

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

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVO EM ROCHA CALCÁRIA PARA
ANÁLISE DE MOLHABILIDADE**

Juliana Rocha Dantas de Lima

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

Natal – RN

Junho de 2015

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE TENSOATIVO EM ROCHA CALCÁRIA PARA
ANÁLISE DE MOLHABILIDADE**

Trabalho de conclusão de curso, a fim de cumprir os requisitos para Graduação em Engenharia de Petróleo, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

Aprovado em ____ de _____ de 2015.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Jennys Lourdes Meneses Barillas
Membro – UFRN

Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues
Membro – UFRN

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte
Membro – UFRN

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, José Wellington e Marilene, pelos preciosos ensinamentos e pelo eterno amor, apoio, paciência e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças todos os dias para seguir em frente.

À Prof^a Dr^a Vanessa Cristina Santanna, pela orientação, paciência e dedicação durante toda a realização do trabalho.

Aos Professores Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues, Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte e Dr^a Jennys Lourdes Meneses Barillas, por terem aceitado participar da banca examinadora.

Aos laboratórios NUPPRAR (Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos) e LTT (Laboratório de Tecnologia de Tensoativos), por todo o apoio no decorrer do processo experimental do trabalho.

Aos meus tios e tias, especialmente Jacira, por acreditarem em mim, oferecendo apoio financeiro e emocional sempre que foi preciso.

À minha avó, Julieta, que com sua simplicidade e experiência me ensina um pouco de tudo, todos os dias.

Aos meus primos, por sempre realizarem papel de irmãos na minha vida.

Aos amigos e colegas da graduação, em especial Marcela e Laís, por todos os conhecimentos compartilhados e momentos de descontração ao longo de todo o curso.

A todos os amigos que acompanharam minhas alegrias e tristezas até aqui, em especial Raíssa e Illiana.

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

LIMA, Juliana Rocha Dantas – Estudo da adsorção de tensoativo em rocha calcária para análise de molhabilidade. 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

As características das rochas reservatório são fatores de grande relevância para a realização dos processos de recuperação de petróleo. Uma característica importante, e influente na produção e recuperação do óleo, é a molhabilidade da rocha reservatório. Quando se trata de um reservatório de rochas calcárias, onde a molhabilidade é normalmente favorável ao óleo, é necessário o uso de métodos especiais de recuperação a fim de modificar a molhabilidade da superfície. Neste caso, comumente, é utilizada a injeção de tensoativos que, devido a sua natureza anfifílica, adsorvem-se naturalmente às interfaces ou superfícies de forma devidamente orientadas, reduzindo a tensão interfacial ou superficial e, consequentemente, modificando a molhabilidade da superfície sólida. O trabalho teve por objetivo estudar o comportamento da adsorção do tensoativo CTAB (Brometo de Cetil Trimetil Amônio), nas concentrações 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L) e na c.m.c (1,2279 g/L) ambas em solução com 2% de KCl, em amostras de rochas calcárias da Formação Jandaíra. A análise de adsorção foi realizada pelo método do banho finito, variando-se a massa do adsorvente e o tempo de contato. Os resultados mostraram maior adsorção do tensoativo na c.m.c. No entanto, a natureza da adsorção não favoreceu a alteração da molhabilidade da rocha, conforme verificado nas medidas de ângulos de contato obtidos da literatura.

Palavras-chave: molhabilidade, tensoativo, adsorção, rochas calcárias.

ABSTRACT

The characteristics of the reservoir rocks are very important factors for the realization of oil recovery processes. An important feature, and influential in the production and oil recovery, is the wettability of reservoir rock. When it comes to a reservoir of limestone, wherein the wettability is favorable to the oil, the use of special recovery methods is required, in order to modify the wettability of the surface. In this case, usually, it is used to injection surfactants which, owing to its amphiphilic nature, adsorb up naturally to interfaces or surfaces properly targeted way, reducing the interfacial or surface tension and, consequently, modifying the wettability of the solid surface. The research's aim is study the behavior of adsorption of surfactant CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide), at concentrations 30% below the c.m.c (0.8596 g / L) and c.mc (1.2279 g / L) both in solution 2% KCl, in samples of limestone formation Jandaíra. The adsorption analysis was carried out by the finite bath method, varying the mass of adsorbent and the contact time. The results have shown higher adsorption of surfactant at c.m.c. However, the adsorption's nature did not favor the rock wettability changes, as seen in the contact angle measurements obtained from the literature.

Keywords: wettability, surfactant, adsorption, limestone.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Objetivos	2
2. Aspectos teóricos	3
2.1. Petróleo	3
2.2. Rochas reservatório	3
2.2.1. Arenitos	3
2.2.2. Rochas carbonatadas	4
2.3. Molhabilidade	4
2.4. Métodos de recuperação avançada	6
2.5. Tensoativos	7
2.5.1. Definição	7
2.5.2. Classificação dos tensoativos	7
2.5.2.1. Tensoativos aniônicos	8
2.5.2.2. Tensoativos catiônicos	8
2.5.2.3. Tensoativos anfóteros	8
2.5.2.4. Tensoativos não-iônicos	8
2.5.3. Propriedades dos tensoativos	9
2.5.3.1. Micelização	9
2.5.3.2. Concentração micelar crítica	10
2.6. Adsorção de tensoativos	10
2.6.1. Equações das isotermas de adsorção	11
2.6.1.1. Modelo de Langmuir	12
2.6.1.2. Modelo de Freundlich	13
3. Metodologia	15
3.1. Amostras de calcário	15
3.2. Método dinâmico de adsorção (ensaios de banho finito)	16
4. Resultados e discussões	20
4.1. Análise da adsorção	20
4.2. Ajustes aos modelos de adsorção	23
4.3. Molhabilidade	24
5. Conclusão	26
6. Referências bibliográficas	27

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Ângulo de contato – Superfície molhável por: (a) água e (b) óleo.	5
Figura 2.2: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar.	7
Figura 2.3: Representação esquemática dos tipos de tensoativos.	8
Figura 2.4: Representação esquemática de micelas diretas e inversas.	9
Figura 2.5: Isotermas de adsorção.	11
Figura 2.6: Constantes de Langmuir.	13
Figura 2.7: Constantes de Freundlich.	14
Figura 3.1: Amostras de calcário em calcinação na mufla.	15
Figura 3.2: Amostras de calcário sendo peneiradas.	16
Figura 3.3: Amostras preparadas (procedimento realizado para as duas concentrações de tensoativo).	17
Figura 3.4: Banho Dubnoff.	17
Figura 3.5: Tensiômetro <i>SensaDyne</i>	18
Figura 3.6: Gráfico da c.m.c do tensoativo CTAB.	19
Figura 4.1. Adsorção do CTAB abaixo da c.m.c em função da massa de adsorvente.	21
Figura 4.2. Adsorção do CTAB na c.m.c em função da massa de adsorvente.	21
Figura 4.3: Adsorção em função do tempo para a concentração de 0,8596 g/L de tensoativo.	22
Figura 4.4: Adsorção em função do tempo para a concentração de 1,2279 g/L de tensoativo.	22
Figura 4.5: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de CTAB 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L).	23
Figura 4.6: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de CTAB na c.m.c (1,2279 g/L).	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Dados de adsorção na concentração do tensoativo CTAB 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L).	20
Tabela 4.2: Dados de adsorção na concentração do tensoativo CTAB na c.m.c (1,2279 g/L).	20
Tabela 4.3: Equações das isotermas para o tensoativo CTAB.	24
Tabela 4.4: Resultados dos ângulos de contato com o uso de cada solução.	25

1. Introdução

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas, frações leves, seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores, frações pesadas, seu estado físico é líquido (Thomas, 2004).

Na natureza, quando encontrado, está nos poros das rochas, chamadas rochas reservatório, cuja permeabilidade irá permitir a sua produção. Permeabilidade e porosidade são duas características de rochas sedimentares, motivo pelo qual as bacias sedimentares são os principais locais de ocorrência. As rochas sedimentares por serem as mais porosas, quando possuem permeabilidade elevada, formam o par ideal para a ocorrência de reservatórios de petróleo economicamente exploráveis (Curbelo, 2006).

Da quantidade de petróleo existente nos reservatórios, apenas uma pequena fração consegue ser retirada. Isso faz com que a maior parte do óleo encontrado permaneça no interior da jazida. O desenvolvimento de metodologias avançadas que permitam extrair mais deste óleo residual permite aumentar a rentabilidade dos campos petrolíferos e estender sua vida útil (Curbelo, 2006).

Os métodos de recuperação estudados são os métodos convencionais de recuperação: injeção de água ou de gás; e os métodos especiais de recuperação avançada: métodos químicos, métodos miscíveis, métodos térmicos, entre outros.

Os métodos químicos, como a injeção de solução de tensoativos, são processos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, sendo considerados uma boa alternativa para o aumento da recuperação de petróleo.

Nos reservatórios de rochas calcárias, encontram-se, na maioria das vezes, superfícies preferencialmente molháveis ao óleo, resultando numa baixa produtividade do petróleo. Neste caso, pode-se utilizar a aplicação de tensoativos no reservatório para inverter a molhabilidade da rocha, tornando-a preferencialmente molhável à água, aumentando a recuperação do óleo.

1.1. Objetivos

Logo, este trabalho visa avaliar o quanto a adsorção de tensoativos em rocha calcária pode influenciar na molhabilidade da mesma e, consequentemente, melhorar a recuperação do óleo. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção pelo método do banho finito, análise através da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich e, por último, foi verificada, por meio de estudos em ângulo de contato, a possível alteração na molhabilidade da rocha.

2. Aspectos teóricos

2.1. Petróleo

O petróleo (nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas) é uma matéria prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico para a produção de milhares de produtos de forma indireta. Dele se produz gasolina, combustível de aviação, gás de cozinha, lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas e até mesmo energia elétrica. Ele é encontrado a profundidades variáveis, tanto no subsolo terrestre como no marítimo (Rosa, 2006; Gauto, 2013).

Para que o petróleo seja encontrado, é necessária uma combinação de diversos fatores: existência de uma bacia sedimentar (embora nem todas possuam acúmulos comerciais de óleo ou gás); rochas geradoras, onde é gerada a matéria orgânica; rochas carreadoras, rochas porosas e permeáveis por onde flui a migração do petróleo em direção às áreas com menor pressão; rochas reservatório, onde o fluido é armazenado; trapas, onde são realizadas as armadilhas de acúmulo; e rochas impermeáveis que formam barreiras bloqueando o escapamento do petróleo para a superfície (Gauto, 2013).

2.2. Rochas reservatório

A maioria dos depósitos comerciais de petróleo ocorre em reservatórios formados por rochas sedimentares clásticas e não clásticas, principalmente em arenitos e calcários. Entretanto, vários outros tipos de rocha podem apresentar porosidade suficiente para serem localmente importantes como reservatórios (Rosa, 2006).

2.2.1. Arenitos

Os arenitos são a mais frequente rocha-reservatório encontrada em todo o mundo. Eles podem ser espessos, atingindo várias centenas de metros de espessura, e podem apresentar grande continuidade lateral (Rosa, 2006).

A porosidade dos arenitos pode ser de dois tipos diferentes: intergranular e por fraturas. A porosidade intergranular é decorrente do espaço vazio remanescente depois que a porosidade inicial foi reduzida pela cimentação. A porosidade inicial depende principalmente

do grau de seleção dos grãos de areia, podendo ter o mesmo tamanho e garantir porosidades entre 35 e 40% ou ter partículas variadas e resultar em porosidades de 30% ou menos. Como regra geral, a cimentação e as irregularidades de grãos diminuem o valor da porosidade inicial de valores entre 30 e 40% para valores entre 10 e 20% (Rosa, 2006).

Um arenito é uma rocha competente e quebradiça, 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 a fraturas (Rosa, 2006).

2.2.2. Rochas carbonatadas

Rochas carbonatadas são os calcários, as dolomitas e aquelas intermediárias entre os dois. A porosidade dessas rochas pode ser primária ou secundária e é provavelmente localizada, tanto lateral como verticalmente, dentro de uma camada (Rosa, 2006).

A porosidade primária é aquela resultante da deposição original da rocha. São acumulações de conchas e recifes, e os calcários oolíticos. Há ainda os calcários e dolomitas clásticas, resultantes da acumulação de “grãos” provenientes de rochas carbonatadas mais velhas. Devido à deposição de calcita ou dolomita de soluções e à recristalização, essa porosidade original é grandemente reduzida (Rosa, 2006).

A porosidade em rochas carbonatadas é quase sempre secundária e devida a processos de solução, dolomitização e fraturamento. O mais importante desses processos é a solução (ou dissolução), em que a calcita ou a dolomita é lixiviada pelas águas subterrâneas, resultando cavidades com dimensões variando desde minúsculos poros até gigantescas cavernas (Rosa, 2006).

2.3. Molhabilidade

A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido em se espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível. Sendo assim, a molhabilidade reflete a afinidade relativa entre a superfície e as fases fluidas imiscíveis (Miller e Neogi, 1985 *apud* Santos, 2003).

A molhabilidade passou a ser mais bem conhecida a partir dos estudos de Thomas Young (1805) e Willard Gibbs (1906), onde o primeiro afirmou que o equilíbrio das forças atrativas entre as partículas do fluido e as do sólido faria com que o fluido formasse um determinado ângulo de contato com o sólido. No entanto, Gibbs relacionou o ângulo de contato não a um balanço de forças, mas ao conceito de energia de superfície, quando propôs que a linha trifásica entre um sólido insolúvel e dois fluidos se deslocaria sobre a superfície sólida até que atingisse um ponto em que qualquer deslocamento na linha criaria um acréscimo na energia livre, associada à linha trifásica. Essa condição de equilíbrio ficou conhecida como equação de Young (Curbelo, 2006).

As forças que estão na linha de contato são: γ_{OS} , que é a tensão interfacial entre o sólido e a fase oleosa; γ_{AS} , que é a tensão interfacial entre o sólido e a fase aquosa; e γ_{OA} , que é a tensão interfacial entre as fases oleosa e aquosa. O ângulo de contato, θ , é medido pela tangente da interface, na linha de contato, através da fase aquosa por γ_{OA} . No equilíbrio, a soma das forças que atuam ao longo da linha de contato é zero, resultando na equação de Young (Curbelo, 2006):

$$\gamma_{OS} - \gamma_{AS} = \gamma_{OA} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

Quando o 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, 2006).

Quando uma gota é depositada sobre uma superfície sólida, a sua forma final dependerá da magnitude relativa das forças coesivas, entre as moléculas do líquido, e das forças de adesão (equação de Young), entre o líquido e o sólido. O ângulo de contato constitui um parâmetro indicativo do efeito conjunto destes dois fatores e é comumente empregado em estudos do petróleo (Santos, 2003).

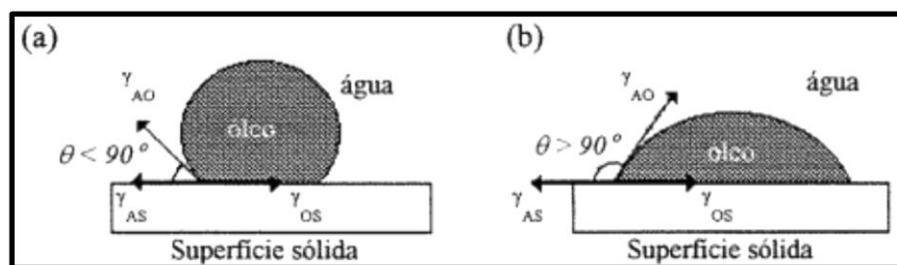


Figura 2.1: Ângulo de contato – Superfície molhável por: (a) água e (b) óleo (Santos, 2003).

A Figura 2.1 ilustra o comportamento de uma gota de óleo sobre uma superfície imersa em água, sendo mostradas as componentes de tensão interfacial entre as três fases e o ângulo de contato. A extensão do espalhamento do óleo sobre o substrato sólido caracteriza sua molhabilidade (Santos, 2003).

2.4. Métodos de recuperação avançada

A recuperação especial é aplicável a muitos dos campos de óleo existentes. Os engenheiros, os geólogos e o pessoal da produção, em todos os níveis organizacionais da empresa, devem fazer um esforço para reconhecer aqueles campos, sob sua supervisão, que são candidatos à aplicação de métodos especiais de recuperação secundária (Rosa, 2006).

O reconhecimento de campos que são candidatos à recuperação especial requer, em geral a familiaridade completa com cada campo de óleo em uma determinada área e compreensão dos métodos especiais de recuperação secundária (Rosa, 2006).

Esses métodos de recuperação avançada de petróleo se dividem em métodos miscíveis, métodos térmicos e métodos químicos.

Os métodos miscíveis podem ser definidos como um processo de recuperação de óleo caracterizado pela ausência de interface entre os fluidos deslocantes e deslocado. A importância desse processo está relacionada com a sua habilidade em reduzir as forças capilares e interfaciais que, do contrário, causariam a retenção do óleo no reservatório (Rosa, 2006).

O objetivo da recuperação através dos métodos térmicos é aquecer o reservatório e o óleo nele existente para aumentar a sua recuperação. O calor afeta a recuperação de óleo pela redução de viscosidade, o que provoca um aumento da eficiência de varrido, e pela expansão e destilação do óleo, e extração de solvente, o que aumenta a eficiência de deslocamento (Rosa, 2006).

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles a injeção de solução de polímeros, injeção de tensoativos, injeção de microemulsão e injeção de solução alcalina (Thomas, 2004).

No método de injeção de tensoativos, por exemplo, o processo inicia-se com a injeção de um fluido de pré-fluxo composto por uma salmoura, para ajustar o pH e preparar o meio poroso para o contato com o banco de tensoativo (volume determinado de solução aquosa com uma concentração definida de tensoativo). A injeção ocorre na formação produtora, através de um poço pretendendo-se atingir e manter valores ultrabaixos de tensão interfacial, visando à criação de um banco de óleo móvel (Sanabria, 2013).

2.5. Tensoativos

2.5.1. Definição

Os tensoativos são substâncias que se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, possui uma estrutura hidrofílica, solúvel em água, e hidrofóbica, solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras, ao mesmo tempo, como mostra a Figura 2.2 (Mittal, 1979; Daltin, 2011).

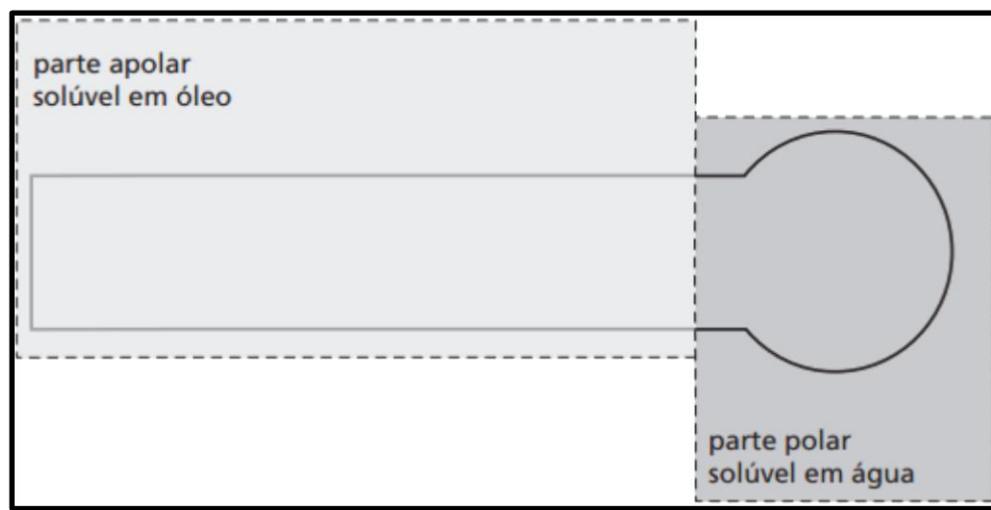


Figura 2.2: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar (Daltin, 2011).

2.5.2. Classificação dos tensoativos

A classificação mais comum para os tensoativos é baseada na carga do seu grupo polar ou hidrofílico. Essa classificação divide os tensoativos em iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e não-iônicos. A Figura 2.3 expressa de forma esquemática esta classificação (Santanna, 2003; Daltin, 2011).

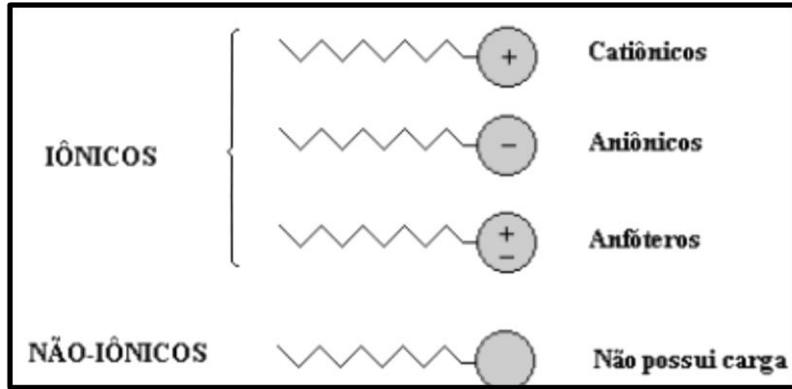


Figura 2.3: Representação esquemática dos tipos de tensoativos (Santanna, 2003).

2.5.2.1. Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados (Santanna, 2003).

2.5.2.2. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Tanto aminas como produtos baseados em quaternários de amônio são exemplos bastante comuns (Santanna, 2003; Daltin, 2011).

2.5.2.3. Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são as betaínas e os fosfolipídeos (Santanna, 2003).

2.5.2.4. Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de agrupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela

água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado (Santanna, 2003).

2.5.3. Propriedades dos tensoativos

2.5.3.1. Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DelNunzlo, 1990 *apud* Santanna, 2003).

Sua formação ocorre a partir de uma determinada concentração denominada concentração micelar crítica (c.m.c), que em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação de interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico (Soares, 2012).

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas. Suas estruturas estão representadas na Figura 2.4 (Soares, 2012).

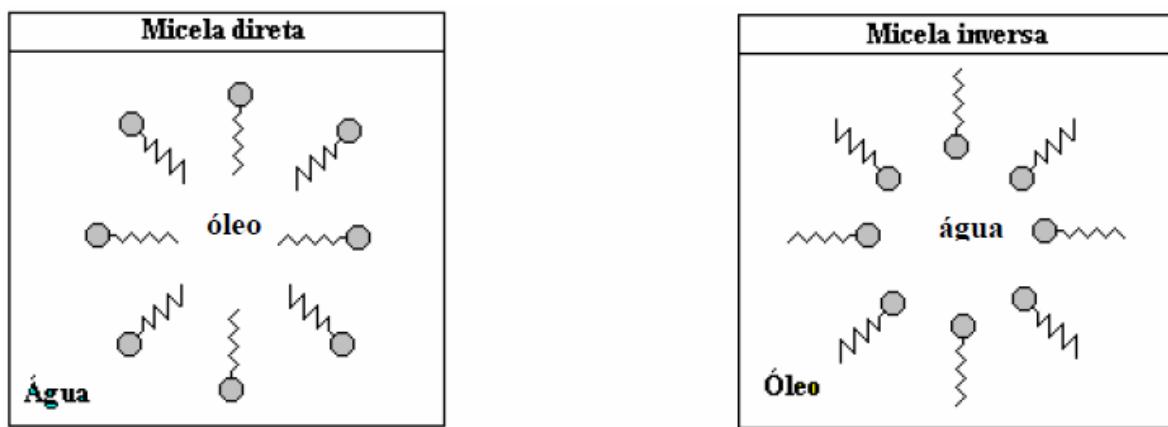


Figura 2.4: Representação esquemática de micelas diretas e inversas (Santanna, 2003).

As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o solvente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas (Santanna, 2003).

2.5.3.2. Concentração micelar crítica

A concentração micelar crítica (c.m.c) é a mais importante característica físico-química de um tensoativo, pois representa a barreira entre concentrações em que as moléculas têm comportamento diferente, sendo importante seu conhecimento para que se possam entender as aplicações possíveis de cada tensoativo. A c.m.c de um tensoativo pode ser medida pela avaliação de qualquer propriedade físico-química que seja alterada pela organização das moléculas em micelas, como a tensão superficial (tipo de avaliação mais utilizado) e a solubilização (Daltin, 2011).

Três fatores influenciam a concentração micelar crítica: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrófoba da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrófila tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não iônicos. A elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento na c.m.c, enquanto para os não iônicos faz com que esta decresça (Soares, 2012).

2.6. Adsorção de tensoativos

Os tensoativos, devido à sua natureza anfifílica, tem uma tendência natural de se adsorverem nas interfaces ou superfícies de forma convenientemente orientadas, reduzindo a tensão superficial ou interfacial (Curbelo, 2006).

Experimentalmente, um sistema adsortivo-adsorvente é dito em equilíbrio quando não há variação nem na concentração da fase fluida e nem na concentração do adsorvato, sob condições definidas (Curbelo, 2006).

Um dos ensaios de equilíbrio que podem ser utilizados para determinar a adsorção de tensoativos em superfícies sólidas é o ensaio em banho finito (Curbelo, 2006).

Na técnica do banho finito, uma massa conhecida do adsorvente (m) é adicionada a certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração (C_0) sob agitação, durante certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A queda da concentração do adsorvato, que se encontra diluído em um componente inerte ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (Cavalcante Jr., 1998 *apud* Curbelo, 2006).

O equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato retida sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa. A concentração final de soluto na solução é C_e e a massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente é q (Cooney, 1999 *apud* Curbelo, 2006).

Supondo que o inerte não é adsorvido, um balanço de massa simples entre as condições iniciais e finais, fornece o ponto de equilíbrio do sistema, em uma determinada temperatura. Em termos matemáticos, tem-se:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

Quando vários experimentos são realizados com variação na concentração da solução ou na massa de adsorvente, a uma temperatura constante, pode-se construir uma curva da quantidade de soluto sobre o adsorvente (q) versus a concentração (C_e) ou relação de pressão (P/P_0) no fluido, essa curva é denominada de *Isoterma de adsorção*, exemplificada na figura 2.5 (Curbelo, 2006).

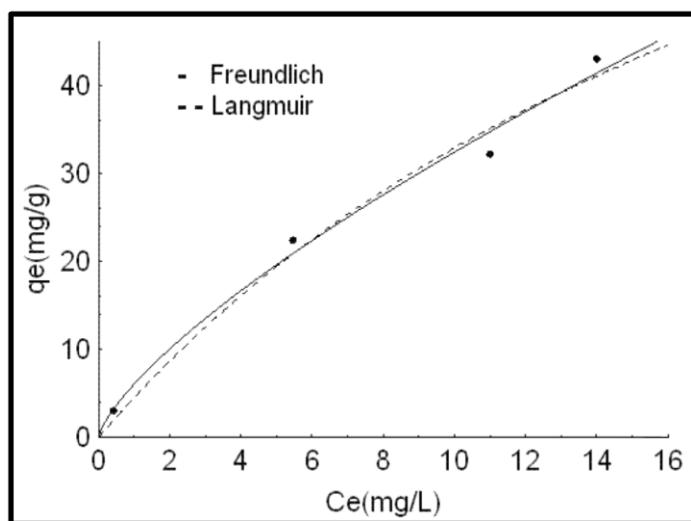


Figura 2.5: Isotermas de adsorção.

2.6.1. Equações das isotermas de adsorção

Várias tentativas foram feitas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir dos mecanismos de adsorção propostos, e que se adaptassem às diferentes isotermas

experimentais (Curbelo, 2006). As isotermas usadas com mais frequência são as equações de Langmuir e de Freundlich.

2.6.1.1. Modelo de Langmuir

Uma das facilidades de se usar a isoterma de adsorção de Langmuir está na utilização de apenas dois parâmetros, que relacionam a densidade superficial adsorvida à concentração total do soluto (tensoativo). A monocamada de tensoativo adsorvido pode ser considerada como uma simples malha bidimensional, na qual o número total de sítios representa o máximo de moléculas que podem ocupar a superfície. Todos os sítios possuem áreas iguais, as quais fornecem informações diretas sobre o formato do arranjo, sob o qual as moléculas foram empacotadas e adsorvidas sobre a superfície (Rosen, 1989 *apud* Roberto, 2010).

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser derivada a partir de considerações cinéticas, definida no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção para sítios superficiais. A taxa de adsorção, k_{ads} , é proporcional à concentração de tensoativos na solução (C_e) e à fração de sítios superficiais não ocupados por tensoativos. E a taxa de dessorção de tensoativos, k_{des} , é proporcional à fração de sítios superficiais ocupados por tensoativos, conhecido por θ (q/q_m), que no equilíbrio é dado por (Roberto, 2010):

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_{des}}{k_{ads}} C_e \quad (3)$$

Por definição, a capacidade de adsorção para este modelo é q_m , e a constante de equilíbrio é $K_L = k_{des}/k_{ads}$, onde a isoterma de Langmuir se rearranja como:

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

Quando $K_L C_e \ll 1$ a fração superficial recoberta (θ) é proporcional à concentração da solução e quando $K_L C_e \gg 1$, o θ aproxima-se de 1, o que implica completa cobertura superficial (Roberto, 2010).

Essa equação pode ser linearizada da seguinte forma:

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

Para determinar q_m e de K_L , é construído o diagrama de C_e/q versus C_e (Figura 2.6) e a partir do coeficiente angular ($1/q_m$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas ($1/K_L q_m$) esses valores são definidos.

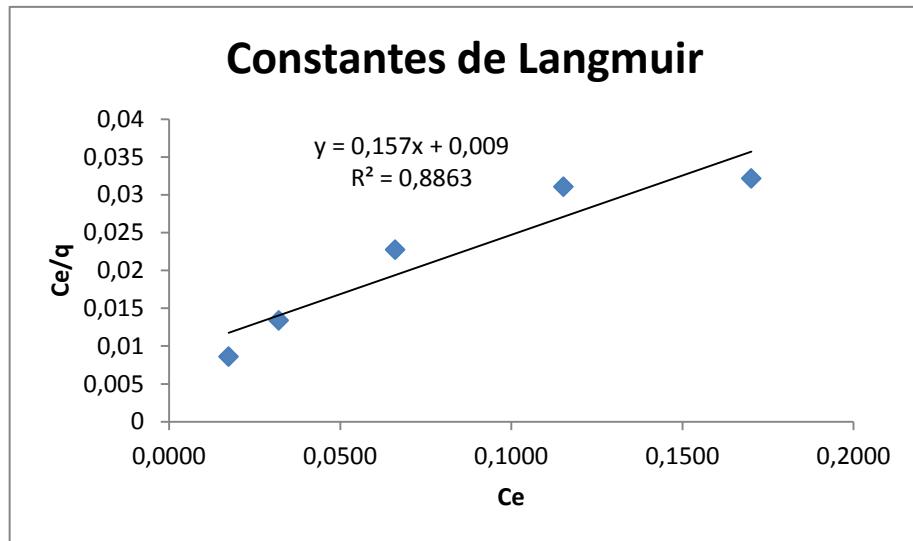


Figura 2.6: Constantes de Langmuir.

2.6.1.2. Modelo de Freundlich

Essa isoterma é originada de uma equação empírica, mas pode ser derivada teoricamente de um modelo que considera que a entalpia de adsorção varia exponencialmente com a cobertura superficial. Ela pode ser encarada como uma soma de uma distribuição das equações de Langmuir e sua forma geral para adsorção de tensoativo é dada na seguinte equação (Roberto, 2010):

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

Onde K_F e n são constantes. 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 (Roberto, 2010; Curbelo, 2006):

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

Construindo-se o diagrama de $\ln(q)$ versus $\ln(C_e)$ (Figura 2.7), pode-se determinar os valores de n e de K_F a partir do coeficiente angular ($1/n$) e da interseção da reta com o eixo das coordenadas ($\ln K_F$) (Curbelo, 2006).

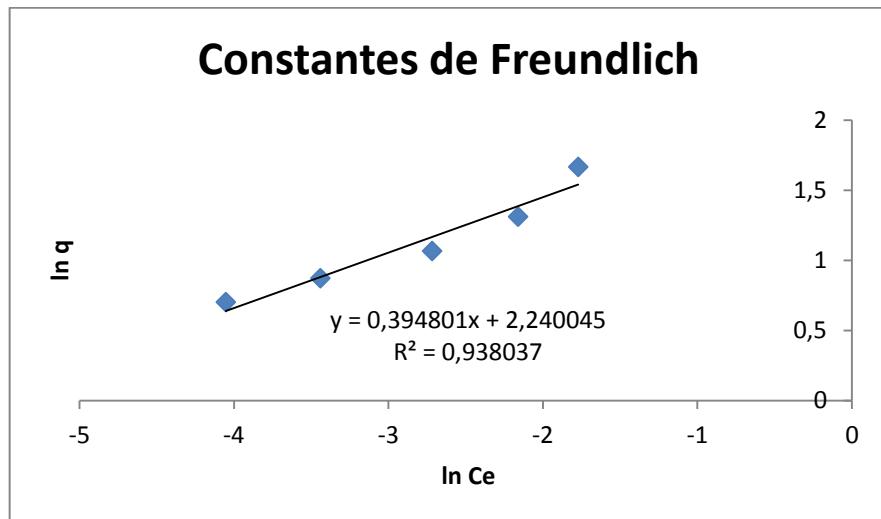


Figura 2.7: Constantes de Freundlich.

Em geral, os sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas (Roberto, 2010).

3. Metodologia

3.1. Amostras de calcário

Para a realização dos experimentos, primeiramente, amostras de calcário da Formação Jandaíra foram colocadas numa mufla, Figura 3.1, na temperatura de 250°C, durante 6 horas para calcinação (reação química de decomposição térmica usada para realizar o tratamento de remoção de água, CO₂ e de outros gases ligados à rocha).



Figura 3.1: Amostras de calcário em calcinação na mufla.

Após a calcinação, essas amostras foram trituradas e logo depois peneiradas em peneiras vibratórias, Figura 3.2, sob vibração constante, durante 10 minutos. Foram utilizadas nos ensaios as partículas retidas nas peneiras entre 35 e 100 mesh.



Figura 3.2: Amostras de calcário sendo peneiradas.

3.2. Método dinâmico de adsorção (ensaios de banho finito)

Primeiramente, foram utilizados 10 erlenmeyers de 250 mL, 5 deles contendo massas variáveis das partículas peneiradas da amostra de calcário (16 g, 24 g, 32 g, 40 g e 48 g), um volume constante de água com 2% de KCl de 80 mL e uma concentração do tensoativo CTAB 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L), exibido na figura 3.3. Os outros 5 erlenmeyers foram preenchidos com a mesma variação de massa de adsorvente, o mesmo volume constante de 80 mL, mudando a concentração do tensoativo para 1,2279 g/L (na c.m.c).



Figura 3.3: Amostras preparadas (procedimento realizado para as duas concentrações de tensoativo).

Os 5 primeiros erlenmeyers foram levados ao Banho Dubnoff, figura 3.4, durante um período de 2 horas, sob agitação constante, na temperatura de, aproximadamente, 30°C, com a finalidade de atingir o equilíbrio.



Figura 3.4: Banho Dubnoff.

Em seguida, essas amostras foram filtradas e levadas para a medição da tensão superficial do fluido filtrado utilizando o equipamento *SensaDyne Tensiometer* (Figura 3.5). O método foi o da pressão máxima de bolha, o qual trabalha com dois capilares de diâmetros diferentes imersos no fluido por onde é bombeado um gás inerte (nitrogênio), o bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão (ΔP) que é diretamente relacionado com a tensão superficial.



Figura 3.5: Tensiômetro *SensaDyne*.

Com isso foi possível determinar a concentração do tensoativo em cada amostra, calculadas através da equação da reta da c.m.c, onde a tensão superficial corresponde ao eixo Y e o ln concentração corresponde ao eixo X, como mostra a figura 3.6.

As capacidades de adsorção (**q**) foram calculadas utilizando a Equação (2):

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (2)$$

Em que: **C₀** é a concentração inicial de tensoativo (mg/mL); **C_e** é a concentração de tensoativo no filtrado (mg/mL); **V** é o volume da solução (mL) e **m** é a massa do adsorvente (g).

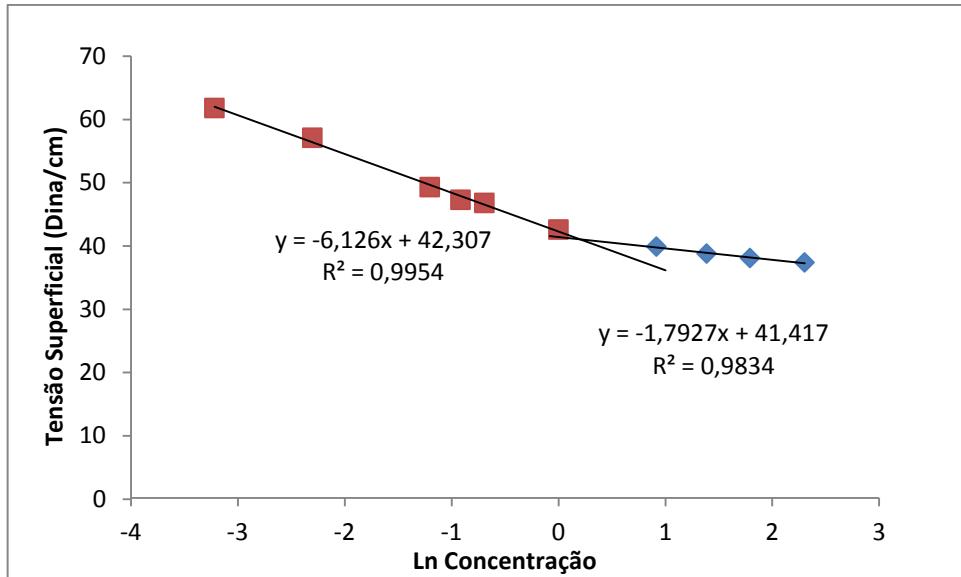


Figura 3.6: Gráfico da c.m.c do tensoativo CTAB.

O mesmo procedimento foi realizado para as amostras com a concentração de tensoativo de 1,2279 g/L (na c.mc), encontrando o equilíbrio de adsorção a partir da variação da massa para as diferentes concentrações de tensoativo.

Feito isso, foram utilizados mais 14 erlenmeyers de 250 mL, os 7 primeiros contendo uma concentração de CTAB de 0,8596 g/L (30% abaixo da c.m.c), um valor de massa constante das partículas peneiradas da amostra de calcário (massa de equilíbrio para a concentração de tensoativo utilizada) e volume constante de água com 2% de KCl de 80 mL, variando apenas o tempo do banho em tempo zero, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 1 hora, 1 hora e 30 minutos e 2 horas. Os outros 7 erlenmeyers foram preenchidos com a concentração de 1,2279 g/L do tensoativo CTAB, um valor de massa de adsorvente constante (massa de equilíbrio para a concentração de CTAB utilizada) e volume constante de água com 2% de KCl de 80 mL, variando o tempo da mesma forma que os 7 primeiros.

Em seguida, o mesmo processo de banho, filtração e definição da capacidade de adsorção desenvolvido nas amostras com variação da massa, foi realizado nas amostras com variação do tempo. Visando, assim, definir o tempo de equilíbrio, momento em que não há mais variação da adsorção do tensoativo na massa.

4. Resultados e discussões

4.1. Análise da adsorção

De acordo com os resultados obtidos, após adsorção em banho finito com a variação da massa, foi possível constatar que para a concentração do tensoativo CTAB na c.m.c (1,2279 g/L) a adsorção na rocha calcária foi mais efetiva que para a concentração de 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L), como mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1: Dados de adsorção na concentração do tensoativo CTAB 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L).

Massa de adsorvente (g)	Concentração Inicial de CTAB (mg/mL)	Concentração de CTAB no Filtulado (mg/mL)	Adsorção (mg/g)
16	0,8596	0,0320	4,1378
24	0,8596	0,0184	2,8041
32	0,8596	0,0064	2,1330
40	0,8596	0,0043	1,7105
48	0,8596	0,0005	1,4318

Tabela 4.2: Dados de adsorção na concentração do tensoativo CTAB na c.m.c (1,2279 g/L).

Massa de adsorvente (g)	Concentração Inicial de CTAB (mg/mL)	Concentração de CTAB no Filtulado (mg/mL)	Adsorção (mg/g)
16	1,2279	0,1701	5,2889
24	1,2279	0,1152	3,7089
32	1,2279	0,0661	2,9046
40	1,2279	0,0320	2,3917
48	1,2279	0,0174	2,0175

Foram avaliadas as massas ideais de adsorção para as duas concentrações de tensoativo, conforme mostrado nas Figuras 4.1 e 4.2.

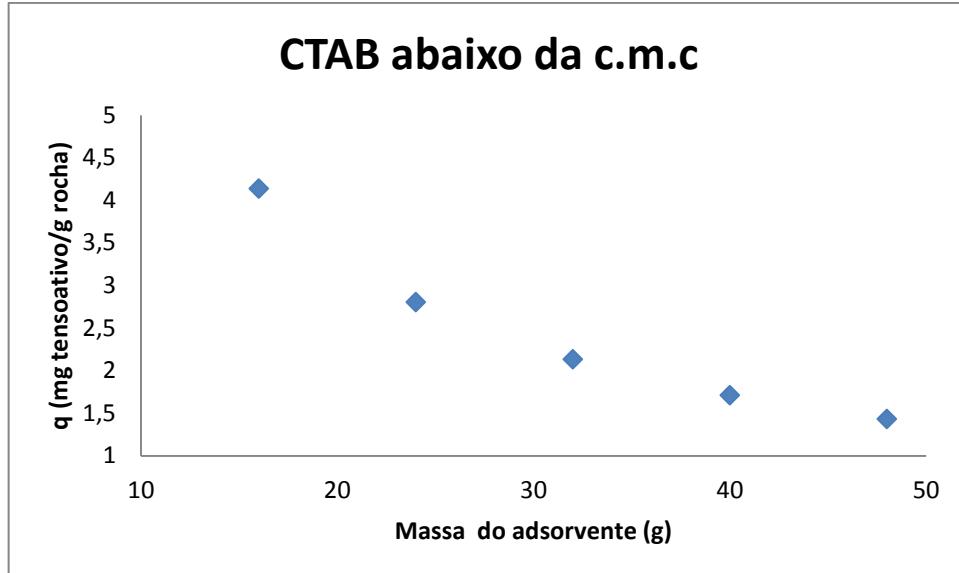


Figura 4.1. Adsorção do CTAB abaixo da c.m.c em função da massa de adsorvente.

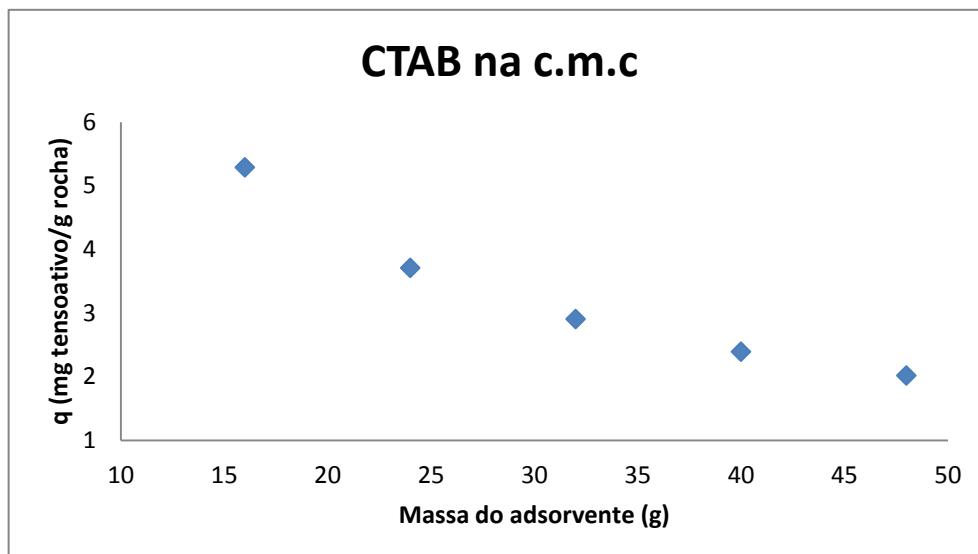


Figura 4.2. Adsorção do CTAB na c.m.c em função da massa de adsorvente.

A partir das Figuras 4.1 e 4.2, buscando encontrar a massa de equilíbrio, onde a variação da adsorção é mínima, foram definidas as massas de 32 g e 40 g de rocha para as concentrações de 0,8596 g/L e 1,2279 g/L de tensoativo, respectivamente. Após a definição dessas massas, as mesmas foram utilizadas para desenvolver a adsorção em banho finito novamente, agora com a variação do tempo, com o objetivo de encontrar o tempo de equilíbrio.

Verificando os resultados dos experimentos realizados para encontrar o tempo de equilíbrio (Figuras 4.3 e 4.4), foi visto que a variação da adsorção é mínima para o intervalo de tempo estudado. Logo, podemos chegar à conclusão de que o tempo usado no experimento não foi um fator de influência para encontrar o equilíbrio da adsorção. Teríamos que aumentar o tempo do ensaio para valores superiores a 2 horas, para encontrar o tempo de equilíbrio.

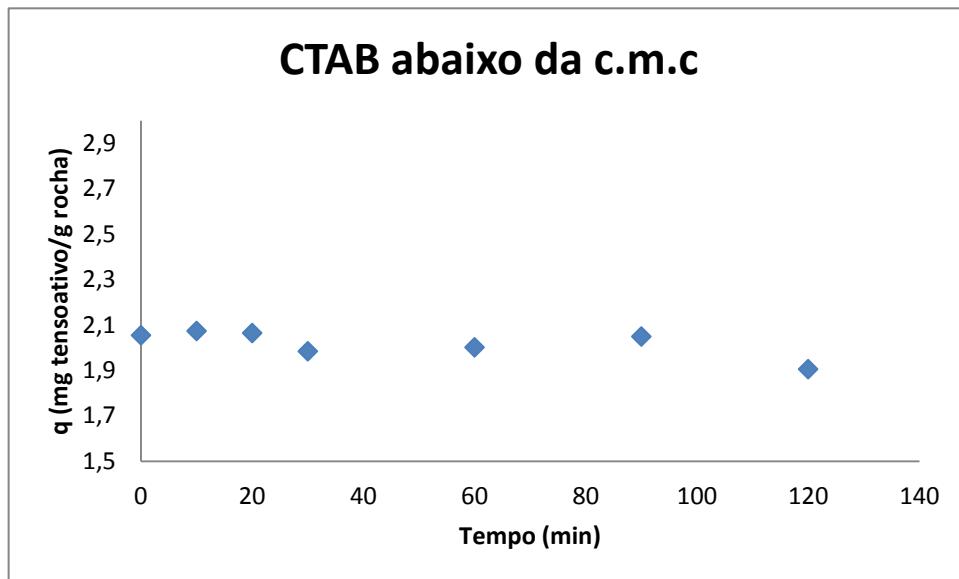


Figura 4.3: Adsorção em função do tempo para a concentração de 0,8596 g/L de tensoativo.

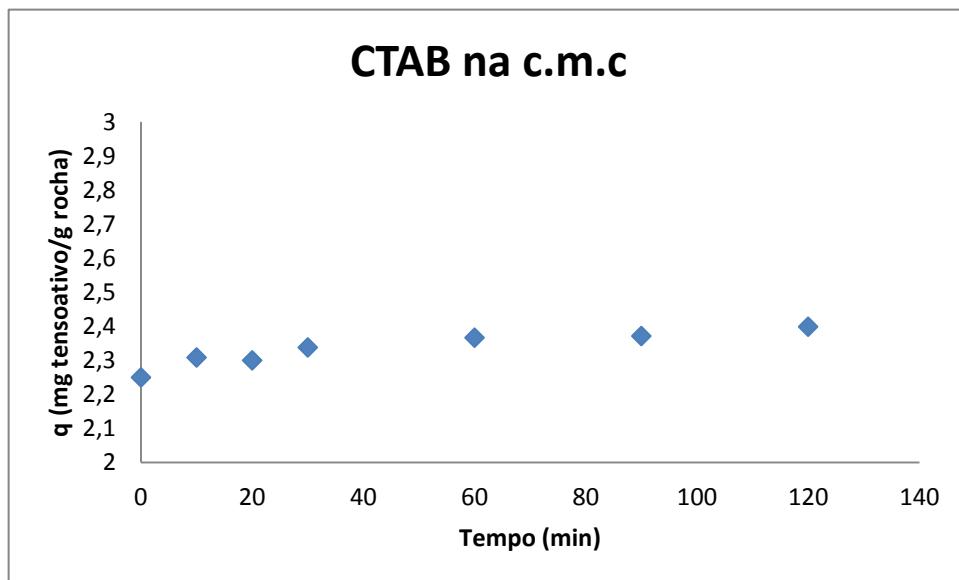


Figura 4.4: Adsorção em função do tempo para a concentração de 1,2279 g/L de tensoativo.

4.2. Ajustes aos modelos de adsorção

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram utilizados para representar os dados experimentais de adsorção das soluções do tensoativo estudado na rocha calcária. As Figuras 4.5 e 4.6 mostram os ajustes dos dados experimentais do tensoativo aos modelos de Langmuir e Freundlich.

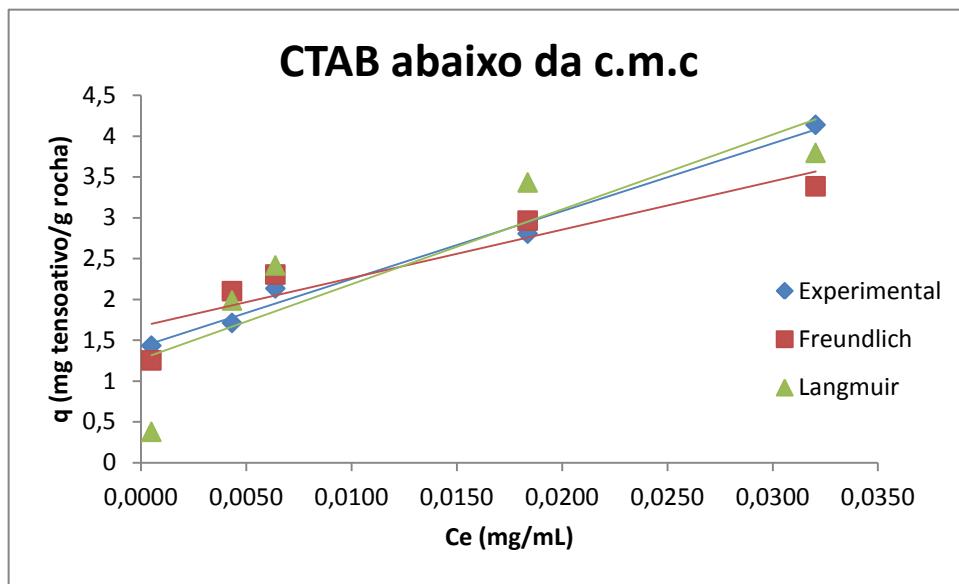


Figura 4.5: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de CTAB 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L).

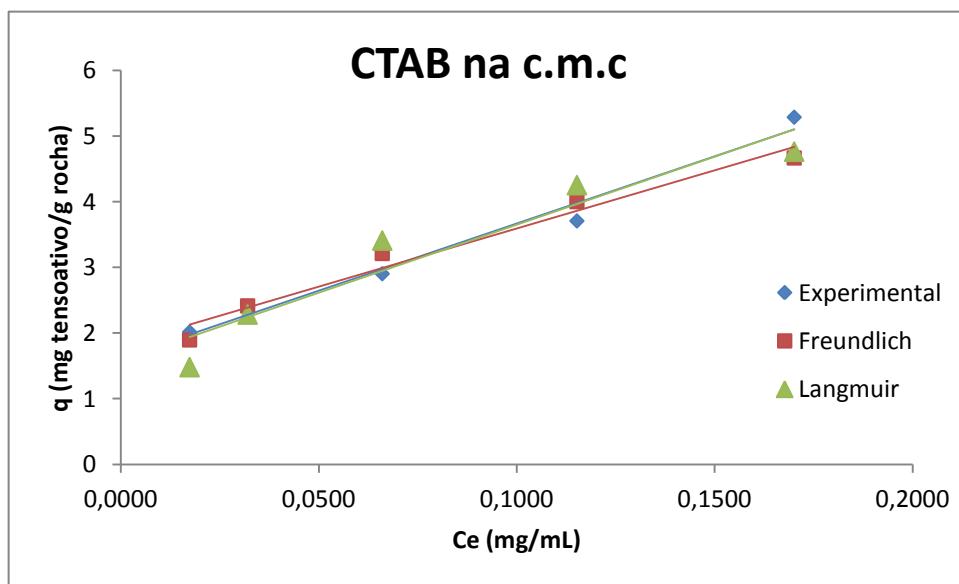


Figura 4.6: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a concentração de CTAB na c.m.c (1,2279 g/L).

A Tabela 4.3 mostra as equações das isotermas obtidas para o tensoativo CTAB nas concentrações 30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L) e na c.m.c (1,2279 g/L). Analisando os valores do coeficiente de correlação e as Figuras 4.5 e 4.6, observa-se que os dados experimentais da concentração de 0,8596 g/L ajustam-se melhor à isoterma de Langmuir e os da concentração de 1,2279 g/L à isoterma de Freundlich.

De acordo com o que foi verificado, pode-se concluir que a adsorção dos tensoativos na rocha para a concentração de 0,8596 g/L ocorreu possivelmente em um processo de monocamada, conforme suposto pela isoterma de Langmuir. E que para a concentração de 1,2279 g/L a adsorção ocorreu na forma de multicamadas, condição dada pela isoterma de Freundlich.

Tabela 4.3: Equações das isotermas para o tensoativo CTAB.

Concentração	Equação	Coeficiente de correlação
30% abaixo da c.m.c (0,8596 g/L)	Langmuir, $q = (4,422822 * 188,416667 * C_e) / (1 + 188,416667 * C_e)$ Freundlich, $q = 7,685996 * (C_e^{0,2364})$	0,9165 0,8439
c.m.c (1,2279 g/L)	Langmuir, $q = (6,369427 * 17,444444 * C_e) / (1 + 17,444444 * C_e)$ Freundlich, $q = 9,393331 * (C_e^{0,3948})$	0,8863 0,938

4.2. Molhabilidade

Os resultados da adsorção do CTAB, em diferentes concentrações na rocha calcária, mostraram que mesmo aumentando a concentração do tensoativo em solução e obtendo um modelo diferente de adsorção (multicamada) na rocha, a forma como os tensoativos se adsorveram não foi suficiente para inverter a molhabilidade da rocha. Isso foi constatado por Neves (2014), através de medidas de ângulo de contato na rocha calcária, usando as mesmas soluções de tensoativo desse trabalho. Neves (2014) verificou que a rocha mantém-se molhável ao óleo quando em contato com as soluções de CTAB nas concentrações de 0,8596 g/L e 1,2280 g/L (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Resultados dos ângulos de contato com o uso de cada solução (Neves, 2014).

Pastilhas	Fluido Embebido	Fluido Usado no Ângulo de contato	Ângulo de contato
1	Salmoura	Salmoura	126.2
2	Salmoura	Salmoura	109.4
3	Salmoura	Óleo	23
4	Salmoura	Óleo	26.98
5	CTAB 0.8596 g/l	Salmoura	119.77
6	CTAB 0.8596 g/l	Salmoura	119.45
7	CTAB 0.8596 g/l	Óleo	26.77
8	CTAB 0.8596 g/l	Óleo	25.74
9	CTAB 1.2280 g/l	Salmoura	118.69
10	CTAB 1.2280 g/l	Salmoura	120.99
11	CTAB 1.2280 g/l	Óleo	27.39
12	CTAB 1.2280 g/l	Óleo	20.5

Isto pode ter ocorrido devido à natureza de adsorção do tensoativo com caráter catiônico à rocha calcária ou às concentrações usadas. Para alcançar melhores análises e resultados seria preciso o uso de outros tipos de tensoativos (aniônico ou não-iônico).

5. Conclusões

De acordo com os estudos realizados nesse trabalho, o qual objetiva analisar a alteração da molhabilidade através da adsorção do tensoativo CTAB em rocha calcária, foi possível concluir que:

- O tempo utilizado para análise de equilíbrio de adsorção não foi um fator de importância no estudo elaborado, pois não mostrou variações de adsorção consideráveis.
- Para determinar o tempo de equilíbrio seria preciso aumentar o tempo de ensaio para valores superiores a 2 horas.
- Ajustando os experimentos realizados às isotermas de adsorção, observou-se que, possivelmente, a concentração de 0,8596 g/L se adsorveu num processo de monocamada, segundo a isoterma de Langmuir, e a concentração de 1,2279 g/L se adsorveu na forma de multicamadas, condicionada pela isoterma de Freundlich.
- Apesar de ter sido realizada em diferentes concentrações e modelos, a natureza da adsorção do tensoativo CTAB em rocha calcária não trouxe resultados significativos na alteração da molhabilidade.
- Para alcançar melhores resultados na modificação da molhabilidade seria necessário alterar a concentração do tensoativo ou trocá-lo por outro em que sua natureza de adsorção se adequasse melhor à rocha calcária.

6. Referências bibliográficas

- CURBELO, F. D. S. *Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos*. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- DALTIN, D. *Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.
- GAUTO, M.; ROSA, G. *Química Industrial*. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- MITTAL, K. L. *Solution chemistry of surfactants*. v. 1, 1^a Edição, New York: Plenum Press, 1979.
- NEVES, A. M. *Estudo da Molhabilidade de Rocha Calcária Através de Medidas de Ângulo de Contato*. 2014. Relatório de Estágio Supervisionado (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Laboratório de Tecnologia dos Tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- 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 Reservatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.
- SANABRIA, F. C. B. *Avaliação da Injeção de Surfactantes como Método de Recuperação Avançada em Reservatórios de Arenito*. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo. Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 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, Natal.

SANTOS, R. G. *Avaliação da Molhabilidade de Superfícies de Oleodutos Através de Medidas de Ângulo de Contato: Efeito de Asfaltenos e de Ácidos Naftênicos.* 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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, Natal.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo.* 2^a Edição, Rio de Janeiro: Editora Interciênciac, 2004.