isotermas para o tensoativo RNX 200 em diferentes concentrações.

Concentração	Equação	Coefficiente de correlação (R^2)
6×10^{-4} g/ml abaixo da c.m.c	Langmuir: $q_L = (0,00070487 \cdot (-21366) \cdot C_e) / (1 + (-21366) \cdot C_e)$	0,602
	Freundlich: $q_F = (1,87436 \cdot 10^{-9}) \cdot (C_e^{-1,4866})$	0,4043
8×10^{-4} g/ml abaixo da c.m.c	Langmuir: $q_L = (0,0004444 \cdot (-6946,59) \cdot C_e) / (1 + (-6946,59) \cdot C_e)$	0,6732
	Freundlich: $q_F = (1,3134 \cdot 10^{-8}) \cdot (C_e^{-1,4317})$	0,8581

4.3 Molhabilidade

Os ângulos de contato formados nas pastilhas de calcário, medidos através do goniômetro, estão apresentados na Tabela 5. Nas pastilhas embebidas em KCl mostra que o calcário é molhável preferencialmente ao óleo, visto que os ângulos formados entre a pastilha de calcário e a água são maiores que 90° e os ângulos formados entre a pastilha de calcário e o óleo são menores que 90° . Nas pastilhas embebidas em tensoativo não iônico (RNX 200) abaixo da c.m.c (6×10^{-4} e 8×10^{-4} g/ml), os ângulos de contato continuaram com o mesmo comportamento, menores que 90° . Esses resultados mostram que as soluções de tensoativos não iônico abaixo da c.m.c não foram satisfatórios para alterar a molhabilidade do calcário.

Tabela 5: Resultados do ângulo de contato em rocha calcária com uso de cada solução.

Pastilhas de calcário	Fluido Embebido	Fluido usado no Ângulo de Contato	Média do ângulo de contato
1	2% de KCl	Água	101,15°
2	2% de KCl	Água	
3	2% de KCl	Óleo	16,9°
4	2% de KCl	Óleo	
5	RNX 200 6×10^{-4} g/ml	Água	105,15°
6	RNX 200 6×10^{-4} g/ml	Água	
7	RNX 200 6×10^{-4} g/ml	Óleo	12,3°
8	RNX 200 6×10^{-4} g/ml	Óleo	
9	RNX 200 8×10^{-4} g/ml	Água	101,15°
10	RNX 200 8×10^{-4} g/ml	Água	
11	RNX 200 8×10^{-4} g/ml	Óleo	11,9°
12	RNX 200 8×10^{-4} g/ml	Óleo	

5 CONCLUSÃO

Estudando os resultados dos ensaios de adsorção pelo método do banho finito, pode-se concluir que o tensoativo na maior concentração (8×10^{-4} g/ml) atuou mais na solução, diminuindo a tensão superficial da água, conseqüentemente melhorando o escoamento do óleo em meio poroso. Esse pode ser o motivo que concretiza o levantamento bibliográfico realizado por Neves (2014), no qual afirma que tensoativo não iônico na concentração abaixo da c.m.c é melhor para ser utilizado na recuperação de petróleo em rocha calcária.

Analisando possíveis alterações na molhabilidade da rocha por meio de medidas de ângulo de contato, conclui-se que o tensoativo não iônico (RNX 200) abaixo da c.m.c não foi capaz de alterar a molhabilidade do calcário.

De acordo com as constantes de Freundlich obtidas, as concentrações de tensoativo abaixo da c.m.c utilizadas não foram favoráveis à adsorção. E segundo o coeficiente de correlação, a concentração de 8×10^{-4} g/ml aproxima-se mais do modelo de Freundlich, ocorrendo, possivelmente, processo de adsorção em multicamada.

6 REFERENCIAS

ALBUQUERQUE, H. S. *Obtenção e aplicação de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo*. 2008. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da terra, Departamento de Química, Programa de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ALMEIDA, A. S. D. *Recuperação secundária em campos de produção de petróleo*. Seminário de recursos energéticos do Brasil: Petróleo, urânio e carvão. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: http://ecen.com/seminario_clube_de_engenharia/30092004/recuperac_sec_petrol.pdf. Acesso em: 29 de outubro de 2015.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativo*. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

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

FARIAS, K. V. et. al. Estudo da reologia e espessura do reboco de fluido de perfuração: influência de dispersantes e umectante aniônicos – Universidade Federal de Campina Grande. *Cerâmica* vol.52 no.324 São Paulo Oct/Dec. 2006.

GOMES, D. A. A. *Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo*. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009 a.

GURGEL, A., MOURA, M. C. P. A., DANTAS, T.N.C, BARROS NETO, E. L., DANTAS NETO, A. A.. A review on chemical flooding methods applied in enhanced oil recovery. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 2, p. 83-95, 2008.

LANGE, K. R. *Surfactants –A Practical Handbook*. Hanser Publishers. Cincinnati, 1999.

LÉVY, ÉLIE (1993). *Diccionario de física*. AKAL. p. 537. ISBN 9788446001447.

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

LIMEIRA, V. A. G. Remoção de íons metálicos Cr(III) e Zn(II) em águas profundas usando diatomita. Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

MORAIS, I. B. S; ANGELIS, L. H. E6 FARM 23-BIOTENSOATIVOS: uma alternativa mais limpa para as indústrias de cosméticos. Disponível em: <http://blog.newtonpaiva.br/pos/e6-farm-23-biotensoativos-uma-alternativa-mais-limpa-para-as-industrias-de-cosmeticos/>. Acesso em 07/12/2015.

NAZAR, M. F., SHAH, S. S., KHOSA, M. A.. Microemulsion in enhanced oil recovery: a review. *Petroleum Science and Technology*, v. 23 p. 1353 – 1364, 2011.

NEVES, A. M. Estudo da embebição em rocha calcária proposta de uma metodologia otimizada. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

NEVES, A. M. Estudo da molhabilidade de rocha calcária através de medidas de ângulo de contato. Relatório de estágio supervisionado. Engenharia de Petróleo – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

RINALDI, R. et. al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quím. Nova* vol.30, nº 5, São Paulo, setembro/Outubro 2007.

ROBERTO, E. C. Caracterização e Aplicação de Sistemas 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, Natal.

ROSA, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. Engenharia de Reservatório de Petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, RJ. 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.

SANTOS, Z. M. Estudos das Interações de Quitosana/CTAB/C12E8. Tese de Doutorado – Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SOARES, A. P. J.. Aplicação de Microemulsão na Recuperação de Petróleo de Reservatório Carbonáticos. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora interciência, Rio de Janeiro, 2001.