Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

REOLOGIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA INTERFACE ÁGUA/ÓLEO

Isabela Fernandes Soares

Rio de Janeiro

Outubro/2017

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

REOLOGIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA INTERFACE ÁGUA/ÓLEO

Isabela Fernandes Soares

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Processos.

Orientadores: Márcio Nele de Souza, Ph.D.

Mônica Feijó Naccache, Ph.D.

REOLOGIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA INTERFACE ÁGUA/ÓLEO

Isabela Fernandes Soares

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Processos.

Aprovada por:

_____

Márcio Nele de Souza, Ph.D. – EQ/UFRJ

_____

Mônica Feijó Naccache, Ph.D. – DEM/PUC-Rio

_____

Verônica Maria de Araújo Calado, Ph.D. – EQ/UFRJ

_____

Aurora Pérez Gramatages, Ph.D. – DQ/PUC-Rio

_____

Márcia Cristina Khalil de Oliveira, Ph.D. – Petrobras

_____

Flávio Cortiñas Albuquerque, Ph.D. – Petrobras

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

F676r

Fernandes Soares, Isabela
Reologia de ácidos orgânicos na interface água/óleo / Isabela Fernandes Soares. -- Rio de Janeiro, 2017.
179 f.

Orientador: Márcio Nele de Souza.
Coorientadora: Monica Feijó Nacacche.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. Reologia Interfacial. I. Nele de Souza, Márcio, orient. II. Feijó Nacacche, Monica, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,

irmã, tio,

avós e bisavó.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por me iluminarem nesta trajetória de estudos e imensos desafios, me concedendo paciência, esperança e coragem a cada dia de trabalho.

Aos meus pais maravilhosos, pelo amor, dedicação, paciência e incentivo para que meus sonhos se tornassem realidade.

Aos meus avós queridos, por me amarem sem medidas e por serem bondosos e amáveis, especialmente nos meus momentos mais difíceis.

A minha irmã e tio amados, pela imensa amizade, amor, carinho, compreensão e incentivo na minha caminhada profissional.

A minha bisavó querida que não estão mais aqui, mas que sempre foi minha referência de carinho e minha grande incentivadora nos estudos de engenharia química.

Aos meus orientadores, professor Márcio Nele e professora Monica Naccache pela confiança e transmissão de conhecimento ao longo do meu mestrado, e por serem pacientes, solícitos e amigos. Agradeço em especial à Fundação COPPETEC e a PETROBRAS pelo apoio financeiro durante o período de atividades no laboratório.

Aos meus eternos amigos PUC-Rio e da vida, pelo carinho, incentivo e paciência, especialmente nos momentos mais desafiadores do mestrado. Minha vida é completa ao lado de vocês.

Aos colegas do laboratório da UFRJ pelo conhecimento compartilhado e aprendizado profissional.

A UFRJ pela oportunidade de estudo em uma instituição de excelência.

A todos aqueles que atravessaram meu caminho ao longo dos dois anos do mestrado, que através de palavras ou gestos contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

“Não há lugar para sabedoria onde não há paciência”

Santo Agostinho

“Temos que fazer o melhor que podemos. Esta é a nossa sagrada responsabilidade humana.”

Albert Einstein

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química /UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

REOLOGIA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NA INTERFACE ÁGUA/ÓLEO

Isabela Fernandes Soares

Out/2017

Orientadores: Márcio Nele de Sousa (UFRJ)

Monica Feijó Naccache (PUC-Rio)

Resumo: A formação de emulsões do tipo água/óleo é uma realidade na indústria de processamento e refino de óleos crus. Sabe-se que interfaces são geradas neste processo, as quais conduzem à reações químicas entre surfactantes naturais do petróleo com outros componentes presentes principalmente na água de injeção. Dentre estes, o ácido naftênico têm se apresentado como o principal tensoativo gerador de naftenatos de cálcio e sódio durante a operação. Este trabalho teve como objetivo principal investigar a reologia de interface de ácidos orgânicos de natureza naftênica na presença de sais monovalentes, divalentes e pH elevado. Parâmetros como força iônica do meio, estrutura do tensoativo e valência salina foram avaliados. A tensiometria de gota pendente/ascendente foi empregada para conduzir os testes reológicos dilatacionais e uma metodologia de ensaios foi realizada para obter os parâmetros necessários. As propriedades viscoelásticas interfaciais foram avaliadas dinâmicamente em diferentes intervalos de tempo. Em linhas gerais, os resultados indicaram que os ácidos carboxílicos são capazes de formar filmes interfaciais elásticos e rígidos, especialmente sob maior concentração de sal e pH elevado, o que é interessante para prever soluções relacionadas à formação dos naftenatos metálicos.

Abstract of Dissertation presented to Escola de Química/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

RHEOLOGY OF ORGANIC ACIDS AT WATER/OIL INTERFACE

Isabela Fernandes Soares

Oct/2017

Advisors: Márcio Nele de Sousa (UFRJ)

Monica Feijó Naccache (PUC-Rio)

Department: Chemical Engineering

Abstract: Oil/water emulsions are commonly found in the process concerning crude oil industry activities. Interfaces are also generating during these processes, which lead to chemical reactions between natural surfactants present in crude oil and other substances present especially in co-production water. Among these natural interfacial activity species, naphthenic acids act as a major surfactante capable of form calcium and sodium naphthenates. The main goal of this work is to investigate the interfacial rheology of organic acids, similar to the naphthenic acids found in crude oil, in the presence of monovalent salts, divalent salts and high pH. Characteristics such as ionic strength, surfactant structure and nature of cations were assessed. The pendant drop technique was used to perform the rheological dilatacional tests and a methodology was conducted to obtain important parameters. The interfacial viscoelastic properties were dynamically evaluated. The results indicate that carboxilic acids are capable to form rigid and elastic interfacial films, especially under greater concentration of salt and higher pH, which is promising to predict remedies related to the formation of metal/soaps naphthenates

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 21
2.1 O PETRÓLEO 21
2.1.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PETRÓLEO 22
2.1.2 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO 23
2.2 TENSOATIVOS 26
2.2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS 26
2.2.2 CLASSIFICAÇÃO DE TENSOATIVOS 27
2.2.3 TENSÃO SUPERFICIAL/INTERFACIAL 28
2.2.4 ADSORÇÃO DE MONOCAMADAS SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS 30
2.2.5 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) 31
2.2.6 BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (HLB) 33
2.3 EMULSÕES 34
2.3.1 TIPOS DE EMULSÕES 34
2.3.2 DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES 37
2.3.4 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES 38
2.4 ÁCIDOS NAFTÊNICOS 40
2.4.1 OCORRÊNCIA NAFTÊNICA E ESTRUTURA 40
2.4.2 PROBLEMÁTICAS PELA PRESENÇA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM ÓLEOS CRUS 42
2.4.3 AS REAÇÕES DO PROCESSO DE CORROSÃO 42
2.4.4 ATIVIDADE INTERFACIAL 43
2.4.5 PARTIÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS NA INTERFACE 45
2.5 NAFTENATOS METÁLICOS 46
2.5.1 FORMAÇÃO 46
2.5.2 MECANISMOS DE REAÇÃO 47
2.5.3 INIBIÇÃO DE NAFTENATOS 48
2.6 REOLOGIA 48
2.6.1 CONTEXTUALIZAÇÃO 48

2.6.2 APLICAÇÕES 49
2.7 REOLOGIA INTERFACIAL 50
2.7.1 CONTEXTUALIZAÇÃO 50
2.7.2 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA 51
2.7.3 CONCEITOS BÁSICOS 52
2.7.4 REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE 54
2.7.5 REOLOGIA INTERFACIAL DILATACIONAL 56
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 62
4. MATERIAIS E MÉTODOS 66
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS 66
4.2 SURFACTANTES 67
4.2.1 ÁCIDO ESTEÁRICO 67
4.2.2 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS 69
4.3 SAIS MONOVALENTES E DIVALENTES 70
4.4 ÓLEO MODELO 71
4.4.1 COMPOSIÇÃO 71
4.4.2 PREPARO 72
4.5 SOLUÇÃO TAMPÃO 74
4.6 EMULSÕES 75
4.6.1 COMPOSIÇÃO 75
4.6.2 PREPARO 75
4.6.3 TESTES DE ESTABILIDADE 78
4.7 MICROSCÓPIO 81
4.8 MEDIDAS REOLÓGICAS INTERFACIAIS DILATACIONAIS 82
4.8.1 FUNCIONAMENTO GERAL 82
4.8.2 PROGRAMAÇÃO DOS ENSAIOS 85
4.8.3 OBTENÇÃO DOS MÓDULOS ELÁSTICOS INTERFACIAIS 89
4.9 AVALIAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL 91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 93
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES 93
5.1.1 ÁCIDO ESTEÁRICO 93
5.1.2 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS 94
5.2 CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE SURFACTANTE 99

5.2.1 ÁCIDO ESTEÁRICO 99
5.2.1 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS 102
5.3 REOLOGIA INTERFACIAL DILATACIONAL 104
5.3.1 VALIDAÇÃO DO VOLUME ÓTIMO DA GOTA 104
5.3.2 INFLUÊNCIA DOS SAIS MONOVALENTES 106
5.4.3 INFLUÊNCIA DOS SAIS DIVALENTES 111
5.4.3 INFLUÊNCIA DO pH 117
5.4.4 INFLUÊNCIA DO pH E SAL DIVALENTE 119
5.4.5 INFLUÊNCIA DOS SAIS NA TENSÃO INTERFACIAL 122
5.4.6 INFLUÊNCIA DO pH NA TENSÃO INTERFACIAL 125
5.4.7 INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO SURFACTANTE 126
5.4.8 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DOS FILMES INTERFACIAIS 128
5.5 EMULSÕES MODELO 134
5.5.1 ESTABILIDADE DE EMULSÕES 137
5.5.2 MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA E POLARIZADA 141
6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES 143
7. REFERÊNCIAS 146
8. ANEXOS 152
8.1 SOLUÇÃO TAMPÃO TRIS-HCl 152
8.2 VALIDAÇÃO DO VOLUME DE GOTA DO AE 153
7.2 VALIDAÇÃO DO VOLUME DE GOTA DA MAN 163
8.3 AJUSTE DA CURVA PARA A TENSÃO INTERFACIAL 176

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. 25
Figura 2: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes polar e apolar.. 27
Figura 3: Desequilíbrio de forças intermoleculares entre as moléculas na interface líquido-vapor e no interior do líquido 29
Figura 4: Representação interfacial entre as fases α e β. 30
Figura 5: Representação esquemática das diferentes configurações de uma micela em solução aquosa.. 32
Figura 6: Propriedades físico-químicas de solução de dodecil sulfato de sódio a 25°C.. 33
Figura 7: Exemplo da indústria de petróleo: emulsão de O/A/O 35
Figura 8: Representação esquemática de uma emulsão A/O estabilizada por um tensoativo 36
Figura 9: Representação esquemática de uma emulsão A/O estabilizada por um tensoativo. 36
Figura 10: Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões. 38
Figura 11: Estruturas representando ácidos naftênicos. 41
Figura 12: Exemplos de possíveis estruturas naftênicas que podem ser encontradas em óleos crus 42
Figura 13: Equilíbrio de fases em sistemas formados por água/óleo/ácidos naftênicos 46
Figura 14: Depósitos de naftenato de cálcio em equipamentos de processamento de petróleo. 47
Figura 15: Movimento de partícula em escoamento cisalhante e extensional. 49
Figura 16: Deformações interfaciais..... 53
Figura 17: Esquema da mola simulando o extremo elástico das interfaces e simulando o comportamento plástico/viscoso com suas equações correspondentes 54
Figura 18: Esquema do modelo de Maxwell e modelo de Kelvin-Voight com as equações correspondentes 54
Figura 19: Tipos de reômetros interfaciais cisalhantes mais utilizados. 56
Figura 20: Perfil do menisco da gota e seu sistema de coordenadas (x,z). 59

Figura 21: Esquema da técnica TPG. 61
Figura 22: Representação da aproximação da imagem da gota capturada pela câmera. 61
Figura 23: Fórmula estrutural do ácido esteárico. 67
Figura 24: Ácido esteárico sólido. 68
Figura 25: Equipamento da técnica FTIR-ART. 69
Figura 26: Equipamento para o RMN e equipamento para o CG-MS. 70
Figura 27: Titulador potenciomêtrico utilizado para a determinação da concentração da mistura comercial naftênica. 74
Figura 28: Estrutura molecular do composto Tris 75
Figura 29: Mini agitador ULTRA-TURRAX IKA T 10 Basic. 78
Figura 30: Equipamento Turbiscan LAB. 79
Figura 31: Exemplo da representação dos *scans* 79
Figura 32: Microscópio Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss). 82
Figura 33:Tensiômetro de gota Teclis Tracker -H. 83
Figura 34: Visão frontal da gota ascendente no software do tensiômetro e visão lateral da agulha de gota ascendente 84
Figura 35: Motor do tensiômetro Teclis Tracker – H. 84
Figura 36: Esquema representativo dos ciclos ativos e brancos. 89
Figura 37: Interface do software WINDROP ao final de um experimento reológico. ... 90
Figura 38: Interface do software WINDROP na etapa de obtenção dos módulos complexos. 90
Figura 39: Resultado do FTIR -ART do ácido esteárico. 93
Figura 40: Resultado do FTIR do ácido hexanóico 94
Figura 41: Resultado do espectro de 1H para o RMN 95
Figura 42: Resultado do espectro de 13C do RMN. 95
Figura 43: Espectroscopia de gás/massa da mistura comercial naftênica. 97
Figura 44: Estrutura química proposta para a mistura comercial naftênica. 97
Figura 45: Resultado da simulação do espectro de 13C para estrutura química proposta. 98
Figura 46: Depósito dos grânulos de ácido esteárico no óleo modelo. 101
Figura 47: Gota do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) contendo AE na solução de pH e gota do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) contendo AE na solução de pH 7,3. 117

Figura 48: Formação do filme interfacial considerando o óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) com AE e solução de pH 8 + $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1} ao longo de 5 minutos. 120
Figura 49: Formação do filme interfacial considerando o óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) com AE e solução de pH 8 + $CaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1} ao longo de 5 minutos. 120
Figura 50: Representação esquemática de ácidos carboxílicos de cadeia longa C18 na interface com o ar/água..... 127
Figura 51: Emulsões modelos considerando o AE em diferentes cenários..... 135
Figura 52: Emulsões modelos considerando o MAN em diferentes cenários..... 136
Figura 53: Cubetas contendo a emulsão com fase aquosa de pH 8..... 139
Figura 54: Cubetas contendo a emulsão com fase aquosa de pH 8..... 140
Figura 55: Micrografias da emulsão de AE e água deionizada (luz transmitida e luz polarizada) 141
Figura 56: Micrografias da emulsão de AE e pH 8 (luz transmitida e luz polarizada). 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de um petróleo típico 24
Tabela 2: Composição elementar média do petróleo..... 24
Tabela 3: Componentes do gás natural (% em mol)..... 26
Tabela 4: Aplicações de dispersão em água de tensoativos por faixa de HLB 34
Tabela 5: Tipos de emulsão encontradas em campo 37
Tabela 6: Composição da água do mar..... 44
Tabela 7: Concentração de sais monovalentes e divalentes utilizados..... 71
Tabela 8: Codificação das emulsões contendo ácido esteárico. 76
Tabela 9: Codificação das emulsões contendo a mistura comercial naftênica..... 77
Tabela 10: Tempos avaliados no Turbiscan LAB software para análise de estabilidade. 80
Tabela 11:Tempos avaliados no Turbiscan LAB software para análise de estabilidade.81
Tabela 12: Tempo dos ensaios reológicos dilatacionais..... 87
Tabela 13: Número de ciclos brancos utilizados. 88
Tabela 14: Resultados do desvio padrão para as duplicatas de ensaios reológicos com o AE. 92
Tabela 15: Tabela Comparativa do RMN de 13C simulado e real..... 99
Tabela 16: Resultado da tensão interfacial por concentração do ácido esteárico..... 100
Tabela 17: Resultado da tensão interfacial por concentração da MAN. 103
Tabela 18: Validação de volume para o AE em NaCl (0,25 mol. L^{-1}). 105
Tabela 19: Resultado dos parâmetros estimados para o AE..... 132
Tabela 20: Resultado dos parâmetros estimados para a MAN. 133

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Módulo interfacial elástico total do álcool cetílico. 91
Gráfico 2: Tensão interfacial do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) em água deionizada pela concentração de surfactante AE. 101
Gráfico 3: Tensão interfacial do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) em água deionizada pela concentração de surfactante MAN. 103
Gráfico 4: Tensão interfacial do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) em função do volume da gota para o AE em NaCl 0,25 $mol.L^{-1}$. 105
Gráficos 5: Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de NaCl e Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de KCl. 107
Gráfico 6: Módulo real do AE (*ε'*) para a solução de NaCl e Módulo imaginário do AE (*ε''*) para a solução de NaCl. 108
Gráfico 7: Módulo real do AE (*ε'*) para a solução de KCl e Módulo imaginário do AE (*ε''*) para a solução de KCl. 108
Gráfico 8: Módulo elástico total da MAN (*ε*) para a solução de NaCl e Módulo elástico total da MAN (*ε*) para a solução de KCl. 109
Gráfico 9: Módulo real da MAN (ε') para a solução de NaCl e Módulo imaginário da MAN (ε'') para a solução de NaCl. 110
Gráfico 10: Módulo real da MAN (ε') para a solução de KCl e Módulo imaginário da MAN (ε'') para a solução de KCl. 111
Gráfico 11: Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de CaCl2 e Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de BaCl2. 112
Gráfico 12: Módulo real do AE (*ε'*) para a solução de $CaCl_2$ e Módulo imaginário do AE (*ε''*) para a solução de $CaCl_2$. 113
Gráfico 13: Módulo real do AE (ε') para a fase bulk de $BaCl_2$. 114
Gráfico 14: Módulo elástico total da MAN (*ε*) para a solução de $CaCl_2$ e Módulo elástico total da MAN (*ε*) para a solução de $BaCl_2$. 115
Gráfico 15: Módulo real da MAN (ε') para a solução de CaCl2. 116
Gráfico 16: Módulo real da MAN (ε') para a solução de $BaCl_2$. 116

Gráfico 18: Módulo real do AE (*ε'*) considerando as fases aquosas de água deionizada e solução tampão Tris-HCl de pH 7,3 e Módulo imaginário do AE (*ε''*) considerando as fases aquosas de água deionizada e solução tampão Tris-HCl de pH 7,3. 118
Gráfico 19: Módulo elástico total da MAN (ε) considerando água deionizada, a solução de pH 8 + CaCl 0,05 mol.L^{-1} e a solução de pH 8 + CaCl 0,1 mol.L^{-1}. 121
Gráfico 20: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o AE para a solução de água deionizada. 122
Gráfico 21: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o AE para as soluções de sais monovalentes e divalentes. 123
Gráfico 22: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o MAN para a solução de água deionizada. 124
Gráfico 23: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o MAN para as soluções de sais monovalentes e divalentes. 125
Gráfico 24: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) considerando a MAN e a fase aquosa de água deionizada e solução tampão de Tris-Hcl de pH 7,3. 126
Gráfico 25: Influência módulo elástico total da AE e da MAN considerando as soluções de $CaCl_2$ Influência módulo elástico total da AE e da MAN considerando as soluções de $BaCl_2$. 128
Gráfico 26: Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de NaCl Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de KCl. 129
Gráfico 27: Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de $CaCl_2$ e Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de $BaCl_2$. 130
Gráfico 28: Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de NaCl e Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de KCl. 130
Gráfico 29: Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de $CaCl_2$ e Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de $BaCl_2$. 131
Gráfico 30: Resultado do perfil do *backscattering* para emulsão de fase aquosa pH 8 em função da altura da cubeta para uma desestabilização por dia. 138
Gráfico 31: Resultados do perfil de *backscattering* para emulsão de fase aquosa pH 8 em função da altura da cubeta para uma desestabilização por minuto. 138

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é considerado como o principal componente da matriz energética mundial. Este também é matéria-prima essencial no segmento petroquímico, onde seus componentes são utilizados para a produção de um extensivo portfólio de produtos. Apesar dos esforços quanto à pesquisa e desenvolvimento de novas fontes energéticas e novos produtos de cunho renovável, estudos apontam que a longo prazo, o mundo ainda depende de forma significativa das fontes de energia de origem fóssil, tendência esta que pode ser observada em grandes potências como Estados Unidos e Alemanha (GORREN, 2009).

Durante os processos de extração de petróleo, a formação de emulsões de de água em óleo (A/O) é uma realidade presentes na operação desde a perfuração do poço até a distribuição de seus derivados (HIROMI *et al*., 2007). O extensivo número de compostos do petróleo influencia potencialmente na estabilidade dessas emulsões (A/O), sendo alguns componentes, atores mais expressivos no efeito da rigidez, à medida que também dificultam o processo de separação da água. A separação de gás, componente também presente no petróleo bruto, já ocorre mais facilmente. Apesar do caráter termodinamicamente instável desses sistemas, em linhas gerais são muito resistentes aos efeitos de coalescência, consequência de suas características interfaciais (QUINTERO *et al*., 2009).

Emulsões do tipo água-óleo proporcionam dificuldades em diversos estágios da produção de petróleo, como o aumento da viscosidade, perda de carga, custo com a especificação de água e óleo entre outros. Estes obstáculos permeiam tanto por efeitos econômicos (como a diminuição do preço em quesito de qualidade) quanto por efeitos operacionais na etapa de refino (desativação de agentes catalíticos) (ALVES *et al*., 2013). além dos eventos de corrosão (QUINTERO *et al*., 2009).

Dentre muitos outros componentes do petróleo, o ácido naftênico é um ácido carboxílico capaz de acarretar diversas problemáticas no refino, como por exemplo, a corrosão de unidades de destilação em cenários de alta temperatura (ALVES *et al*., 2013). Além disso, inúmeros estudos apontam uma grande influência do ácido naftênico na estabilidade de emulsões água/óleo, tendo em vista a sua alta atividade interfacial

(BRANDAL *et al*, 2005). É importante ressaltar que em poços om alto teor de CO_2, a queda de pressão durante o transporte de fluido do reservatório até o topo da coluna promove a liberação deste gás e por isso, o pH da água produzida aumenta em virtude de um desbalanço do equilíbrio reacional destes compostos. Esse evento conduz a um alto nível de dissociação dos ácidos naftênicos, impulsionando-os a serem mais ativos interfacialmente (BRANDAL *et al*., 2005).

Em paralelo, estudos recentes (BRANDAL *et al*., 2005; BERTALLI *et al.*, 2014; LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014 e MORADI *et al.*, 2014) verificam que porções dissociadas dos ácidos naftênicos podem reagir com íons metálicos presentes em solução aquosa formando estruturas conhecidas como naftenatos metálicos. Devido à baixa afinidade interfacial e baixa solubilidade em água, especialmente na presença de cátions multivalentes, os naftenatos podem precipitar e iniciar uma etapa de aglomeração na fase aquosa. A medida que a densidade do precipitado permanece entre o óleo e a água, este vai gradualmente acumulando-se na interface do sistema emulsionado. Depósitos de naftenatos metálicos são um problema predominante no topo de torres de processamento e dessalgadoras, podendo conduzir aos piores cenários de operação, provocando expressivos gastos com limpeza e paradas (BRANDAL *et al*., 2005).

Além de se acumular na interface (nível) de equipamentos, os naftenatos podem formar depósitos, e sendo assim, as estratégias de quebra de emulsões estáveis dependem de uma maior compreensão do comportamento mecânico do filme interfacial existente em torno das gotas de água. Dentre as técnicas existentes para caracterização de propriedades mecânicas da interface, destacam-se as técnicas da reologia interfacial dilatacional e a reologia interfacial cisalhante. Através dessas técnicas, podem-se obter informações diretas sobre as interações intramolecular e intermolecular aplicando-se deformações no filme interfacial, promovendo assim um entendimento dos processos de adsorção de agentes tensoativos na interface, dos mecanismos existentes na formação do filme e a resistência mecânica formada pela camada interfacial.

O tensiômetro de gota pendente/ascendente e os reômetros se apresentam como instrumentos fundamentais na caracterização de um sistema emulsionado, conduzindo a uma avaliação prática dos resultados de deformação semelhantes a realidade enfrentada nas unidades de refino e processamento de petróleo.

Este trabalho, desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ, teve como objetivo principal: avaliar experimentalmente a influência reológica interfacial de um ácido orgânico de natureza carboxílica e uma mistura comercial de ácido naftênico (também de natureza carboxílica) na interface água/óleo (A/O), assemelhando-se assim as problemáticas enfrentadas nas unidades de extração, refino e processamento de petróleo. Como objetivos específicos, podem-se enumerar:

- Estudar o efeito da natureza estrutural dos ácidos carboxílicos utilizados (ácido esteárico e da mistura comercial de ácidos naftênicos) nas respostas reológicas;
- Estudar a influência do pH nos valores de tensão interfacial e módulo elástico interfacial (ε, ε' e ε'');
- Avaliar o efeito da concentração e da valência de diferentes íons metálicos na resposta dos módulos interfaciais (Na^+, K^+, Ca^{2+} e Ba^{2+});
- Avaliar a estabilidade de emulsões modelos contendo o ácido esteárico e a mistura comercial naftênica com diferentes cenários de fase aquosa (água deionizada, sais monovalentes e sais divalentes).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O PETRÓLEO

O registro da participação do petróleo na vida humana remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, tijolos de construção eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado por fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos o utilizavam para fins bélicos (THOMAS, 2001).

O início e a consolidação da busca pelo petróleo na sociedade moderna datam de 1859.Naquele ano, foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos, logo após a importante descoberta do coronel Edwin Drake, em Tittusville, Pensilvânia, com um poço de apenas 21 metros de profundidade perfurado com um sistema de percussão movido a vapor, o qual produziu 2 m^3/dia de óleo. Descobriu-se que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com lucro expressivo, o querosene obtido a partir

do carvão e o óleo de baleia, os quais eram amplamente utilizados para iluminação (THOMAS, 2001).

Durante todo o século XX, o petróleo se posicionou como ator potencial nas estratégias geopolíticas de grandes países, e tal realidade é presenciada ainda nos dias atuais. Inúmeras disputas ocorreram em virtude deste, gerando muitas guerras e conflitos especialmente no Oriente.

No Brasil, a história do petróleo começou em 1858, quando o Marquês de Olinda assinou o Decreto n° 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair material betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados à margens do Rio Marau, na então província da Bahia. A criação da Petrobras em 1953 foi um marco neste contexto histórico. Desde sua criação, a Petrobras já descobriu petróleo nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Santa Catarina (SANTESTAVAN, 2008).

2.1.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO PETRÓLEO

Algumas amostras de petróleo podem ser mais fluidas, mais claras, com grandes proporções de destilados leves, ou serem constituídas por óleos muito escuros e viscosos com grandes proporções de destilados pesados. A classificação de petróleo como leve ou pesado ocorre devido à sua constituição essencial de hidrocarbonetos (SILVA, 2009).

A diferença de densidade dos petróleos proporciona em uma classificação convencionada de acordo com as normas do *American Petroleum Institute*, sendo então designada como “grau API”. Quanto menor for a densidade do petróleo, maior será seu grau API e consequentemente maior será o seu valor em termos comerciais. Isto ocorre pois quando o grau API é alto, é possível produzir, em princípio, uma parcela maior de derivados nobres, como a gasolina, o diesel e o GLP (TAVARES, 2005).

Quanto a densidade específica do óleo cru, esta pode variar de 0,70 a 1,00. Em linhas gerais, ele é inflamável a temperatura ambiente e seu odor ser agradável, típicos da composição aromática, até desagradável pela presença de constituintes de enxofre (CASTELLAR, 2006).

2.1.2 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo (do latim *petrus*, pedra e *oleum*, óleo), no sentido de petróleo bruto, é um fluido oleoso, inflamável, geralmente menos denso que a água, com coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro e até mesmo preto, passando por verde e marrom (SILVA, 2009). É conhecido por ser uma fonte energética e de subprodutos não renovável.

Este óleo é uma mistura de compostos orgânicos, sendo a maioria destes hidrocarbonetos. Devido à imensa quantidade de compostos, é comum distingui-lo em quatro frações essenciais: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (ORLANDI, 2014). Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). As parafinas normais e ramificadas, apresentam metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais usualmente representam cerca de 15 a 20% do petróleo, variando, no entanto, entre limites bastante amplos (3 a 35%). Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados (que contêm heterociclos com enxofre) (THOMAS, 2001). Os óleos de classe aromática asfáltica são oriundos de um processo de biodegradação avançada, em que ocorreria a reunião de monocicloalcenos e oxidação. Compreende principalmente óleos pesados e viscosos, resultantes da alteração dos óleos aromáticos intermediários. Sendo assim, o teor de asfaltenos e resinas é elevado, havendo equilíbrio entre ambos. O teor de enxofre varia de 1% a 9% em casos extremos (THOMAS, 2001). A Tabela 1 abaixo apresenta a composição química de um petróleo típico.

Tabela 1: Composição química de um petróleo típico. Fonte: (Adaptado de THOMAS, 2001).

Composição química do petróleo	
Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Basicamente, a composição elementar do petróleo varia muito pouco, tendo em vista sua constituição por séries homólogas de hidrocarbonetos (SILVA, 2009). A Tabela 2 explicita a composição média dos constituintes principais do petróleo.

Tabela 2: Composição elementar média do petróleo. Fonte: (Adaptado de SILVA, 2009).

Elemento	**% em peso**
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	11 a 14
Enxofre	0,06 a 8
Nitrogênio	0,11 a 0,17
Oxigênio	0,5
Metais (Ex.: Fe, Ni, V)	0,3

A Figura 1 abaixo ilustra a classificação dos hidrocarbonetos presentes no petróleo de acordo com sua conformação química.

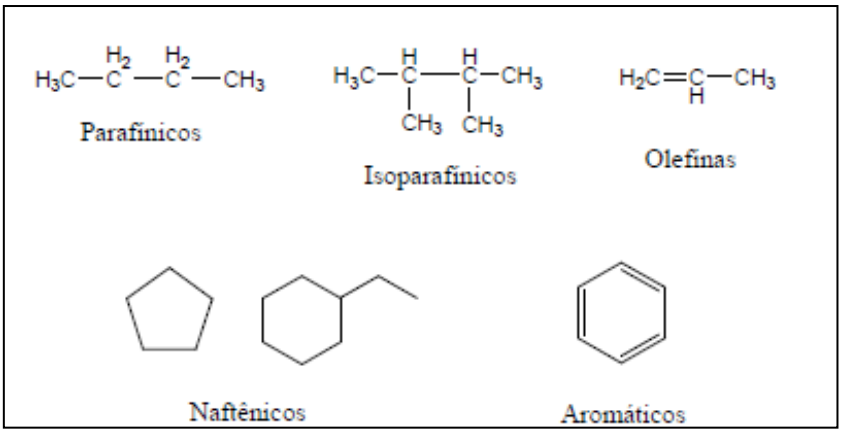


Figura 1: Classificação dos hidrocarbonetos presentes no petróleo. Fonte: (Pantoja *et al.*, 2009)

Os compostos parafínicos são apenas formados por ligações simples entre os átomos de carbono. As isoparafinas se diferenciam das parafinas por apresentarem cadeias ramificadas. Os compostos aromáticos podem se encontrar na forma de um ou mais anéis de benzeno fundidos com ou sem ramificações. A mistura de hidrocarbonetos é altamente complexa. Estruturas parafinícas, naftênicas e aromáticas podem ocorrer na mesma molécula, sendo que a complexidade aumenta com a faixa de ponto de ebulição (PANTOJA, 2010).

Os não hidrocarbonetos são compostos orgânicos que contêm em sua estrutura nitrogênio, oxigênio, enxofre e espécies metálicas, tais como: vanádio, níquel e cobre (PANTOJA, 2010). Esses componentes se situam em toda faixa de ponto de ebulição, mas tendem a concentrar-se essencialmente nas frações mais pesadas e nos resíduos não voláteis. Estes componentes são responsáveis por características indesejáveis nos produtos finais, bem como algumas complicações nas operações de refino e produção.

As estruturas que compõem os não hidrocarbonetos são complexas, contudo, geralmente os heteroátomos estão ligados a estruturas carbônicas que contém anéis naftênicos e aromáticos (PANTOJA, 2010).

O gás natural, o qual acompanha o petróleo nos processos de extração, é uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição abrange desde o metano até o hexano. Encontra-se na forma livre ou associado ao óleo em reservatórios naturais. (THOMAS,

2001). Na Tabela 3 são apresentadas as faixas de composição de gases extraídos a partir de reservatórios de gás natural e a partir de reservatórios de óleo.

Tabela 3: Componentes do gás natural (% em mol). Fonte: (Adaptado de THOMAS, 2001).

Componentes	**Campos de gás natural**	**Gás natural liberado do óleo**
Nitrogênio	traços – 15%	traços – 10%
Dióxido de carbono	traços – 5%	traços – 4%
Gás sulfídrico	traços – 3%	traços – 6%
Hélio	traços – 5%	não
Metano	70 – 98%	45 – 92%
Etano	1 – 10%	4 – 21%
Propano	traços – 5%	1 – 15%
Butanos	traços – 1%	0,5 – 2%
Pentanos	traços – 1%	traços – 3%
Hexanos	traços – 0,5%	traços – 2%
Heptanos +	traços – 0,5%	traços – 15%

2.2 TENSOATIVOS

2.2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Tensoativos, também conhecidos como surfactantes, são moléculas que apresentam uma parte com característica apolar ligada a uma outra parte com característica polar. Dessa forma, esse tipo de molécula apresenta característica dúbia de solubilidade, sendo comumente designada como uma estrutura anfifílica (DALTIN, 2011).

A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos dessa cadeia apesar de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. Por sua vez, a parte apolar deve ser formada por

alguns átomos que apresentem concentração de cargas, com formação de um pólo positivo ou negativo (DALTIN, 2011).

Tendo em vista sua natureza anfifílica, os surfactantes se apresentam como compostos extremamente importantes nos estudos de fenômenos interfaciais. Interfaces se apresentam ativamente em múltiplas aplicações da engenharia, medicina e sistemas biológicos, e, portanto, um conhecimento profundo sobre o impacto de tensoativos nesses cenários se torna primordial, já que estes influenciam diretamente no conceito de estabilidade de filmes interfaciais. Fatores como propriedades físico-químicas, mobilidade de moléculas, estrutura e flexibilidade molecular, HLB (do inglês *hydrophilic-lipophilic balance* – balanço lipofílico-hidrofílico), CMC (concentração crítica micelar) e cinética de formação de filme, por exemplo, são essenciais para o estudo e escolha de um certo tensoativo, seja qual for o cenário ou sistema a ser estudado (PELINPEKO *et al*., 2012).

A representação mais comum para estes tipos de compostos segue explicitada na Figura 2. Representa-se tradicionalmente por uma barra (parte hidrofóbica da molécula – portanto solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e um círculo (que representa a sua parte hidrofílica, solúvel em água).

2.2.2 CLASSIFICAÇÃO DE TENSOATIVOS

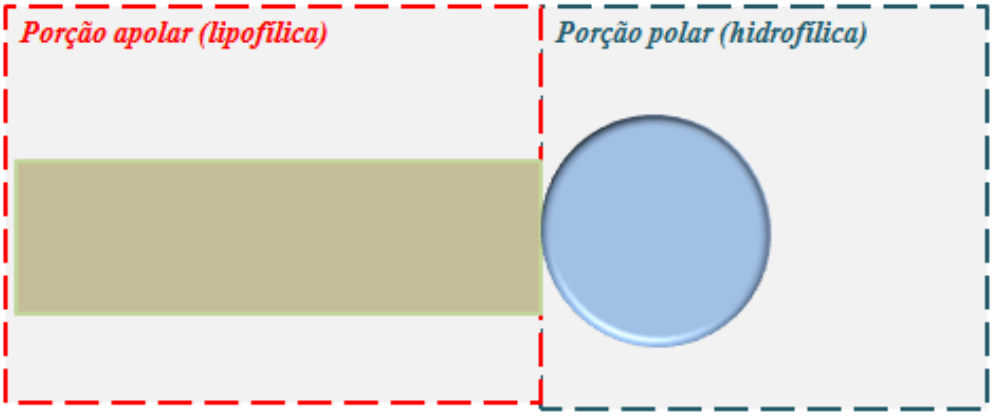


Figura 2: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes polar e apolar. Fonte: (Adaptado de DALTIN, 2011).

Dependendo da natureza da porção hidrofílica, os tensoativos podem ser classificados como (DALTIN, 2011):

A) Aniônicos - a parte polar é carregada negativamente;

B) Catiônico -a parte polar é carregada postivamente;

C) Anfótera ou Zwitterionic – a parte polar é carregada tanto negativamente como positivamente;

D) Não-iônico – a parte polar não é carregada.

Os tensoativos podem ser utilizados em aplicações múltiplas na indústria. Surfactantes catiônicos, por exemplo, são aplicados na fabricação de amaciantes, shampoos e produtos antibactericidas em geral, devido a carga positiva da cabeça polar, a qual é capaz de adsorver na direção de superfícies negativamente ativas como tecidos, cabelo humano e membrana celular (DALTIN, 2011). Já os tensoativos aniônicos representam um segmento amplamente utilizado no Brasil devido ao custo relativamente mais baixo. Possuem propriedades de limpeza, alto poder espumante, alta detergência e alta umectância (BAIN & COMPANY, 2014).

O pH também é um parâmetro importante na ação das cargas de um tensoativo, especialmente se este for de caráter anfótero, pois o pH determina se a porção hidrofílica em água apresenta cargas positivas, negativas ou ambas (FARN, 2006). Contudo, para tensoativos não iônicos, suas propriedades físicas são fracamente impactadas pelo pH, já que não possuem cargas, tornando-os assim bastante atrativos do ponto de vista comercial.

2.2.3 TENSÃO SUPERFICIAL/INTERFACIAL

A tensão superficial surge nos líquidos como um resultado do desequilíbrio de forças que ocorre entre moléculas que se encontram no seio da solução (bulk) e as moléculas que se encontram mais próximas da superfície. Moléculas do interior da fase líquida interagem isotropicamente com as adjacentes, atuando sobre elas uma força resultante nula. No entanto, as moléculas que se encontram na superfície, ou seja, na interface líquido-gás, interagem muito menos com as moléculas do gás do que com as do

líquido, resultando assim em uma força atrativa em direção ao bulk (MARQUES *et al.*, 2009). O esquema da Figura 3 ilustra a explicação das forças intermoleculares apresentadas acima.

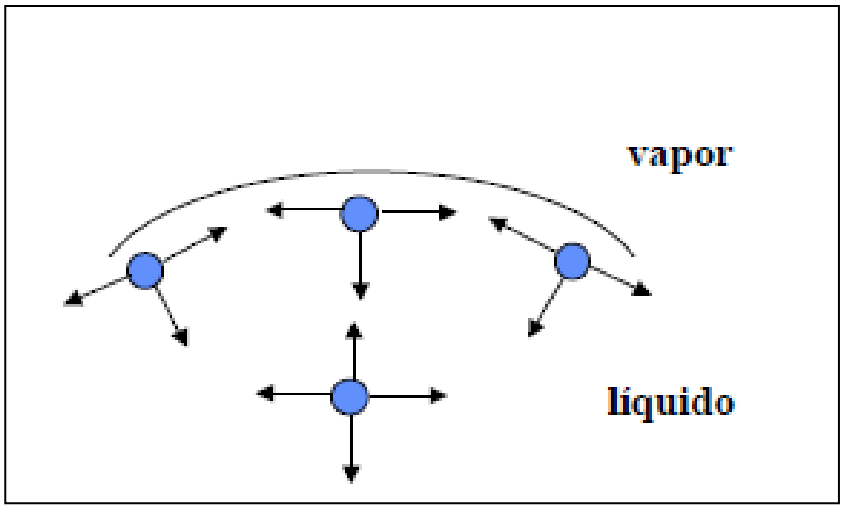


Figura 3: Desequilíbrio de forças intermoleculares entre as moléculas na interface líquido-vapor e no interior do líquido. Fonte: (SALIM *et al*., 2005).

Devido ao desequilíbrio de forças, o conteúdo energético das moléculas na interface é maior que o das moléculas no seio da fase condensada. Como qualquer evento espontâneo tende a minimizar a energia do sistema, a superfície tende a se contrair, o que no caso dos líquidos, leva à formação de superfícies curvas. (SALIM *et al*, 2005).

É possível então equacionar a tensão superficial, γ, como o trabalho necessário para variar a área interfacial:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \tag{1}$$

As unidades no sistema internacional são Joules por metro ao quadrado (J m^{-2}), porém, é comumente reportada na literatura na unidade (N.m^{-1}).

O conceito de tensão superficial refere-se a interfaces líquido/gás, enquanto para interfaces líquido/liquido e líquido/sólido, a literatura comumente reporta como tensão interfacial. Entretanto, seja tensão interfacial ou superficial, a ideia deste parâmetro como trabalho requerido para a expansão da região entre duas fases imiscíveis é mantida.

2.2.4 ADSORÇÃO DE MONOCAMADAS SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS

Interfaces fluidas na presença de surfactantes podem ser divididas em dois sistemas: aquelas formadas por materiais solúveis no seio da solução, as quais produzem monocamadas de Gibbs; e insolúveis, que produzem filmes de Langmuir (FULLER e VERMONT, 2012). A adsorção entre duas fases fluidas pode ser traduzida em termos de concentração de excesso de na interface. A Figura 4 ilustra a região interfacial entre duas fases α e β.

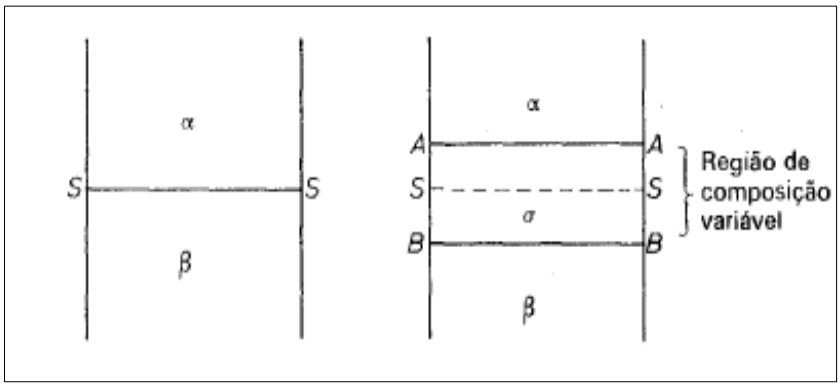


Figura 4: Representação interfacial entre as fases α e β. Fonte: (SHAW, 1992).

O excesso de superfície pode ser então definido por:

$$\Gamma = \frac{n_i^{\sigma}}{A} \tag{2}$$

Onde n_i^{σ} é a quantidade do componente i na fase de superfície σ, e A é a área interfacial. (SHAW, 1992). Para monocamadas oriundas de materiais solúveis, a concentração de superfície das espécies, Γ_i, é relacionada diretamente com a concentração do *bulk*, c_i, através da relação de equilíbrio de Gibbs (FULLER e VERMONT, 2012)

$$\Gamma_i = -\left(\frac{1}{RT}\right)\left(\frac{d\gamma}{d\ln c_i}\right)_{T,P} \tag{3}$$

A relação termodinâmica existente a partir da equação (3) se relaciona conceitualmente com o parâmetro de elasticidade de interface, o qual será discutido

adiante no capítulo de reologia interfacial. Em linhas gerais, a elasticidade de Gibbs é definida em termos do excesso de componentes na interface e tensão, conforme apresentado abaixo.

$$E_0 = -\left(\frac{d\gamma}{d\ln\Gamma}\right) \tag{4}$$

Esta equação evidencia que a mesma depende tanto de características termodinâmicas quanto cinéticas da camada adsorvida (LIGGIERI e MILLER, 2010).

Monocamadas insolúveis se apresentam em múltiplos sistemas. Alguns exemplos incluem formação de géis por proteínas, cadeias poliméricas anfifílicas, fosfolipídios e álcoois e ácidos de cadeia carbônica longa. A termodinâmica destes materiais é geralmente explorada por equipamentos capazes de variar a área interfacial e a pressão de superfície, *Π*, a uma específica temperatura, sendo representadas tipicamente por isotermas *Π-A*. De forma geral, a pressão na monocamada aumenta à medida que as camadas são comprimidas (FULLER e VERMONT, 2012).

2.2.5 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

Em soluções aquosas, concentrações diluídas de surfactantes atuam como eletrolítos, porém em altas concentrações, o comportamento se torna um pouco diferente. Este comportamento diferenciado é explicado em termos da formação de agregados, bem estruturados das moléculas tensoativas designado como micelas (SCHRAMM, 2010). As micelas por sua vez se formam a partir de uma certa concentração atingida pelo sistema. A esta concentração, denomina-se concentração micelar crítica (CMC) (BRANDAL, 2005). A Figura 5 ilustra as diferentes configurações micelares que podem ser encontradas em soluções aquosas contendo tensoativos.

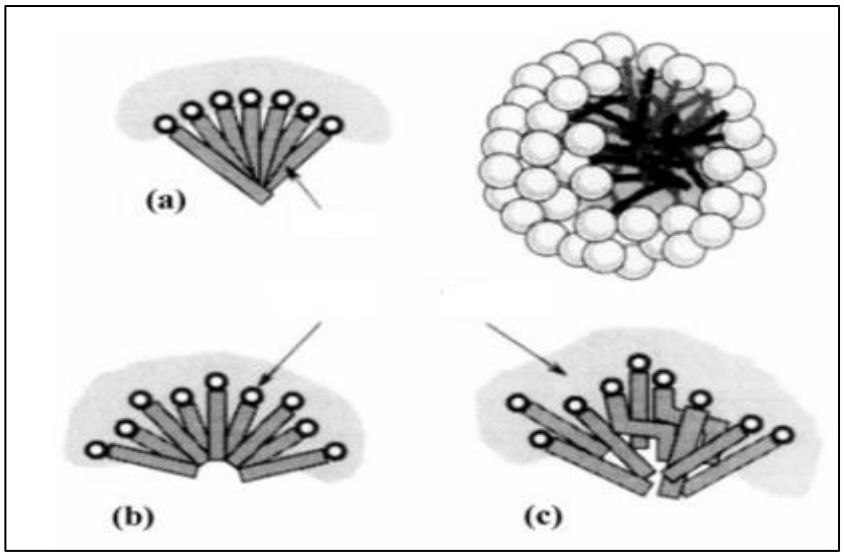


Figura 5: Representação esquemática das diferentes configurações de uma micela em solução aquosa. (a) sobreposição das caudas ao centro. (b) expansão de água ao centro. (c) saliência e dobramento das caudas. Fonte: (SCHRAMM, 2010).

A CMC depende de fatores essenciais como estrutura molecular (por exemplo, o tamanho da cadeia hidrocarbônica), concentração de eletrólitos, assim como condições do meio como temperatura e pH. Como etapa preliminar, a formação das micelas é favorecida por um aumento na entropia: as moléculas de água próximas à cadeia hidrocarbônica são mais ordenadas do que as moléculas do *bulk*, causando consequentemente redução de entropia. Através da formação de agregados, as cadeias hidrofóbicas se tornam menos próximas das moléculas de água e a entropia aumenta (BRANDAL *et al*., 2005).

Além disso, ao atingir-se a CMC, é possível perceber algumas mudanças abruptas em certas propriedades físico-químicas dos tensoativos em estudo, como pressão osmótica, condutividade, turbidez e tensão superficial/interfacial (SHAW,1992). O aumento da concentração de tensoativos sugere um aumento de atividade interfacial, o que proporciona uma queda expressiva nos valores de tensão superficial. Já para a pressão osmótica o perfil permanece praticamente constante (ao se atingir a CMC), enquanto que para a turbidez nota-se um perfil linear crescente com o aumento de concentração (também ao se atingir a CMC). A condutividade molar, por sua vez, apresenta um

comportamento adverso, evidenciando uma queda após se atingir a CMC. (SHAW, 1992).

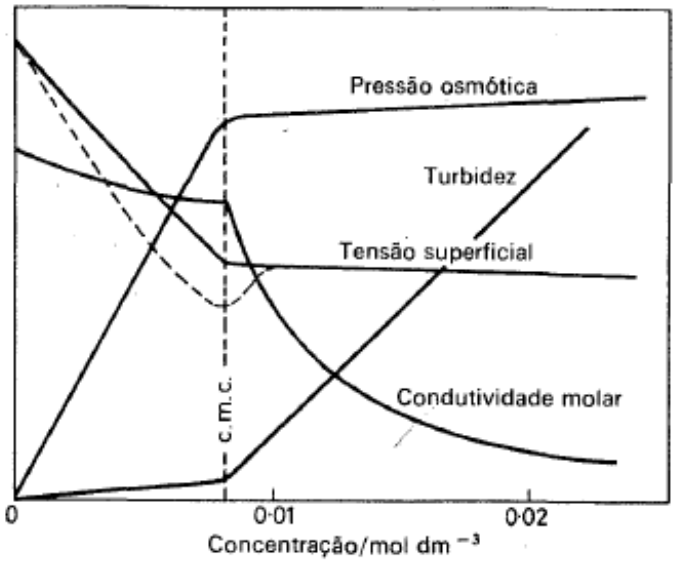


Figura 6: Propriedades físico-químicas de solução de dodecil sulfato de sódio a 25°C. Fonte: (SHAW, 1992).

2.2.6 BALANÇO HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO (HLB)

Além da concentração micelar crítica, os tensoativos apresentam propriedades que auxiliam no entendimento de sua função como estabilizantes de sistemas interfaciais. A natureza anfifílica dos mesmos (em especial dos não-iônicos) pode ser expressa por meio da escala empírica denominada como HLB (do inglês, *hydrophilic-lipophile balance*) (SHAW, 1992). O conceito se relaciona com a natureza hidrofílica e lipofílica dos agentes de superfície e permite a definir as emulsões como sendo de óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) (GRIFFIN, 1949).

Adimitindo que a proporção em peso entre as porções hidrofílica e lipofílica dos surfactantes traduz basicamente o que se espera do comportamento do mesmo, Willian Griffin (1949) introduziu o conceito de HLB como uma forma de determinar qual emulsificante teria melhor afinidade pela fase óleo do sistema emulsionado. Foram gerados números numa escala de 0 a 20, a partir de fórmulas empíricas, as quais são utilizadas para o cálculo efetivo do HLB. Entretanto, é possível que tensoativos com o mesmo valor de HLB apresentem diferentes características quanto à sua solubilidade

(GADHAVE, 2014). A Tabela 4 apresenta valores de HLB, traduzido em principais aplicações e dispersão em água.

Tabela 4: Aplicações de dispersão em água de tensoativos por faixa de HLB. Fonte: (Adaptado de SHAW, 1992).

Faixas de HLB	
Aplicações	**Dispersão em água**
3-6 Emulsões A/O	1-4 Nenhuma
7-9 Agentes de molhabilidade	3-6 Baixa
8-15 Emulsões O/A	6-8 Dispersão instável (aspecto leitoso)
13-15 Detergentes	8-10 Dispersão estável (aspecto leitoso)
15-18 Agentes solubilizantes	10-13 Dispersão/Solução translúcida
-	13 - Solução límpida

2.3 EMULSÕES

Emulsões são sistemas coloidais termodinamicamente instáveis formados por duas fases imiscíveis, sendo uma fase dispersa na outra com a presença de algum agente tensoativo capaz de estabilizar uma destas fases (GEORGIEVA *et al.*, 2009). Geralmente as fases são de natureza oleosa e aquosa, podendo conter também partículas sólidas ou até mesmo gás (SCHRAMM, 2005). As emulsões são de grande importância industrial, uma vez que se aplicam para uma grande variedade de setores, desde formulação de cosméticos até ocorrências na indústria de petróleo, foco desta dissertação de mestrado.

2.3.1 TIPOS DE EMULSÕES

Existem três tipos de emulsão: água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) e ainda emulsões múltiplas (A/O/A), onde gotículas menores de água se encontram dispersas nas gotas maiores de óleo em um meio aquoso, e emulsões múltiplas (O/A/O), no qual é

verificado justamente o inverso (gotículas de óleo dispersas em gotas maiores de água em um meio oleoso) (WONG *et al.*, 2015). A Figura 7 retrata esta configuração mais complexa. A fase dispersa (interna) refere-se às gotículas formadas por um dos líquidos, enquanto a fase contínua (externa) corresponde ao seio da solução. As Figuras 8 e 9 ilustram duas possíveis configurações de emulsões, A/O e O/A. Nessas imagens os surfactantes são representados como elementos de estabilização das fases, onde a posição das porções hidrofílica e lipofílica se situam conforme o cenário do sistema emulsionado. Muitos pesquisadores associam o processo de formação de emulsões de petróleo à sua composição química através da presença de surfactantes naturais especialmente, resinas e asfaltenos (WONG *et al.*, 2015).

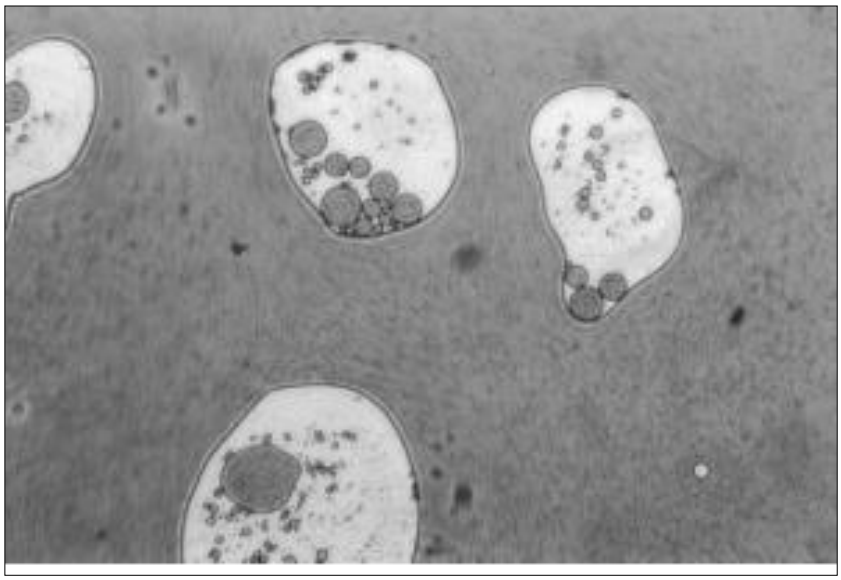


Figura 7:Exemplo da indústria de petróleo: emulsão de O/A/O. Fonte: (SCHRAMM, 2005).

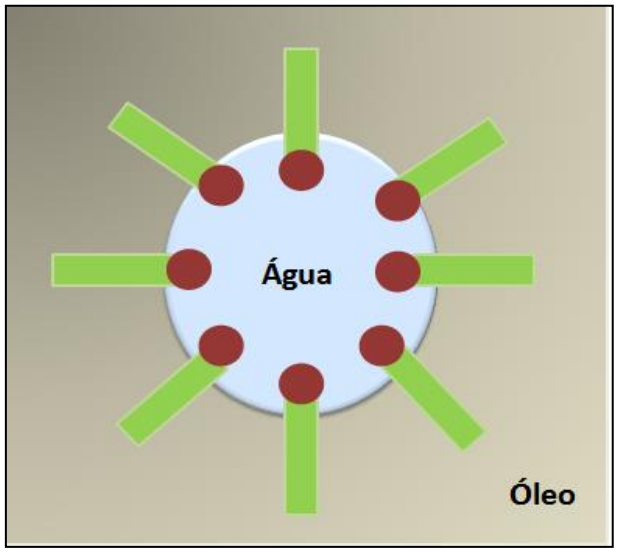


Figura 8: Representação esquemática de uma emulsão A/O estabilizada por um tensoativo. Fonte: (Adaptado de WONG *et al.*, 2015).

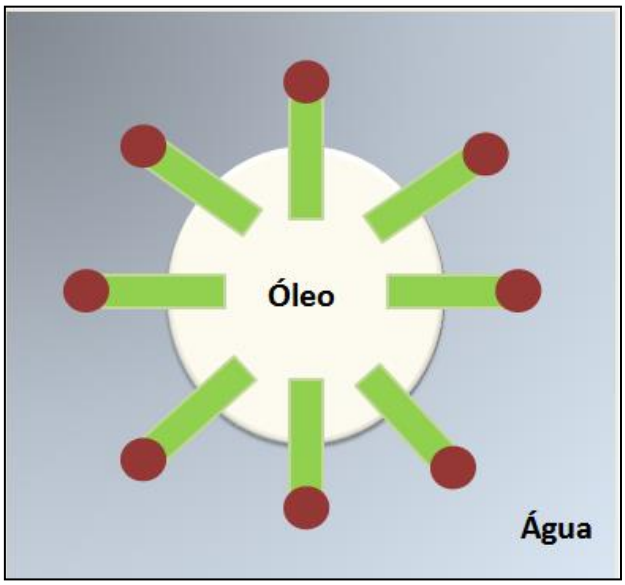


Figura 9: Representação esquemática de uma emulsão A/O estabilizada por um tensoativo. Fonte: (Adaptado de WONG *et al*., 2015).

Na indústria de petróleo, em particular, formam-se emulsões do tipo A/O, porém é possível encontrar sistemas emulsionados do tipo O/A. De acordo com a aplicação, a formação do tipo de emulsão pode ser desejável ou indesejável, conforme apresentado na Tabela 5 (SCHRAMM, 2005).

Tabela 5: Tipos de emulsões encontradas em campo. Fonte: (Adaptado de SCHRAMM, 2005).

	Ocorrência	Tipo
Desejável	Emulsão de óleos pesados para transporte	O/A
	Fluido de perfuração, lama óleo-emulsão	O/A
	Fluido de perfuração, lama óleo-base	A/O
	Emulsão asfáltica	O/A
	Recuperação avançada de petróleo, emulsões in situ	O/A
Indesejável	Emulsões da cabeça do poço	A/O
	Emulsões de óleo combustível (marinho)	A/O
	Emulsões de derramamento (espuma)	A/O
	Água de lastro	O/A

2.3.2 DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

O conceito de estabilidade de emulsões se relaciona essencialmente com o fato destas serem termodinamicamente instáveis. Isso acontece pois quando uma fase imiscível é inserida na outra, ocorre um aumento da energia interfacial do sistema, e por isso, o sistema se torna propenso a uma separação de fases. Logo, é possível verificar a existência de certos fenômenos resultados desta instabilidade, como por exemplo a sedimentação (*creaming*), floculação e coalescência.

A sedimentação é basicamente resultado da diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua, resultando na formação de duas camadas bem definidas e distintas. A floculação, por sua vez, é resposta de eventos adjacentes como a própria sedimentação, movimento browniano das moléculas e agitação, ou seja, ocorre quando

as gotas dispersas se agrupam e praticamente não modificam a área superficial total. Este fenômeno pode induzir ao evento de coalescência (formação de gotas maiores) até a separação total de fases. A coalescência acontece por um efeito de ruptura do filme interfacial de uma gota, promovendo assim a fusão de uma ou mais gotas da fase dispersa. Neste caso, as gotas originais perdem sua identidade e tornam-se parte de uma nova estrutura da fase dispersa (SCHRAMM, 2005). A Figura 10 ilustra esquematicamente os fenômenos relacionados à instabilidade de uma emulsão O/A.

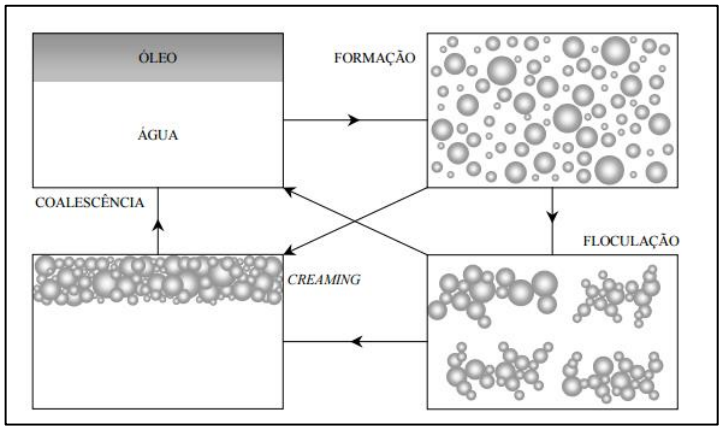


Figura 10: Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões. Fonte: (SHAW, 1992).

2.3.4 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES

É evidente que o processo de formulação de emulsões, sobre uma perspectiva macro, se relaciona a um conceito de instabilidade termodinâmica das fases imiscíveis do sistema. Porém, estas emulsões sobre uma sensibilidade cinética, podem ser relativamente estáveis dependendo da composição química do meio contínuo ou disperso (de acordo coma configuração da emulsão – A/O ou O/A) e principalmente da presença de tensoativos. Estes últimos são capazes de facilitar a formação de emulsões e promover uma estabilidade potencial ao sistema em questão.

Na indústria de petróleo, emulsificantes naturais como asfaltenos e ácidos naftênicos são capazes de driblar efeitos de coalescência, pois conseguem migrar efetivamente para interface, diminuindo a tensão interfacial entre as fases e promovendo

assim a formação de uma película interfacial rígida e bem estruturada (WONG *et al.*, 2015).

Os principais mecanismos relacionados à estabilização de emulsões se associam ao efeito Gibbs-Marangoni, queda de tensão interfacial e a formação de filme de interface (SHAW, 1992). Outros eventos também associados a este fenômeno são citados no final deste tópico.

2.3.4.1 EFEITO GIBBS- MARANGONI

O efeito Gibbs-Marangoni é um importante mecanismo de estabilização. Durante o processo de emulsificação, a área interfacial do sistema aumenta consideravelmente, levando a uma distribuição não homogênea dos tensoativos na interface. As variações de concentração dos mesmos provoca uma difusão destas moléculas até a formação de um filme estável (PELIPENKO, 2012). Esse deslocamento provoca um "arraste" da fase contínua, onde verifica-se a presença de líquido entre as gotas e espumas, o que segundo alguns estudos, previne efeitos de coalescência (WILDE *et al.*, 2004).

Este efeito ocorre em tempos demasiadamente curtos, nos quais as espécies tensoativas de baixa massa molar migram na interface, porém em elevados tempos de contato, a tensão interfacial tende a se aproximar do valor de equilíbrio. Entretanto, mesmo com a tensão interfacial constante, a elasticidade do filme interfacial pode ainda variar consideravelmente em elevados tempos de contato devido ao rearranjo, deslocamento, transporte interfacial e, consequente consolidação do filme. (2009, apud OLIVEIRA, 2014, p. 24).

2.3.4.2 FORMAÇÃO FILME INTERFACIAL MECÂNICO E ELÁSTICO

O conceito de estabilidade de emulsões associado a ideia de formação de um filme rígido ao redor das gotas do sistema é bastante intuitivo. Se essa película é bem estruturada, efeitos de desestabilização, como o de coalescência, são menos propensos de ocorrer.

A camada interfacial formada por surfactantes é capaz de resistir a deformações de compressão e exibir propriedades viscoelásticas, como elasticidade e viscosidade. Para quantificar essas propriedades, diferentes métodos experimentais podem ser utilizados

como: tensiometria de gota pendente/ascendente, tensiometria capilar, reologia interfacial cisalhante, espalhamento de luz superficial, entre outros (GEORGIEVA *et al*., 2009).

2.3.4.3 OUTROS FENÔMENOS DE ESTABILIZAÇÃO

Pode-se considerar ainda outros eventos de estabilização, além dos principais citados no item 2.3.4.2. Entre estes incluem-se (SHAW, 1992):

- Queda de tensão interfacial: a adsorção de surfactantes na interface A/O provoca uma diminuição nos valores de tensão interfacial e facilita a formação de gotas.
- Repulsão da dupla camada elétrica: a presença de camadas elétricas similares atua como agente de estabilização de emulsões, já que previne colisões, e consequentemente, o processo de coalescência;
- Baixa concentração da fase dispersa: atua na redução de efeitos de colisão;
- Alta viscosidade: retarda taxas de formação de eventos como *creaming* e coalescência.

2.4 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

2.4.1 OCORRÊNCIA NAFTÊNICA E ESTRUTURA

Ácidos naftênicos são compostos que foram descobertos há aproximadamente 100 anos, e o termo é comumente utilizado na indústria do petróleo a fim de identificar todos os ácidos carboxílicos presentes em uma determinada amostra. (GRUBER *et al*, 2012).

Estes ácidos são classificados como monoácidos carboxílicos, cuja fórmula geral é R-$(CH_2)_n$-COOH, onde o R representa qualquer estrutura cicloalifática e *n* tipicamente um número maior que 12 (ABRANTES, 2015). Em linhas gerais, o termo “ácido naftênico” é utilizado para se referir a todos os ácidos carboxílicos presentes no petróleo, incluindo tanto ácidos alicíclicos quanto aromáticos. Estima-se que essencialmente a grande parte das frações de petróleo apresentam conteúdo naftênico (HAVRE, 2002). A Figura 11 ilustra as possíveis estruturas naftênicas presentes em óleos crus.

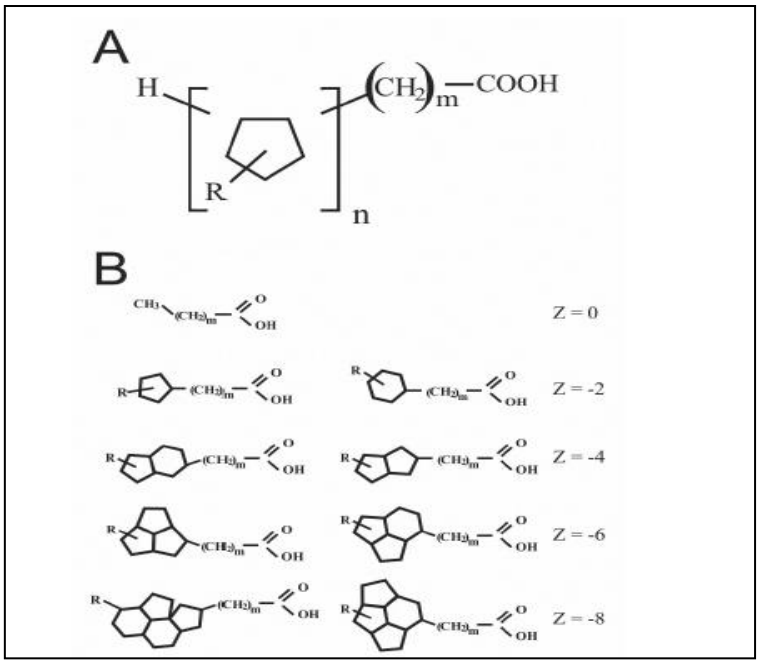


Figura 11: Estruturas representando ácidos naftênicos: (A) Estrutura geral de ácidos naftênicos e (B) exemplos de estruturas de ácidos naftênicos com z=0,2,4,6 e 8. Fonte: (GRUBER *et al.*, 2012).

Os ácidos naftênicos são muito complexos quanto ao aspecto estrutural. Diferentes técnicas analíticas têm sido exploradas visando uma caracterização mais profunda destes ácidos. Em linhas gerais, a literatura reporta que os ácidos naftênicos são essencialmente formados por estruturas C_{10}-C_{50} com 0-6 anéis saturados fundidos e com o grupo carboxílico aparentemente associado a um anel de cadeia saturada curta. A distribuição do número de carbonos e o conteúdo aromático varia de acordo com a fonte de óleo cru e fração de destilação. A Figura 12 apresenta as possíveis configurações naftênicas presentes em frações de petróleo.

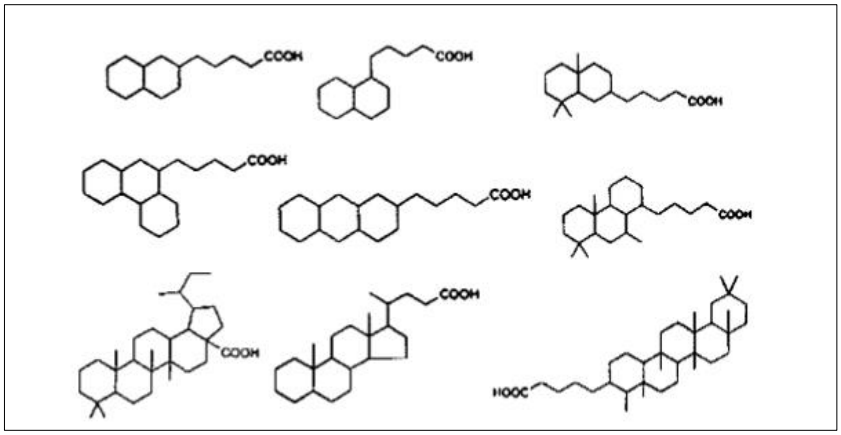


Figura 12: Exemplos de possíveis estruturas naftênicas que podem ser encontradas em óleos crus. Fonte: (HAVRE, 2002).

Assim como os outros componentes do petróleo, os ácidos naftênicos podem atuar como tensoativos na interface óleo/água. São definidos então como surfactantes naturais, capazes de provocar alterações no equilíbrio das emulsões de petróleo, cuja dinâmica será discutida ainda neste capítulo.

2.4.2 PROBLEMÁTICAS PELA PRESENÇA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM ÓLEOS CRUS

A ocorrência naftênica têm gerado uma série de problemas operacionais no que se relaciona a produção e refino de óleos crus. Além da corrosão de refinarias, a estabilização de sistemas coloidais por efeito dos ácidos naftênicos também prejudica processos de separação, uma vez que estes são interfacialmente ativos e tendem a se acumular nas interfaces A/O (HAVRE *et al.*, 2003). Paralelamente, em condições favoráveis de pH elevado, a concentração de ácidos dissociados aumenta, o que propicia a interação com íons metálicos dissolvidos na água, promovendo a formação de naftenatos metálicos (BERTELLI *et al.*, 2014).

2.4.3 AS REAÇÕES DO PROCESSO DE CORROSÃO

O processo de corrosão pode acontecer em diversos equipamentos dentro de uma refinaria. Fornos, linhas de transferência, torres, bombas ou válvulas podem ser suscetíveis a efeitos corrosivos (SLAVCHECA *et al.*, 1999).

O mecanismo de corrosão naftênica pode ser explicitado pelas equações abaixo:

$$Fe + 2RCOOH \rightarrow Fe(RCOO)_2 + H_2 \quad (5)$$

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2 \quad (6)$$

$$Fe\,(RCOO)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2RCOOH \quad (7)$$

A presença de ácidos nos óleos é comumente determinada pelo procedimento titulométrico do número de acidez (do inglês, *TAN – total acid number)*, expresso pela quantidade de KOH, em mg, necessária para neutralizar o contéudo ácido de 1 g de óleo. Este método indica a possibilidade de eventos de corrosão, porém não é suficiente quantitativamente, uma vez que a literatura reporta óleos pouco corrosivos, porém com número de acidez elevado, assim como o inverso também é válido. Em linhas gerais, isso indica que a corrosão depende da presença e da natureza de um certo grupo de ácidos, cuja concentração não é corroborada pela *TAN* (GRUBER *et al.*, 2012). Para os ácidos naftênicos, um valor de *TAN* acima de 0,5 mg/KOH já acarreta em problemáticas quanto à corrosão (SLAVCHECA *et al.*, 1999).

2.4.4 ATIVIDADE INTERFACIAL

Quando o pH da água de produção aumenta devido à liberação de CO_2, por exemplo durante o transporte de fluido do reservatório para o *topside*, os ácidos naftênicos presentes no petróleo se dissociam na interface A/O, facilitando a atividade interfacial dos mesmos (BRANDAL *et al.*, 2005). A água injetada é a água do mar com o objetivo de manter a pressão do reservatório potencialmente alta, para que assim o petróleo consiga fluir do poço até a superfície. Este processo é conhecido como separação secundária do óleo (THOMAS, 2001). Geralmente a água do mar apresenta uma salinidade de aproximadamente 35%, sendo essencialmente formada por íon Cl^- e Na^+, os quais representam em peso mais de 85% de todas as substâncias dissolvidas (tabela 6). Contudo, é reportado também a presença de íons divalentes e outros compostos.

Tabela 5: Composição da água do mar. Fonte: (Adaptado de Jones & Barlett Learning, 2015).

Íons	Íons presentes na água do mar* (%)	Íons por peso	Percentual acumulado (%)
Cloreto (Cl^-)	18,980	55,04	55,04
Sódio (Na^+)	10,556	30,61	85,65
Potássio (K^+)	2,649	7,68	93,33
Cálcio (Ca^+)	1,272	3,69	97,02
Magnésio (Mg^{2+})	0,400	1,16	98,18
Sulfato (SO_4^-)	0,380	1,10	99,28
Bicarbonato (HCO_3^-)	0,140	0,41	99,69
Brometo (Br^-)	0,065	0,19	99,88
Ácido bórico (H_3BO_3)	0,026	0,07	99,95
Estrôncio (Sr^{2+})	0,013	0,04	99,99
Flúor (F^-)	0,001	0,00	99,99
Total	34,482	99,99	99,99

* Peso em gramas por íon (g por kg de água salgada)

Diferentes valências salinas podem promover efeitos interfaciais significativos. Lashkarbolooki *et al* (2016) investigou efeitos de concentração de diferentes sais como NaCl, KCl, Na_2SO_4, Mg_2SO_4, $CaCl_2$ e $MgCl_2$ na tensão interfacial de soluções aquosas contendo petróleos ácidos. Brandal *et al* (2005) avaliou a influência de sais divalentes em ácidos naftênicos sintéticos e provenientes de frações de petróleo também em relação à tensão interfacial. Ambos os autores se direcionaram nas problemáticas presentes na operação de óleos crus.

Na camada interfacial de emulsões de óleos crus é inegável a presença de um equilíbrio envolvendo adsorção e dessorção de ácidos naftênicos. A presença destes tensoativos naturais afetam diretamente na queda de tensão na interface O/A e na formação de compostos devido a interação com sais metálicos. Estes podem estabilizar

emulsões ou precipitar durante o processo, o que varia de acordo com a valência do íon envolvido na reação (HAVRE *et al.*, 2003).

2.4.5 PARTIÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS NA INTERFACE

Na interface de duas fases imiscíveis contendo ácidos naftênicos, é possível observar vários equilíbrios. Em condições de pH elevado, a formação de micelas se apresenta como fator importante, assim como processos de dimerização tanto em água quanto em óleo nos processos de saponificação com íons metálicos. Tendo em vista sua natureza anfifílica, ácidos naftênicos tendem a permanecer na interface A/O (HAVRE *et al.*, 2003).

A forma monomérica dos ácidos naftênicos será distribuída entre as fases óleo e água de acordo com a Equação 8, onde HA_O e HA_A representam os ácidos naftênicos não dissociados na fase óleo e água respectivamente (HAVRE *et al.*, 2003).

$$HA_0 \longleftrightarrow HA_A \tag{8}$$

Este equilíbrio pode ser descrito em termos do coeficiente de partição, conforme equação 9.

$$K_{OA} = \left[\frac{HA_A}{HA_O} \right] \tag{9}$$

O ácido se dissocia na fase aquosa de acordo com a Equação 10, com a relação de equilíbrio fornecida pela Equação 11.

$$HA_0 \longleftrightarrow A_{A-} + H^+ \tag{10}$$

$$K_A = \frac{\left[A_A^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[HA_A\right]} \tag{11}$$

Eventos de saponificação podem ocorrer na presença íons dissociados em solução aquosa. Além disso, a formação de micelas e micelas reversíveis pode ocorrer em cenários de pH elevado. Verifica-se o evento de micelização quando a concentração total excede a concentração micelar crítica. A Figura 13 ilustra a complexidade de um sistema

interfacial quando submetido a cenários de baixo e alto pH. Um entendimento pleno dos mecanismos do equilíbrio envolvendo sistemas água/óleo/ácidos naftênicos torna-se crucial para o mapeamento de soluções práticas a serem utilizadas no contexto de formação de naftenatos metálicos.

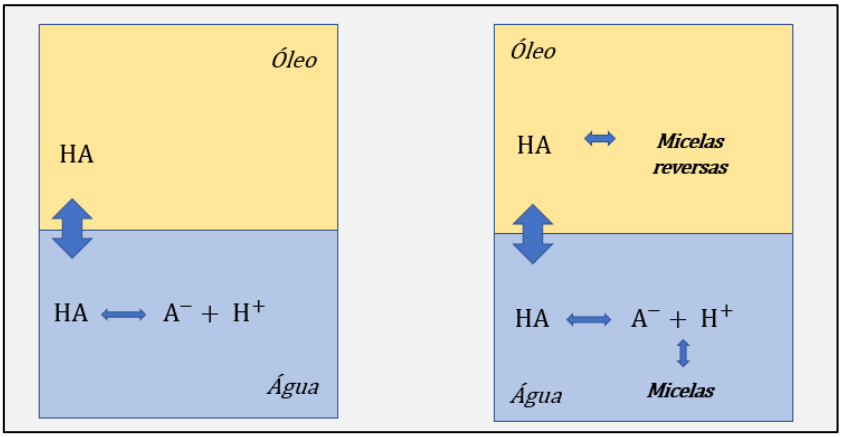


Figura 13: Equilíbrio de fases em sistemas formados por água/óleo/ácidos naftênicos. (À esquerda): pH baixo. (À direita): pH elevado com formação de micelas. Fonte: (Adaptado de HAVRE *et al*., 2003).

2.5 NAFTENATOS METÁLICOS

2.5.1 FORMAÇÃO

Naftenatos são formados durante a produção de óleos crus, tendo sua formação especialmente relacionada às condições favoráveis de pH elevado por efeito da liberação de CO_2 no reservatório. Existem basicamente dois tipos de naftenatos que podem ser formados durante o processamento: os naftenatos de cálcio, que são densos e se apresentam como depósitos sólidos, e os naftenatos de sódio, que estabilizam as emulsões de A/O prejudicando assim a remoção de água durante o tratamento do petróleo (BERTELLI *et al*., 2014).

Figura 14: Depósitos de naftenato de cálcio em equipamentos de processamento de petróleo. Fonte: (LUTNAES et al, 2006 | SCALED SOLUTION LTDA).

A principal diferença entre os sais seria a natureza ácida que o originou. Os naftenatos de cálcio estão associados a presença de um tipo especial de ácido naftênico conhecido como ácido naftênico tetracarboxílico (*ARN*), um ácido orgânico extremamente complexo, com quatro ramificações carboxílicas, além de apresentar anéis de ciclopentano em sua cadeia principal. Os primeiros estudos acerca das problemáticas envolvendo a presença de naftenatos de cálcio a partir do *ARN* ocorreram em 2003, e estudos continuam para um entendimento mais profundo acerca da estrutura desses ácidos, assim como a dinâmica de formação das espécies metálicas (BERTELLI *et al*, 2014). No Brasil, o primeiro caso de depósito de naftenato de cálcio foi registrado em 2011, e atualmente o Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez Mello (CENPES Petrobras) reporta problemas relacionados à presença dos naftenatos de sódio, que conferem uma elasticidade ao petróleo dificultando a operação.

2.5.2 MECANISMOS DE REAÇÃO

Basicamente existem duas abordagens de como os ácidos naftênicos reagem para formar os naftenatos metálicos. A primeira seria a reação entre ácidos solúveis em água e cátions presentes nesta água. Frações de ácido com menor peso molecular conseguem se solubilizar em água, mesmo em valores de pH próximos ao *pKa*, porém esta realidade não pode ser generalizada para toda a porção de ácidos presente no petróleo. Geralmente a maior fração ácida (formada por moléculas maiores) se estabelece na interface A/O, o

que, favorece, em condições de pH elevado, uma alta dissociação de ácidos naftênicos (HANNESETH *et al*., 2006).

A Equação 12 demonstra a reação interfacial que ocorre na presença de cátios divalentes e ácidos naftênicos.

$$M^{2+} + 2RCOO^{-} \leftrightarrow [RCOO - M]^{+} + RCOO^{-} \rightarrow (RCOO)_2 - M \quad (12)$$

Este mecanismo pode ocorrer em porções diversas das emulsões de petróleo. As reações que ocorrem no seio da emulsão são geralmente mais rápidas, especialmente em função de uma maior flexibilidade e velocidade das moléculas. Entretanto, na interface, existe uma limitação espacial, o que acaba interferindo na velocidade de formação dos complexos metálicos, essencialmente por efeitos estéricos (BRANDAL *et al*., 2005).

2.5.3 INIBIÇÃO DE NAFTENATOS

O método mais utilizado para inibir a produção de naftenatos é o tratamento ácido. Este processo reduz o pH da água de produção, favorecendo a forma protonada das frações interfacialemente ativas. Contudo, exige volumes consideráveis de ácido, o que pode acarretar na corrosão de equipamentos e comprometer a qualidade do petróleo (BERTALLI *et al*., 2014).

Outra alternativa seria a introdução de substâncias químicas capazes de retardar as reações na interface, prevenindo as interações dos ácidos orgânicos (na fase óleo) com os cátions (na fase água). Algumas pesquisas já avançam na utilização de etoxilatos e álcoois, já que estes possuem intensa atividade interfacial e podem criar distâncias na interface entre os monômeros ácidos. Sendo assim, os ácidos naftênicos precisariam se reestruturar na camada interfacial para completar o processo reacional (HANNESETH *et al*., 2006).

2.6 REOLOGIA

2.6.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Reologia é conhecida como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria. De forma geral, qualquer força aplicada à esta matéria (que pode se encontrar

sob o estado sólido, líquido ou gasoso) deriva em um escoamento ou na mudança de seu formato original. Um sólido ideal apresenta uma memória elástica, ou seja, recupera a energia inicial requerida para uma deformação após cessar uma determinada força externa. Em contrapartida, líquidos e gases ideais deformam de forma irreversível, uma vez que a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de escoamento. A maioria dos sistemas presentes na natureza apresentam comportamento entre estes extremos elástico e viscoso, caracterizando-se assim como materiais viscoelásticos.

Em linhas gerais, existem essencialmente dois tipos de escoamento: extensional e cisalhante. Em escoamentos cisalhantes, os elementos dos fluidos escoam um contra o outro, enquanto nos escoamentos extensionais, estes escoam um em direção ao outro. Todos estes movimentos são resistentes à viscosidade e geram gradientes de velocidade capazes de fornecer outras propriedades como as tensões e taxas de cisalhamento, as quais variam de acordo com o sistema estudado (BARNES, 2000).

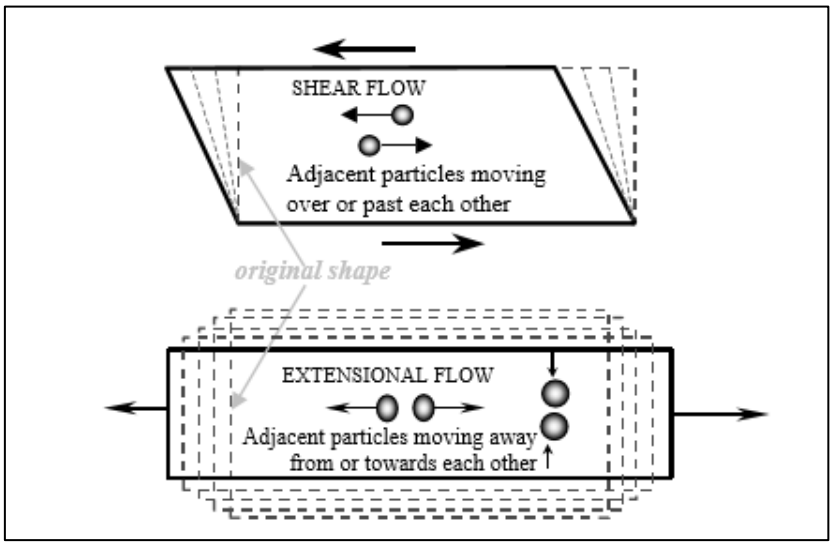


Figura 15: Movimento de partícula em escoamento cisalhante e extensional.
Fonte (BARNES, 2010).

2.6.2 APLICAÇÕES

As medidas reológicas de sistemas sólido/líquido e líquido/líquido são utilizadas em inúmeros produtos industriais como tintas, cerâmicas, cosméticos, tintas para

impressão, alimentos, formulações farmacêuticas e agroquímicas. Em todo esse contexto multifásico, é essencial um controle por parte dos pesquisadores no que se relaciona à reologia de formulação, para que assim seja possível manter-se a estabilidade física do material ao longo da aplicação pelo usuário, além de evitar eventos de sedimentação de partículas em uma suspensão ou líquido que exijam um certo tempo de armazenamento (por exemplo, tintas e emulsões da indústria de alimentos) (FULLER E VERMANT, 2012).

2.7 REOLOGIA INTERFACIAL

2.7.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O conhecimento sobre interfaces complexas entre dois líquidos ou entre um líquido e um gás é de extrema importância para inúmeras aplicações nas áreas de engenharia, fármacos e biomédicas. De fato, a compreensão plena dos mecanismos de adsorção de tensoativos em uma interface fluida se torna crucial para o entendimento de seu funcionamento e potencial uso. Atualmente, existem muitos processos dinâmicos nos quais a caracterização de camadas adsorvidas de tensoativos e estruturas poliméricas é essencial. Dentre estes destaca-se a emulsificação, utilizada amplamente na produção de alimentos, cosméticos, medicamentos e na indústria de petróleo (KARBASCHI *et al.*, 2014).

Moléculas anfifílicas apresentam, naturalmente, afinidade à interface. A migração destas estrutura a região interfacial e deriva em propriedades reológicas, as quais podem ser efetivamente medidas (MASSCHAELE *et al.*, 2010). Características interfaciais não afetam apenas a estabilidade de espumas e emulsões, mas também influenciam em uma variedade de processos tecnológicos como transferência de massa e recuperação avançada de petróleo (PELINPEKO *et al.*, 2012). Recentemente, a comunidade científica tem se direcionado no entendimento das propriedades reológicas interfaciais, especialmente na elasticidade de interfaces promovida pela presença de surfactantes, como por exemplo, proteínas em sistemas biológicos (FULLER e VERMANT, 2012).

Entretanto, existem muitos estudos direcionados sob a perspectiva da reologia *bulk*, conhecida como reologia tridimensional, já que esta pode ser avaliada em múltiplos

planos da matéria (PELINPEKO *et al.*, 2012). De forma adversa, a reologia de interface trilha outra abordagem, pois atua estritamente na avaliação de parâmetros na camada interfacial, sendo definida como uma abordagem bidimensional (PELINPEKO *et al.*, 2012).

Pesquisadores têm evidenciado a importância de um conhecimento mais minucioso sobre os eventos interfaciais, especialmente em relação às medidas reológicas que podem ser obtidas para prever o comportamento de processos naturais e tecnológicos. Entretanto, assim como na reologia tradicional (reologia *bulk*), medir propriedades viscoelásticas pode ser uma alternativa analítica para investigar interações entre moléculas adsorvidas, como por exemplo, adsorção de monocamadas de polímeros ou misturas de polímeros-surfactantes, além da interação entre partículas de um dado sistema (MASSCHAELE *et al.*, 2010). Outras aplicações de interesse incluem encapsulamento de partículas interfacialmente ativas em géis, nanocompósitos de polímeros e processos de sistemas biológicos como divisão celular, transporte sanguíneo pelas células através de pequenos capilares e estabilização do filme interfacial da lágrima humana (FULLER e VERMANT, 2012).

2.7.2 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

Reologia interfacial se direciona no entendimento analítico da resposta de interfaces quando submetidas à deformação e consequentemente, a relevância desta nas inúmeras aplicações industriais. A história desta ciência inicia-se apenas no século XIX, quando a *Paris Academy of Science* publicou o primeiro artigo sobre a formação de um filme entre a interface de uma solução aquosa e óleo (MILLER *et al.*, 2010).

Posteriormente, em 1845, Hagen postulou a ideia de viscosidade de interface, diferente do conceito até então existente para a fase *bulk*. É possível que apenas 25 anos depois o primeiro experimento tenha sido desenvolvido por Plateau, que comparou o amortecimento de uma agulha oscilatória magnética imersa em um líquido, apesar de não saber de fato que o efeito observado fora causado por uma camada impurezas superficialmente ativas. O efeito deste experimento foi, por sua vez, reconhecido por Marangoni, o qual relacionou a presença do gradiente de tensão superficial influenciado pelo movimento da agulha. Gibbs também contribuiu com a formulação da resposta das

camadas interfaciais à perturbações, o qual depois foi aprimorada por Lord Rayleigh (MILLER *et al.*, 2010).

Pode-se considerar como um dos pioneiros do século XX no campo da reologia interfacial o físico e matemático francês Boussinesq, o qual introduziu o conceito de funções reológicas de materiais para explicar o movimento de pequenas gotas e bolhas em um líquido sob a ação gravitacional, como se estas fossem de fato esferas sólidas (FULLER e VERMANT, 2012).

Até o momento poucas referências literárias são dedicadas ao entendimento da reologia de interface. Apenas em 2009 o primeiro livro foi publicado sobre o assunto por Miller e Liggieri. O mesmo apresenta informações detalhadas sobre métodos experimentais de reologia dilatacional e cisalhante aplicadas às interfaces diversas formadas por polímeros, proteínas e misturas de agentes de superfície (MILLER *et al.*, 2010).

2.7.3 CONCEITOS BÁSICOS

Da mesma forma que na reologia tradicional, na reologia de interface é possível extrair parâmetros reológicos da camada estudada, tais como: viscosidade, tensão e módulos elásticos. Ao longo dos últimos anos, pesquisadores corroboraram que a região interfacial é capaz de responder a estímulos e perturbações, sendo possível então obter-se respostas significativas e aplicáveis para inúmeros processos da engenharia.

As principais deformações possíveis em uma camada interfacial seriam expansão/ compressão (formato constante, porém mudança de área) e cisalhamento (área constante, porém mudança no formato) (MILLER *et al.*, 2010). Este princípio segue explicitado na Figura 16:

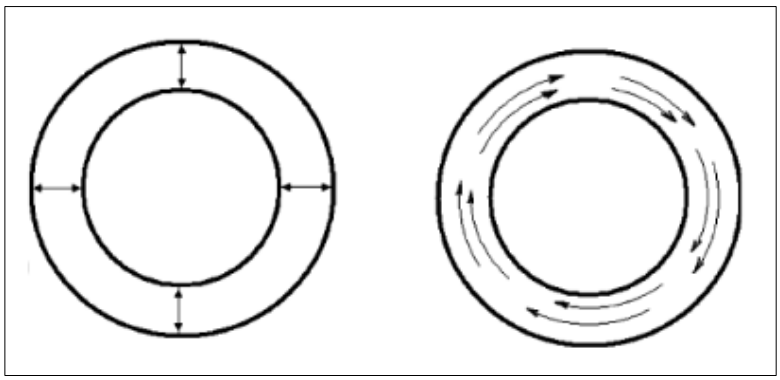


Figura 16: Deformações interfaciais: compressão/expansão (à esquerda) e cisalhamento (à direita). Fonte: (MILLER *et al.*, 2010).

A ideia de compressão e expansão de interface está associada ao princípio da reologia interfacial dilatacional, enquanto o conceito de cisalhamento, por sua vez, se refere, na definição dos autores, a reologia interfacial cisalhante. Desta forma, a partir destas duas abordagens, é possível distinguir parâmetros reológicos como a viscosidade. A viscosidade interfacial cisalhante (η_c) é razão entre a tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de cisalhamento (γ) no plano da interface, e é, portanto, considerada como viscosidade bidimensional.

$$\eta_c = \frac{\sigma}{\gamma} \tag{13}$$

Em contrapartida, a viscosidade interfacial dilatacional (η_d) é definida como uma expansão uniforme da interface a uma taxa constante.

$$\eta_d = \frac{dy}{d\ln Adt} \tag{14}$$

De acordo com Boussinesq, a lei de Hook para extremos elásticos de materiais (representação por uma mola) pode ser aplicada para o cenário interfacial, da mesma forma que a lei de Newton para os extremos viscosos também é aplicável (representação por um êmbolo). A combinação destas duas vertentes, conhecida como o modelo de Maxwell, representa tipicamente o comportamento viscoelástico das camadas interfaciais (MILLER *et al.*, 2010). Líquidos viscoelásticos que obedecem ao modelo de Maxwell incluem, por exemplo, ceras, emulsões e soluções concentradas de polímeros, entretanto, este modelo apresenta uma desvantagem pelo fato de não abordar adequadamente

aspectos de recuperação do material. Em contrapartida, o modelo de Kelvin-Voight é aceitável como uma aproximação para o fator de recuperação, porém insuficiente para prever relaxação. Sendo assim, é utilizado apenas em sistemas elásticos com fracas características viscosas. Outros modelos complexos são propostos pela literatura, como os modelos de Linear e Burger, com o objetivo de promover um entendimento mais detalhado sobre os efeitos de recuperação e relaxação citados acima (PELINPEKO *et al.*, 2012).

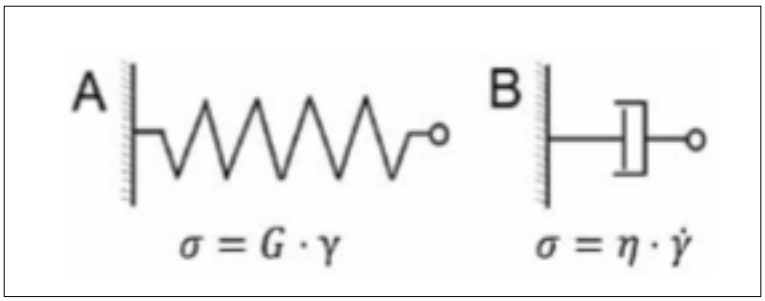


Figura 17: (A) Esquema da mola simulando o extremo elástico das interfaces e (B) esquema do pêndulo simulando o comportamento plástico/viscoso com suas equações correspondentes, onde (σ) representa tensão, (G) a constante da mola e (γ) a deformação. (η) representa viscosidade e (γ) a taxa de cisalhamento. Fonte (PELINPEKO *et al*., 2012).

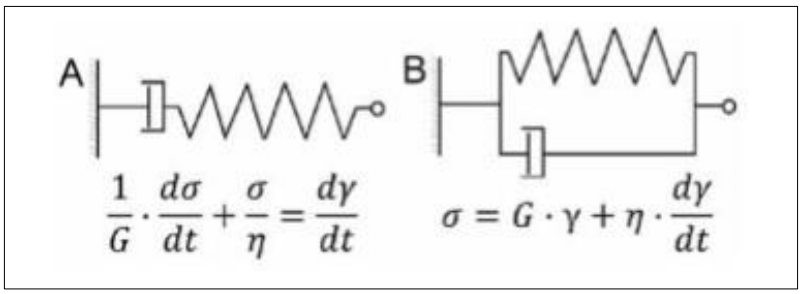


Figura 18: (A) Esquema do modelo de Maxwell e (B) modelo de Kelvin-Voight com as equações correspondentes. Fonte (PELINPEKO *et al.*, 2012).

2.7.4 REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE

A reologia interfacial cisalhante estuda a medida das propriedades reológicas na interface mantendo-se a área interfacial constante (MILLER *et al*., 2010). Uma série de técnicas têm sido propostas na literatura para medir propriedades reológicas interfaciais cisalhantes, e estas podem ser classificadas como métodos diretos ou indiretos. Métodos diretos consistem em medir diretamente o deslocamento ou torque de um corpo de prova localizado na interface, enquanto os métodos indiretos avaliam perfis de velocidade utilizando partículas inertes. Este último, basicamente, se limita para interfaces gás-líquido.

O grande desafio relacionado aos equipamentos de medição refere-se à sensibilidade em detectar tensões na interface na presença de tensões adjacentes na fase *bulk* (KRAGEL e DERKATCH, 2010). Para tal, existe um número adimensional conhecido como número de Boussinesq (B_0) capaz de relacionar características de interface e fase complementar de um dado sistema, além de avaliar se a medida obtida pode ser considerada como resultante de propriedades interfaciais e, se interfere no seio do fluido.

$$B_0 = \frac{Força\ de\ arraste\ da\ superfície}{Força\ de\ arraste\ do\ bulk} = \frac{\eta_s}{\eta_L} \tag{15}$$

Onde (ηs) é a viscosidade interfacial cisalhante, (η_L) a viscosidade cisalhante da fase bulk e (L) é a escala de comprimento apropriada para a geometria do problema em questão. Boussinesq considerou a hipótese de uma fina camada de fluido existente na interface líquido-líquido. O incremento de viscosidade dessa camada é a viscosidade interfacial. B_0 reflete a importância dos eventos interfaciais no cenário bulk (NGUYEN E SCHULZE,2003). Entretanto, além dessa característica, é preciso conhecer o perfil de deformação do sistema para determinar efetivamente a taxa de cisalhamento onde a sonda de medição do aparato experimental encontra a superfície (SANDIA NATIONAL LABORATORIES, 2010).

2.7.4.1 REÔMETROS CISALHANTES

Os reômetros cisalhantes se classificam de acordo com o método direto ou indireto aplicado à sua operação. A Figura 19 ilustra os principais aparatos de medição de propriedades reológicas cisalhantes existentes. Especificamente, a Figura 19a reporta o

desenvolvimento do primeiro reômetro capilar 2D baseado no escoamento por pressão dentro de um canal (FULLER e VERMANT, 2012). As Figuras 19b e 19c ilustram os equipamentos rotacionais com a utilização de geometrias distintas, conhecidas como *Couette* (geometria bicone) e *double-wall Couette* (conhecida como *double-wall ring*). Esta última é amplamente utilizada em testes reológicos tendo em vista a vantagem de maximizar o perímetro por unidade de área, podendo ser acoplada a um reômetro de sensibilidade rotacional para a execução de ensaios. Por fim, a Figura 19d apresenta o reômetro interfacial baseado no aparato desenvolvido por Plateau (movimento oscilatório de uma agulha magnética por efeito de agentes de interface), submetido à pequenas melhorias e adaptações.

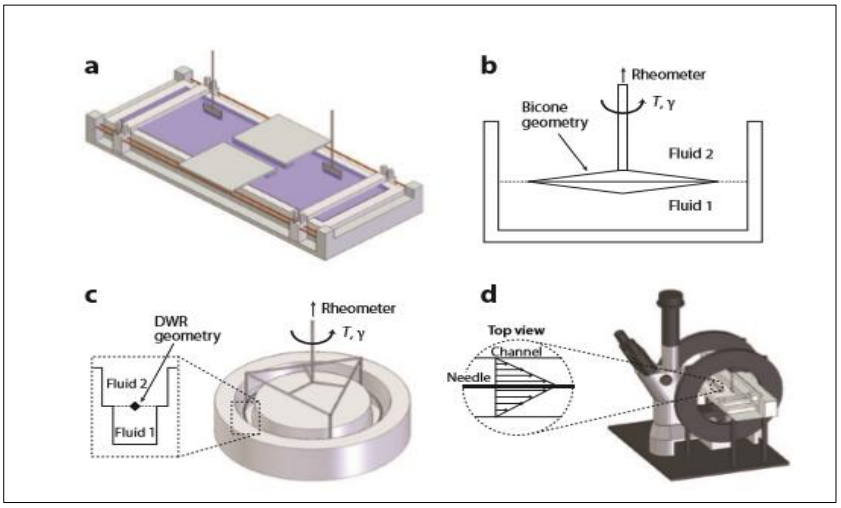


Figura 19: Tipos de reômetros interfaciais cisalhantes mais utilizados. (A) Reômetro de superfície por canal (B) Reômetro com geometria bicone (*Couette)* (C) Reômetro com geometria do anel (*double-wall ring)* (D) Reômetro adaptado dos experimentos de Plateau (*interfacial rod rheometer*). Fonte: (FULLER e VERMANT, 2012).

2.7.5 REOLOGIA INTERFACIAL DILATACIONAL

A reologia interfacial dilatacional se apresenta como uma importante ferramenta para a investigação de eventos causados por tensoativos, proteínas, polímeros ou nanopartículas. Diferente da reologia interfacial cisalhante, na dilatação de interfaces (compressão/expansão), a deformação é de fato a variação de tensão interfacial de acordo com a variação de área da mesma (RAVERA *et al.*, 2010). A elasticidade de Gibbs,

definida pela Equação 15, demonstra que camadas interfaciais são compressíveis, diferentemente do que pode ser observado na fase bulk.

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln A} \tag{15}$$

O parâmetro (ε) definido como módulo interfacial é a medida da resistência à criação de gradientes na tensão superficial/ interfacial, cuja unidade é (mN/M) (FULLER e VERMANT, 2012). De forma mais abrangente, algumas referências adotam a variável de deformação de superfície (σ) ao invés da variável de tensão interfacial (γ). Para monocamadas insolúveis, em baixas deformações, o módulo elástico interfacial pode ser obtido através de isotermas de equilíbrio de pressão de superfície. A elasticidade, por sua vez, apresenta uma componente real e imaginária, definida por:

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon'' \tag{16}$$

Onde (ε') e (ε'') representam respectivamente o módulo elástico e o módulo viscoso interfacial, assim como na reologia convencional 3D, é possível extrair os módulos complexos de materiais (G) e suas componentes elásticas e viscosas, (G') e (G'').

Contudo, a maioria dos experimentos dilatacionais de interface se direcionam em medir propriedades de uma forma dinâmica, ou seja, cada valor é obtido por tempo, como por exemplo, a tensão interfacial transiente $\gamma(t)$ o módulo elástico transiente, $\varepsilon(t)$.

As técnicas de medidas dilatacionais são essencialmente utilizadas para investigar o equilíbrio e propriedades dinâmicas de interfaces simples e complexas. De forma complementar, são uma plataforma para monitorar concentração de tensoativos, competição por adsorção e magnitudes de interações considerando moléculas com estruturas químicas distintas. Atualmente, o equipamento mais utilizado para a obtenção de parâmetros reológicos interfaciais dilatacionais é o tensiômetro de gota, que é capaz de monitorar a tensão interfacial de duas formas: a primeira seria baseando-se no perfil de gota e a segunda seria por medidas de pressão por capilaridade (RAVERA *et al.*, 2010). Entretanto, a tensiometria pelo perfil da gota será o foco deste trabalho, e, portanto, será explorada em detalhes nos próximos capítulos.

2.7.5.1 TENSIÔMETRIA DE GOTA PENDENTE/ASCENDENTE

A tensiometria de análise do perfil da gota (TPG), do inglês *drop/bubble profile tensiometry (DPT),* é uma técnica aplicável e eficiente para medidas de propriedades mecânicas de interfaces complexas. Esta técnica, assim como a análise por capilaridade, explora a relação entre raio de curvatura da gota, diferença de pressão entre as fases imiscíveis e a tensão interfacial (RAVERA *et al*., 2010). Tal relação é expressa pela equação de Laplace, conforme explicitada abaixo

$$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) \tag{17}$$

Onde (R_1) e (R_2) são os raios de curvatura da gota e (γ) é a tensão interfacial/superficial atuante. O parâmetro de tensão, γ, pode ser substituído pela energia de superfície, σ, sendo que a equação passa a ser chamada pelos autores de equação de Young-Laplace, sendo apenas permitida para interfaces líquidas puras.

Sob a ação gravitacional, uma gota de um líquido dentro de uma fase líquida assume um formato esférico, que minimiza a energia total do sistema. Seu formato é determinado pela combinação de tensões interfaciais/superficiais e efeitos de gravidade: forças de superfície tendem a formar gotas mais esféricas, enquanto a gravidade promove um efeito de alongá-las ou comprimi-las (RAVERA *et al*., 2010). O número adimensional, conhecido como *Bond number* (B_0) expressa a relação entre forças superficiais e gravitacionais e permite avaliar se a gota do ensaio é dita como Laplaciana (YU *et al*., 2016).

$$B_0 = \frac{\Delta p \cdot g \cdot R^2}{\gamma} \tag{18}$$

A equação de Laplace (17) juntamente com a dependência de pressão e a ação gravitacional, deriva em um conjunto de equações diferenciais (Equações 19, 20 e 21) em termos do aspecto geométrico da gota, considerando eixos z e x como coordenadas e ângulo normal ϕ tangente ao perfil da mesma (MILLER *et al*., 2010).

$$\frac{dx}{ds} = \cos(\phi) \tag{19}$$

$$\frac{dz}{ds} = sen(\phi) \tag{20}$$

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{1}{R} = \pm \beta Z + \frac{2}{b} - \frac{sen(\phi)}{x} \tag{21}$$

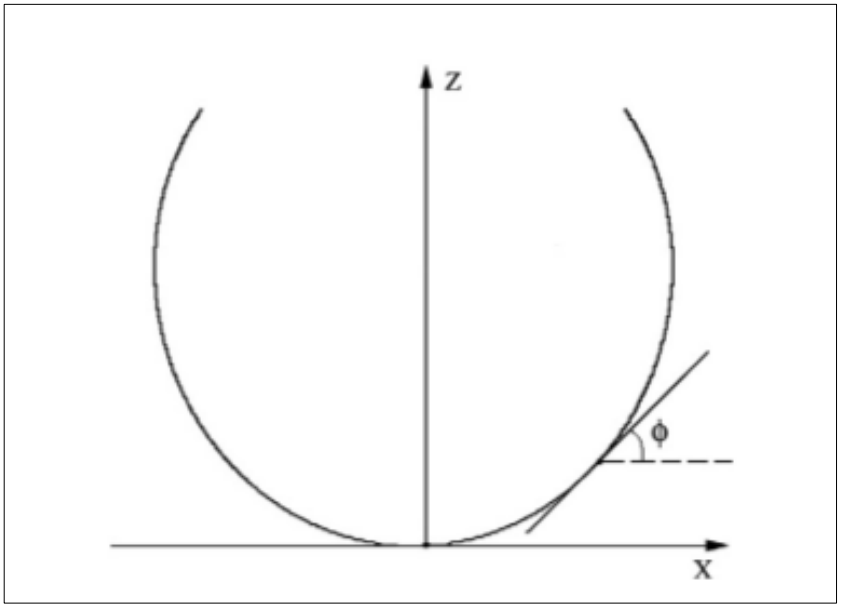


Figura 20: Perfil do menisco da gota e seu sistema de coordenadas (x,z).
Fonte: (RAVERA *et al*., 2010).

Quando o vértice da gota se localiza no eixo (0,0), o eixo *x* é abscissa do sistema do perfil, *z* é a ordenada, *R* é o raio de curvatura no ponto (*x*, *z*), *b* é o raio e o parâmetro β pode ser definido pela equação abaixo

$$\beta = \frac{\Delta\rho \cdot g}{\gamma} \tag{22}$$

O sinal (+) da Equação 21 é utilizado quando se tem cenários de estudo de molhabilidade da gota (*sessile drop*) e o sinal (-) é aplicado para cenários de gotas pendentes ou ascendentes. Através dos tensiômetros especializados, é possível obter-se tensão superficial/interfacial em função do tempo em paralelo com mudanças de área interfacial por meio de oscilações harmônicas. Entretanto, para os resultados de módulo elástico interfacial, é preciso aplicação do método da Transformada de Fourier, o qual considera os resultados desses parâmetros reológicos considerando o efeito de dilatação

da camada interfacial, assim como características de ângulos de fase, área de interface e frequência (MILLER *et al*., 2010). Os softwares mais modernos acoplados a estes equipamentos de medição efetuam esse tratamento de dados de forma automática e precisa.

2.7.5.2 TENSIÔMETRO DE GOTA PENDENTE

O desenvolvimento de aparatos cada vez mais precisos tem se mostrado crucial para uma melhor compreensão dos mecanismos de estabilização de filmes interfaciais. Tipicamente, a tensiometria de gota pendente (TGP) se mostra eficiente para os estudos de equilíbrio mecânico de interfaces, uma vez que é exigida apenas pequenas variações da área superficial para a obtenção de medidas precisas e confiáveis. Além disso, para os ensaios, são necessárias pequenas quantidades de líquidos, apenas o suficiente para formar uma gota, o que geralmente ocorre na faixa de microlitros. Pode ser utilizada em interfaces gás/líquido ou líquido/líquido e é aplicável desde solventes puros até soluções concentradas (RAVERA *et al.*, 2010).

A Figura 21 representa o esquema da técnica TGP. Basicamente, os tensiômetros de gota são compostos por uma pequena câmara que abriga uma cubeta com um líquido onde, no qual, a gota se forma com outro líquido. De acordo com a densidade do fluido de análise, a configuração da gota pode ser ascendente ou pendente (RAVERA *et al.*, 2010). O perfil da gota é monitorado por uma câmera de alta resolução conectada ao computador com o software do equipamento. Pela imagem da gota, as coordenadas de seu perfil são obtidas e comparadas com o conjunto de equações a partir da resolução de Laplace, buscando uma aproximação otimizada do perfil teórico com o perfil capturado.

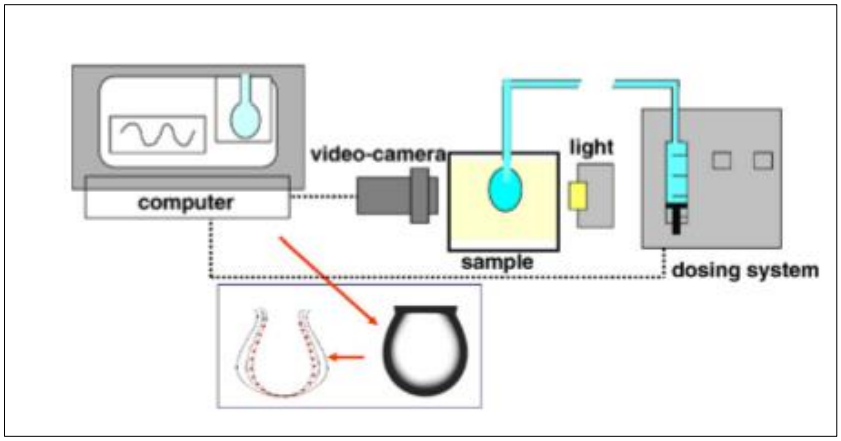


Figura 21: Esquema da técnica TPG. Fonte: (RAVERA *et al.*, 2010).

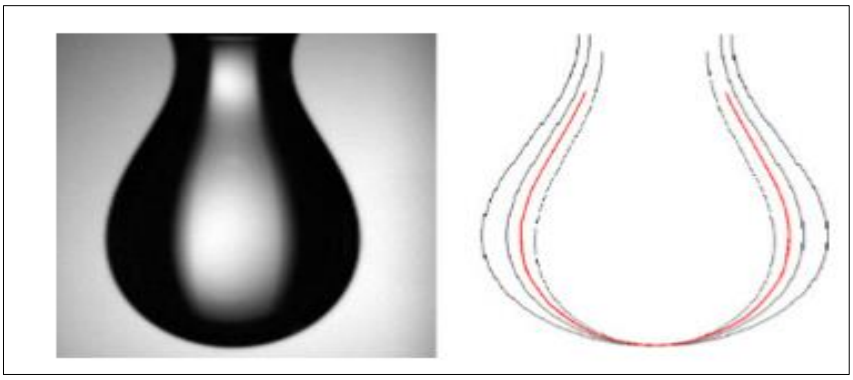


Figura 22: Representação da aproximação da imagem da gota capturada pela câmera (à esquerda) com o perfil teórico calculado pelo software (à direita). Fonte:(MILLER *et al.*, 2010).

Versões mais modernas da técnica TGP, e em particular alguns tensiômetros comerciais, são capazes de controlar a área interfacial assim como as características geométricas da gota em função do tempo. Este princípio é definido pelos autores como *feed-back loop*, o qual consiste em comparar efetivamente o valor da área com o valor pré-definido computacionalmente, o que tem se mostrado como uma estratégia válida para o estudo da tensão interfacial dinâmica e as respostas da interface por perturbações controladas (RAVERA *et al*., 2010).

Inúmeros algoritmos e procedimentos têm sido propostos a fim de aprimorar a obtenção do perfil da gota. Em particular, a análise do formato da gota assimétrica, do inglês *axisymmetric drop shape analysis* (*ADSA*), se apresenta como um procedimento

computacional válido para a o TPG. Neste processo, o parâmetro β na Equação 21 as coordenadas dos vértices gota x_0 e y_0 e sua curvatura *b* são utilizadas como parâmetros de ajuste, e requerem uma detecção avançada das imagens obtidas e as soluções teóricas do conjunto de equações da gota (ROTENBERG *et al.*, 1982).

Recentemente, novas pesquisas avançam no aprimoramento da técnica *ADSA*, conforme apresentado no trabalho de Yu *et al* (2016). Os autores demostram melhorias computacionais em três aplicações, incluindo controle do volume de gota por evaporação natural, controle preciso de variações da área superficial para uma maior semelhança com sistemas biológicos (surfactantes naturais do pulmão) e controle de pressão de superfície interfacial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A investigação de fenômenos de interface no petróleo tem sido abordada nos últimos anos por diversos pesquisadores. De forma especial, a presença de soluções de naturezas salinas diversas e cenários de pH elevado influenciam nas respostas interfaciais e se assemelham as problemáticas reais reportados por profissionais da área. Este capítulo visa abordar as principais publicações relacionadas aos eventos interfaciais A/O e aos fatores capazes de influenciar os mesmos. Os artigos apresentados a seguir foram utilizados como referência neste trabalho. Algumas publicações são exclusivamente para a aplicação na indústria de petróleo, porém outros artigos utilizando o estudo de reologia de interface com outros tensoativos também foram empregados neste trabalho, considerando a boa fundamentação teórica abordada nos mesmos.

Lashkarbolooki *et al* (2014) realizaram um estudo experimental a fim de determinar a influência do tipo e concentração de sal nas propriedades de tensão interfacial (TI) e o ângulo de contato (AC) de soluções aquosas e petróleo com conteúdo asfaltênico. Para o estudo de AC, empregou-se a superfície de rochas carbonáticas. A concentração de diferentes sais incluindo NaCl, KCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $CaCl_2$ e $MgCl_2$ foram avaliadas em uma faixa variada de força iônica. Os resultados de TI revelaram que o efeito das soluções de íons divalentes é menor do que o observado nos sistemas monovalentes, especialmente quando os primeiros estão ligados aos ânions cloreto. Os resultados com cátions de magnésio refletem que estes diminuem mais significativamente

a TI do que cátions de cálcio. Em linhas gerais, avaliou-se que o efeito da força iônica é crucial para os resultados da TI, independente da natureza salina estudada. Os resultados mostraram que os menores valores de TI são obtidos a uma concentração acima de 0.053 $mol.kg^{-1}$, especialmente quando íons divalentes de $MgCl_2$ foram empregados. Maiores valores de tensão foram observados nos cenários de sais monovalentes (NaCl e KCl). Quanto ao estudo de AC, os ensaios reportaram que NaCl e KCl apresentam os menores efeitos quanto à molhabilidade da superfície, enquanto os divalentes (de forma especial o $MgCl_2$) sugerem uma resposta mais dominante quando à esta condição.

Alves *et al* (2014) investigaram a influência da salinidade de soluções aquosas nas propriedades interfaciais de um petróleo brasileiro. A tensiometria de gota pendente foi aplicada para conduzir os estudos reológicos, e os autores empregaram uma metodologia para a obtenção de parâmetros importantes, como por exemplo, o volume de gota experimental ótimo. As propriedades viscoelásticas foram avaliadas através de testes dinâmicos ao longo de 24 horas. Eles também avaliaram o tempo de envelhecimento do filme interfacial a uma temperatura de 40°C quanto aos efeitos de compressibilidade. Os resultados indicaram que o módulo interfacial elástico total e suas componentes individuais (elástica e viscosa) são influenciadas diretamente pelo aumento da concentração de sal, revelando a formação de uma interface A/O rígida. Além disso, a presença de soluções salinas conduz a uma forte atividade interfacial dos surfactantes naturais do óleo cru, acarretando efeitos de alta elasticidade e compressibilidade.

Bertelli *et al* (2014) estudaram parâmetros capazes de auxiliar no entendimento da formação do filme de naftenato de cálcio através da reologia interfacial cisalhante (método do anel de Du Nouy). O comportamento reológico foi avaliado em função da concentração ácida de ARN (ácido naftênico tetracarboxilíco), concentração de cálcio, presença de íons de magnésio e a adição de inibidores químicos comerciais. Foram conduzidos em paralelo testes de mistura bifásicos, porém estes não apresentaram correlação direta com os testes reológicos cisalhantes. O método oscilatório do anel de Du Nouy foi uma estratégia mais precisa e exigiu pequenas quantidades do conteúdo ácido ARN, comparando-se com o teste de mistura bifásico. Os autores observaram que o aumento da concentração de íons de cálcio na fase aquosa promoveu uma rápida formação do filme de naftenato de cálcio, o que pôde ser quantificado pelo aumento do valor do módulo complexo elástico (G'), atribuído essencialmente ao aumento de ligações

iônicas no filme interfacial. Em relação à salinidade, o aumento da concentração de NaCl gerou dois cenários: o aumento do módulo interfacial elástico e do tempo necessário para a formação de um gel viscoelástico na interface. Isso ocorreu devido à lenta separação do componente carboxílico ácido pelo aumento de força iônica na solução aquosa avaliada. A adição de inibidores comerciais se mostrou como uma alternativa prática para o retardamento da reação de espécies carboxílicas. Esta etapa provocou uma redução de *G'* em relação à formulação de controle, sendo importante para diferenciar o desempenho dos tensoativos na prevenção da formação dos filmes.

Brandal *et al* (2005) investigaram interações entre ácidos naftênicos modelos e extraídos de frações de petróleo através de mudanças na TI, correlacionando esta com as reações interfaciais. A tensiometria de gota pendente também foi abordada neste trabalho. Sais divalentes foram adicionados na fase aquosa: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$ e $BaCl_2$. Estes cátions são extremamente comuns na água de produção e em depósitos de naftenato. Os resultados sinalizaram que a TI depende fortemente de parâmetros como a estrutura do ácido carboxílico, força iônica da solução, tipo de cátion divalente, assim como o pH do meio. O contato de espécies metálicas em solução com as estruturas naftênicas dissociadas provocaram uma diminuição no valor da TI. Forças eletrostáticas através da interface são apresentadas como a possível causa desta queda de tensão, as quais se relacionam também com a formação de complexos ácidos positivamente carregados, os quais apresentam elevada atividade interfacial. Além disso, ao adicionar-se cátions divalentes nos sistemas interfaciais, os autores sinalizam que o mecanismo reacional dominante se relaciona com efeitos de hidratação do cátion, o que afeta a afinidade do mesmo em direção a interface e, consequentemente, a interação com os compostos dissociados.

Moradi *et al* (2016) utilizaram a reologia interfacial cisalhante para avaliar aspectos de força iônica e natureza salina de sais. Os autores utilizaram um petróleo como fase oleosa e soluções de sais monovalentes e divalentes em diferentes concentrações (Na_2SO_4, $CaCl_2$ e NaCl). O trabalho discute que os resultados quanto às respostas interfaciais relacionam-se com efeitos de adsorção e reorganização dos surfactantes na interface, e que este processo exige algumas horas. A força iônica do meio seria um fator importante na formação de uma película rígida ao redor da interface, ocorrendo lentamente devido a uma barreira elestrostática entre a dupla camada da interface e as

estruturas polares, além do conteúdo naftênico presente no petróleo. Foi avaliado que as estruturas de ácido naftênico dissociadas na interface competem com os asfaltenos também presentes no óleo cru, o que os autores atribuem a uma diminuição de rigidez interfacial. Os autores apresentaram alguns comportamentos que podem acontecer simultaneamente sob condições experimentais adotadas: adsorção competitiva dos componentes naftênicos, a qual é controlada pela força iônica da solução salina e o rearranjo do componente adsorvido como resultado da saturação de interface com os tensoativos. Os resultados traduziram a complexidade das interações de interface considerando asfaltenos e ácidos naftênicos.

Miller *et al* (2010) apresentaram os fundamentos essenciais no que se relaciona a reologia de interface e as técnicas empregadas para a medição das propriedades interfaciais por diferentes tipos de tensoativos. Os autores resumiram as principais equações que regem a tensiometria de gota pendente, assim como a interface de operação computacional. O artigo apresentou discussões experimentais acerca da dinâmica de adsorção de camadas interfaciais formadas por polímeros. Soluções de β-caseína (BSC) e albumina bovina (BSA) foram medidas a uma frequência de oscilação fixa de 0,13 Hz através do método do perfil de gota. Medidas do módulo interfacial foram avaliadas com a dependência da pressão de superfície (Π) e os autores validaram a coerência dos dados experimentais com o ajuste de curvas realizado para os mesmos resultados. O conceito de elasticidade é efetivamente relacionado com mudanças conformacionais dos tensoativos, as quais ocorrem dentro da interface, evidenciando a complexidade dos fenômenos desta natureza.

Poteau e Argilier (2005) investigaram a tensão interfacial de interfaces água/tolueno (A/T) formadas por diferentes concentrações de asfaltenos. Os autores demonstraram a influência significativa do pH nas propriedades interfaciais do asfalteno na interface (A/T). Nas condições de pH alto ou baixo, os grupos funcionais dos asfaltenos se tornam carregados, aumentando assim sua atividade interfacial, uma vez que estes são materiais anfóteros e as cargas adquiridas nestas condições (pH alto ou baixo) aumenta seu comportamento hidrofílico e promovem um acúmulo mais fácil na interface quando estão carregados. Avaliou-se que a concentração de surfactantes também influencia diretamente nos eventos de coalescência. Os autores também avaliaram a influência interfacial de ácidos naftênicos naturais adicionados ao sistema contendo asfaltenos e

tolueno. As emulsões foram preparadas na razão (83% de ácido naftênico para 17% de asfaltenos). Preparou-se também emulsões contendo apenas conteúdo naftênico, porém as mesmas não se apresentaram muito estáveis, com exceção das preparadas em pH 12, onde existem mais grupos carboxílicos ionizados. O comportamento verificado pela mistura de ácidos e asfaltenos foi relativamente próximo do observado para as emulsões contendo apenas asfaltenos: as cargas adquiridas em pH baixo e pH alto aumenta o comportamento hidrofílico das moléculas superficialmente ativas e a concentração de superfície consequentemente aumenta. Em linhas gerais, verificou-se que asfaltenos se acumulam mais facilmente na interface quando carregados, efeito este que é evidente nas faixas de pH mais elevado, já que asfaltenos apresentam mais grupos ácidos do que básicos. Nestas condições, os efeitos de coalescência foram fracamente observados. O artigo tabém sinalizou que as interações entre ácidos naftênicos e asfaltenos facilita os rearranjos moleculares na interface.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordados os materiais, equipamentos, surfactantes, as técnicas de caracterização e os métodos utilizados para a medição dos parâmetros reológicos interfaciais, além do preparo do óleo modelo e emulsões.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no procedimento experimental deste trabalho seguem apresentados na relação:

- Equipamento para a medida de ressonância magnética nuclear (RMN - Varian Mercury VX 300 MHZ);
- Espectrômetro de massas (Q-Extractive, Thermo Scientific, Bremen);
- Espectrômetro do infravermelho por transformada de fourier e reflexão total atenuada (FTIR - Thermo Scientific);
- Microscópio (Axiovert, modelo 40 MAT - Carl Zeiss);
- Mini agitador Ultra-Turrax (IKA, modelo T10 Basic);
- Tensiômetro de gota pendente/ascendente (Teclis Tracker, modelo H);

- Titulador Potenciométrico (Metler Toledo, modelo Titrando 836);
- Turbiscan (LAB).

A espectrometria de massas (CG-MS) foi realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás e a técnica de espectroscopia do infravermelho e reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada nas dependências do ENGEPOL UFRJ.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizada no Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA). O equipamento utilizado foi o Varian Mercury VX (300 MHz), sendo o espectro de hidrogênio feito a 300MHz e o de carbono 13 feito a 75,2 MHz.

4.2 SURFACTANTES

4.2.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

O ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) é um produto de origem animal formado por misturas de ácidos graxos sólidos e matérias graxas. Apresenta coloração branca ou levemente amarelada e se apresenta sob a forma de pequenos cristais sólidos, com um valor de densidade de 0,980 $kg.m^{-3}$ a 25ºC. É altamente solúvel em benzeno, tetracloreto de carbono, éter, etanol (95%), hexano e praticamente insolúvel em água (HANDBOOK OF FARMACEUTICAL EXCIPIENTS, 2000). As Figuras 23 e 24 abaixo ilustram, respectivamente, sua fórmula estrutural e o aspecto granular cristalino.

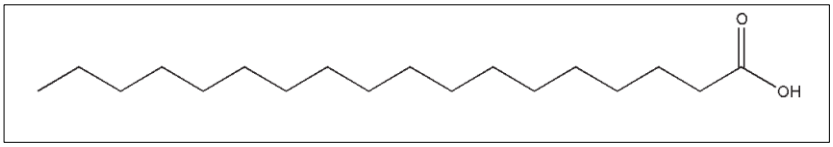


Figura 23: Fórmula estrutural do ácido esteárico. Fonte: (HANDBOOK OF FARMACEUTICAL EXCIPIENTS, 2000).

Figura 24: Ácido esteárico sólido.

É amplamente empregado em formulações farmacêuticas, cosméticos, produtos têxteis e alimentos. Em linhas gerais, atua como agente estabilizante de emulsões e cremes, tendo em vista suas propriedades como tensoativo (HANDBOOK OF FARMACEUTICAL EXCIPIENTS, 2000).

A fim de corroborar sua estrutura química, foi efetuada a técnica de espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier e reflexão total atenuada (FTIR - ATR). O equipamento é da marca Thermo Scientific e segue ilustrado na Figura 25. Esta análise foi realizada nas dependências do ENGEPOL UFRJ e o ácido foi cedido pelo Laboratório de Processos Orgânicos da UFRJ.

Figura 25: Equipamento da técnica FTIR-ART.

4.2.2 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

A mistura de ácidos naftênicos comercial é uma mistura complexa de ácidos carboxílicos cíclicos saturados ou insaturados, além de possivelmente outros componentes como ésteres. Apresenta densidade de 0,92 $kg.m^{-3}$ a 20ºC e sob a forma líquida com uma coloração amarelo escuro. Pouco se conhece de fato sobre sua composição química, já que não se trata efetivamente de um ácido naftênico puro. Contudo, Brandal *et al* (2005) utilizou uma mistura comercial similiar a fim de avaliar o efeito da natureza naftênica na interface A/O e obteve respostas quanto a tensão interfacial em diferentes cenários da fase *bulk*. Este foi comprado da Sigma Aldrich e fornecido pelo Laboratório de Engenharia de Colóides da UFRJ.

Foram efetuadas duas técnicas de caracterização complementares a fim de identificar mais precisamente a estrutura química da mistura comercial. A primeira foi a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), realizada no Instituto de Macromoléculas da UFRJ (IMA). O equipamento utilizado foi o Varian Mercury VX (300 MHz), sendo o espectro de hidrogênio feito a 300 MHz e o de carbono-13 foi feito a 75,2 MHz. A segunda foi a espectrometria de massas (CG-MS) realizada no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, da marca Thermo Scientific. Os equipamentos de ambas as técnicas seguem apresentados abaixo.

Figura 26: (À esquerda) Equipamento para o RMN. (À direita) Equipamento para o CG-MS.

4.3 SAIS MONOVALENTES E DIVALENTES

Com o objetivo de estudar a influência de sais na reologia interfacial, estudou-se dois sais de natureza monovalente; o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de potássio (KCl); e dois de natureza divalente; cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e cloreto de bário ($BaCl_2$). A escolha de tais sais baseou-se na presença destes na água de produção e as diferenças estruturais e químicas entre os mesmos. Todos os sais foram comprados da VETEC.

Para cada sal, foram preparados 150 ml de solução com água deionizada com condutividade de 0,05 µS/cm. Para os sais monovalentes (NaCl e NaCl) foram feitas duas concentrações e para os sais divalentes ($CaCl_2$ e $BaCl_2$) foram realizadas três concentrações, sendo todas calculadas em mol.L^- (Tabela 7).

Tabela 7: Concentração dos sais monovalentes e divalentes utilizados.

	Sal	Concentração (mol.L^{-})
1	NaCl	0,25
2	NaCl	0,60
3	KCl	0,25
4	KCl	0,60
5	$CaCl_2$	0,025
6	$CaCl_2$	0,05
7	$CaCl_2$	0,10
8	$BaCl_2$	0,025
9	$BaCl_2$	0,05
10	$BaCl_2$	0,10

4.4 ÓLEO MODELO

4.4.1 COMPOSIÇÃO

A fim de se aproximar da composição química do petróleo, foram escolhidos o hexadecano (99% Sigma Aldrich) e o tolueno (99% Isofar) como solventes orgânicos para compor a fase oleosa do sistema de estudo. O hexadecano é um hidrocarboneto parafínico incolor constituído por uma cadeia de 16 carbonos com 34 átomos de hidrogênio e valor de densidade de 0,773 g.ml^{-}. O tolueno é um hidrocarboneto aromático incolor naturalmente presente no óleo cru, produzido através do refinamento do mesmo como subproduto da produção do estireno (FORSTER *et al*, 1994). Este apresenta densidade de 0,867 kg.m^{-3}.

Em inúmeros ensaios no tensiômetro foi observada evaporação/dissolução da gota na fase aquosa. Verificou-se que a mistura de 90% de hexadecano e 10% tolueno era o ideal para os testes reológicos, uma vez que o hexadecano é insolúvel em água, e sendo assim, o volume de gota era mantido constante do início ao final dos ensaios sem dissolução. Foram feitas análises considerando a fase oleosa apenas com o tolueno, porém este reagente apresenta uma certa solubilidade em água (0,05g /100 ml), causando um

decréscimo do volume de gota ao longo do experimento. Sendo assim, o sistema hexadecano e tolueno (9:1) foi escolhido como fase oleosa.

4.4.2 PREPARO

4.4.2.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

Foram preparados 10 ml de fase oleosa para a realização dos testes de reologia e tensão interfacial. O ácido esteárico foi adicionado à mistura oleosa na concentração de 0,5% (m/v), baseando-se em estudos preliminares de mapeamento da concentração micelar crítica (CMC). Após misturar o hexadecano e o tolueno em um frasco de reagente com o auxílio de pipetas graduadas, adicionou-se a quantidade necessária de ácido e deixou-se a mistura sob uma placa de agitação/aquecimento durante 20 minutos a 70ºC. Após esse tempo, resfriou-se a placa para 25ºC e agitou-se novamente a mistura por mais 20 minutos. Todos os cenários foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

4.4.2.2 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Para a mistura comercial, preparou-se a mesma quantidade de óleo modelo (10 ml) para os dois tipos de ensaio (reologia e tensão interfacial) e o surfactante líquido foi adicionado na concentração de 0,5% (v/v) com o auxílio de uma pipeta automática. Este valor de concentração baseou-se no método *IAT* (índice de acidez total), tendo em vista os dados da literatura quanto à presença naftênica crítica em óleos crus (0,5 mg KOH/g). O volume de óleo modelo preparado foi suficiente para a realização de testes semanais, pois o tensiômetro exigiu pequenas quantidades de amostra (na ordem de µL). Todos os cenários foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

4.4.2.2.a MÉTODO *IAT*

A metodologia empregada a fim de determinar a concentração da mistura naftênica foi a titulação potenciométrica, através do método *IAT* (índice de acidez total). Para isso, utilizou-se o equipamento de titulação da marca Metler Toledo, modelo Titrando 836, conforme ilustrado na Figura 27.

No processo de titulação, o potencial elétrico do eletrodo indicador é medido como função do volume de titulante adicionado. O ponto de equivalência da reação é reconhecido pela mudança súbita de potencial, a qual pode ser avaliada no gráfico das leituras de potencial contra o volume de solução titulante (MENDHAM *et al*., 2002).

A Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials – ASTM*) estabeleceu um método de teste padrão para a determinação do Índice de Acidez (IAT) de produtos do petróleo por titulação potenciométrica, cuja norma é definida por D 664-06. Este método expressa a quantidade de KOH necessária para titular 1g de amostra dissolvida em um solvente específico (solução *IAT*).

A solução *IAT* deve ser preparada com 5 mL de água, 495 mL de álcool isoproprílico e 500 mL de tolueno. Esta foi preparada em grandes quantidades (1L de solução) e o valor do branco foi determinado antes da titulação da amostra. A quantidade de solução *IAT* usada em cada titulação é definida como 110 mL. A amostra foi preparada com o óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1), na concentração inicial de 0,5% (v/v) da mistura comercial de ácidos naftênicos da Sigma Aldrich.

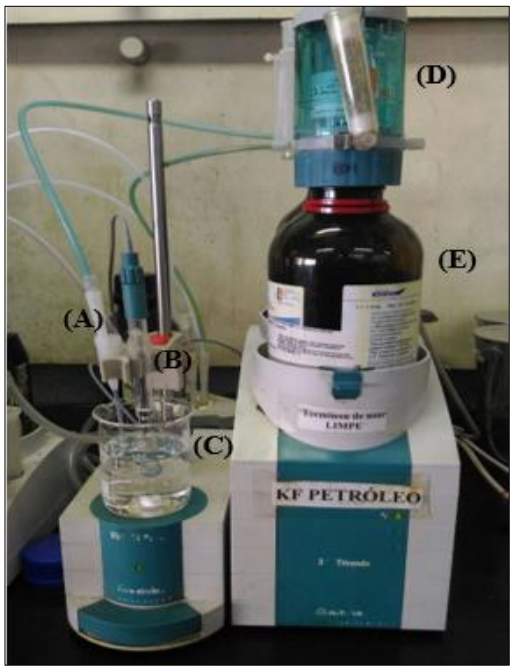


Figura 27: (À esquerda) Titulador potenciomêtrico utilizado para a determinação da concentração da mistura comercial naftênica. (A) Gotejador de KOH, (B) Eletrodo, (C) Amostra, (D) Bureta de 10 ml e (E) Solução de KOH a 0,1 mol.L^{-1}.

4.5 SOLUÇÃO TAMPÃO

Com o objetivo de avaliar a influência do pH nas respostas reológicas e nas emulsões, preparou-se uma solução tampão Tris (99% Synth) – HCl (99% Sigma Aldrich), nos valores de pH de 7,3 e 8. Este tampão é amplamente utilizado em bioquímica e biologia molecular, especialmente pela semelhança com o pH fisiológico da maioria dos organismos vivos. Tris é uma abreviação para o composto orgânico tris (hidroxilmetil) aminometano, cuja fórmula molecular é $(HOCH_2)_3CNH_2$. Apresenta um valor de pKa de aproximadamente 8,08 a 25ºC, o que confere sua capacidade tamponante nas faixas de pH 7 a 9. Os cálculos para a preparação da solução tampão basearam-se na equação de *Henderson -Hasselbach* e seguem explicitados no Anexo 8.1. A solução tampão também foi preparada a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). A Figura 28 apresenta o composto Tris utilizado no preparo da solução tampão deste trabalho.

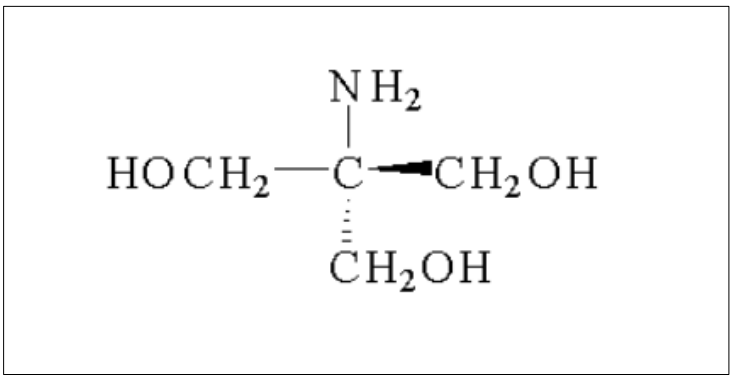


Figura 28: Estrutura molecular do composto Tris. Fonte: (PRODUCT INFORMATION SIGMA).

4.6 EMULSÕES

4.6.1 COMPOSIÇÃO

Foram preparadas emulsões compostas por 50% de óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1), contendo o ácido esteárico (0,5% m/v) e a mistura comercial naftênica (0,5% v/v), e 50% de fase aquosa. Para esta última, considerou-se os cenários de água deionizada, pH 8 e soluções salinas com o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio em água deionizada e em pH básico. Utilizou-se água do deionizador com condutividade de 0,05 μS/cm e a solução tampão de Tris-Hcl. As concentrações das soluções salinas foram escolhidas considerando os valores máximos das mesmas para os testes de reologia interfacial dilatacional (0,6 $mol.L^-$ para o NaCl e 0,1 $mol.L^-$ para o $CaCl_2$).

4.6.2 PREPARO

As emulsões foram preparadas para um volume final de 40 ml. Ao todo, foram feitas seis emulsões, considerando as condições citadas anteriormente. As Tabelas 8 e 9 mostram a codificação das emulsões, especificando suas respectivas fases oleosas e aquosas. A concentração de ambos surfactantes foi mantida a mesma para todas as emulsões (0,5% m/v para o ácido esteárico e 0,5% v/v para a mistura comercial de ácidos naftênicos). Sendo assim, para a fase oleosa de 20 mL, a massa de ácido esteárico pesada foi de 0,0941g e o volume da mistura comercial de ácidos naftênicos utilizado foi de 100

μL. Todas as emulsões foram preparadas a temperatura ambiente (aproximadamente 25ºC).

Tabela 8: Codificação das emulsões contendo ácido esteárico.

Código das emulsões	Fase Oleosa (50%)*		Fase Aquosa (50%)
E_AE_01	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	Água deionizada (~pH 6,5)
E_AE_02	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	pH 8
E_AE_03	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	Água deionizada + NaCl (0,6 mol.L^{-})
E_AE_04	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	Água deionizada + $CaCl_2$ (0,1 mol.L^{-})
E_AE_05	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	pH 8 + NaCl (0,6 mol.L^{-})
E_AE_06	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	pH 8 + $CaCl_2$ (0,1 mol.L^{-})

*0,5% (m/v) de ácido esteárico

Tabela 9: Codificação das emulsões contendo a mistura comercial naftênica.

Código das emulsões	Fase Oleosa (50%)		Fase Aquosa (50%)
E_MAN_01	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	Água deionizada (~pH 6,5)
E_MAN_02	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	pH 8
E_MAN_03	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	Água deionizada + NaCl (0,6 mol.L^{-})
E_MAN_04	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	Água deionizada + $CaCl_2$ (0,6 mol.L^{-})
E_MAN_05	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	pH 8 + NaCl (0,6 mol.L^{-})
E_MAN_06	Hexadecano (90%)	Tolueno (10%)	pH 8 + $CaCl_2$ (0,6 mol.L^{-})

*0,5% (v/v) de mistura comercial de ácidos naftênicos.

Utilizou-se um mini agitador ULTRA-TURRAX IKA T10 Basic para a homogeneização das emulsões, conforme apresentado na Figura 29. Adotou-se o tempo de quatro minutos para este processo, sendo que a fase aquosa foi acrescentada à fase oleosa em duas partes: no primeiro momento ao iniciar a agitação (t=0) e depois de um minuto de agitação contínua (t=1). A velocidade de rotação foi de 20500 rpm, escolhida de forma exporatória. Para a preparação das fases oleosas com os surfactantes, empregou-se o mesmo procedimento descrito no item 4.4.2. As soluções salinas foram preparadas para as concentrações máximas de NaCl e $CaCl_2$ (0,6 mol.L^{-} e 0,1 mol.L^{-} respectivamente) e a solução tampão também foi feita conforme apresentado no Anexo 1.

Figura 29: Mini agitador ULTRA-TURRAX IKA T 10 Basic.

4.6.3 TESTES DE ESTABILIDADE

A estabilidade de emulsões pode ser verificada através da detecção de fenômenos interfaciais como coalescência, sedimentação, floculação e *creaming*. O Turbiscan LAB (Figura 30) foi utilizado para mapear tais eventos e associar com a composição química das emulsões utilizadas, além de avaliar aspectos como homogeneidade da amostra. O software associado ao mesmo é o TurbiSoft-2.0.0.19. Este equipamento consiste de uma fonte de luz de infravermelho próximo e dois sensores que agem de forma simultânea. Sendo assim, o detector de transmissão recebe informações da luz transmitida através da amostra e o detector de *backscattering* mede a luz refletida (*BS*) pela mesma (LEMARCHAND *et al.*, 2003). É feita uma varredura da luz ao longo da cubeta onde é inserida a emulsão, e sendo assim, os gráficos gerados são dependentes da altura da mesma (eixo x) e dos valores de transmitância e *backscattering* medidos (eixo y), os quais podem ser em valor absoluto (*raw*) ou referente à uma variação do valor inicial (*delta*).

Figura 30: Equipamento Turbiscan LAB.

As medidas de transmitância e *backscattering* são efetuadas por meio da leitura dos perfis de espalhamento e transmissão (*scans)*, que são apresentados na forma de gráficos, indicando a dinâmica de desestabilização das emulsões. A Figura 31 apresenta uma análise do *backscattering* feita no Turbiscan LAB, na qual as linhas coloridas representam os *scans* medidos ao longo do tempo. Este tempo, por sua vez, segue explicitado na coluna à direita.

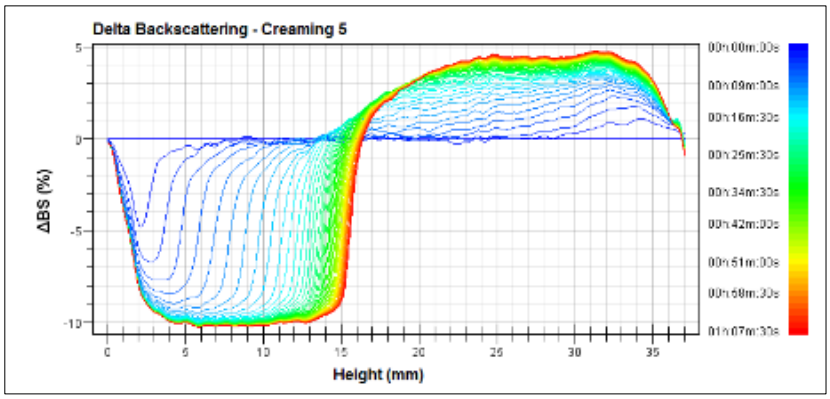


Figura 31: Exemplo da representação dos *scans.* Fonte: (USER GUIDE LAB 2).

Para mapear a cinética de desestabilização da amostra no equipamento, foram feitas duas abordagens:

- Análises com intervalos de tempo longos, apresentando, ao final, diferenças de dias entre as medições. No início foram realizadas medidas pontuais de 20 segundos e 2 minutos e em seguida estabeleceu-se um tempo maior. A Tabela 10 explicita a codificação utilizada para cada tempo avaliado neste cenário de medição.

Tabela 10: Tempos avaliados no Turbiscan LAB software para análise de estabilidade.

Código	Tempo
T1	00d:00h:00m:00s
T2	00d:00h:00m:20s
T3	00d:00h:02m:20s
T4	00d:22h:26m:46s
T5	02d:16h:37m:34s
T6	06d:16h:48m:08s

- Análises com intervalos de tempo curtos de aproximadamente 10 minutos entre cada *scan*, seguido de intervalos de aproximadamente 30 minutos e posteriormente de dias. A Tabela 11 abaixo demostra também os códigos de cada tempo utilizados neste ensaio.

Tabela 11:Tempos avaliados no Turbiscan LAB software para análise de estabilidade.

Código	Tempo
T1	00d:00h:00m:00s
T2	00d:00h:09m:19s
T3	00d:00h:19m:13s
T4	00d:00h:28m:59s
T5	00d:00h:39m:02s
T6	00d:00h:49m:19s
T7	00d:00h:59m:13s
T8	00d:01h:29m:07s
T9	00d:02h:00m:35s
T10	00d:02h:29m:35s
T11	00d:02h:59m:06s
T12	00d:03h:29m:26s
T13	00d:04h:12m:53s
T14	00d:19h:15m:09s
T15	04d:19h:25m:09s

4.7 MICROSCÓPIO

Foram efetuadas medidas no microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) utilizando as técnicas de microscopia ótica de luz transmitida e luz polarizada. O computador associado ao equipamento apresenta o software AxioVision versão 4.8.1 do mesmo fabricante. Utilisou-se se uma ampliação de 20 vezes para todas as análises óticas. Para a luz polarizada, utilizou-se um filtro polarizador, acessório do próprio microscópio.

Figura 32: Microscópio Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss).

4.8 MEDIDAS REOLÓGICAS INTERFACIAIS DILATACIONAIS

4.8.1 FUNCIONAMENTO GERAL

As medidas de reologia interfacial dilatacional foram realizadas no tensiômetro de gota Teclis Tracker – H. O software associado ao computador do equipamento é o WINDROP software, capaz de controlar os ensaios reológicos e de tensão interfacial, além do tratamento dos dados obtidos.

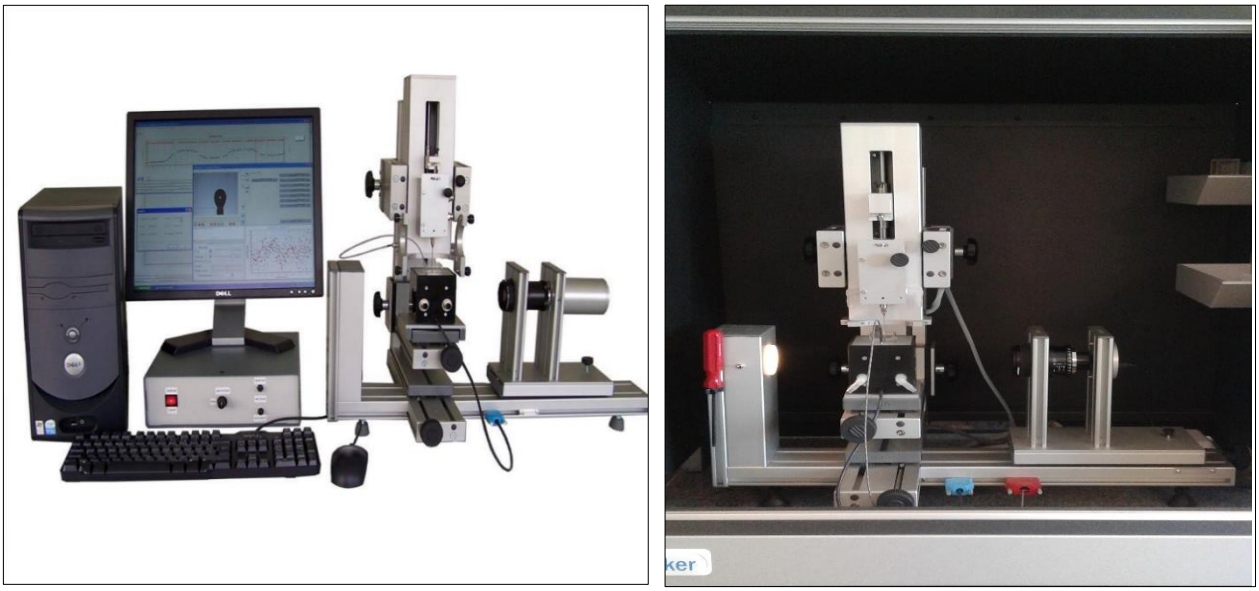


Figura 33:Tensiômetro de gota Teclis Tracker -H.

Para todos os testes, utilizou-se uma cubeta de quartzo de 25 ml, uma seringa de 250 μL e uma agulha ascendente no formato “U” com um diâmetro de 0,84 mm. A fase oleosa foi inserida na seringa e o sistema seringa/agulha foi acoplado na parte superior do equipamento. O esquema representado na Figura 34 ilustra a visão frontal e lateral do sistema solução aquosa/óleo modelo. Todo o controle de formação de gota, assim como os testes de dilatação da interface são realizados pelo motor acoplado ao equipamento, que segue apresentado na Figura 35.

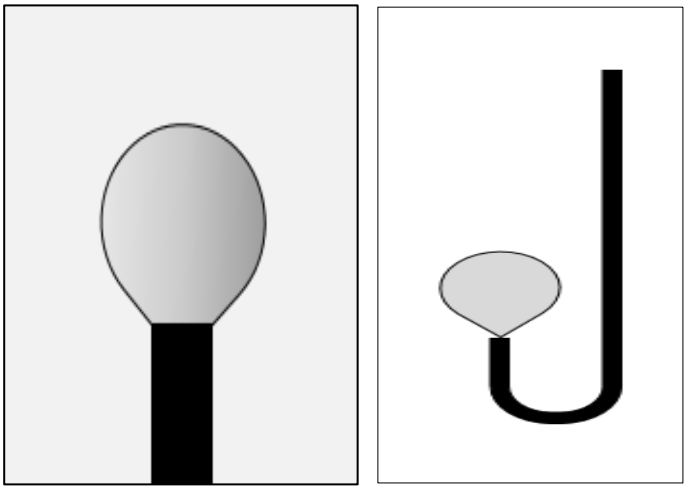


Figura 34: (À esquerda) Visão frontal da gota ascendente no software do tensiômetro. (À direita) Visão lateral da agulha de gota ascendente, formato “U”

Figura 35: Motor do tensiômetro Teclis Tracker – H.

Uma vez que o tensiomêtro Teclis Tracker- H utiliza a técnica por captura da imagem da gota, algumas calibrações preliminares foram necessárias referentes ao ajuste do foco da câmera, luz, linearidade da agulha e aferição do motor. Estas etapas (especialmente foco e linearidade) são importantes de forma a permitir que a gota do óleo

modelo estivesse de acordo com o sistema de equações definido pelo software, conforme apresentado na fundamentação teórica. A calibração do movimento do motor é crucial para os testes de reologia interfacial.

4.8.2 PROGRAMAÇÃO DOS ENSAIOS

Para os ensaios de tensão interfacial, o equipamento mede pontualmente (de acordo com o tempo programado) a tensão interfacial dinâmica, onde os dados podem ser exportados facilmente pelo software. Entretanto, os testes de reologia interfacial apresentam uma programação mais específica. O tipo de procedimento escolhido para a execução de todos estes testes foi o *Volume Profile Type*, o qual consiste em promover variações senoidais no volume da gota por tempo. Este processo ocorre pela injeção e retirada controlada de volume, realizada respeitando a duração total do experimento. A equação base utilizada para tal metodologia segue apresentada abaixo.

$$V(t) = V_0 + b \cdot sen\left(\frac{t}{T} + \alpha\right) \tag{23}$$

Onde *b* significa a amplitude de oscilação e é obtida em função do volume da gota sendo sua unidade então em μL. *T*, em segundos, se refere ao período de oscilação e α é o deslocamento inicial da senóide, que para este trabalho foi programado para o valor 0.

Os módulos elásticos totais, assim como suas componentes individuais elásticas e viscosas, foram determinados pela resposta da tensão interfacial às perturbações da área de interface gerada, e, consequentemente pelo volume da gota. Alguns parâmetros importantes foram estabelecidos para a programação dos ensaios:

- *Volume da gota*: foram feitos testes preliminares a fim de determinar o volume de gota ideal para cada análise. Para tal, formou-se o maior volume possível (gota formada com o óleo modelo) e considerou-se este como sendo o volume máximo ($V_{máx}$). A partir deste valor, calcularam-se variações percentuais (0,8$V_{máx}$, 0,6$V_{máx}$, 0,4 $V_{máx}$ e 0,25 $V_{máx}$) e mediu-se pontualmente a tensão interfacial para cada novo volume (não se utilizou exatamente o $V_{máx}$ para evitar o rompimento da gota durante o experimento). Se esta fração de volume não apresentasse uma variação de tensão maior do que 10% em relação à tensão de $V_{máx}$, então este

percentual volumétrico era escolhido como volume da gota para o ensaio. Esse estudo foi feito para o ácido esteárico e a mistura comercial de ácidos naftênicos em todos os cenários da fase *bulk*.

- *Densidade das fases:* para iniciar um ensaio, foi necessário escolher um valor de densidade para a gota (fase oleosa) e para fase bulk (fase aquosa). Assumiu-se a densidade da gota como a densidade do hexadecano (0,773 $kg.m^{-3}$), pois a contribuição das densidades do tolueno e dos surfactantes foi mínima. O mesmo foi considerado para a densidade da fase bulk, a qual foi escolhida como a densidade da água (0,999 $kg.m^{-3}$). A presença dos sais, assim como a solução de HCl e o reagente Tris para a solução tampão, não foram expressivos para o valor de densidade total, o que justifica a escolha efetuada.

- *Amplitude de oscilação*: adotou-se um valor de amplitude de 6% em relação ao volume de gota utilizado para um ensaio reológico. Esta premissa baseou-se no trabalho apresentado por Alves *et al* (2014), o qual utilizou o mesmo valor de amplitude para seu sistema petróleo/solução salina, argumentando que em altas amplitudes o módulo viscoelástico é menos sensível do que em baixas. Sagis e Figer (2014) também explicam que este parâmetro geralmente não é incluído em protocolos de análise, e simplesmente é fixado entre os valores de 1% a 10% de deformação do volume ou área.

- *Período*: da mesma forma que o parâmetro de amplitude, o período de oscilação foi fixado em 10 segundos para todos os testes. Alves *et al* (2014) também sinaliza que neste valor, os efeitos de reorganização dos surfactantes naturais do petróleo (óleo utilizado no trabalho) são reduzidos, o que induz à resultados mais efetivos dos eventos interfaciais esperados. Além disso, outros autores como Sagis e Figer (2014) e Prado e Padilla (2014) utilizaram baixos valores de período para evitar perturbações extremas na amostra.

- *Tempo:* o tempo dos testes variou de acordo com a fase *bulk* utilizada. Na presença de soluções compostas por sais de valências e raios iônicos diferentes, a cinética

de formação de filme interfacial era relativamente distinta. A Tabela 12 apresenta o tempo específico para o cenário de cada ensaio realizado.

Tabela 12: Tempo dos ensaios reológicos dilatacionais.

Fase *bulk*	Tempo de teste (horas)
Água deionizada	3
pH 7,3 **	3
Água deionizada + NaCl (0,25 mol.L$^-$)	3
Água deionizada + NaCl (0,6 mol.L$^-$)	3
Água deionizada + KCl (0,25 mol.L$^-$)	11
Água deionizada + KCl (0,6 mol.L$^-$)	11
Água deionizada + $CaCl_2$ (0,025 mol.L$^-$)	3
Água deionizada + $CaCl_2$ (0,05 mol.L$^-$)	3
Água deionizada + $CaCl_2$ (0,1 mol.L$^-$)	1
Água deionizada + $BaCl_2$ (0,025 mol.L$^-$)	7
Água deionizada + $BaCl_2$ (0,05 mol.L$^-$)	7
Água deionizada + $BaCl_2$ (0,1 mol.L$^-$)	7
pH 8 + $CaCl_2$ (0,05 mol.L$^-$)**	1
pH 8 + $CaCl_2$ (0,1 mol.L$^-$)**	1

** Ensaios realizados apenas com a mistura comercial naftênica.

O tensiômetro Teclis Tracker -H permite calcular uma sequência senoidal seguida por uma fase sem senóides, e todo esse processo é repetido até o final do experimento. Esta sequência é definida por 2 números:

- *Número de ciclos ativos*: corresponde ao número de senóides realizadas ao longo do ensaio. Este número depende do período de oscilação, o qual é convertido em tempo de perturbação da interface, ou seja, corresponde ao período em que a

mesma é deformada. Adotou-se o valor de 5 ciclos ativos, sendo assim, o tempo de perturbação foi de 50 segundos (5 ciclos ativos multiplicado pelo período de oscilação de 10 segundos). Entretanto, utilizou-se de fato apenas 3 ciclos na etapa de tratamento e obtenção dos módulos interfaciais elásticos.

- *Número de ciclos brancos*: corresponde ao período em que a interface não é perturbada, e sendo assim, o volume da gota é mantido com o mesmo valor programado no início do teste. O número de ciclos brancos, entretanto, variou de acordo com o tempo de experimento. Uma vez que se adotou os ciclos ativos como sendo sempre 5, para manter aproximadamente o mesmo número de pontos dos dados de elasticidade, foi necessário alterar a quantidade ciclos brancos. Isso ocorre, pois, a soma de ciclos ativos e brancos corresponde a um intervalo periódico total onde o número de pontos dos ensaios é obtido pela razão do tempo total de experimento por este intervalo. Da mesma forma que os ativos, os ciclos brancos dependem do período de oscilação e são importantes para não sobrecarregar o motor do tensiômetro, especialmente quando são programados testes longos. A Tabela 13 apresenta os valores referentes aos ciclos brancos para cada cenário de tempo.

Tabela 13: Número de ciclos brancos utilizados.

Tempo de teste (horas)	Nº ciclos brancos	Nº de pontos
1	12	30
3	30	31
7	80	30
11	105	36

O esquema apresentado na Figura 36 ilustra uma parte do movimento senoidal realizado no equipamento, traduzido pelo número ciclos ativos e ciclos brancos.

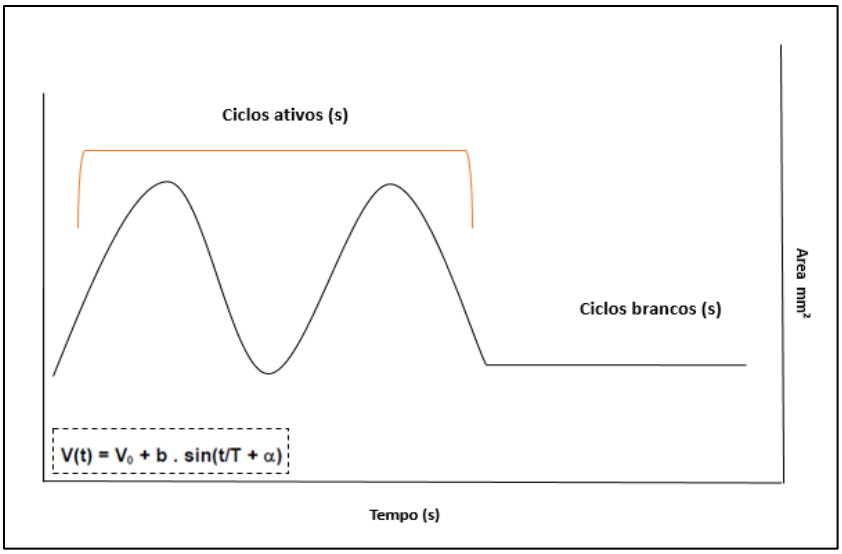


Figura 36: Esquema representativo dos ciclos ativos e brancos.

4.8.3 OBTENÇÃO DOS MÓDULOS ELÁSTICOS INTERFACIAIS

A viscoelasticidade interfacial é determinada através da resposta da tensão às variações senoidais da área de interface. O tensiômetro permite que tal efeito seja obtido por controle de área ou volume interfacial. Conforme dito anteriormente, para este trabalho, optou-se pelo tipo de teste de controle de volume.

Essas variações da área interfacial são reconhecidas pelo equipamento como um *input* do sistema. O *output*, por sua vez, seria a resposta correspondente à estas variações, que no caso é a tensão interfacial dinâmica (*TID*). A análise harmônica destes dois "sinais" permite o cálculo da elasticidade complexa, a qual é verificada como módulo elástico total (ε) e suas componentes individuais: módulo real (ε') e módulo imaginário (ε'').

Em linhas gerais, durante o ensaio o equipamento deforma a interface senoidalmente e mede a tensão interfacial durante este momento (ciclos ativos). Após o término do experimento, através do software WINDROP e do recurso *Elasticity*, é calculado o módulo elástico dinâmico, selecionando os ciclos ativos e eliminando os ciclos brancos (momento onde não acontece a oscilação). Os dados são convertidos em um arquivo que pode ser capturado posteriormente pelo *Excel*. A Figura 37 ilustra o final

de um experimento reológico com a resposta da tensão pelo tempo e a Figura 38 demonstra a etapa de tratamento dos dados de elasticidade.

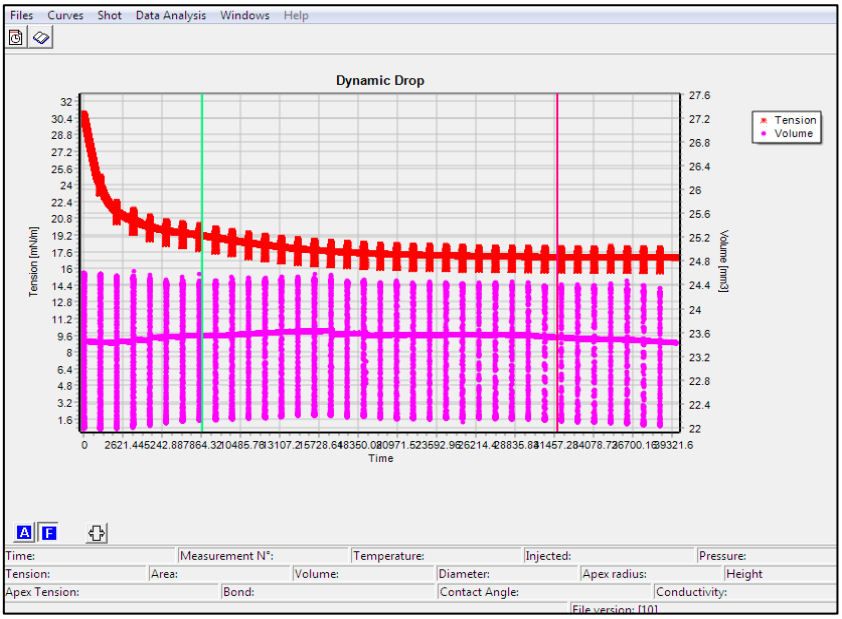


Figura 37: Interface do software WINDROP ao final de um experimento reológico.

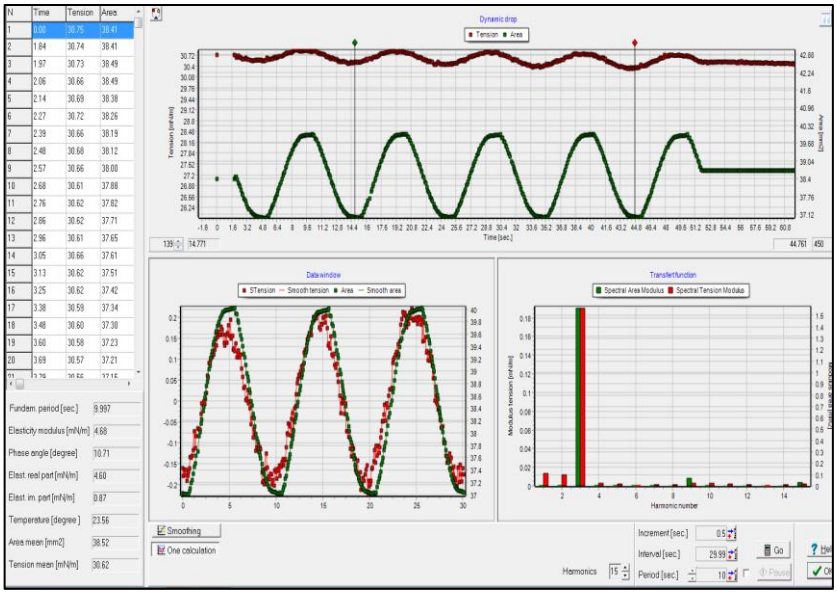


Figura 38: Interface do software WINDROP na etapa de obtenção dos módulos complexos.

4.9 AVALIAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL

Inicialmente, foi realizado um conjunto de experimentos em condições fixas (temperatura ambiente e uma única concentração), utilizando o álcool cetílico (0,5% m/v) como surfactante e fase oleosa como 100% tolueno, de modo a estabelecer os parâmetros de análise e obter reprodutibilidade. Os experimentos iniciais, após alguns ajustes, demonstraram-se reprodutíveis e compatíveis com os perfis esperados de módulo elástico interfacial total de acordo com as referências da literatura (Alves *et al.*, 2014 e Morandi *et al.*, 2014).

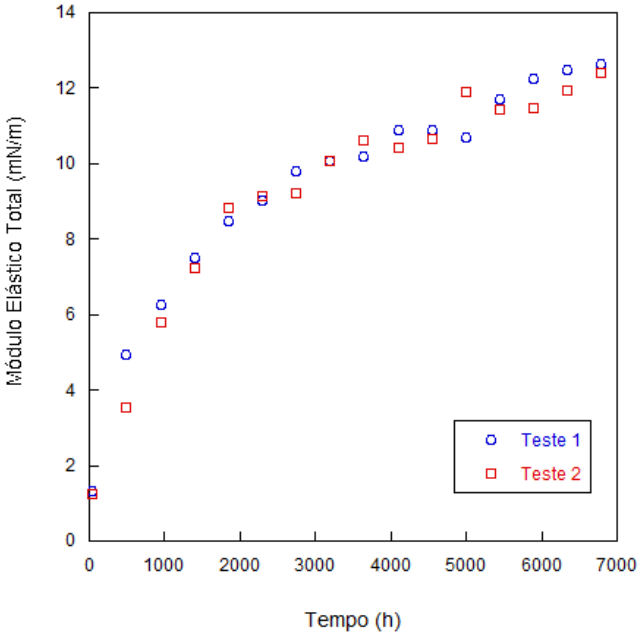


Gráfico 1: Módulo interfacial elástico total do álcool cetílico.

Após os bons resultados com o álcool, foram realizados os experimentos com o objeto desta dissertação. Os experimentos foram realizados em triplicata ou duplicata, com boa reprodutibilidade, de modo que foi possível uma boa estimativa do erro experimental envolvido nas medidas de propriedades reológicas.

Para efeito de ilustração, será apresentada a estratégia utilizada para a estimativa do erro experimental para o módulo total para os experimentos com ácido esteárico (AE),

as quais foram estendidas para a mistura comercial naftênica (MAN). Admitindo que os erros experimentais para esta medida não são dependentes da concentração de ácido e força iônica pode-se estimar o erro experimental utilizando a variância combinada, que utiliza todos as réplicas realizadas para este composto.

O resultado do experimento é uma curva dinâmica do módulo interfacial total (ε). Desta forma, a princípio, o erro experimental estimado depende do instante da medida. Para efeitos desta dissertação, será utilizado o valor do erro experimental na porção final da curva de medida pois o valor final de ε é utilizado nas discussões. A Tabela 14 apresenta os resultados do desvio padrão médio considerando o patamar de estabilização do módulo e os testes efetuados em duplicata para o AE. Para a MAN, as duplicatas foram realizadas para o cenário contendo água deionizada, pH 7,3, NaCl (0,6 mol.L^{-1} e 0,25 mol.L^{-1}) e $CaCl_2$ (0,025 mol.L^{-}1, 0,05 mol.L^{-1} e 0,1 mol.L^{-1}), porém serão apresentados neste trabalho apenas os resultados referentes ao AE.

Tabela 14: Resultados do desvio padrão para as duplicatas de ensaios reológicos com o AE.

Fase bulk	Desvio padrão médio
Água deionizada	0,39
$CaCl_2$ (0,025 mol.L^{-1})	3,77
$CaCl_2$ (0,05 mol.L^{-1})	4,82
$CaCl_2$ (0,1 mol.L^{-1})	6,20

O desvio padrão combinado para o $CaCl_2$ foi de 4,93, o qual implica, tanto este valor como os valores obtidos para cada concentração de sal e a água deionizada, em um erro menor do que 10% para os ensaios reológicos dilatacionais efetuados. Este valor foi representativo para outras medidas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados referentes às técnicas de caracterização, aos testes preliminares de mapeamento de concentração, à reologia interfacial dilatacional e às emulsões. Todos os gráficos foram feitos através do programa *Kaleida Graph 4.0.*

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES

5.1.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

A técnica de espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier e reflexão total atenuada (FTIR - ART) foi empregada a fim de verificar a estrutura carboxílica do AE. O resultado segue apresentado na Figura 39.

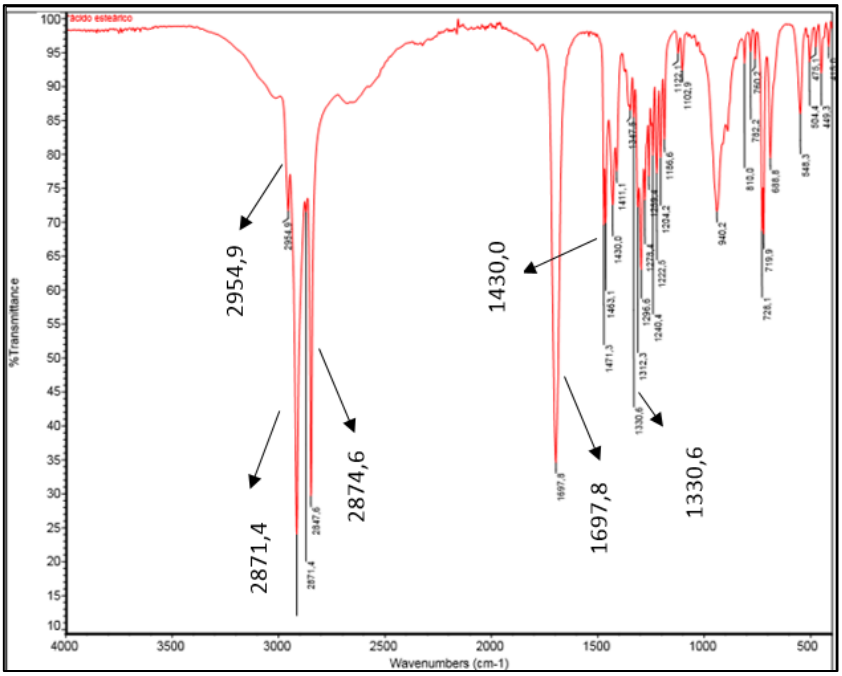


Figura 39: Resultado do FTIR -ART do ácido esteárico.

Dímeros de ácidos carboxílicos (formados devido à forte ligação de hidrogênio) apresentam intenso efeito de absorção na vibração *scretching* O-H, presente na região de número de onda 3300-2500 cm^{-1}. Esta banda geralmente se encontra centralizada perto do valor de 3000 cm^{-1} (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Através da Figura 39 do espectro da amostra de ácido esteárico, é possível perceber o sinal da ligação O-H na faixa de número

de onda explicitado na literatura para ácidos carboxílicos saturados. Além disso, a vibração *scretching* de C=O para a mesma configuração de ácido se apresenta perto do valor de 1760 cm^{-1}, a qual também é confirmada pelo resultado do espectro.

Outras bandas correspondentes às vibrações *scretching* (estiramento) de C-O e às vibrações *bending* (dobramento) de O-H são verificadas perto dos valores de 1320-1210 cm^{-1} e 1440-1395 cm^{-1} respectivamente para ácidos carboxílicos conforme a teoria, e o mesmo também pôde ser observado no espectro de AE. Além disso, a banda mais intensa próxima do valor de 1315-1280 cm^{-1} para dímeros, geralmente se refere à ligação vibracional *scretching* de C-O e geralmente aparece como "dupleto" nos resultados de ácidos de cadeia longa (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). A Figura 40 representa um espectro do ácido hexanóico, o qual possui a mesma natureza do AE (ácido carboxílico saturado), porém número de carbonos diferentes ($C_6H_{12}O_2$). É possível perceber a similaridade das respostas vibracionais entres os resultados da técnica FTIR dos dois ácidos, o que corrobora a estrutura química do surfactante ácido utilizado neste trabalho.

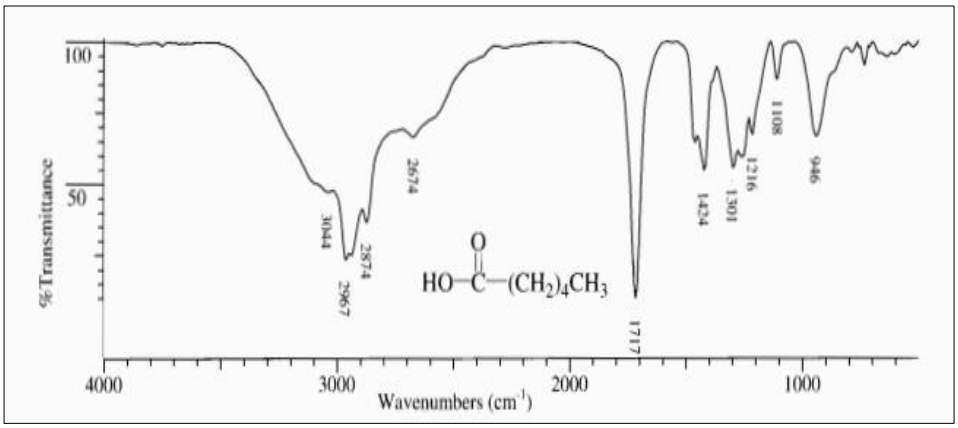


Figura 40: Resultado do FTIR do ácido hexanóico. Fonte: (SILVERSTEIN *et al.*, 2005)

5.1.2 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Visando identificar a composição MAN foram efetuadas análises por espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e espectrometria de cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas (CG-MS). Para a análise de RMN, 45 miligramas da amostra foram dissolvidos em 0,8 ml de clorofórmio

deuterado (CDCl3 – CIL & DLM 7-100). A solução foi transferida para um tubo de RMN 5mm OD (Wilmad 528-P-7). A amostra foi analisada no espectrômetro Varian Mercury VX 300 em sonda Universal de 5 mm aquecida a 40 °C. Foram adquiridos espectros de Hidrogênio (1H) e Carbono 13 (13C) a 300 MHz e 75,4 MHz respectivamente. A análise de espectrometria de gás-massa (CG-MS) foi feita utilizando uma fonte de ionização de Electrospray de modo negativo e uma resolução de 140.000. A voltagem do Spray Voltage foi de 3,5 kV e a temperatura do capilar de 275 °C. O equipamento utilizado para a análise de CG-MS foi o Q-Exactive da marca Thermo Scientific (Bremen, Alemanha). Os espectros de RMN de 1H e 13C seguem apresentados nas Figuras 41 e 42.

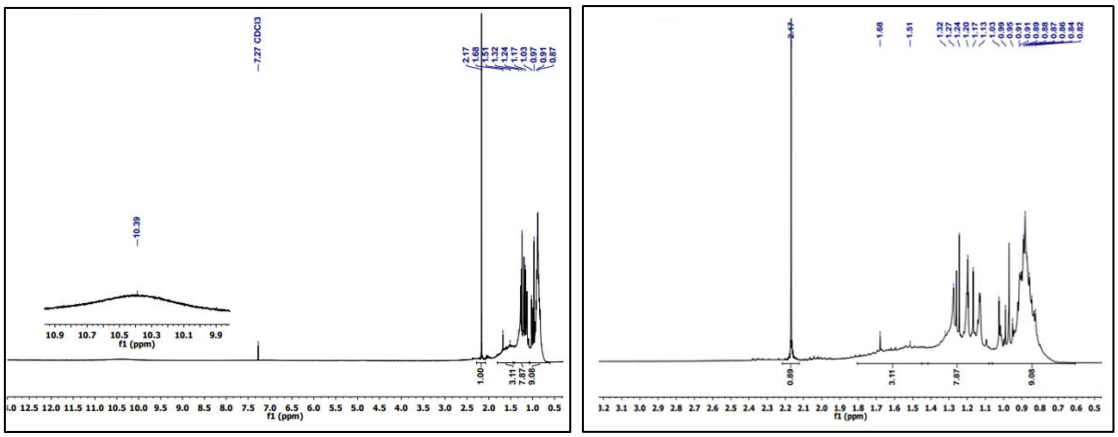


Figura 41: Resultado do espectro de 1H para o RMN. (À direita) ampliação dos multipletos.

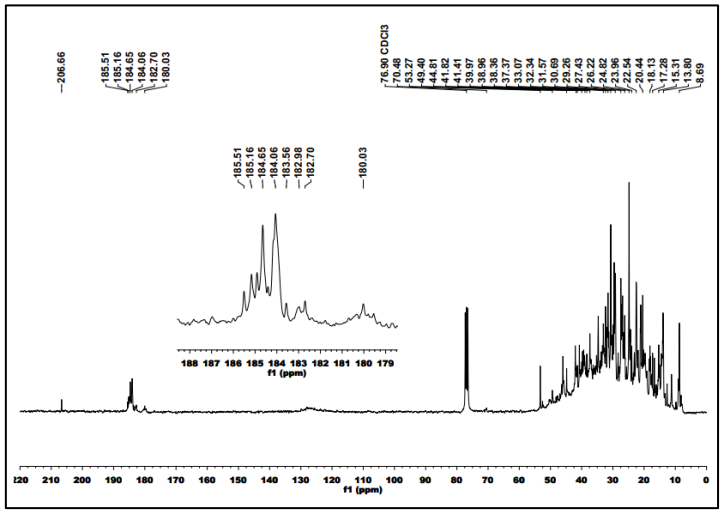


Figura 42: Resultado do espectro de 13C do RMN.

Todos os espectros mostram a grande complexidade da mistura. O espectro de hidrogênio apresenta um sinal alargado em 10,30 ppm que corresponde ao sinal de hidrogênio da hidroxila de ácidos carboxílicos. Os demais sinais estão compreendidos na faixa de 2,5 a 0,5 ppm. Nesta região podemos observar sinais de base alargada que podem ser atribuídos a sinais de hidrogênio de cadeias de hidrocarbonetos longas (C15 a C20) e sinais de base mais fina que correspondem a moléculas de menor massa (C3 a C10). É importante destacar dois pontos: a) os sinais alargados também são indicativos de anéis do tipo ciclohexano de modo isolado com ou sem substituição no anel ou anéis de ciclohexano conjugados. As substituições podem ser atribuídas a grupos funcionais oxigenados como hidroxila e/ou grupos carboxílicos. b) a ausência de sinais na região de 4 a 6,5 ppm e 7,28 a 8,0 ppm indica a ausência de hidrogênios de dupla ligação e aromáticos. O alargamento observado no espectro é devido à coalescência de sinais devido ao ambiente químico similar ou igual de moléculas que possuem estrutura química semelhante mesmo que parcialmente. O espectro de 13C também confirma a complexidade da mistura, além de evidenciar a ausência de carbonos de dupla ligação e aromáticos mesmo que totalmente substituídos, uma vez que não apresenta sinais na região de 100 a 160 ppm. Outras informações importantes podem ser obtidas como o sinal em 206,6 ppm, referente a carbonila cetônica e sinais de carboxila de ácido entre 185 a 180 ppms confirmando a presença de vários tipos de estruturas presentes na mistura. Os sinais na faixa de 75 a 50 ppm correspondem a carbonos ligados ou próximos a grupos hidroxila e/ou carboxila de ácido ou cetonica. Os sinais de 50 a 10 ppm correspondem a carbonos hidrocarbonetos lineares ou cíclicos simples com substituição ou conjugados em 1,2 ou mais anéis.

A técnica de CG-MS permitiu fazer uma separação dos principais componentes da mistura e determinar uma possível estrutura química representativa para a mesma. A Figura 43 apresenta o resultado obtido por este método.

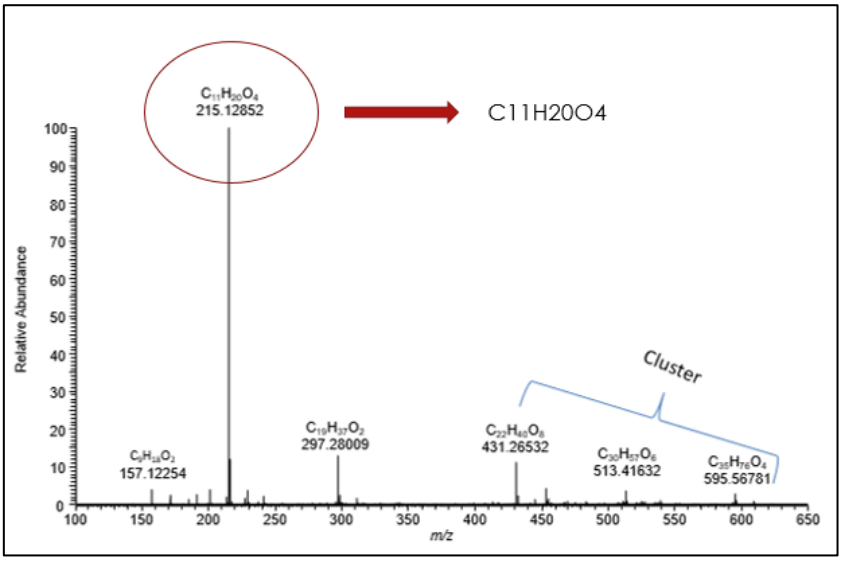


Figura 43: Espectroscopia de gás/massa da mistura comercial naftênica.

Observa-se que, dentre os componentes, o que apresenta maior intensidade relativa é o de massa molar 215,12 g.mol^{-1}, com fórmula molecular $C_{11}H_{20}O_4$. É válido lembrar que o fato de apresentar maior intensidade no espectro de gás-massa não necessariamente significa que ela esteja em maior proporção na mistura e sim que apresenta uma estrutura mais estável na forma ionizada dentro do mecanismo da espectrometria de massas.

Com a conjugação das técnicas de RMN e CG-MS é possível propor uma estrutura para o componente mais estável $C_{11}H_{20}O_4$. Através do programa *ACD Labs 12*, foi possível propor uma estrutura molecular considerando este compo. A Figura 44 apresenta esta estrutura.

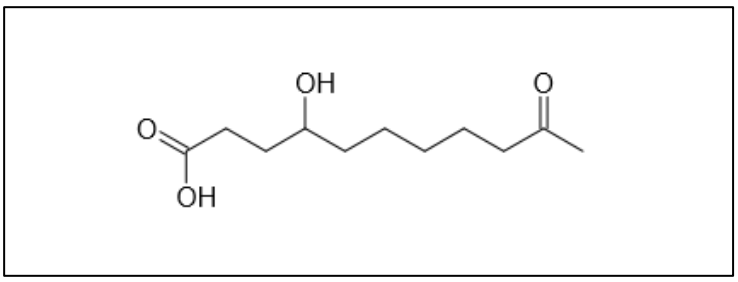


Figura 44: Estrutura química proposta para a mistura comercial naftênica.

Uma simulação do espectro de 13C feito pelo programa *Mestre Nova versão 11.04* (*MestreLab* – Espanha 2017), apresentando o resultado a seguir (Figura 45).

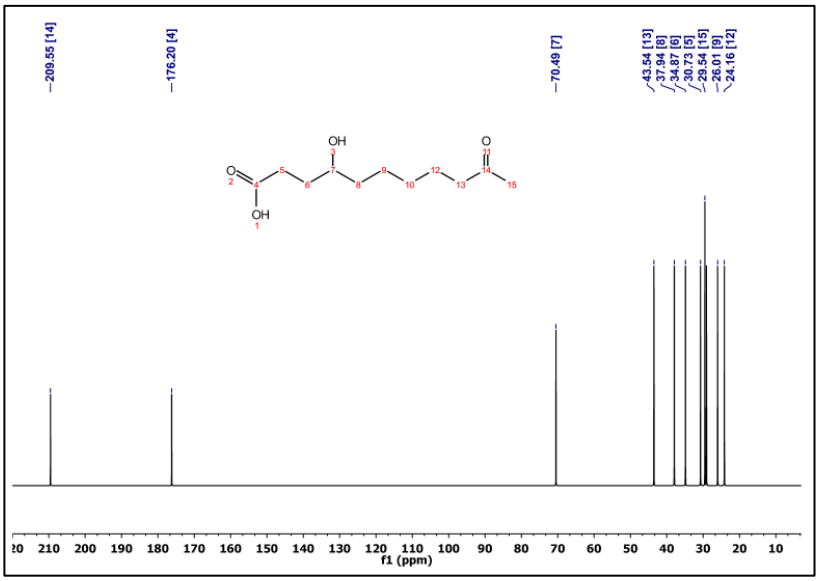


Figura 45: Resultado da simulação do espectro de 13C para estrutura química proposta.

É importante lembrar que, na simulação, efeitos importantes observados no espectro real como efeito solvente, concentração e temperatura de análise não foram computados. A Tabela 15 faz o comparativo entre o espectro simulado e os sinais encontrados no espectro real.

Tabela 15: Tabela Comparativa do RMN de 13C simulado e real.

Espectro Simulado (ppm)	Espectro Real (ppm)	Variação
209,5	206,6	2,9
176,2	180,0	3,8
70,4	70,4	0
43,5	44,8	1,3
37,9	38,3	0,4
34,8	33,0	1,8
30,7	30,6	0,1
29,5	29,2	0,3
26,01	26,2	0,19
24,1	23,9	0,2

Observa-se que a diferença nos valores de deslocamento químico entre os espectros reais e simulado pode refletir a interferência dos fatores anteriormente mencionados, sendo mais intensa nos sinais referentes aos carbonos cetona e carboxílico, já que estes sofrem mais a influência do efeito solvente. Os dados apresentados demonstram a semelhança entre os resultados simulados e reais, o que justifica assumir que a estrutura proposta constitui essencialmente a MAN. Entretanto, as demais possibilidades estruturais não devem ser excluídas, já que se trata de uma mistura complexa conforme visto pelas espectrometrias. Esta proposta foi uma estratégia para auxiliar na discussão dos resultados reológicos interfaciais.

5.2 CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE SURFACTANTE

5.2.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

A fim de encontrar uma concentração ideal para o AE, fez-se um estudo de CMC com o óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) como fase oleosa e a água deionizada como fase *bulk*. Adotou-se, de forma exploratória, os valores de concentração de surfactante de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 3%. Mediu-se o valor de tensão interfacial para cada concentração ao longo de 1 hora e 30 minutos e também o valor de tensão do branco do óleo modelo. Após a tensão atingir um platô, avaliaram-se os dados nesse patamar e calculou-se a média dos mesmos. Assumiu-se, então, esta média como sendo o valor de tensão interfacial para cada concentração analisada. O resultado deste ensaio segue apresentado na Tabela 16.

Tabela 16: Resultado da tensão interfacial por concentração do AE.

Concentração (%)	Tensão Interfacial (mN/m)
0	37, 83
0,5	31,16
1	29,55
1,5	27,86
2	26,83
3	9,96

É possível perceber que a medida em que se aumenta a concentração de surfactante, a tensão interfacial diminui de forma significativa, especialmente para o valor de concentração de 3%. Entretanto, nesta concentração, verificou-se a saturação do ácido esteárico no óleo modelo, ou seja, ocorreu um depósito deste surfactante na gota do experimento, o que inviabilizou a utilização desta concentração no estudo da CMC. A Figura 46 ilustra a formação gradativa do depósito de ácido esteárico na gota formada.

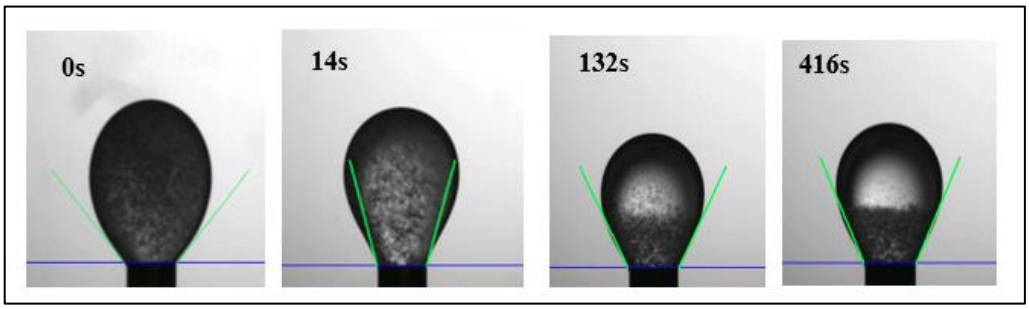


Figura 46: Depósito dos grânulos de ácido esteárico no óleo modelo.

Tendo em vista as dificuldades geradas pela concentração de 3%, utilizaram-se apenas os valores de concentração de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% para o estudo de CMC. Para isso, um gráfico de concentração por tensão interfacial foi construído (Gráfico 2), conforme os dados da Tabela 16.

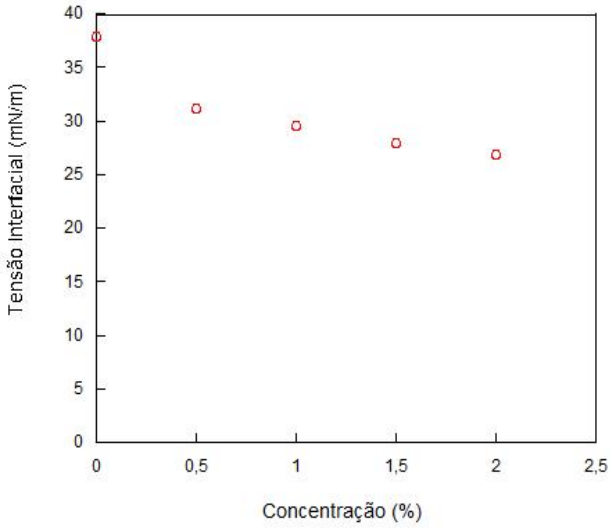


Gráfico 2: Tensão interfacial do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) em água deionizada pela concentração de surfactante AE.

É possível avaliar uma certa estabilização dos valores de tensão à medida em que se avança na concentração do ácido esteárico, uma vez que a adição de tensoativos tende a saturar as interfaces e gerar uma concentração crítica na qual propriedades como a tensão superficial/interfacial não modificam independente da presença de mais

surfactante. Sendo assim, com o auxílio da ferramenta *Excel*, gerou-se uma equação para esta reta.

$$y = -13{,}327x + 37{,}826 \quad (27)$$

O mesmo foi feito para os demais valores de concentração (1%; 1,5% e 2%).

$$y = -2{,}716x + 32{,}153 \quad (28)$$

Com a intercessão das duas equações, obteve-se o valor estimado da CMC.

$$-13{,}327x + 37{,}826 = -2{,}716x + 32{,}153 \quad (29)$$

$$CMC = 0{,}5\%$$

Logo, considerou-se esse valor de concentração de AE (m/v) para os procedimentos experimentais de reologia interfacial e para a formulação das emulsões complementares. Apesar de ter-se observado redução na tensão interfacial, com o aumento da concentração de AE, este aumento foi considerado marginal. De fato, este procedimento foi realizado de forma a se obter uma concentração fixa para a realização dos ensaios de reologia interfacial, porém não necessariamente corresponde a um valor efetivo de CMC para o sistema estudado.

5.2.1 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Assim como o AE, realizou-se um estudo de tensão interfacial por concentração para a MAN (nos mesmos cenários de fase oleosa e *bulk*). Foram escolhidos também de forma arbitrária, os valores de concentração de 0,5%, 1%, 2%, 3% e 5%, considerando estes como uma relação v/v, já que era uma mistura líquida. Os ensaios foram realizados ao longo de 1 hora apenas, pois a curva de tensão interfacial já havia atingido um patamar de estabilidade. Conforme feito para o primeiro surfactante, os dados de tensão foram obtidos como uma média dos dados neste platô. A Tabela 17 apresenta os valores de tensão obtidos neste ensaio (assim como o valor do branco), os quais seguem representados no Gráfico 3.

Tabela 17: Resultado da tensão interfacial por concentração da MAN.

Concentração (%)	Tensão Interfacial (mN/m)
0	37, 83
0,5	31,84
1	30,33
2	30,01
3	26,13
5	20,93

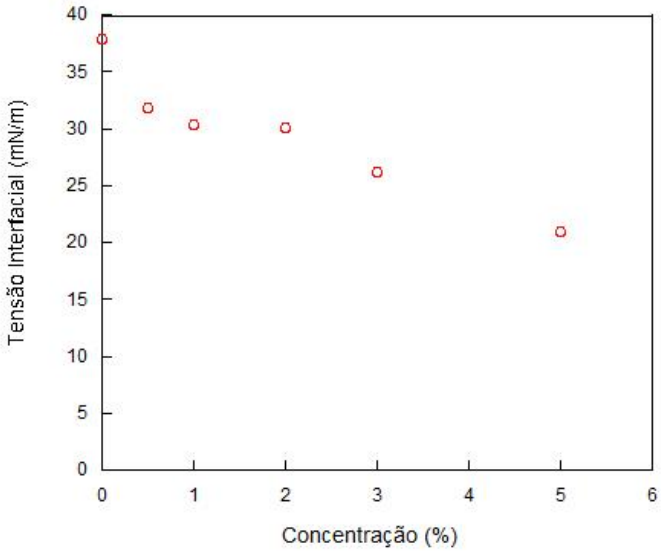


Gráfico 3: Tensão interfacial do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) em água deionizada pela concentração de surfactante MAN.

É válido perceber que quanto maior a concentração de surfactante, menor é o valor de tensão interfacial, o que corrobora a ação da MAN como agente estabilizante de interface. Porém, a fim de se assimilar com as problemáticas reais da indústria de petróleo

envolvendo a presença de ácidos naftênicos, optou-se por realizar o método *IAT* para determinar a concentração de tensoativo a ser empregada nos estudos de reologia.

Conforme visto na fundamentação teórica, quando o *IAT* é superior a 0,5 mg KOH/g de ácido, problemas de corrosão no processo de refino já podem ser detectados, e, provavelmente também problemáticas referentes à formação de naftenatos. Sendo assim, iniciou-se o estudo considerando a menor concentração de 0,5%. Obteve-se o valor de 0,960 mg KOH/g de ácido para a concentração de 0,5% da MAN no óleo modelo, e então, por já ser um valor de *IAT* alto, esta concentração foi a escolhida para a realização dos demais experimentos.

5.3 REOLOGIA INTERFACIAL DILATACIONAL

5.3.1 VALIDAÇÃO DO VOLUME ÓTIMO DA GOTA

Testes iniciais foram realizados para estabelecer um volume ótimo da gota a ser utilizado nos testes dinâmicos. Para isso, formou-se a maior gota possível no tensiômetro, assumindo esse valor como sendo o $V_{máx}$, e a partir deste, calcularam-se variações percentuais do mesmo (0,8 $V_{máx}$; 0,6 $V_{máx}$; 0,4 $V_{máx}$ e 0,25 $V_{máx}$) conforme explicado no capítulo de materiais e métodos. Este estudo foi realizado para todos os cenários de bulk (água deionizada, sais monovalentes e divalentes em todas as concentrações e pH) e na presença dos dois surfactantes (AE e MAN).

A Tabela 18 apresenta os parâmetros obtidos no estudo do AE, considerando a fase *bulk* de NaCl na concentração de 0,25 mol. L^{-1} e o Gráfico 4 ilustra estes resultados. O tensiômetro permite o cálculo da tensão interfacial de forma pontual, através do comando *One Image Analysis*, ou seja, uma vez que a gota é formada, é possível saber o valor de tensão associado a este volume. Esta abordagem foi então estabelecida para todas as validações de volume.

Tabela 18: Validação de volume para o AE em NaCl (0,25 mol. L^{-1}).

Variações (V0)	Volume (mm^3)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	32,69	30,11	0,23	0
0,8	26,15	28,31	0,22	6,0
0,6	19,61	27,39	0,19	9,0
0,4	13,08	26,15	0,16	13,2
0,25	8,17	24,79	0,13	17,7

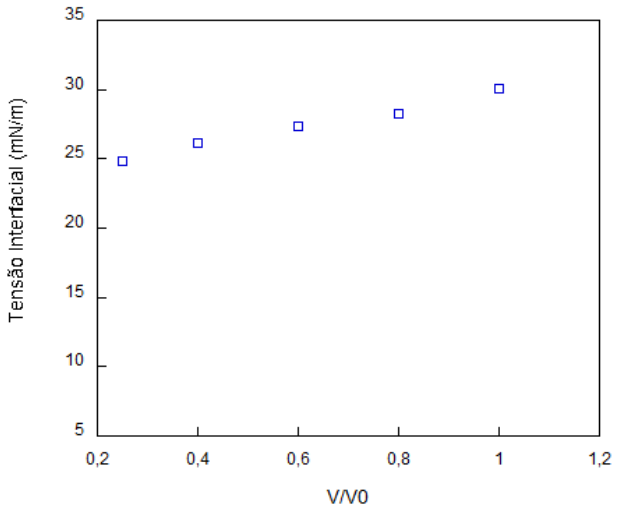


Gráfico 4: Tensão interfacial do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) em função do volume da gota para o AE em NaCl 0,25 mol.L^{-1}.

Além da tensão interfacial, o equipamento fornece o valor do *bond number*, o qual se relaciona, neste caso, com um aspecto visual da gota. Além disso, conforme visto na fundamentação teórica, este número é uma relação entre densidade, raio e tensão superficial/interfacial da gota em análise. As referências técnicas do tensiômetro definem que gotas laplacianas ideais são geradas com valores de *bond number* acima de 0,1. Se este valor é próximo ou abaixo de 0,1, a gota apresenta um aspecto mais arredondado, o

que não é válido para as aplicações experimentais do equipamento. Logo, para definir o volume ideal, atentou-se também ao valor que este parâmetro fornecia.

A última coluna da tabela fornece uma variação percentual da tensão de cada volume em relação à tensão correspondente a $V_{máx}$. A equação de Δ (%) segue apresentada a seguir.

$$\Delta\,\% = \left(1 - \left(\frac{V_{percentual}}{V_{máx}}\right)\right) x\ 100 \tag{29}$$

Sendo $V_{percentual}$ o volume correspondente a cada fração volumétrica utilizada.

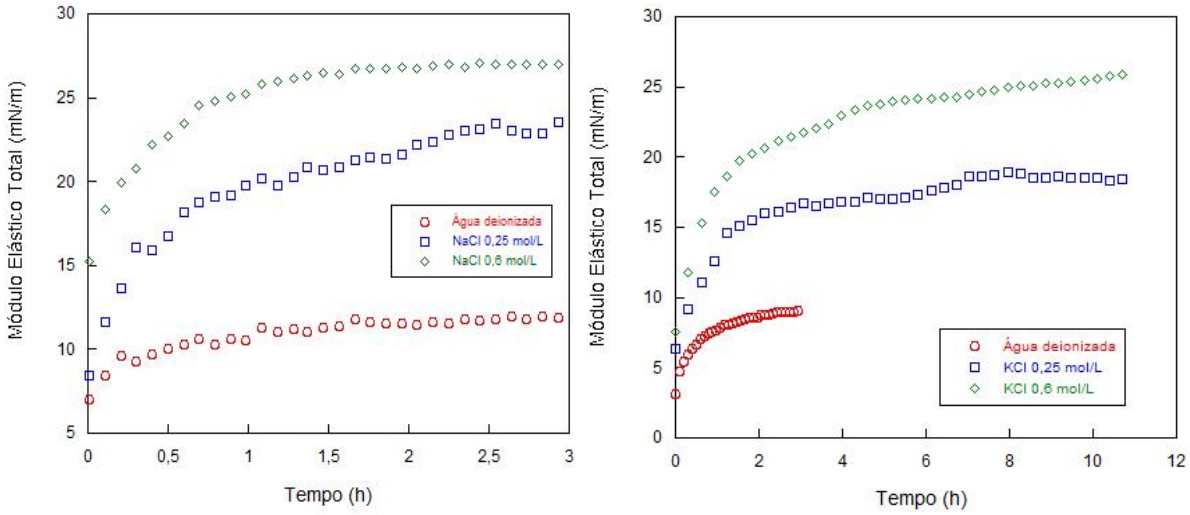
Para a escolha do volume, assumiu-se então um valor de até 10% para Δ (%) e um *bond number* maior que 0,1. Em linhas gerais, todos os volumes se situaram entre as frações volumétricas de 0,6 $V_{máx}$ e 0,4 $V_{máx}$ (limite de 10%), estando estes entres os valores de 14 μL e 32 μL. Apenas para o cenário de $CaCl_2$ 0,1 mol. L^{-1} utilizou-se um volume fora da faixa (16,7%), pois a gota com o volume correspondente a 10% se desprendeu nos primeiros minutos de ensaio.

O resultado do estudo da fase *bulk* com NaCl demonstra que o volume da gota influencia pouco nos resultados de tensão interfacial medida pontualmente, com ressalva apenas para a fração 0,25 $V_{máx}$, a qual compromete de forma potencial efeitos do perfil da gota (formato muito arredondado). A manipulação do volume da gota foi realizada de forma criteriosa, objetivando sempre evitar que a mesma se rompesse ao longo do experimento. O mesmo pôde ser observado para as demais validações volumétricas, as quais seguem explicitados no Anexo 8.2 e Anexo 8.3 deste trabalho.

5.3.2 INFLUÊNCIA DOS SAIS MONOVALENTES

5.3.2.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

Estudou-se a presença do NaCl e do KCl na formação do filme interfacial elástico nos cenários dos ácidos orgânicos empregados. Os Gráficos 5a e 5b ilustram o resultado do módulo interfacial elástico total (ε) obtido para o AE na presença desses sais monovalentes.



Gráficos 5: (À esquerda) Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de NaCl e (À direita) Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de KCl.

Os resultados de NaCl e KCl mostram o aumento dos módulos interfaciais totais com o aumento da concentração do sal na fase *bulk*. Os valores médios calculados, considerando o patamar de estabilidade, foram de 21, 26 $mN.m^{-1}$ e 16,47 $mN.m^{-1}$para o NaCl 0,25 mol. L^{-1} e 0,6 mol. L^{-1} respectivamente, o que são relativamente maiores se comparados ao valor da água deionizada, o qual foi de 8,86 $mN.m^{-1}$. Pôde-se observar similaridades nos valores dos módulos elásticos para o KCl, os quais foram de 18,54 $mN.m^{-1}$e 25,32 $mN.m^{-1}$, também para as concentrações de 0,25 mol. L^{-1} e 0,6 mol. L^{-1} respectivamente. Entretanto, é possível perceber uma diferença significativa quanto à cinética de formação do filme elástico, uma vez que o NaCl apresentou uma estabilização de valores um pouco antes de 3 horas de experimento (tempo total), enquanto o KCl obteve este comportamento aproximadamente a partir de 8 horas de ensaio (11 horas sendo o tempo total de análise).

Os módulos individuais elásticos (*ε'*) e viscosos (*ε''*) também foram medidos para dos dois cenários de solução salina.

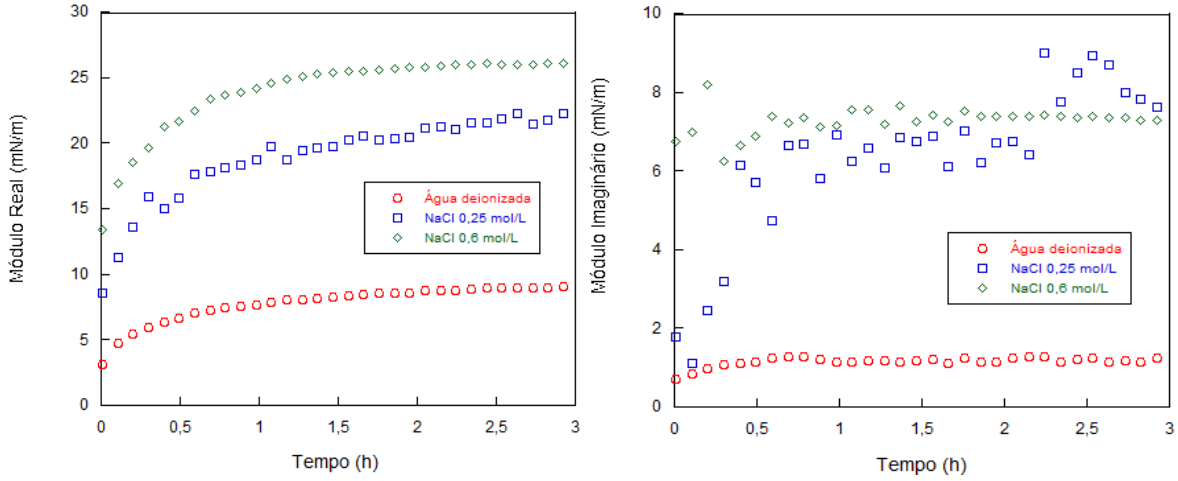


Gráfico 6: (À esquerda) Módulo real do AE (*ε'*) para a solução de NaCl e (À direita) Módulo imaginário do AE (*ε''*) para a solução de NaCl.

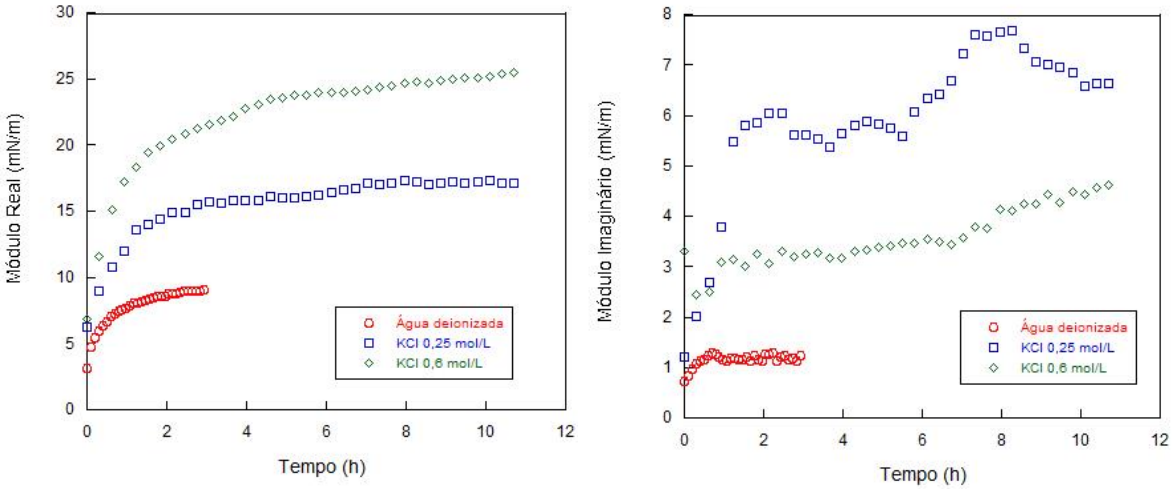


Gráfico 7: (À esquerda) Módulo real do AE (*ε'*) para a solução de KCl e (À direita) Módulo imaginário do AE (*ε''*) para a solução de KCl.

É possível perceber que a formação dos módulos elásticos é essencialmente governada pela componente elástica (*ε'*) em detrimento a componente viscosa (*ε''*), o que evidencia a formação de uma interface muito mais elástica na presença dos sais monovalentes estudados (Na^+ e K^+). Os resultados gráficos do módulo viscoso

apresentam também uma certa irregularidade nos pontos obtidos, apesar de demonstrarem o perfil de crescimento observado nos módulos totais. Alves *et al* (2014) obtiveram uma tendência similar na formação de filme interfacial em sistemas de petróleo e soluções salinas de NaCl, através do mesmo tensiômetro utilizado neste trabalho. Os autores também validaram a dominância do módulo real sobre valores de elasticidade totais, confirmando que interfaces A/O estabilizadas por ácidos são mais elásticas do que viscosas.

Pode-se concluir que a presença de sal induz à uma maior formação de um filme rígido, o que dificulta na ocorrência da coalescência. A cinética de adsorção, por sua vez, apresenta um resultado interessante quando estudada sobre os efeitos da valência salina e se relacionada diretamente com a tensão interfacial de cada cenário experimental. Este tópico será discutido no item sobre a tensão interfacial dinâmica de cada ensaio.

5.3.2.1 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Os mesmos experimentos reológicos quanto à influência dos sais monovalentes na interface A/O foram realizados para a MAN. Os gráficos dos módulos elásticos totais seguem apresentados a seguir.

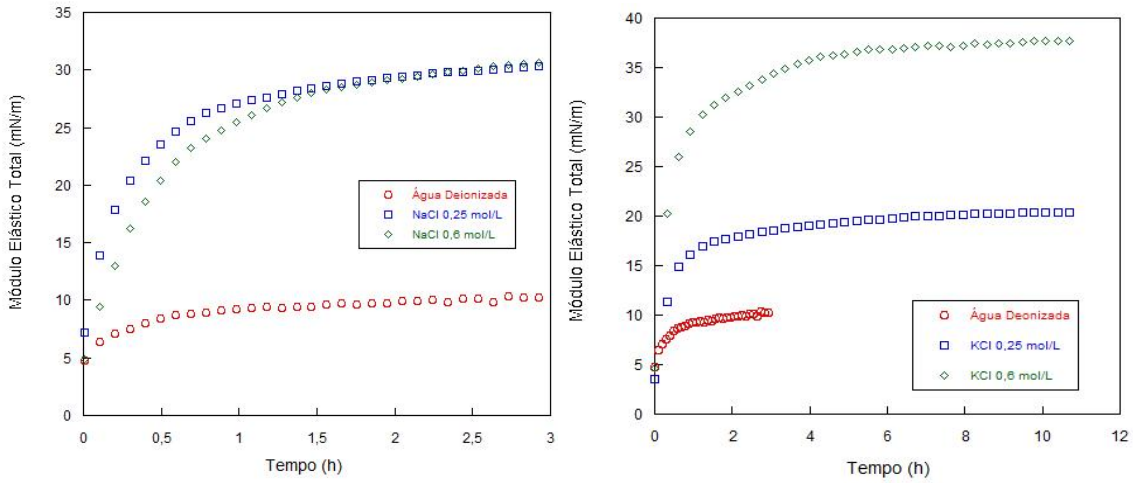


Gráfico 8: (À esquerda) Módulo elástico total da MAN (ε) para a solução de NaCl e (À direita) Módulo elástico total da MAN (ε) para a solução de KCl.

Da mesma forma que para o AE, a MAN apresentou uma tendência de aumento do filme interfacial independente da valência do íon. Os valores médios calculados (considerando o patamar de estabilidade) foram de 30,02 $mN.m^{-1}$e 29,95 $mN.m^{-1}$para o NaCl 0,25 mol. L^{-1} e 0,6 mol. L^{-1} respectivamente, demonstrando uma diferença mínima entre eles, apesar da diferença considerável em relação ao valor do módulo da água (8,86 $mN.m^{-1}$). Já os valores dos módulos elásticos para as concentrações de KCl foram mais diferenciados, sendo estes de 20,33 $mN.m^{-1}$e 37,53 $mN.m^{-1}$, também para as concentrações de 0,25 mol. L^{-1} e 0,6 mol. L^{-1} respectivamente.

As componentes individuais dos módulos, conforme realizado para o primeiro surfactante ácido, são apresentados nos Gráficos 9 e 10.

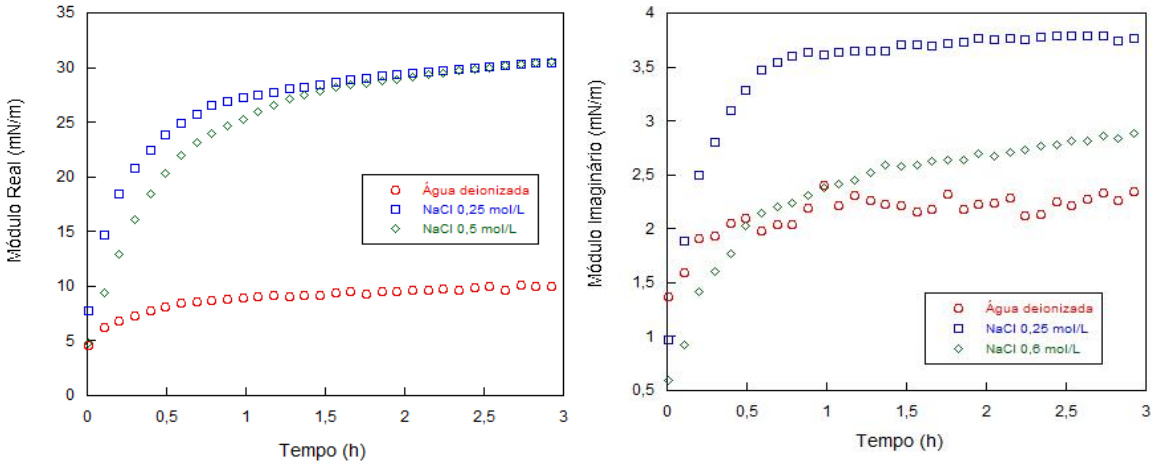


Gráfico 9: (À esquerda) Módulo real da MAN (*ε'*) para a solução de NaCl e (À direita) Módulo imaginário da MAN (*ε''*) para a solução de NaCl.

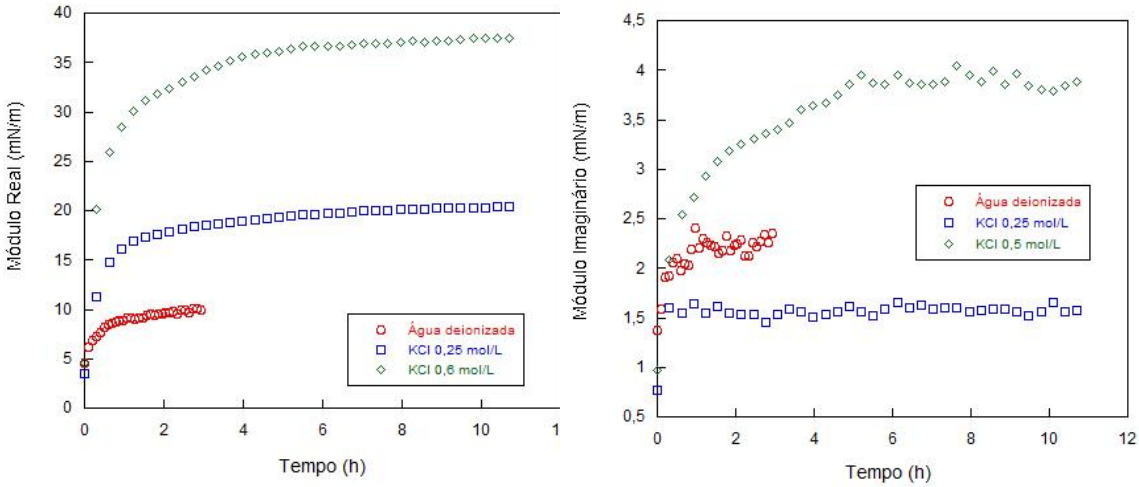


Gráfico 10: (À esquerda) Módulo real da MAN (ε') para a solução de KCl e (À direita) Módulo imaginário da MAN (*ε''*) para a solução de KCl.

As magnitudes da componente imaginária foram consideravelmente menores se comparadas as suas correspondentes reais, o que evidencia a formação de uma interface efetivamente elástica, independente da estrutura do surfactante apresentada. Esta análise sugere que o conceito de elasticidade se relaciona fortemente pela presença de soluções salinas, e que o aumento da concentração das mesmas, promove ainda mais a formação de uma película rígida pela organização de surfactantes na presença de íons monovalentes.

5.4.3 INFLUÊNCIA DOS SAIS DIVALENTES

5.4.3.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

Sais divalentes de $CaCl_2$ e $BaCl_2$, de raios iônicos significativamente distintos, foram estudados de forma a investigar sua influência na reologia de formação dos filmes interfaciais. Os resultados desta avaliação são apresentados no Gráfico 11.

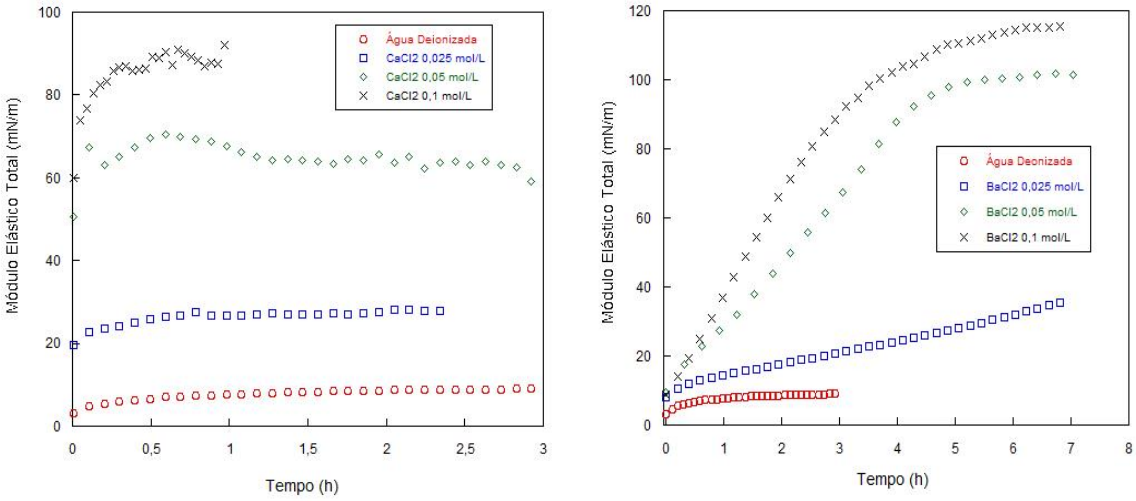


Gráfico 11: (À esquerda) Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de CaCl2 e (À direita) Módulo elástico total do AE (ε) para a solução de BaCl2.

Os valores do módulo elástico total na presença da fase bulk de $CaCl_2$ (após atingir a região de estabilidade) foi de 27, 47 $mN.m^{-1}$, 63,46 $mN.m^{-1}$e 88,90 $mN.m^{-1}$para as concentrações de 0,025 mol. L^{-1}, 0,05 mol. L^{-1} e 0,025 mol. L^{-1}. Já para o $BaCl_2$ os valores obtidos foram de 31,30 $mN.m^{-1}$, 100,68 $mN.m^{-1}$e 115,06 $mN.m^{-1}$. É interessante perceber as diferenças quanto a cinética de formação para cada sal divalente. Nota-se que para o cloreto de cálcio, existe um crescimento rápido do módulo interfacial total à medida em que a concentração da solução salina aumenta. Para a maior concentração (0,1 mol. L^{-1}) é valido salientar o alto valor do módulo interfacial logo nos primeiros minutos de experimento, sendo estes potencialmente superiores aos observados para os sais monovalentes.

Estudos acerca dos naftenatos de cálcio, como o de Bertelli *et al* (2014) apontam uma das origens destes a partir de ácidos naftênicos tetracarboxílicos (*ARN*). Tendo em vista a simplicidade da estrutura do AE comparada ao ARN, é possível perceber como a dinâmica de reação de interface na presença de cátions de cálcio é rápida em termos de rigidez e formação de filme. Esta reação, por sua vez, é eventualmente causada pela

formação dos possíveis monômeros de ácido que se encontram dissociados na interface, levando a uma importante formação de estruturas complexas com os íons de cálcio.

Já para o cloreto de bário, percebe-se como a cinética de formação do filme elástico é diferenciada. É verificado um crescimento quase linear até as primeiras quatro horas de experimento, e depois os mesmos atingem um platô. Pode-se, possivelmente, atribuir essa redução na velocidade às diferenças quanto aos raios iônicos dos sais estudados.

Obtiveram-se também os dados referentes às componentes individuais dos módulos interfaciais considerando as fases bulk de $CaCl_2$ e $BaCl_2$**.** Contudo, para o cloreto de bário, os valores da componente imaginária (módulo viscoso) foram muito baixos, tendendo a zero nas últimas horas de ensaio, e por isso não foram apresentados graficamente.

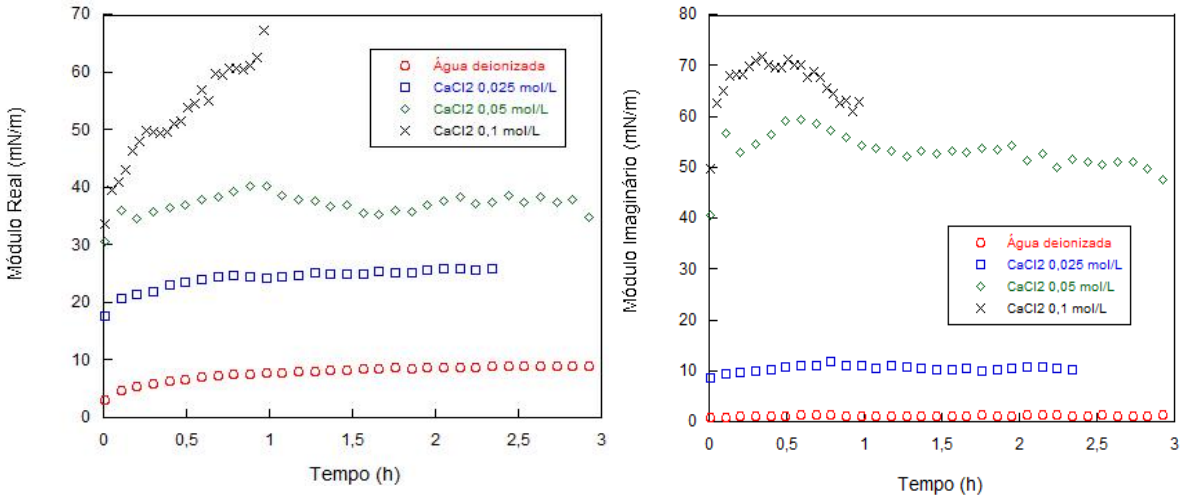


Gráfico 12: (À esquerda) Módulo real do AE (ε') para a solução de $CaCl_2$ e (À direita) Módulo imaginário do AE (ε'') para a solução de $CaCl_2$.

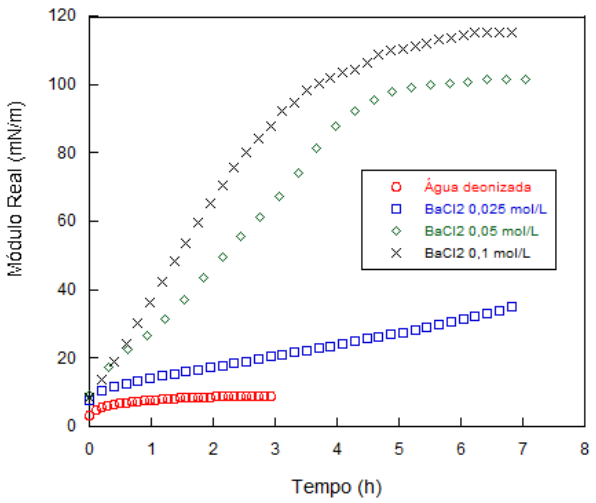


Gráfico 13: Módulo real do AE (ε') para a fase bulk de $BaCl_2$.

Percebeu-se que para o cloreto de cálcio, o módulo total e a componente viscosa são relativamente altos para as maiores concentrações (0,05 mol. L^{-1} e 0,1 mol. L^{-1}). A presença dos íons de cálcio pode estar associada com a formação de uma interface com propriedades viscoelásticas, em vez de puramente elásticas, conforme pôde ser observado para os sais monovalentes na presença do AE no óleo modelo. Bertelli *et al* (2014) conduziram ensaios reológicos interfaciais de cisalhamento na presença do ácido tetraprótico (*ARN*) e soluções de $CaCl_2$, e os autores verificaram que inicialmente, no teste de varredura de frequência (*frequency sweep*), *G'* foi maior do que *G''*, porém ao atingir-se a frequência de 0,0072 Hz, as curvas de *G"* ultrapassaram as de *G'*. Este resultado indicou a formação de um filme elástico a baixas frequências e um filme com domínio da componente viscosa em altas frequências, podendo estar relacionado com a própria ruptura do filme. Observou-se uma tendência do domínio da componente viscosa com os resultados do tensiômetro para o $CaCl_2$ a partir de um determinado tempo, porém neste caso, utilizou-se um período de oscilação fixo de 10 segundos. Uma investigação mais profunda sobre a relação dos experimentos de cisalhamento e dilatacionais seria válida para avaliar a dinâmica de formação do filme.

5.4.3.2 MISTURA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Avaliou-se a MAN na presença dos sais divalentes em diferentes concentrações. Os resultados do módulo elástico total seguem apresentados abaixo.

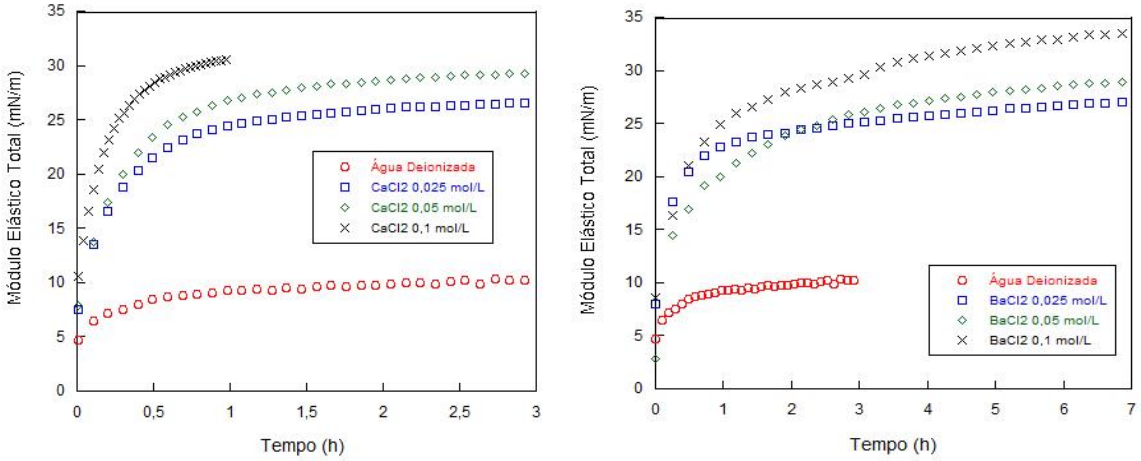


Gráfico 14: (À esquerda) Módulo elástico total da MAN (ε) para a solução de $CaCl_2$ e (À direita) Módulo elástico total da MAN (ε) para a solução de $BaCl_2$.

Os módulos reológicos interfaciais totais para o $CaCl_2$ foram de 26,31 $mN.m^{-1}$, 28,95 $mN.m^{-1}$ e 30,03 $mN.m^{-1}$ para as concentrações de 0,025 mol. L^{-1}, 0,05 mol. L^{-1} e 0,025 mol. L^{-1}. Já para o $BaCl_2$ os valores obtidos foram de 26,54 $mN.m^{-1}$, 28,31 $mN.m^{-1}$ e 32,75 $mN.m^{-1}$. Os resultados demonstram uma diferença acentuada do módulo interfacial elástico em relação à fase *bulk* contendo apenas água deionizada, tanto para o cloreto de cálcio quanto para o cloreto de bário, evidenciando que quanto maior a força iônica do meio, maior a resposta mecânica do surfactante na interface estudada. No entanto, não foi observada uma diferença significativa em função do cátion para o módulo de interface.

As componentes reais também foram apresentadas para ambos os cenários de sais. As componentes imaginárias, por sua vez, por apresentarem valores muito baixos, não foram apresentadas graficamente. É notório perceber que o módulo elástico, é plenamente dominado pela componente elástica, evidenciando também a presença de uma interface com pouquíssima contribuição viscosa.

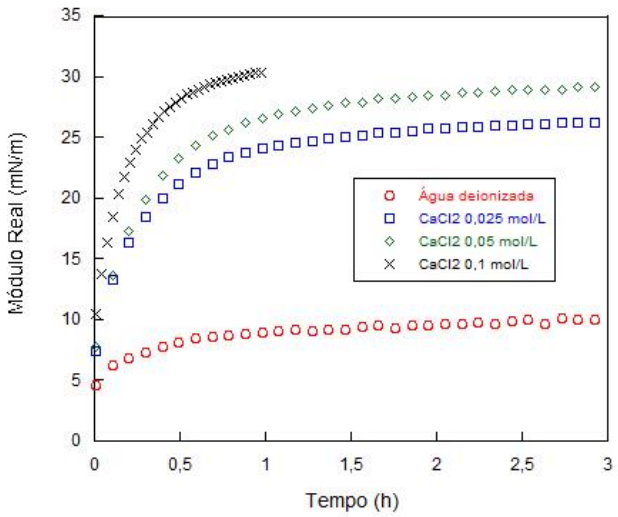


Gráfico 15: Módulo real da MAN (ε') para a solução de CaCl2.

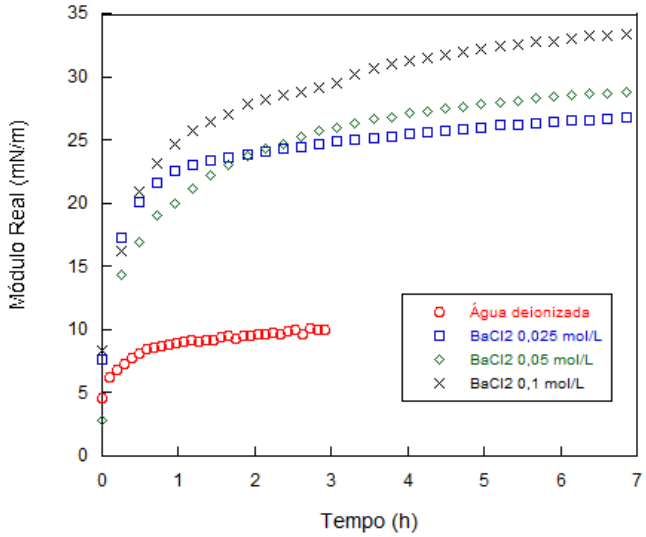


Gráfico 16: Módulo real da MAN (ε') para a solução de $BaCl_2$.

Em suma, os resultados desta seção indicam que, possivelmente, a presença de sais na fase *bulk* (sejam estes de natureza valente ou monovalente,) aumenta a estabilidade de emulsões de A/O à medida em que o módulo interfacial elástico total também aumenta. Contudo, as diferentes valências dos sais contribuem de forma diferenciada no valor das propriedades elásticas, assim como diferenças quanto ao raio iônico do sal são capazes de influenciar a cinética de formação dos complexos carboxílicos dissociados na interface, o que é refletido graficamente na formação do filme interfacial. É provável que

a organização dos surfactantes na interface é mais intensa ou não dependendo da força iônica associada a fase *bulk* correspondente (concentração da solução salina).

5.4.3 INFLUÊNCIA DO pH

A fim de estudar a influência do pH nas respostas interfaciais, realizaram-se ensaios considerando o cenário bulk da solução tampão de Tris-HCl, utilizando o AE e a MAN. Iniciou-se com um valor de pH 8 de forma a se aproximar das problemáticas reais presentes no processo de operação e refino do petróleo (BRANDAL *et al.*, 2005 e SIMON *et al.*, 2015). Contudo, não foi possível formar gotas laplacianas ideais, uma vez que, nestas condições, a tensão interfacial foi muito baixa (aproximadamente 8 $mN.m^{-1}$ para ambos os surfactantes), o que inviabilizou a realização dos ensaios reológicos dilatacionais. Sendo assim, considerou-se um cenário de pH de 7,3, o qual também só foi viável para a MAN, pois para o AE, o mesmo problema quanto a tensão interfacial na formação de gota foi observado.

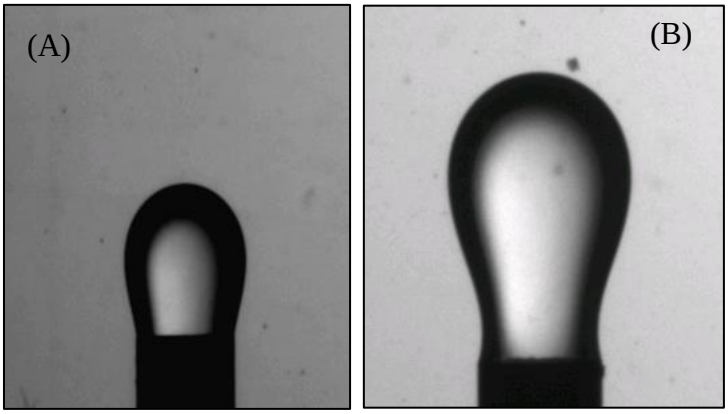


Figura 47: (À esquerda) Gota do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) contendo AE na solução de pH 8 (À direita) Gota do óleo modelo hexadecano e tolueno (9:1) contendo AE na solução de pH 7,3.

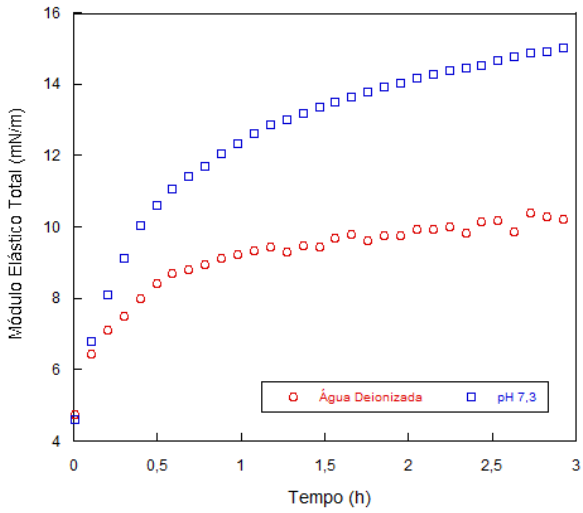


Gráfico 17: Módulo elástico total do AE (ε) considerando as fases aquosas de água deionizada e solução tampão Tris-HCl de pH 7,3.

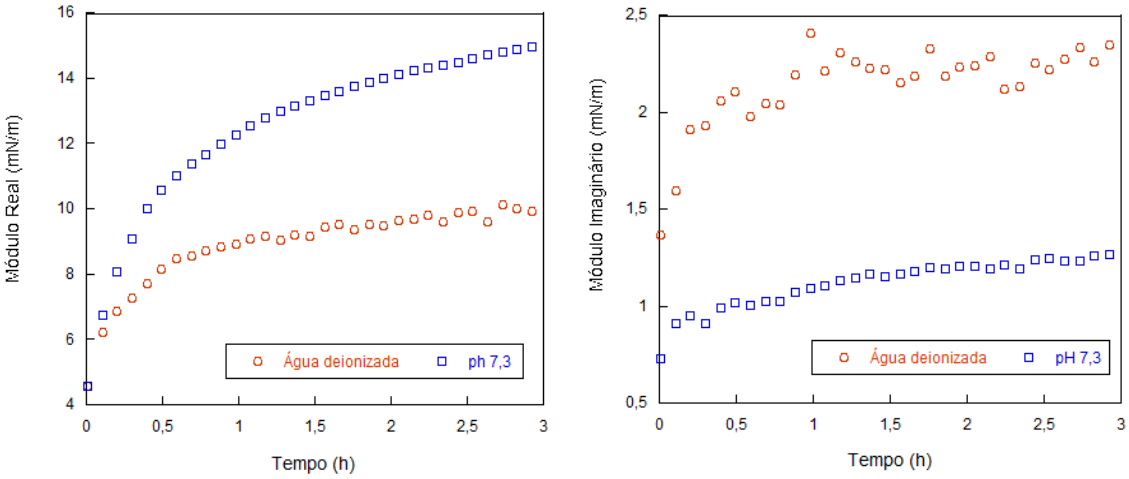


Gráfico 18: (À esquerda) Módulo real do AE (ε') considerando as fases aquosas de água deionizada e solução tampão Tris-HCl de pH 7,3 e (À direita) Módulo imaginário do AE (ε'') considerando as fases aquosas de água deionizada e solução tampão Tris-HCl de pH 7,3.

O módulo interfacial total obtido foi de 15,6 $mN.m^{-1}$. As componentes reais e imaginárias também foram plotadas e seguem apresentadas no Gráfico 18. Pôde-se avaliar que a contribuição real é muito mais significativa para o módulo total do que a

contribuição viscosa. Para o pH 7,3, é possível deduzir também que a interface é predominantemente elástica, uma vez que ε'' é muito menor inclusive em relação à água deionizada (aproximadamente 1,4 $mN.m^{-1}$).

Sabe-se que ácidos carboxílicos nas condições de pH elevado se apresentam sob sua forma ionizada, e que interações íon-dipolo são máximas quando o *pKa* da molécula é próximo do pH da solução (KANICKY e SHAH, 2002). Estudos demonstram que esse evento diminui a distância intermolecular entre as moléculas ácidas adsorvidas na interface. É possível que a formação de ε esteja relacionada diretamente com as atividades de ionização do grupo carboxílico da mistura comercial, conforme verificado no resultado experimental. O pH da água deionizada utilizada é em torno de 6,5, e sendo assim, um aumento do pH pode contribuir para a estruturação de uma camada mais rígida e estruturada na interface.

No processamento de óleos crus, o pH da solução se torna um problema quando este excede o *pKa* de ácidos naftênicos, pois a repulsão iônica entre os grupos polares (grupo carboxílico) é muito expressiva, uma vez que as espécies ácidas se encontram mais ionizadas do que em condições de *pKa* próximo do pH (50% dos grupos ácidos do filme adsorvido se encontraram ainda sob a forma protonada) (BRANDAL *et al.*, 2005). Sendo assim, pelos resultados obtidos no tensiômetro, percebe-se que o aumento de ε em relação ao cenário de água deionizada pode ser um passo inicial para a formação de naftenatos metálicos. Estudos futuros quanto à quantificação do *pKa* da MAN seriam válidos, a fim de comprovar o efeito deste parâmetro quanto a dinâmica de ionização das porções ácidas e formação dos módulos interfaciais.

5.4.4 INFLUÊNCIA DO pH E SAL DIVALENTE

Adicionou-se o cloreto de cálcio nas concentrações de 0,1 mol. L^{-1} e 0,05 mol. L^{-1} na fase aquosa do tampão de Tris-HCl (pH = 8) para ambos os surfactantes estudados. Este é considerado o cenário mais crítico para a formação de naftenatos metálicos no processo de tratamento e refino (HAVRE *et al.*, 2002). Contudo, na presença do ácido esteárico, não foi possível realizar os testes de reologia interfacial dilatacional, pois, além da tensão ter sido muito baixa (em torno de 5 $mN.m^{-1}$), observou-se a formação de um filme rígido e estruturado na interface da fase aquosa com o óleo modelo. Esta formação

ocorreu nos primeiros cinco minutos após a gota ser formada. Para a mistura de ácidos naftênicos, formaram-se as gotas, porém com volumes baixos (aproximadamente de 5 a 6 Ml), pois a tensão interfacial também foi consideravelmente baixa (valores de *bond number* inferiores a 0,1). As imagens reportadas do tensiômetro seguem apresentadas nas Figuras 48 e 49.

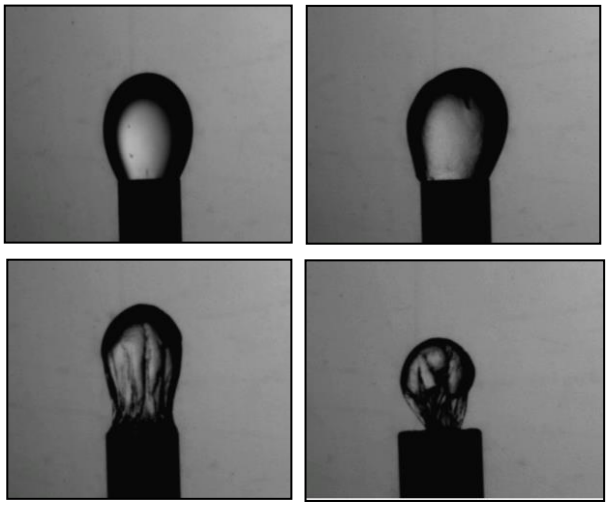


Figura 48: Formação do filme interfacial considerando o óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) com AE e solução de pH 8 + $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1} ao longo de 5 minutos.

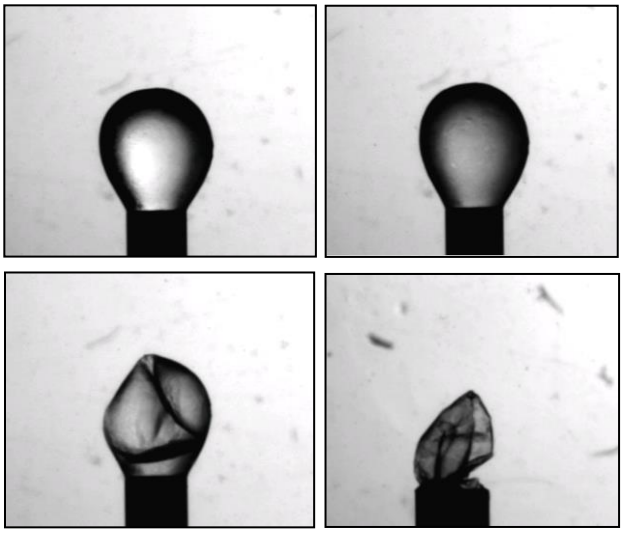


Figura 49: Formação do filme interfacial considerando o óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) com AE e solução de pH 8 + $CaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1} ao longo de 5 minutos.

Os resultados com o cálcio e a água deionizada apresentados com o AE já estabelereceram a provável reação interfacial que ocorre quando estes sais se combinam com as frações ácidas dissociadas. Em condições favoráveis de pH, é intuitivo associar que esta formação será ainda mais favorável, fato este que pôde ser observado pelas Figuras 48 e 49 com a formação de um filme interfacial rígido pela presença dos cátions de cálcio. Este fato torna-se interessante no contexto dos naftenatos, uma vez que até então, pesquisadores haviam reportado acerca da formação dos mesmos como um material estruturado e palpável, porém a capacidade de constituição de uma película por cátions divalentes ainda não havia sido verificada, o que por sua vez, foi possível através das imagens obtidas no tensiômetro.

Para a MAN, observou-se a formação de módulos interfacias totais muito baixos, de aproximadamente 1,8 mN/M para as duas concentrações de $CaCl_2$ utilizadas (gráfico 24). Sendo assim, é intuitivo associar que a elasticidade de interface na presença de cálcio não seja dominante, o que é vísivel pelo resultado quantitativo de ε. Ensaios futuros na presença de NaCl e pH 8 seriam válidos para avaliar a resposta do módulo interfacial total.

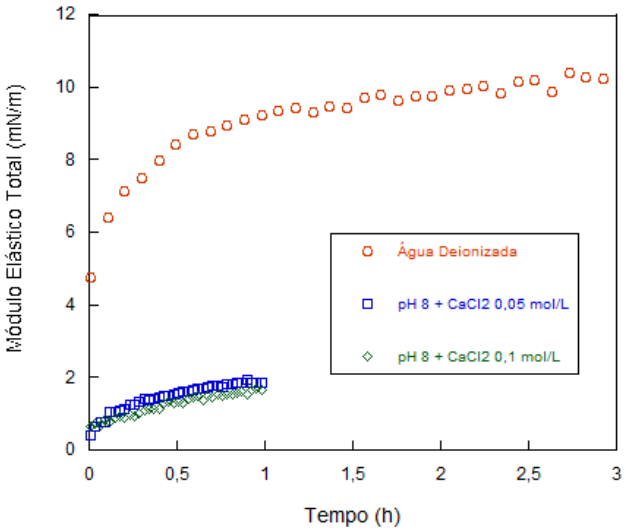


Gráfico 19: Módulo elástico total da MAN (ε) considerando água deionizada, a solução de pH 8 + CaCl 0,05 mol.L^{-1} e a solução de pH 8 + CaCl 0,1 mol.L^{-1}.

5.4.5 INFLUÊNCIA DOS SAIS NA TENSÃO INTERFACIAL

5.4.5.1 ÁCIDO ESTEÁRICO

A tensão interfacial (TI) foi medida para cada cenário de água deionizada, sal monovalente e divalente, em todas as concentrações. De fato, o tensiômetro mede inicialmente a TI a fim de obter os módulos elásticos, conforme apresentado no capítulo de materiais e métodos.

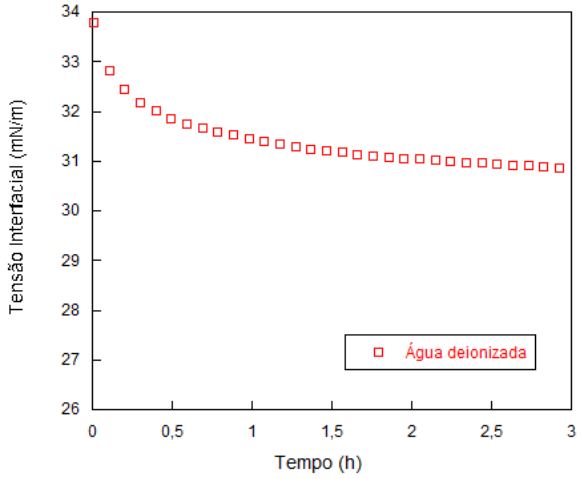


Gráfico 20: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o AE para a solução de água deionizada.

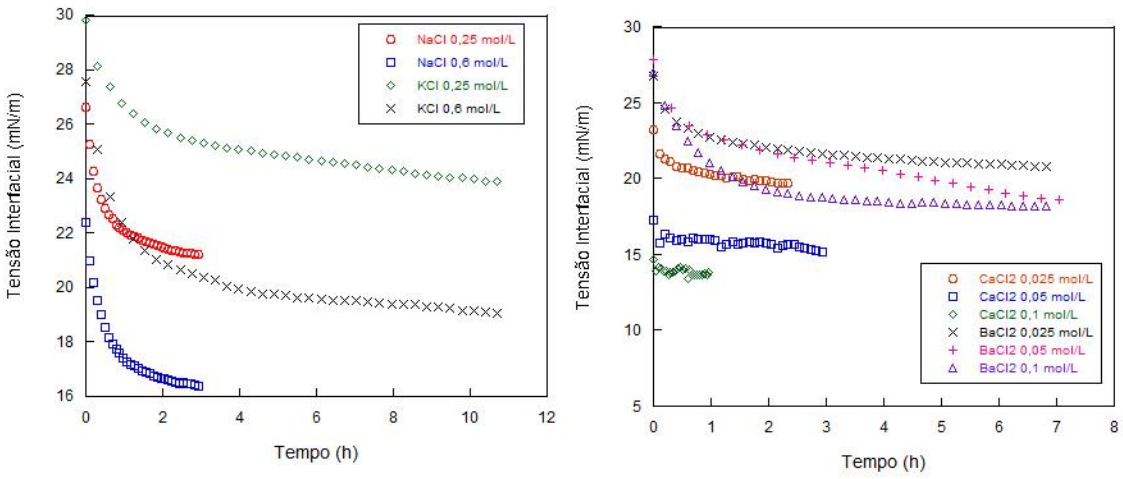


Gráfico 21: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o AE para as soluções de sais monovalentes e divalentes.

Os Gráficos 21 ilustra a queda da TI, conforme o aumento da força iônica do meio, o que se relaciona com algumas teorias sugeridas pela literatura, as quais dizem que a concentração de sais no meio influencia nas reações de interface de frações ácidas ionizáveis empregadas, formando uma camada complexa positivamente carregada na interface. Entretanto, ainda existe muita discussão de como a TI é afetada pela presença de soluções salinas, especialmente em processos de recuperação avançada de petróleo (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2014). O que se conhece de fato, é que a presença de sais em solução aquosa altera a distribuição espacial dos surfactantes na interface devido a efeitos conhecidos como *salting-in* e *salting-out*. No *salting-in*, os componentes orgânicos polares apresentam maior solubilidade na fase aquosa, enquanto que no *salting-out* estes componentes se direcionam para a fase oleosa. De forma geral, o efeito de *salting-in* acelera a difusão de tensoativos da solução bulk para a interface a uma baixa concentração de surfactante, enquanto que o *salting -out*, pelo aumento da concentração de sais, diminui a solubilidade das espécies orgânicas. Nesse sentido, espera-se que a TI aumente a medida que aumenta a concentração de sal, contudo autores como Aloitabi *et al* (2009) e Serrano-Saldana *et al* (2004) observaram o oposto para sistema de dodecano e NaCl e KCl, conforme também pôde ser obtido neste trabalho.

Além disso, tanto para os cenários de sais monovalentes quanto divalentes, trabalhou-se com raios iônicos distintos, especialmente no caso de $CaCl_2$ e $BaCl_2$, cuja

diferença é considerável em relação ao NaCl e KCl. Existem algumas hipóteses que explicam este resultado. Uma delas seria que a atividade interfacial do cátion, e consequentemente sua reatividade às cargas interfaciais negativas (frações de ácidos carboxilicos ionizados), é afetada pela camada de água que hidrata o íon. Logo, como o grau de hidratação diminui com o tamanho do raio iônico, os cátions de K^{+1} e Ba^{2+} se ligariam menos as moléculas de água e teriam uma maior afinidade interfacial.

Brandal *et al* (2005) sugerem que a formação de naftenatos oriundos de sais divalentes fomenta a hidrofobicidade e diminui a atividade interfacial. O aumento de TI na presença de sais com maior raio iônico seria então uma consequência da rápida migração de complexos metálicos da interface em direção ao fase oleosa, entretanto, este processo possivelmente não ocorre de forma plena, uma vez que algumas frações dos surfactantes ácidos ainda podem se encontrar na interface.

5.4.5.2 MISTURA COMERCIAL NAFTÊNICA

Avaliou-se a TI considerando a MAN. Os resultados gráficos seguem apresentados nos Gráficos 22 e 23.

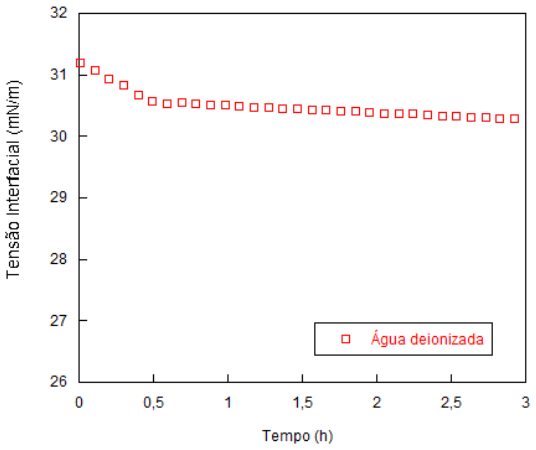


Gráfico 22: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o MAN para a solução de água deionizada.

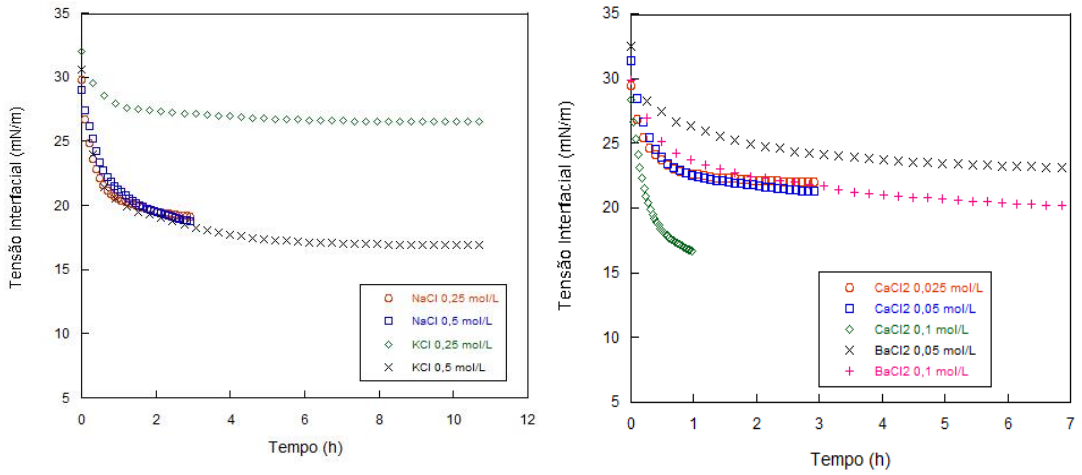


Gráfico 23: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) contendo o MAN para as soluções de sais monovalentes e divalentes.

O valor da TI de acordo com a força iônica para o NaCl não apresentou praticamente alteração. Contudo, para o KCl, é válido avaliar que o aumento da concentração de sal na solução salina deriva em uma queda mais expressiva no valor da TID. O mesmo pôde ser observado para os sais divalentes, embora para as concentrações de 0,025 e 0,05 mol.L^{-1} no caso do $CaCl_2$, a tendência da TI foi praticamente a mesma. A hipótese acerca da hidratação do íon apresentada no item 4.4.5.1 também foi observada para este segundo surfactante, assim como os efeitos de *salting-in* e *salting-out*. Em linhas gerais, os íons com maior raio iônico (K^{+1} e Ba^{2+}) apresentaram maior valor da TI em relação aos demais sais de mesma valência. Contudo, especialmente para o $CaCl_2$, a queda da TID não foi tão expressiva como foi observado para o AE.

5.4.6 INFLUÊNCIA DO pH NA TENSÃO INTERFACIAL

A TI foi medida para as condições de pH mais elevado e considerando a MAN como surfactante (mesma fase oleosa contendo o óleo modelo hexadecano e tolueno). O resultado segue apresentado no Gráfico 24.

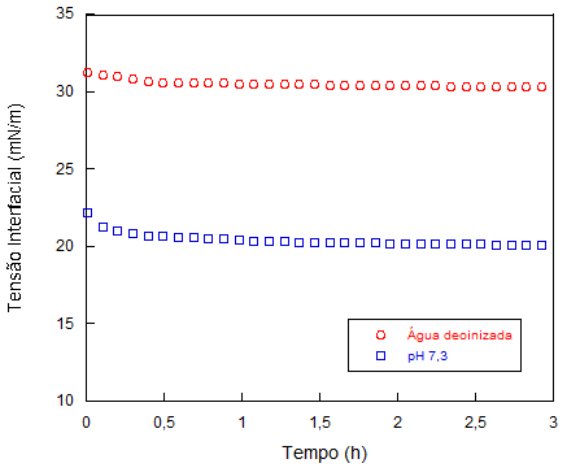


Gráfico 24: Tensão interfacial do óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) considerando a MAN e a fase aquosa de água deionizada e solução tampão de Tris-Hcl de pH 7,3.

O resultado experimental obtido após 3 horas de experimento explicita a queda da tensão com o aumento do pH da fase aquosa *bulk* (pH água deionizada é em torno de 6,5). Em condições de pH mais elevado, é possível que a TI diminua consideravelmente pelos efeitos de ionização do surfactante na interface. Rudin e Wasan (1992) investigaram o mecanismo da queda de TI considerando sistemas de petróleos ácidos. Os autores relacionam esta diminuição com a dissociação de moléculas ácidas na interface, argumentando que a relação entre a TI e pH atigingem um valor mínimo devido à um processo de adsorção simultâneo de frações ácidas ionizáveis e não ionizáveis. A formação de micelas, inclusive, poderia influenciar também na porção de surfactantes capazes de atinger a interface. O tensiômetro de gota pendente não permitiu avançar para valores de pH superiores a 7,3, devido as limitações quanto a formação de gota ideal para a realização dos ensaios, porém, apesar dos valores de pH não serem muito distintos, comprovou-se um comportamento decrescente da TI.

5.4.7 INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO SURFACTANTE

O ácido esteárico apresenta uma cadeia carbônica completamente saturada, o que viabiliza uma melhor acomodação da molécula na interface e uma ocupação de área molecular de 20 $\mathring{A}^2$ (KANICKY e SHAH, 2002). Estruturas correspondentes carboxílicas

como o ácido oléico e o ácido linóico ocupam uma área molecular potencialmente maior, cujos valores variam entre entre 41 $\mathring{A}^2$ e 48 $\mathring{A}^2$. Estes ácidos apresentam o mesmo número de carbonos do ácido esteárico (C18), porém com uma ligação *trans* e duas ligações *cis* na cadeia carbônica, o que dificulta o empacotamento destes na interface e consequentemente, aumenta a distância entre as moléculas ácidas ionizadas. Os valores referentes à esta ocupação da área da molécula correspondem a uma interface ar/água. A Figura 50 ilustra a organização interfacial dos ácidos carboxílicos (C18) com suas diferentes insaturações na cadeia carbônica.

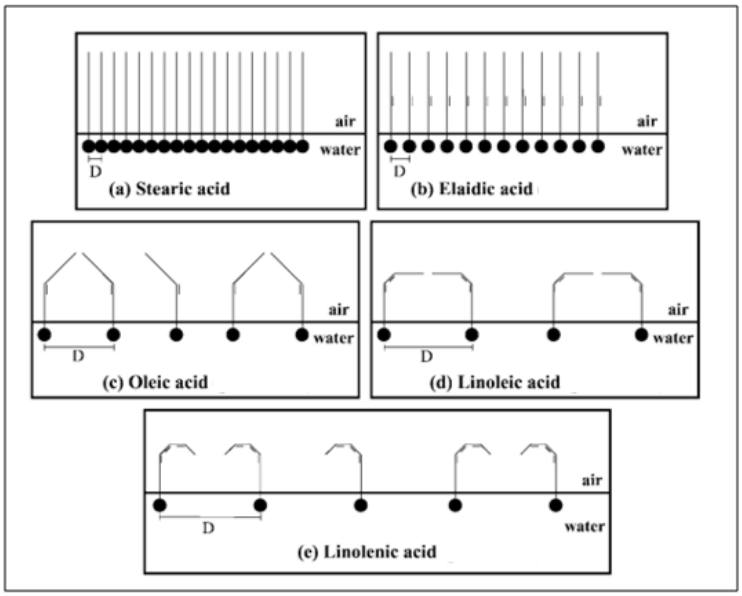


Figura 50: Representação esquemática de ácidos carboxílicos de cadeia longa C18 na interface com o ar/água. Fonte: (KANICKY e SHAH, 2002).

No caso da MAN, o resultado da cromatografia de gás/líquido evidenciou um componente dominante de onze carbonos, com duas possíveis hidroxilas ionizáveis. É provável que as moléculas ácidas estão em constante movimento cinético e aleatório. A todo tempo, as estruturas carbônicas se movimentam, giram e reagem na interface, especialmente se na fase *bulk* existem elementos favoráveis, como alto pH e íons (sais monovalentes e divalentes dissociados). O Gráfico 25 apresenta a influência da estrutura do surfactante nas respostas reológicas interfaciais na presença de sais divalentes. Escolheu-se esse cenário devido as problemáticas recentemente reportadas quanto à formação de naftenatos de cálcio (natureza divalente) na operação de refino de óleos crus (BRANDAL *et al.*, 2005).

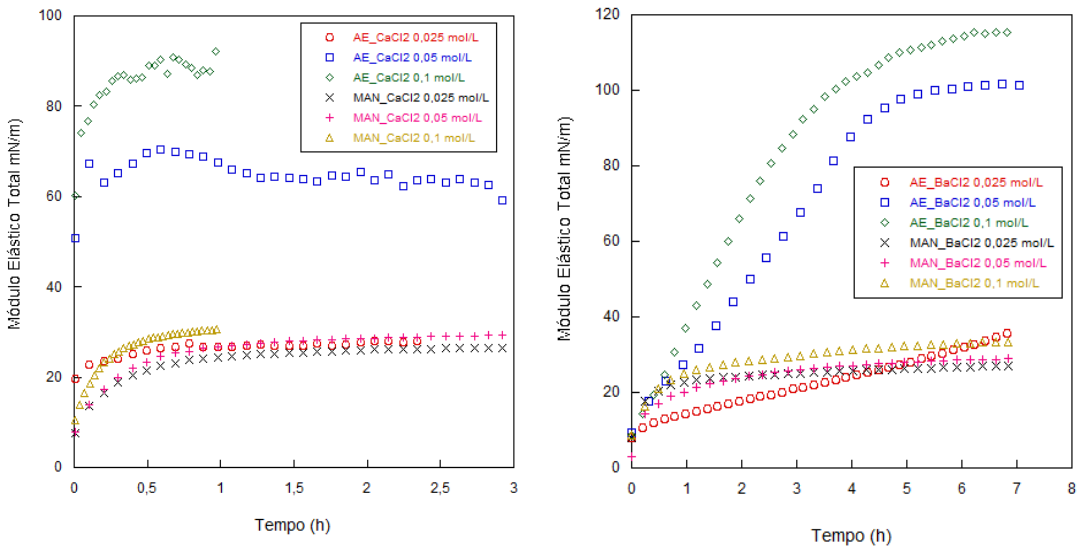


Gráfico 25: (À esquerda) Influência módulo elástico total da AE e da MAN considerando as soluções de $CaCl_2$ (À direita) Influência módulo elástico total da AE e da MAN considerando as soluções de $BaCl_2$.

Não foi possível neste trabalho quantificar a área por molécula dos surfactantes nas condições dos ensaios (interface líquido-líquido), assim como seus respectivos *pKa's,* entretanto, os dados da literatura auxiliam para a previsão de que possivelmente o AE se organiza mais facilmente na interface do que a MAN, o que deriva em maiores valores de módulo elástico no tempo escolhido. É provável que a possibilidade de ataque na hidroxila no carbono C4 promova algum impedimento estérico que derive em valores menores de ε, ou ainda uma interação desta com a cadeia carbônica da própria fração ácida. Vale lembrar que a configuração $C_{11}H_{20}O_4$ foi uma proposta para a estrutura química da MAN, contudo, outros componentes que formam a mesma podem influenciar na reologia interfacial, porém o efeito deste impacto ainda não é totalmente definido pela literatura.

5.4.8 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DOS FILMES INTERFACIAIS

De forma a validar a cinética de formação do filme interfacial, fez-se um ajuste das curvas dos ensaios reológicos considerando os dados experimentais dos sais

monovalentes e divalentes em todas concentrações estudadas para o AE e a MAN. Alvarado e Moradi (2016) apresentaram uma equação para um comportamento similar, porém utilizando a reologia interfacial cisalhante. Adotou-se então o modelo matemático empregado pelos autores. A estimação matemática foi feita no programa *Statistica10* e os gráficos no *Kaleida Graph 4.0*. A função de saturação segue apresentada a seguir.

$$G'(t)=a-be^{-t/c} \tag{30}$$

Onde, *G'(t)* é o módulo interfacial elástico em função do tempo, *t* é o tempo de cada medida e *a*, *b* e *c* são os parâmetros a serem obtidos. O parâmetro *a* representa o valor de saturação do módulo interfacial (G_f) e *c* se relaciona ao tempo característico (τ). O Gráfico 26 apresenta os resultados do ajuste para os sais monovalentes (NaCl e KCl) enquanto o Gráfico 27 os resultados referentes aos sais divalentes ($CaCl_2$ e $BaCl_2$), ambos para o AE.

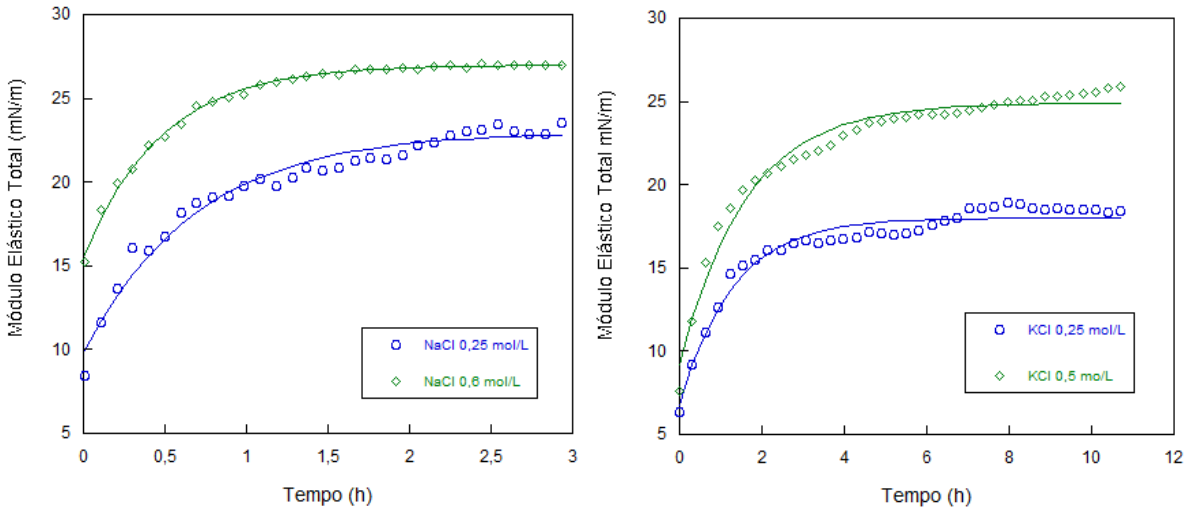


Gráfico 26: (À esquerda) Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de NaCl (À direita) Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de KCl.

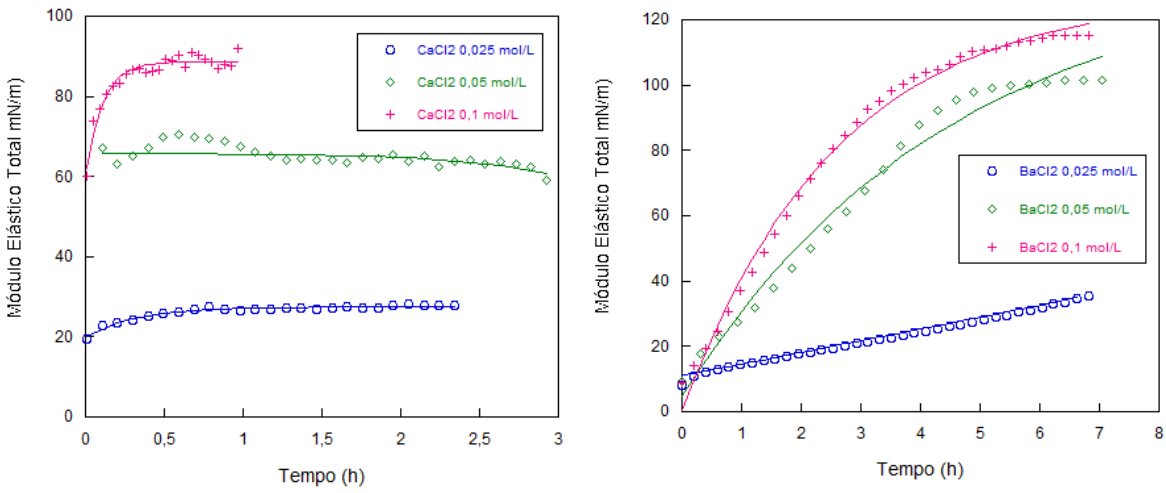


Gráfico 27: (À esquerda) Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de $CaCl_2$ (À direita) Ajuste do modelo para o AE considerando as soluções de $BaCl_2$.

O Gráfico 28 apresenta os resultados para os cenários de sais, monovalentes, e os Gráficos 29, os resultados correspondentes aos sais divalentes, ambos considerando a MAN.

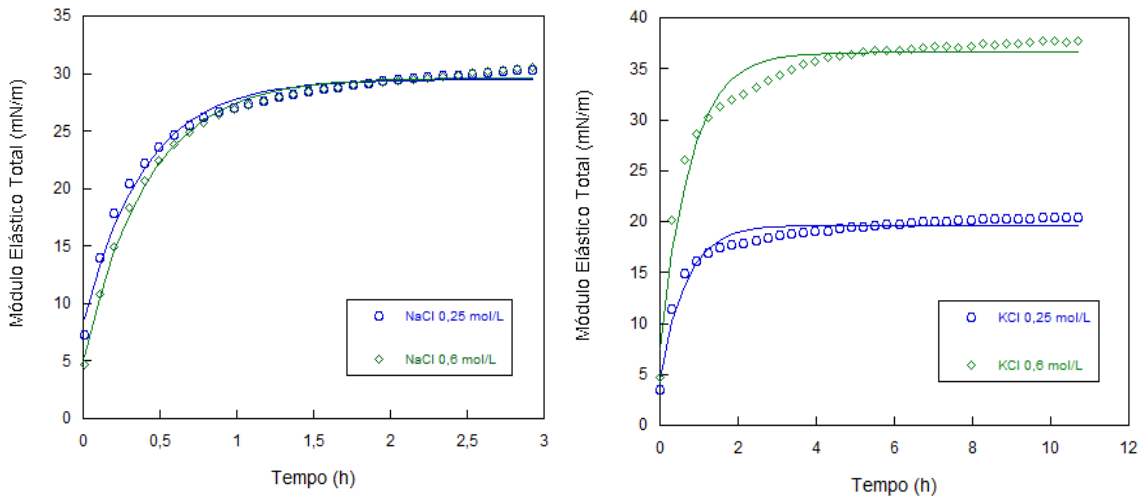


Gráfico 28: (À esquerda) Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de NaCl (À direita) Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de KCl.

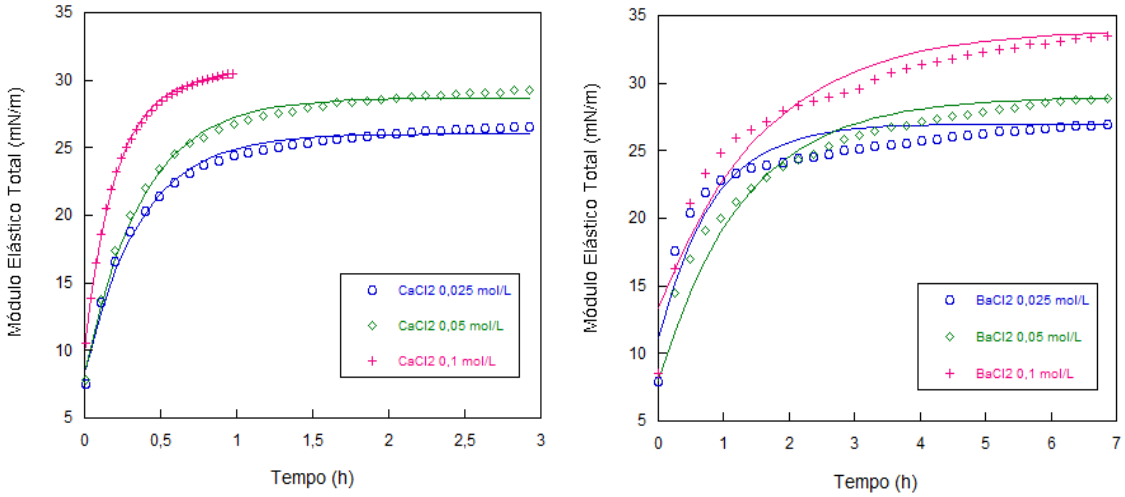


Gráfico 29: (À esquerda) Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de $CaCl_2$ (À direita) Ajuste do modelo para a MAN considerando as soluções de $BaCl_2$.

O mesmo ajuste foi realizado para as curvas de tensão interfacial, considerando o modelo matemático apresentado na Equação 31.

$$\gamma(t)=a+be^{-t/c} \tag{31}$$

Onde, $\gamma(t)$ é a tensão interfacial em função do tempo, t é o tempo de cada medida e a, b e c são os parâmetros a serem obtidos. O parâmetro a é o valor de saturação da tensão γ_f e c se relaciona ao tempo característico (τ). Conforme realizado para as curvas dos módulos elásticos, o programa *Statistica10* foi utilizado para a estimação matemática e *Kaleida Graph 4.0* para a construção dos gráficos. O Anexo 8.4 apresenta os resultados gráficos desta estimação para a tensão em todos os cenários de soluções salinas.

Os parâmetros obtidos para G_f, γ_f e τ_G e $\tau\gamma$ de cada cenário para o AE seguem apresentados na Tabela 19 e os da MAN seguem explicitados na Tabela 20.

Tabela 19: Resultado dos parâmetros estimados para o AE.

Concentração de sal	G_f (mN/m)	γ_F (mN/m)	τ_G (h)	τ_γ (h)
NaCl 0,25 mol.L^{-1}	13,25	21,00	0,68	0,64
NaCl 0,6 mol.L^{-1}	26,98	16,53	0,47	0,49
KCl 0,25 mol.L^{-1}	1,29	24,27	1,29	1,82
KCl 0,6 mol.L^{-1}	24,91	19,46	1,60	1,13
$CaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}	27,46	19,86	0,32	0,41
$CaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}	65,75	16,00	0,57	2,33
$CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}	88,63	15,00	0,11	0,004
$BaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}	35,00	21,00	3,70	1,40
$BaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}	136,50	19,00	4,52	2,04
$BaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}	129,1	18,32	2,67	0,87

Tabela 20: Resultado dos parâmetros estimados para a MAN.

Concentração de sal	G_f (mN/m)	γ_F (mN/m)	τ_G (h)	τ_γ (h)
NaCl 0,25 mol.L^{-1}	29,49	19,51	0,39	0,37
NaCl 0,6 mol.L^{-1}	29,65	18,96	0,41	0,65
KCl 0,25 mol.L^{-1}	19,68	26,00	0,65	2,35
KCl 0,6 mol.L^{-1}	36,61	17,31	0,77	0,75
$CaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}	28,69	7,11	0,37	0,34
$CaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}	26,03	21,69	0,35	0,34
$CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}	30,40	16,67	0,21	0,23
$BaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}	27,00	18,68	0,80	0,46
$BaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}	29,00	23,00	1,27	1,34
$BaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}	34,00	20,00	1,59	1,62

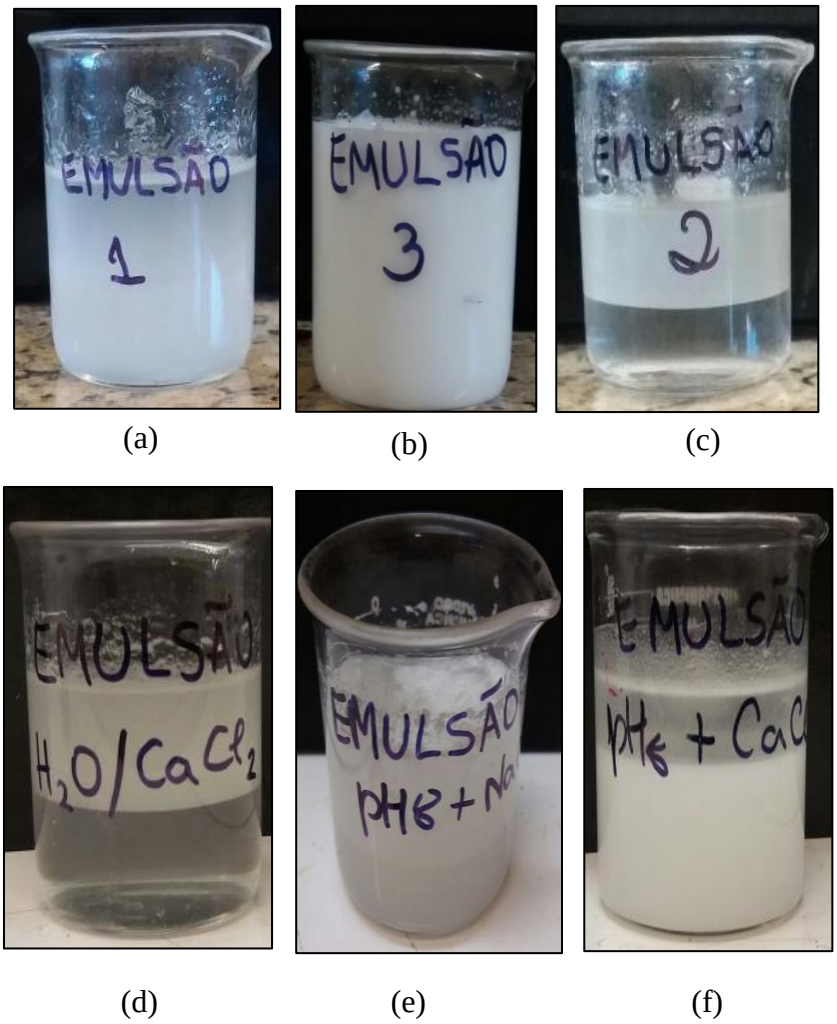
Os valores referentes ao tempo característico obtido para o $CaCl_2$, considerando o AE, refletem o que foi discutido nos capítulos anteriores: este sal apresenta uma resposta reológica instantânea, evidenciando que as reações interfaciais envolvendo o mesmo remetem na formação rápida de naftenatos de cálcio, contribuindo para os piores cenários verificados na indústria de petróleo atualmente. Os dados estimados para o $BaCl_2$ também demonstram que este sal, por apresentar diferenças estruturais em relação ao seu correspondente em valência química, é mais lento para reagir interfacialmente com as frações ácidas dissociadas, conforme pode ser observado pelos gráficos apresentados neste capítulo. Já para a MAN, observaram-se poucas diferenças em relação aos valores de τ_G, o que contribui para as discussões apresentadas sobre este tensoativo. Vale a pena sinalizar que, assim como para o AE, o $BaCl_2$ apresentou um tempo de característico

maior, o que deriva, consequentemente, em um maior tempo de estabilização do filme interfacial.

Os resultados obtidos para o tempo característico considerando a tensão interfacial evidenciam que, em linhas gerais, o fenômeno de adsorção ocorre rapidamente no sentido da queda de tensão interfacial. Vale a pena sinalizar que na Tabela 19, encontrou-se um valor baixo para a concentração crítica de $CaCl_2$, assegurando que reação com as frações dissociadas ácidas é muito rápida. Contudo, a organização na formação do filme interfacial incorpora uma série de mecanismos, os quais podem atrasar o processo de formação do filme em detrimento a queda de tensão interfacial. Neste trabalho observou-se uma similaridade entre os tempos característicos, o que permite analisar que nas condições escolhidas (temperatura, concentração de surfactante e concentração de sais), a formação da película interfacial foi relativamente rápida e favorável. Entretanto, é válido sinalizar que para o $BaCl_2$ na presença de AE, embora a formação do filme tenha sido mais lenta, o τ_γ foi mais rápido, pois é possível que a organização dos componentes dissociados apresente uma dinâmica diferente do processo de adsorção.

5.5 EMULSÕES MODELO

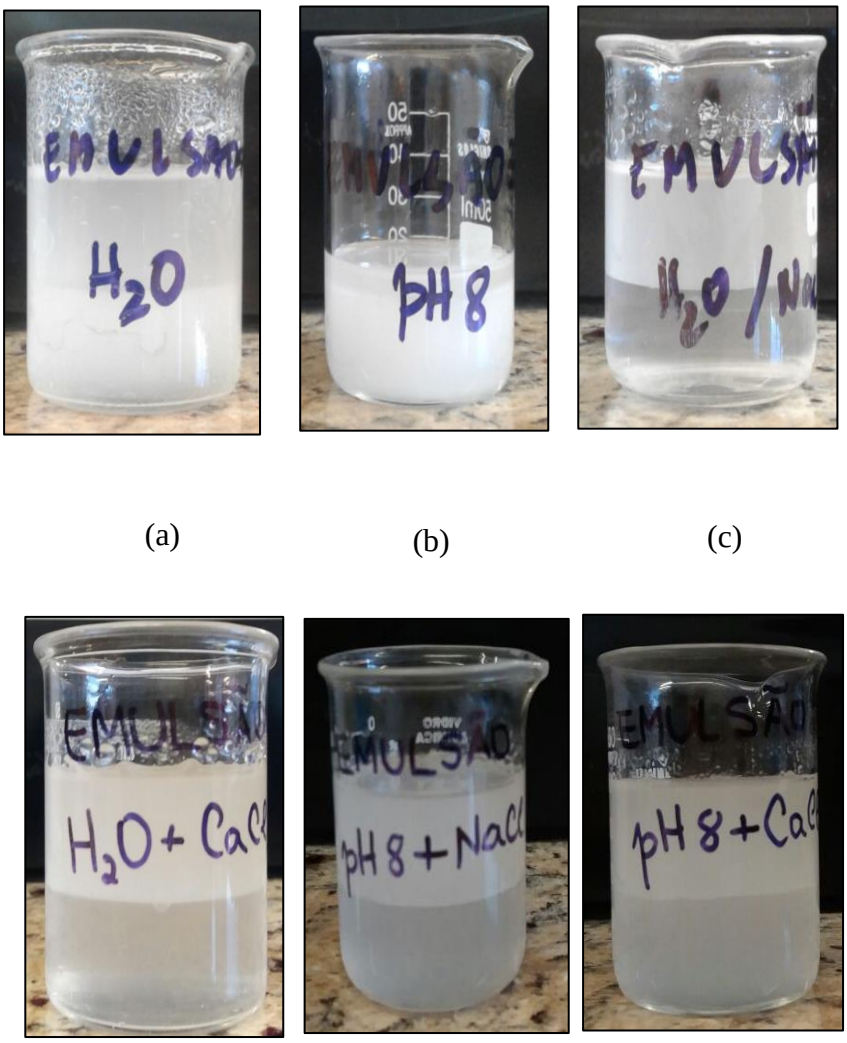
Este capítulo aborda sobre as emulsões efetuadas utilizando o óleo modelo de hexadecano e tolueno (9:1) e os surfactantes (AE e MAN) nos cenários de água deionizada, pH básico, sais monovalentes e divalentes, e pH básico com sais monovalentes e divalentes. A formulação de 50% de fase aquosa para as emulsões foi feita de forma exploratória, com o intuito de alinhar as discussões entre a reologia interfacial dilatacional e a estabilidade destas. O foco principal deste trabalho foi a caracterização reológica de interfaces A/O. A Figura 51 ilustra as emulsões obtidas para o AE e o MAN em todas as condições de estudo.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figura 51: Emulsões modelos considerando o AE em diferentes cenários: (a) água deionizada; (b) pH 8; (c) água deionizada + NaCl 0,1 mol.L^{-1}; (c) água deionizada + $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}; (d) pH 8 + NaCl 0,1 mol.L^{-1} e (f) pH 8 + $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}.



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figura 52: Emulsões modelos considerando o MAN em diferentes cenários: (a) água deionizada; (b) pH 8; (c) água deionizada + NaCl 0,1 mol.L^{-1}; (d) água deionizada + $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}; (e) pH 8 + NaCl 0,1 mol.L^{-1} e (f) pH 8 + $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}.

Para o AE, as emulsões contendo sais na fase aquosa se desestabilizaram praticamente de forma instantânea assim que se atingiu o tempo de homogeneização final de quatro minutos. Apenas o cenário de pH 8 manteve-se estável por um tempo considerável, o que permitiu ensaios de estabilidade mais aprofundados com o auxílio do

equipamento Turbiscan LAB. A desestabilização com a fase contendo apenas água deionizada foi mais lenta, conforme ilustra a Figura 50a, onde a separação plena entre as fases não foi tão visível logo após a agitação. Contudo, é possível perceber que nas Figuras 51e e 51f existe uma turbidez mais elevada em direção a fase aquosa quando o pH é mais elevado (fundo do béquer), evidenciando uma preferência por essa fase na presença de sais.

Já para a MAN, todas as emulsões se desestabilizaram após o processo de agitação, inclusive para o cenário de pH 8, comprometendo os ensaios através do Turbiscan LAB, já que os resultados com este equipamento são melhores avaliados quandos as emulsões de estudo não se desestabilizam tão rapidamente.

5.5.1 ESTABILIDADE DE EMULSÕES

5.5.1.1 SOLUÇÃO DE pH 8

A emulsão contendo o AE como surfactante e a solução tampão de Tris-HCl (pH 8) foi a única emulsão modelo que não se desestabilizou imediatamente após a etapa de homogeneização das fases. Foram realizadas duas abordagens distintas quanto ao tempo de desestabilização, conforme apresentado no capítulo 4 (Materiais e métodos). Os resultados obtidos através do Turbiscan LAB são apresentados nos Gráficos 30 e 31.

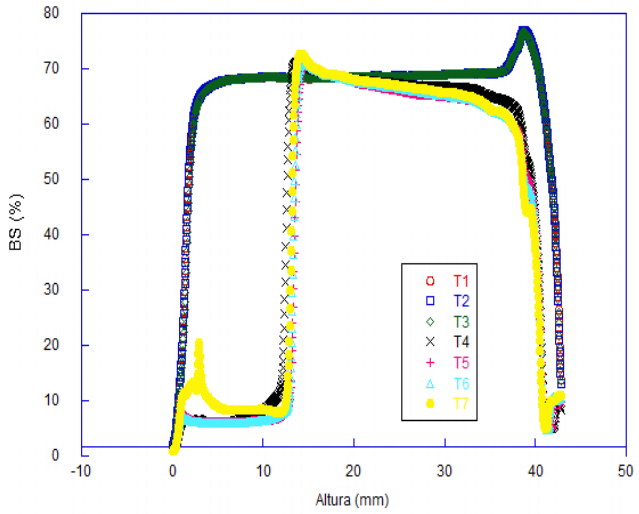


Gráfico 30: Resultado do perfil do *backscattering* para emulsão de fase aquosa pH 8 em função da altura da cubeta para uma desestabilização por dia.

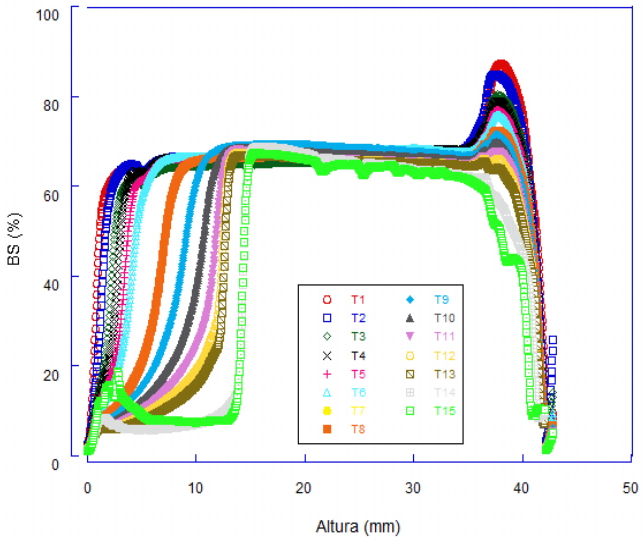


Gráfico 31: Resultados do perfil de *backscattering* para emulsão de fase aquosa pH 8 em função da altura da cubeta para uma desestabilização por minuto.

É possível verificar uma estabilidade considerável para a emulsão de pH 8. Observou-se pouca variação na região central da cubeta, a qual se associa principalmente aos efeitos de coalescência, evidenciando assim a provável formação de uma interface rígida nas condições de pH elevado. O Gráfico 31 ilustra melhor que a desestabilização

ocorre aproximadamente nas primeiras quatro horas de análise (T13), demostrando uma clarificação no fundo, já que a amostra foi se tornando menos densa. Os picos observados no topo da cubeta são referentes a pequenas bolhas formadas durante a transferência de amostra do béquer. É válido sinalizar também que após as 4h horas, a altura da cubeta praticamente manteve-se em torno de 10 mm, tanto para o último *scan* (T7) do Gráfico 30 (6 dias) quanto para o último *scan* (T15) do Gráfico 31 (4 dias). Isto pôde ser corroborado pelas Figuras 53 e 54, as quais apresentam as emulsões ao final da análise no Turbiscan LAB.

Figura 53: Cubetas contendo a emulsão com fase aquosa de pH 8. (À esquerda): Emulsão após a homegeinização. (À direita): Emulsão após os ensaios de desestabilização por minuto (T15).

Figura 54: Cubetas contendo a emulsão com fase aquosa de pH 8. (À direita): Emulsão correspondente ao *scan* T7. (À esquerda): Emulsão correspondente ao *scan* T15.

Os testes de estabilidade de emulsão foram realizados com o objetivo de comprovar a relação desta com a formação do filme interfacial elástico. Entretanto, os resultados experimentais demonstraram que somente no cenário de solução de pH 8 foi possível obter-se emulsões mais estáveis. Um trabalho mais minucioso deve ser feito quanto à formulação ideal de emulsão, de forma a investigar qual deve ser a concentração de surfactante, concentração de sal, tempo de contato, teor de água, agitação e natureza da fase oleosa que permitem obter uma maior estabilidade.

5.5.1.2 DEMAIS FASES BULK

Para os demais cenários de bulk, não foi possível observar uma estabilidade, já que as fases se separaram instantaneamente após cessar-se a agitação. Contudo, para o AE, observou-se nas condições de pH elevado, uma turbidez e densidade maior na fase aquosa, o que por sua vez, pode estar associado a um processo de ionização das frações ácidas. Para a MAN, observou-se uma turbidez similar em direção a fase de pH elevado, porém não tão dominante como para o AE. É possível que essas diferenças estejam associadas ao caráter estrutural de cada surfactante, conforme discutido no início deste

capítulo. Estudos futuros com novas formulações das fases da emulsão seriam válidos a fim de verificar uma maior estabilidade, assim como possíveis alterações no óleo modelo.

5.5.2 MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA E POLARIZADA

A microscopia de luz transmitida e luz polarizada foi empregada nas emulsões contendo o AE considerando as fases contendo água destilada e pH 7,3 e a MAN considerando a fase de pH 7,3, conforme apresentado na Figura 55.

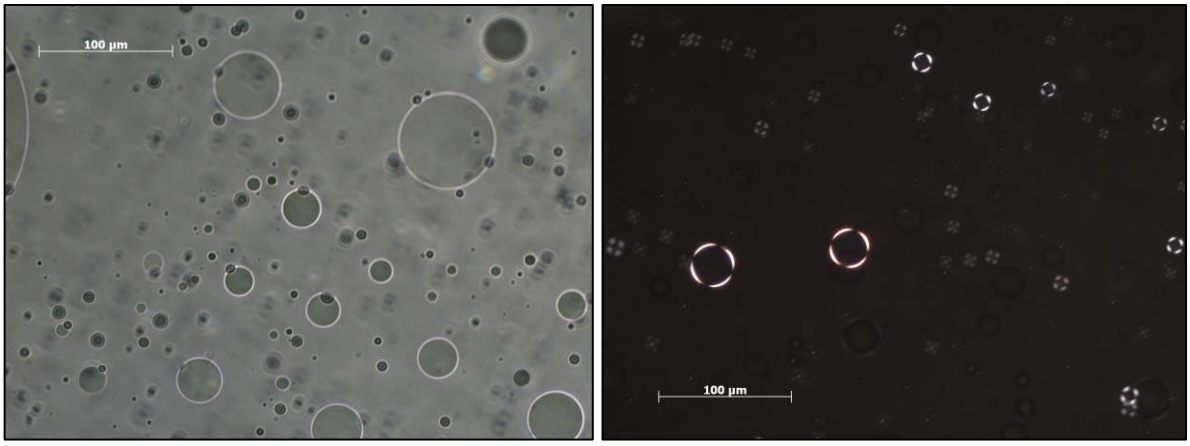


Figura 55: Micrografias da emulsão de AE e água deionizada. (À esquerda): microscopia de luz transmitida. (À direita): microscopia de luz polarizada.

Foi retirada uma pequena alíquota do fundo para a realização das fotografias. A imagem da esquerda (luz transmitida) apresenta a emulsão com 50% de água deionizada, onde é possível ver algumas gotículas de óleo dispersas na fase aquosa. A mesma amostra foi submetida ao polarizador para a aplicação da técnica de luz polarizada. Sabe-se que materiais birrefringentes, como os cristais, são capazes de responder à esta aplicação ótica. Sendo assim, é possível perceber uma película brilhosa ao redor das mesmas gotículas de óleo obtidas na primeira imagem. Isso indica a presença de um material cristalino, provavelmente devido às frações de ácido esteárico dissociados na interface O/A.

As micrografias apresentadas na Figura 56 são referentes as emulsões com 50% da fase aquosa de pH 8, e a mesma amostra segue sob o efeito da luz transmitida (à esquerda) e luz polarizada (à direita). A fotografia foi retirada na interface da amostra e a lâmina, para fins de uma melhor visualização. Este foi o cenário mais estável para as emulsões modelo preparados, e, é notória uma formação de material cristalino muito mais significativa do que a verificada na Figura 55. Parece que existe uma relação entre estabilidade de emulsão e dissociação dos ácidos carboxílicos na interface, principalmente pela formação de uma película rígida interfacial capaz de driblar os efeitos de coalescência.

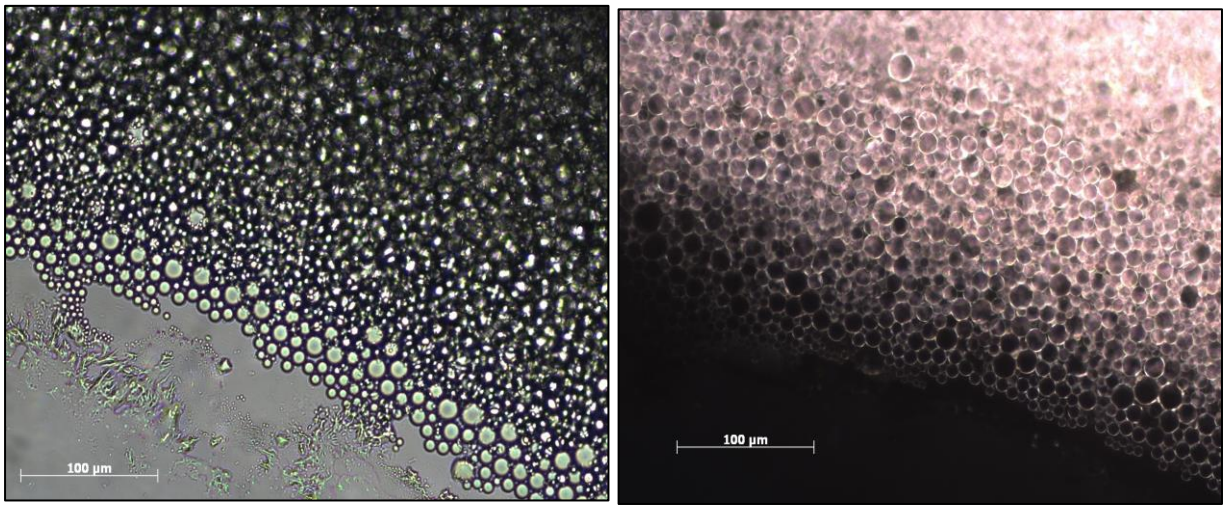


Figura 56: Micrografias da emulsão de AE e pH 8. (À esquerda): microscopia de luz transmitida. (À direita): microscopia de luz polarizada.

Embora as emulsões com MAN não tenham permanecido estáveis, foram retiradas fotografias também dos cenários de água deionizada e pH 8. A Figura 57 é referente às emulsões de 50% de fase aquosa, com alíquotas também retiradas do fundo. É possível também verificar a presença de uma interface cristalina em algumas gotas de óleo dispersas na água. Já na Figura 58, são apresentadas as emulsões com 50% de fase de pH 8, e, embora esta emulsão não tenha sido tão estável quanto a do AE, verifica-se a presença de um maior número de gotas na fotografia de luz transmitida, embora alguma sejam relativamente menores. A aplicação da luz polarizada evidencia também a formação de material cristalino nas condições de pH elevado, porém as gotículas não se encontram tão condensadas e brilhantes como no caso do AE.

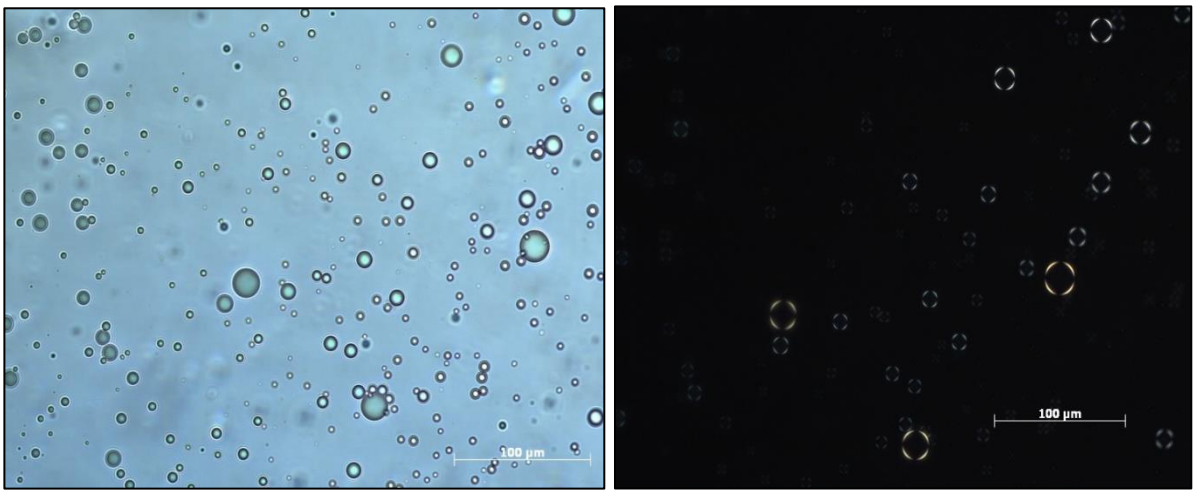


Figura 57: Micrografias da emulsão de MAN e água deionizada. (À esquerda): microscopia de luz transmitida. (À direita): microscopia de luz polarizada.

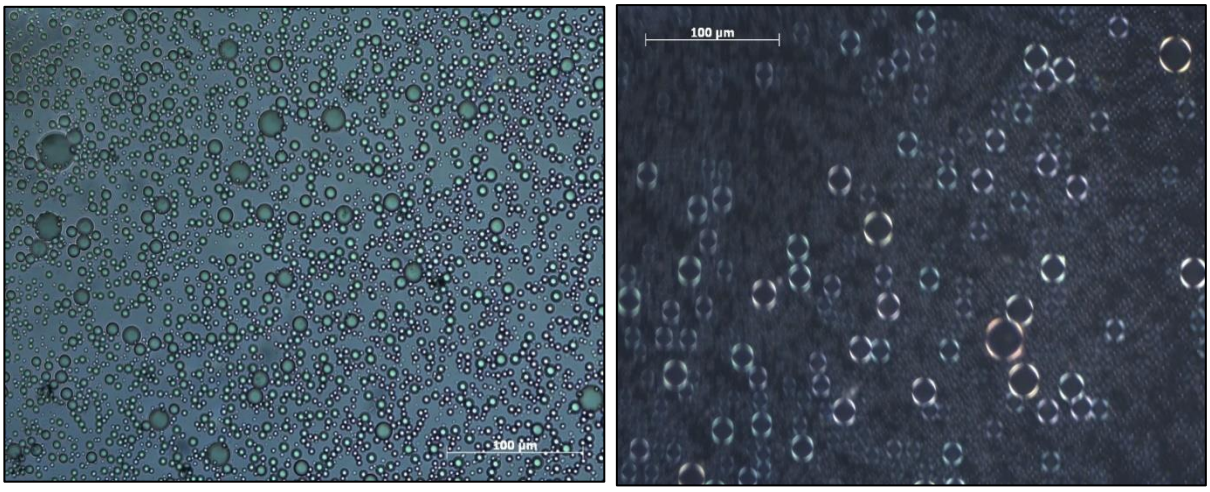


Figura 58: Micrografias da emulsão de MAN e pH 8. (À esquerda): microscopia de luz transmitida. (À direita): microscopia de luz polarizada.

6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Esta dissertação visou investigar experimentalmente a reologia interfacial de ácidos orgânicos na interface A/O, tendo em vista as recentes problemáticas reportadas pela indústria de petróleo quanto à formação de naftenatos metálicos. Para tal, preparou-se uma mistura oleosa de hexadecano e tolueno (9:1) com dois tipos de surfactante: um ácido orgânico carboxílico de cadeia carbônica saturada (ácido esteárico - AE) e uma

mistura complexa de ácidos naftênicos (MAN). O AE foi adicionado ao óleo modelo na concentração de 0,5% (m/v) e a MAN na concentração de 0,5% (v/v).

As técnicas de espectrometria FTIR-ART e RMN e a cromatografia gasosa CG-MS foram empregadas a fim de elucidar a estrutura química dos ácidos orgânicos utilizados neste trabalho. Foi proposta a estrutura química $C_{11}H_{20}O_4$ para o MAN através do RMN e CG-MS.

Os dados experimentais indicaram que a estabilização do filme interfacial se relaciona com a formação de naftenatos e depende de uma série de fatores, sendo estes a concentração de sal, pH do meio, valência química do sal e a natureza do surfactante. Em relação aos dois surfactantes utilizados, observou-se que os valores de módulo interfacial elástico, assim como as suas componentes individuais, aumentam na presença de sais na fase aquosa. Estes resultados sinalizam que a presença de sal induz na formação de um filme interfacial rígido na interface, uma vez que a atividade interfacial das frações ácidas dissociadas é favorecida nestas condições. Praticamente todos os ensaios validaram a presença de uma interface muito mais elástica do que viscosa ($\varepsilon' >> \varepsilon''$).

O pH do meio foi avaliado apenas considerando a MAN em virtude das baixas tensões interfaciais observadas. Concluiu-se que o aumento deste parâmetro contribui potencialmente para o aumento da elasticidade, o que evidencia uma maior estabilidade de interface em condições de pH elevado. Esta hipótese se alinha com as discussões da literatura as quais apresentam que este cenário contribui para a formação de emulsões de petróleo mais estáveis e de um ambiente mais propício para a formação dos naftenatos metálicos.

A valência e as diferenças de tamanho dos sais empregados também foram avaliadas. Verificou-se que os sistemas com sais divalentes e AE apresentam maiores valores de módulo interfacial, porém para a MAN este resultado não foi tão expressivo. É possível que os diferentes rearranjos das moléculas ácidas dissociadas e a mistura de outras substâncias tenham influenciado nas respostas da reologia de interface considerando este tensoativo. Observou-se também para o AE que sais de com maior raio iônico (KCl e $BaCl_2$) apresentam uma cinética de formação mais lenta do filme de interface em relação aos outros sais de valência relativa (NaCl e $CaCl_2$). Pode- se atribuir este fato ao possível impedimento estérico gerado pela acomodação de moléculas maiores

na reação com as frações ácidas dissociadas. Contudo, esta hipótese precisa ser melhor investigada, e os ensaios experimentais poderiam contribuir para uma conclusão mais aprofundada sobre este cenário.

Avaliou-se que a estrutura do surfactante pode afetar consideravelmente as respostas reológicas interfaciais. Os resultados com o AE demonstram maiores diferenças entre os módulos elásticos totais se comparados com o MAN, independente da solução salina. Isto deve-se provavelmente a complexidade da mistura empregada e a estrutura química evidenciada como mais estável de acordo com o resultado da CG-MS. Pouquíssimas referências são citadas na literatura acerca do mecanismo de reação de ácidos carboxílicos do petróleo, entretanto, sabe-se que a dinâmica reacional é extremamente complexa e difícil de prever, porém os dados obtidos neste trabalho permitiram tecer algumas hipóteses que poderão fundamentar trabalhos futuros.

As emulsões modelos preparadas evidenciaram que as condições do meio alteram na estabilidade da mesma. Verificou-se que a emulsão contendo AE e pH 8 foi a mais estável de todas (devido ao ambiente favorável gerado pela aumento do pH do meio), fato este confirmado pelos ensaios realizados no Turbiscan LAB e as imagens obtidas pela microscopia de luz transmitida e luz polarizada. É possível que a formação de cristais na interface esteja associada com a estabilidade da mesma e consequentemente na formação de filme interfacial elástico mais rígido. Contudo, como o cenário de obtenção do módulo elástico para pH elevado foi inviabilizado com o AE, alternativas de como driblar este problema precisam ser melhor investigadas a fim de corroborar esta teoria.

Com o objetivo de prosseguir com esta pesquisa, algumas sugestões poderiam ser consideradas. Inicialmente, seria válido realizar novos experimentos considerando a MAN nos cenários de NaCl, KCl, $CaCl_2$ e $BaCl_2$ alterando a concentração dos sais, uma vez que os resultados experimentais foram relativamente próximos.

Avaliar outros surfactantes na presença dos ácidos carboxílicos utilizados seria uma estratégia válida para verificar competição entre estes na formação do filme interfacial elástico.

Outra proposta seria realizar experimentos no tensiômetro Teclis Tracker-H considerando outros valores de amplitude, de forma a avaliar a influência desta nas respostas reológicas de interface. Como o equipamento apresenta uma célula de pressão,

seria interessante conduzir ensaios sob alta pressão e altas temperaturas assimilando-se assim aos cenários reais da indústria de processamento e refino de petróleo, através da análise do efeito de CO_2;

Os resultados experimentais podem ser alinhados com um estudo de modelagem computacional, aprofundando-se na dinâmica de reação de interface com ácidos naftênicos. Além disso, prever alternativas para que testes com pH elevado sejam possíveis para quaisquer tensoativos ácidos de natureza carboxílica e testar novas formulações de emulsões considerando o AE e a MAN alterando a composição do óleo modelo seriam boas sugestões de trabalhos com relevância para a comunidade científica.

7. REFERÊNCIAS

ABRANTES, A.T.G. "Reavaliação de parâmetros de controle da corrosão por ácidos naftênicos através de ruído eletroquímico" - Dissertação de doutorado – UFP. Curitiba/PR, 2015.

ALBUQUERQUE, F.C; CINTRA, R.H; SILVA, M.T; BRAGA, C.MS.; SILVA, A.P.O; ANDRADE, G.H; MOURA, B.R; PEREIRA, R.C.L; GUIMARÃES, R.C.L; SILVA, P.N. "Estudo de metodologias para determinação de ácidos naftênicos de petróleo nacionais". 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, IBP – 2 a 5 de outubro de 2005.

ALOTAIBI, M. B.; NASR-EL-DIN, H. A. "Effect of Brine Salinity on Reservoir Fluids Interfacial Tension". Soc. Pet. Eng. (2009), SPE-121569.

ALVES, D.R; CARNEIRO, J.S.; OLIVEIRA, I.F; FAÇANHA, F. J.; SANTOS, A.F; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M. "Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil-brine systems." *Journal of fuel* 118 (2014) 21-26.

KRANE, J; LUTNAES, B.F; BRANDAL.O; SJOLBLOM.J. “Archaeal C80 isoprenoid tetraacids responsible for naphthenate deposition in crude oil processing”. *Organic and Biomolecular Chemistry* 4 (2006), 616-620.

BAIN & COMPANY, “Potencial de diversificação da indústria química brasileira”. Relatório 4 – Tensoativos. Estudo publico financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), 2014.

BRANDAL, O. “Interfacial (o/w) properties of naphthenic acids and metal, naphthenates, naphthenic acid characterization and metal naphthenate inhibition.” – Tese de Doutoradoapresentada a Faculty of Natural Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2005.

CASTELLAR, G; FEIJÓ, B.V. “Revista Super Interessante”. Editora Abril. Edição JUL/2006.

CHARIN, R.M. “Inversão transicional em emulsões e condutividade elétrica de petróleos”. – Dissertação de doutorado – UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2015.

CRUZ, N; PENG, Y. “Rheology measurements for flotation slurries with high clay contents – A critical review”. *Minerals Engineering* 98, 137-150, 2010.

DALTIN, D. “Tensoativos: Química, propriedades aplicações”. EditoraEdgard Blucher, v-1, p.11-12,2011.

F CIENCIAS. Disponível em < http://www.fciencias.com/2015/12/10/tris-molecula-da-semana/ > Acessado em: 01 de agosto de 2017.

FARN, R.J. “Chemistry and technology of surfactants”.Editora Blackwell Publishing, v-1, p.25,2006.

FERNANDES, M.R. “Desenvolvimento de um novo combustível microemulsionado base-diesel”. – Dissertação de mestrado – UFRN. Natal/RN, 2005.

FORSTER, L.M; TANNHAUSER, M. TANNHAUSER,S. “Toxilogia do tolueno: aspectos relacionados ao abuso”. Rev. Saúde Pública, 28. 167-172, 1994.

FULLER, G.G; VERMANT, J. “Complex Fluid-Fluid Interfaces: Rheology and Structure”. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 3 (2012), 519-43.

GADHAVE, A. “Determination of hydrophilic – lipophilic balance value”. *International Journal of Science and Research* (IJSR). 2319-7064, 2014.

GEORGIEVA, D; SCHMITT, V; LEAL-CALDERON, F; LANGEVIN, D. “On the possible role of surface elasticity in emulsion stability.” *Lagmuir Article, American Chemical Society* 25 (2009), 5565 - 5573.

GORREN RIBEIRO, R. C. “Biocombustíveis – Aspectos sociais e econômicos: Comparação entre Brasil, Estados Unidos e Alemanha. “Dissertação de Mestrado – USP. São Paulo/SP, 2009.

GRUBER, L.D.A; DAMASCENO, F.C; CARAMÃO, E.B; JACQUES, R.A. GELLER, A.M; CAMPOS, M.C.V. “Ácidos Naftênicos no petróleo”. Química Nova, Vol 35. N° 7, 1423-1433. Mai/2012.

HANDBOOK OF FARMACEUTICAL EXCIPIENTS. 3°ed. U.S.A. American Pharmaceutical Association and Pharmaceutical Press, 2000.

HANDBOOK OF RHEOLOGY. 1° ed. U.S.A. *Department of Mathematics, University of Wales Aberystwyth, Penglais, Aberystwyth, Dyfed, Wales*, SY23 3BZ, 2000.

HANNESETH, A.M; BRANDAL, O; SJOBLOM, J. “Formation, growth, and inhibition of calcium naphthenate particles in oil/water systems as monitored by means of near infrared spectroscopy”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, 185-192, 2006.

HAVRE, T.E. “Formation of Calcium Naphthenate in water/oil systems, naphthenic acid chemistry and emulsion stability” – Dissertação de doutorado. Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim, 2015.

HAVRE, T.E.; M.-H., SJÖBLOM, J; BLOKHUS, A. M.. “Langmuir Films of Naphthenic Acids at Different pH and Electrolyte Concentrations”. *Colloid Polym Sci*, 280(7) (2002) 647-652.

HIROMI, P. I; SCHEER, A.P; WEINSCHUTZ, R.; SANTOS, B. M. “Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. ”4° PEDPETRO, Campinas, SP. 21- 24 de outubro de 2007.

KARBASHI. M; LOFTI M; “Characterization methods for liquid interfacial layers”. The European Physical Journal SpecialTopics 222 (2013), 7-29

KRUSS, ADVACING IN SURFACE. “Interfacial Tension.” Disponível em <https://www.kruss.de/services/educationtheory/glossary/interfacial-tension/> 2017. Acesso em: 30 de Maio de 2017.

LASHKARBOLOOKI, M; AYATOLLAHI, S. “Effect of asphaltene and resin on interfacial tension of acidic crude oil/sulfate aqueous solution: experimental study”. *Fluid Phase Equilibria,* 414 (2016), 148-155.

LASHKARBOLOOKI, M; AYATOLLAHI, S; RIAZI, M.” The impacts of aqueous ions on interfacial tension and wettability of an asphaltenic-acidic crude oil reservoir during smart water injection.” *Journal of Chemical & Engineering Data,* 59 (2014), 3624-3634.

LIGGIERI, L; MILLER, R. “Relaxation of surfactants adsorption layers at liquid layers at liquid interfaces” Current opinion in Colloid & Interface Science 15, 256-263, 2010.

MARQUES, J; NUNES, J; AMADOR, M.” Medição de Tensão Superficial de um Tensoactivo com o método do anel”. Disponível em <file:///C:/Users/Isabela/Downloads/Tens%C3%A3o%20Superficial.pdf> 2017. Acesso em: 29 Maio 2017.

MASSCHAELE, K; VANDEBRIL, S; VERMANT, J. “Interfacial Rheology”. *Chemical Engineering and Chemical Process Technology* (4), pg 414.

MILLER, R; FERRI, J.K; JAVADI, A. “Rheology of interfacial layers”. *Colloid Polym Sci* (2010) 288, 937-950.

MORADI, M; ALVARADO, V. “Influence of aqueous-phase ionic strength and composition on the dynamics of water-crude oil interfacial film formation.” *Energy Fuels* 30 (2016), 9170-9180.

NGUYEN, A e SCHULZE, H.J. “Colloidal Science of flotation. ” v-118, p-100, 2003.

OLIVEIRA ZÁCCARO, C.B. “Reologia cisalhante de sistemas água/petróleo e sua relação com a estabilidade de emulsões”. - Dissertação de Mestrado – UNIT. Aracaju/SE, 2014.

ORLANDI FREIRE, E.Z. “Aspectos de garantia de vazão: emulsões e depósitos de naftenato de cálcio. ” -Relatório apresentado ao Programa de Recursos Humanos em Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis da ANP para conclusão de bolsa e certificação; UFP, 2014.

PANTOJA, A.P. “Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino.” – Dissertação de doutorado – USP. São Paulo/SP, 2010.

PELIPENKO, J; KOCBEK, P; BAUMQARTNER, S; ROSIC, R; KRISTL, J. “Interfacial rheology: an overview of measuring techniques and its role in dispersions and electrospinning.” *Acta Pharm 2* (2012), 123-40.

PETROBRAS. “Produção anual de petróleo no Brasil aumenta 4,6% e supera nossa meta de 2015. ” Disponível em <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/producao-de-petroleo-anual-no-brasil-aumenta-4-6-e-supera-nossa-meta-de-2015.htm>2016. Acesso em: 31 de agosto de 2016.

QUINTERO, C.G.; NOIK, C.; DALMAZZONE, C.; GROSSIORD, J.L. “Formation kinetics and viscoelastic properties of water/crude oil interfacial films.”Oil& Gas Science and Technology – Rev. IFP.Vol. 64, 2009. No.5, pp. 607-616. Institut français du pétrole.

RAVERA, F.; LOGLIO, G.; KOVALCHUK, V.I. “Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods.”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 15, 217-228, 2010.

ROSA, J.J. “Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – Processo FF” – Dissertação de doutorado – UFRS. Porto Algre/RS, 2002.

ROTENBERG, Y; BORUVKA, L; NEUMANN, AW. “Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces.” *Journal of Colloid Interface* 93 (1982), 169–73.

RUDIN, J e WASAN, D. T. “Mechanism of lowering interfacial tension in alkali/acidic systems. 2. Theoretical studies.” *Journal of Colloids Surface* 68 (1992), 81-94.

SALIM, V.M.M; BORGES, C.P; ALVES, T.L.M; FERRAZ, H.C. “Fenômenos interfaciais”. Curso da Escola Piloto do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, 2005.

SANTESTEVAN AGUIAR, V. “Caracterização de frações de petróleo brasileiro por cromatografia gasosa. ” – Trabalho de conclusão de curso. UFRS. Porto Alegre/RS, 2008.

SCALED SOLUTIONS LTD, INDEPENDENT LABORATORY SERVICES. “Naphthenates”. Disponível em < http://www.scaledsolutions.com/Innovation%20R%20and%20D/Naphthenates> Acesso em: 26 de julho de 2017.

SCHRAMM, L.L. “Emulsions, foams, and suspensions”.Wiley-VCH Verlag GmbH &Co, v-1, p-6, 2005.

SCHRAMM, L.L. “Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry” Disponível em <http://people.ucalgary.ca/~schramm/SurfSamp.pdf> 2017. Acesso em: 30 de maio de 2017.

SERRANO-SALDANA, E.; DOMINGUEZ-ORTIZ, A.; PEREZ-AGUILAR, H.; Komhauser-Strauss, I.; Rojas-Gonzalez, F. “Wettability of Solid/Brine/ n-Dodecane Systems: Experimental Study of the Effects of Ionic Strength and Surfactant Concentration”. *Colloids Surf.* A (2004) 241, 343−349.

SHAW, D.J. “Colloid & SurfaceChemistry”. Editora Butterworth Heinemann, v-4, p-84,1992.

SILVA, R.L. “Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipo perovsquitas modificadas.” – Dissertação de mestrado -UFP. Recife/PE, 2009.

SILVERSTEIN, R.M; WEBSTER, F.X; KIEMLE, D.J. “Spectrometric identification of organic compounds”., v-7, p-95 e p-96, 2005.

SIMON, S; SUBRAMANIAN, S; GAO, B; SJOBLOM, J. “Interfacial shear rheology of gels formed at the Oil/Water interface by tetrameric acid and calcium ions: influence of tetrameric acid structure and oil composition”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015.

SLAVCHECA, E., “Review of naphthenic acid corrosion in oil refining”. British Corrosion Journal, vol. 34, nº 2, 1999, 125 a 131

THOMAS, J.E. “Fundamentos da Engenharia de Petróleo.” Editora Interciência, v-1, p-10, 2001.

VALE, T.Y.F. “Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microelmulsionados para a recuperação de petróleo”. – Dissertação de doutorado – UFRN. Natal/RN, 2009

WONG, S.F; LIM, J.S e DOL, S.S. “Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions”. *Journal of Petroleum Science and Engineering 135(2015) 498-504.*

8. ANEXOS

8.1 SOLUÇÃO TAMPÃO TRIS-HCl

Para a obtenção da solução tampão de Tris-HCl, utilizou-se a equação de *Henderson-Hasselbach*.

$$pH = pk_a + \log\left[\frac{A^-}{HA}\right] \quad (1)$$

A base Tris apresenta uma massa molecular de 121, 14 g.mol^{-1}. Empregou-se um volume desejado de 100 ml (balão volumétrico) e sendo assim, para obter-se a quantidade necessária de Tris na concentração de 0,1 mol.L^{-1}, calculou-se:

$$(100ml) \times (0{,}1 mol.L^{-1}) \times (121{,}14) = 1{,}211g \quad (2)$$

Para um pH desejado de 8 e o pK$_a$ da base é 8,12 a 25ºC, logo:

$$8 = 8{,}12 + \log\left[\frac{A^-}{HA}\right] \quad (3)$$

$$\log\left[\frac{A^-}{HA}\right] = -0{,}120 = 0{,}759 \quad (4)$$

A concentração da base conjugada [A^-] é igual a concentração da base (nesse caso 0,1 mol.L^{-1}) menos a concentração do H^+. De forma similar, a concentração do ácido não dissociado é igual a concentração de H^+. Logo:

$$\left[\frac{A^-}{HA}\right]=\frac{([Base]-[Ácido])}{[Ácido]}=0,759 \quad (5)$$

Multiplicando os dois lados da equação por [Ácido] e substituindo pelos valores encontrados, chega-se a concentração de ácido de 0,06 mol.L^{-1}.

Se 1 mol.L^{-1} de HCl é utilizado inicialmente, calcula-se um fator de diluição.

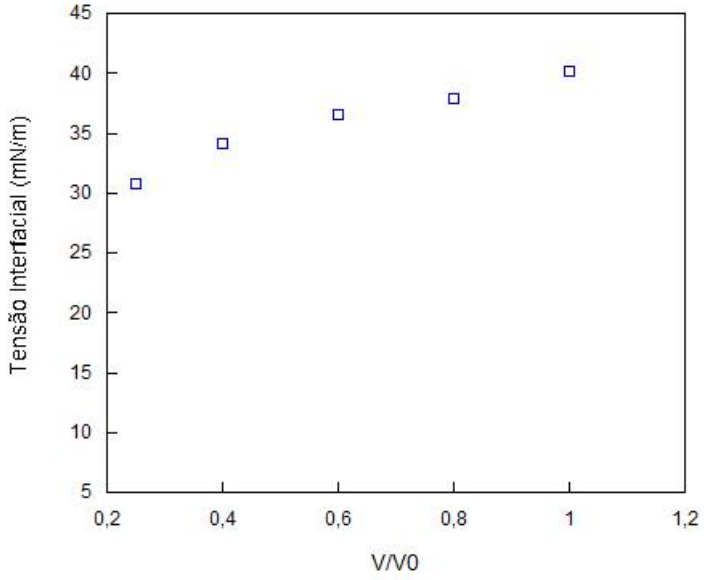
$$\left[\frac{1}{0,06}\right]=17,586 \quad (6)$$

Dividindo-se o volume desejado (100 ml) pelo fator de diluição (17,586), encontra-se o volume de HCl que deve ser adicionado à solução contendo a base Tris. Este valor foi de 5,69 ml. Para a solução de pH 7,3, o mesmo procedimento foi efetuado a partir da Equação 3.

8.2 VALIDAÇÃO DO VOLUME DE GOTA DO AE

- Água deionizada

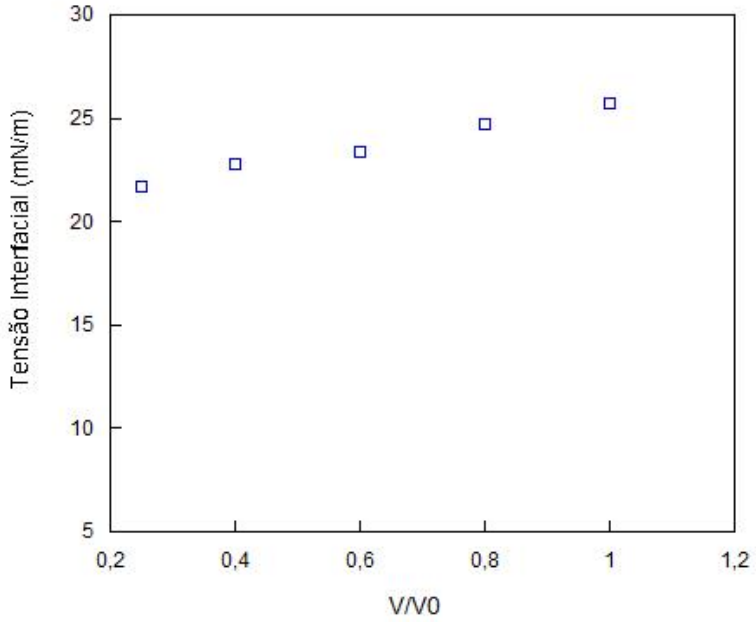
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	40,878	40,167	0,212	0
0,8	32,7024	37,826	0,197	5,83
0,6	24,5268	36,548	0,173	9,01
0,4	16,3512	34,072	0,146	15,17
0,25	10,2195	30,777	0,121	23,38



Volume utilizado: 37,70 µL.

- NaCl 0,6 mol.L^{-1}

Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	32,3	25,7	0,25	0
0,8	25,9	24,7	0,24	4,1
0,6	19,4	23,4	0,22	9,2
0,4	12,9	22,8	0,18	11,4
0,25	8,1	21,7	0,14	15,7

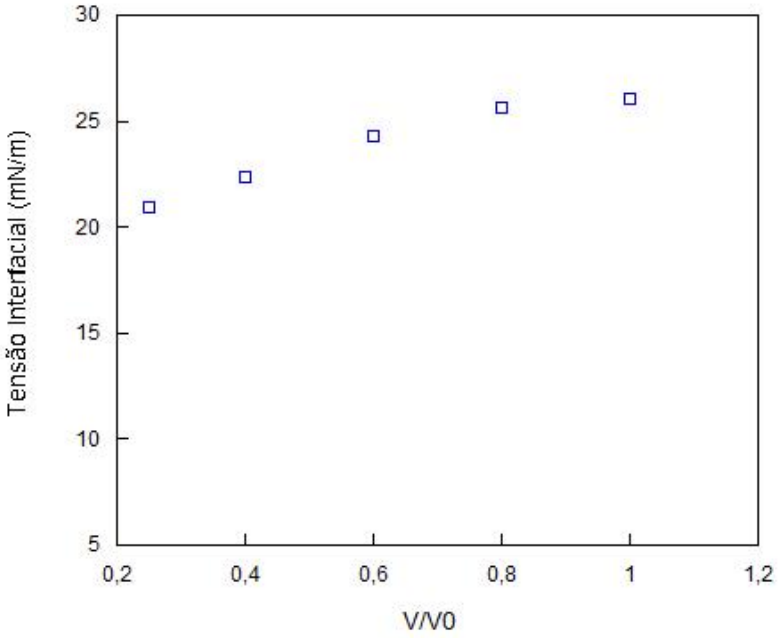


Volume utilizado: 20,00 µL.

- KCl 0,25 mol.L^{-1}

Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	35,303	26,096	0,28	0
0,8	28,2424	25,618	0,23	-6,28
0,6	21,1818	24,312	0,23	11,22
0,4	14,1212	22,396	0,20	16,25

0,25	8,82575	20,971	0,23	48,42

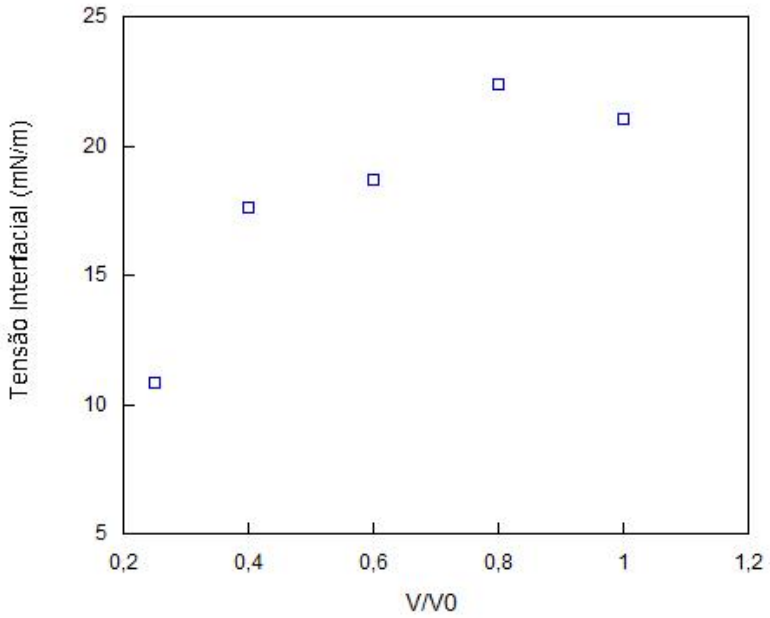


Volume de gota utilizado: 18,65 µL.

- KCl 0,6 mol.L^{-1}

Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	26,57	21,06	0,28	0
0,8	21,256	22,383	0,23	1,83
0,6	15,942	18,697	0,23	6,8
0,4	10,628	17,637	0,20	14,18

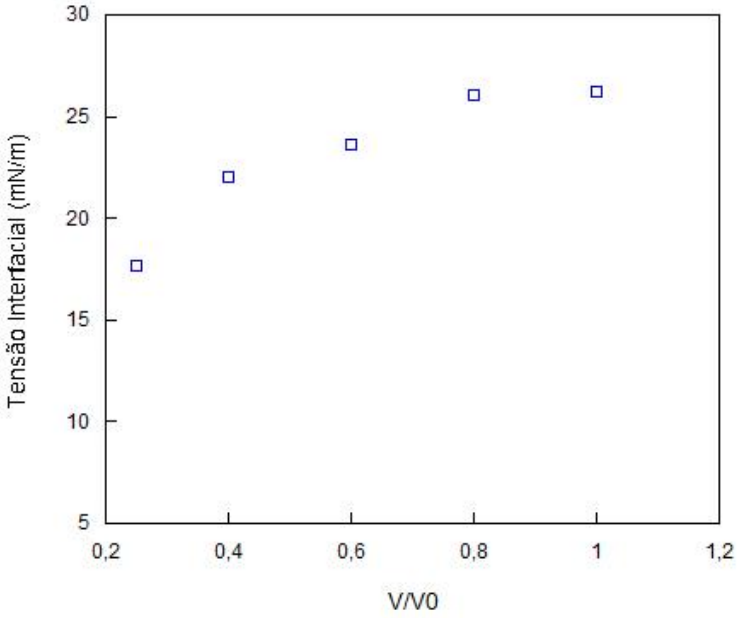
0,25	6,6425	10,861	0,23	19,64



Volume de gota utilizado: 16,17 µL

- $CaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}

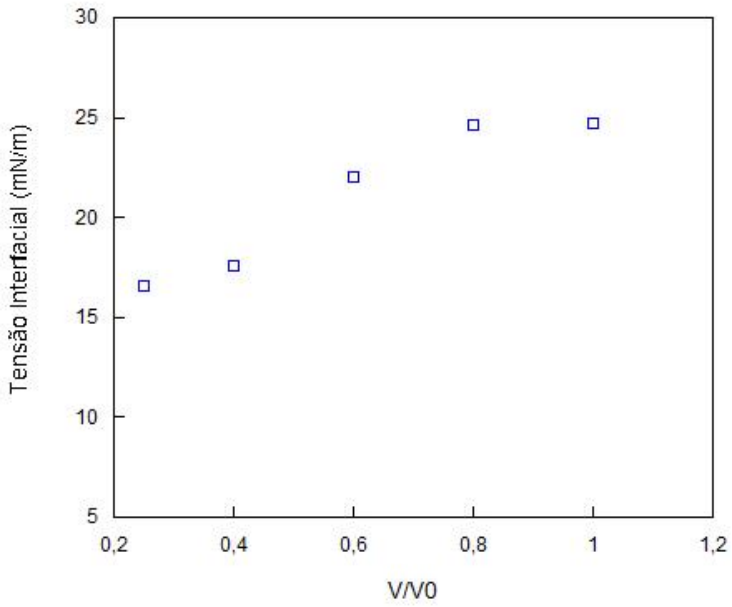
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	32,6	26,2	0,261	0,0
0,8	26,1	26,1	0,233	0,3
0,6	19,6	23,6	0,218	10,1
0,4	13,1	22,0	0,185	16,0
0,25	8,2	17,7	0,173	32,3



Volume de gota utilizado: 19,60 μL

- $CaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}

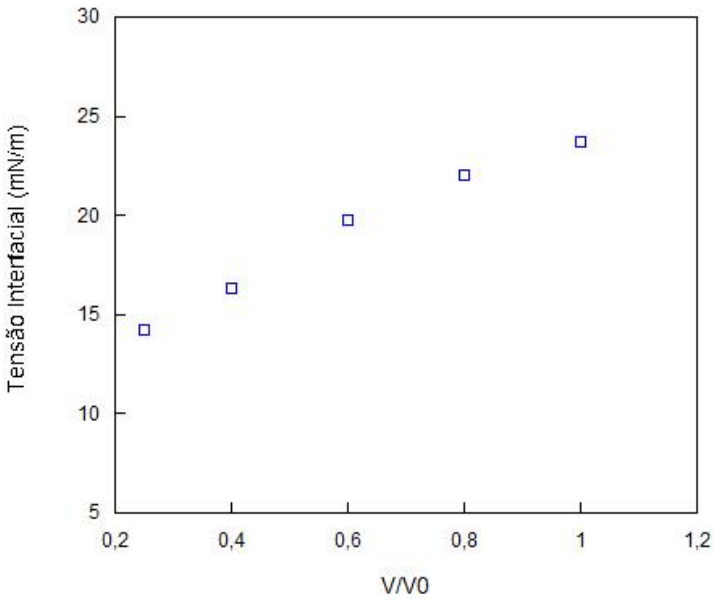
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	29,9	24,7	0,267	0,0
0,8	23,9	24,6	0,239	0,2
0,6	17,9	22,0	0,226	11,1
0,4	11,9	17,6	0,218	28,5
0,25	7,5	16,6	0,178	32,9



Volume de gota utilizado: 17,9 µL

- $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}

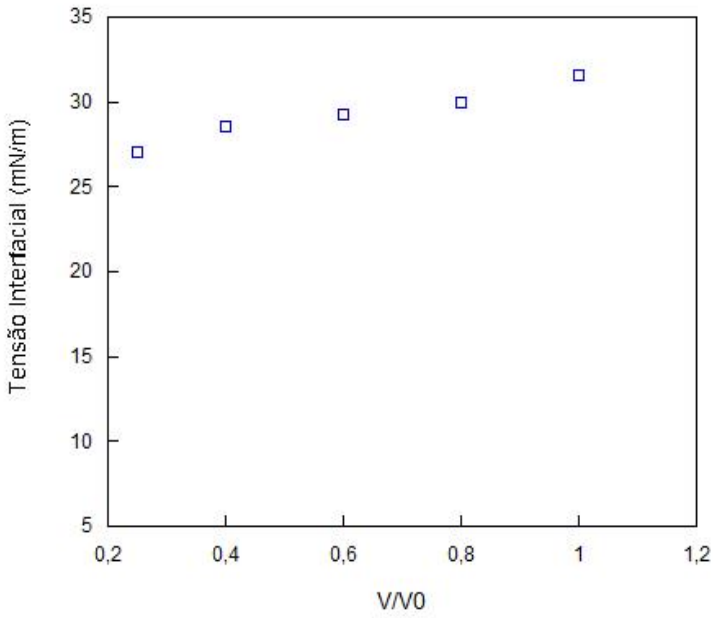
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	26,3	23,7	0,252	0,0
0,8	21,0	22,0	0,270	7,3
0,6	15,8	19,8	0,222	16,7
0,4	10,5	16,3	0,212	31,2
0,25	6,6	14,2	0,183	39,9



Volume de gota utilizado: 15,80 µL

- $BaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}

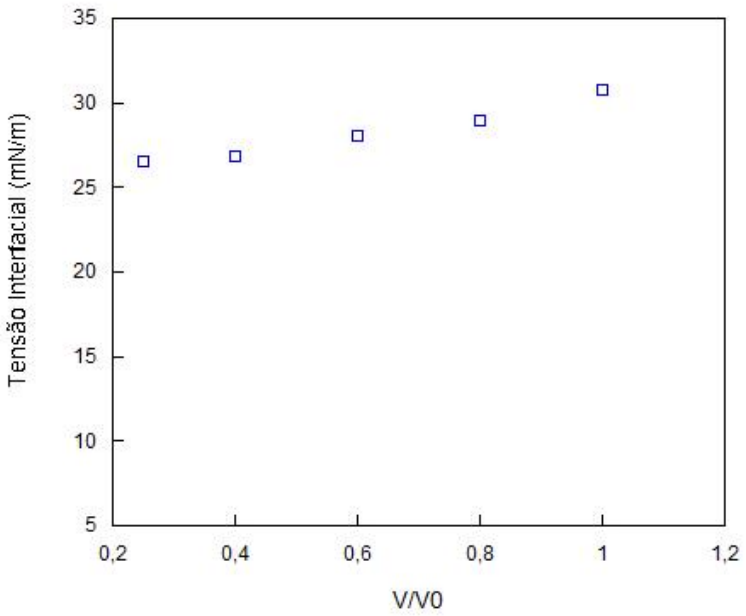
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	42,8	31,6	0,259	0,0
0,8	34,2	30,0	0,240	5,0
0,6	25,7	29,3	0,207	7,2
0,4	17,1	28,6	0,172	9,5
0,25	10,7	27,1	0,137	14,3



Volume de gota utilizado: 21,99 μL

- $BaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}

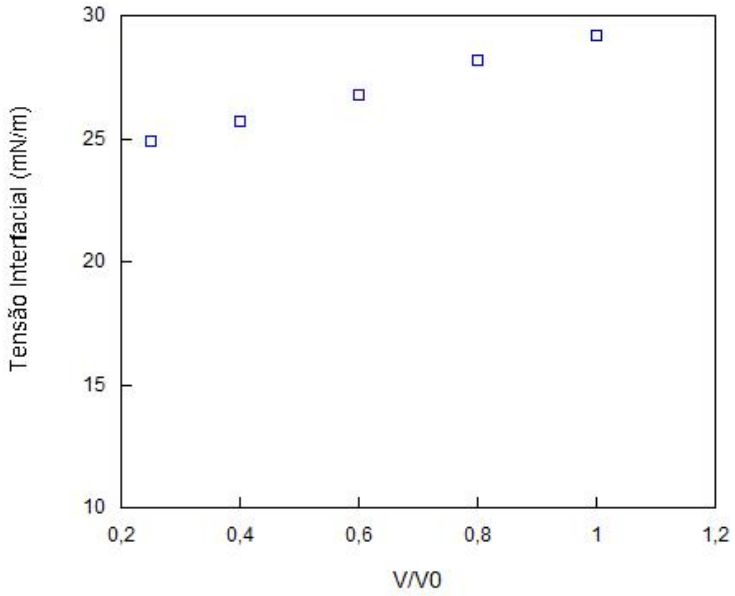
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	36,5	30,8	0,243	0,0
0,8	29,2	29,0	0,227	6,0
0,6	21,9	28,1	0,200	8,7
0,4	14,6	26,8	0,166	13,2
0,25	9,1	26,5	0,127	14,1



Volume de gota utilizado: 22,00 µL

- $BaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}

Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	32,7	29,2	0,246	0,0
0,8	26,2	28,2	0,225	3,2
0,6	19,6	26,8	0,201	8,0
0,4	13,1	25,7	0,166	11,9
0,25	8,2	24,9	0,129	14,7

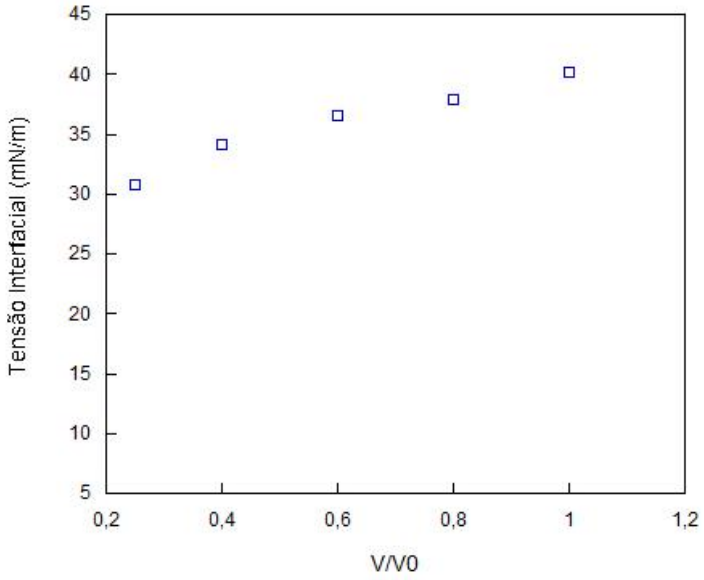


Volume de gota utilizado: 21,49 µL

7.2 VALIDAÇÃO DO VOLUME DE GOTA DA MAN

- Água deionizada

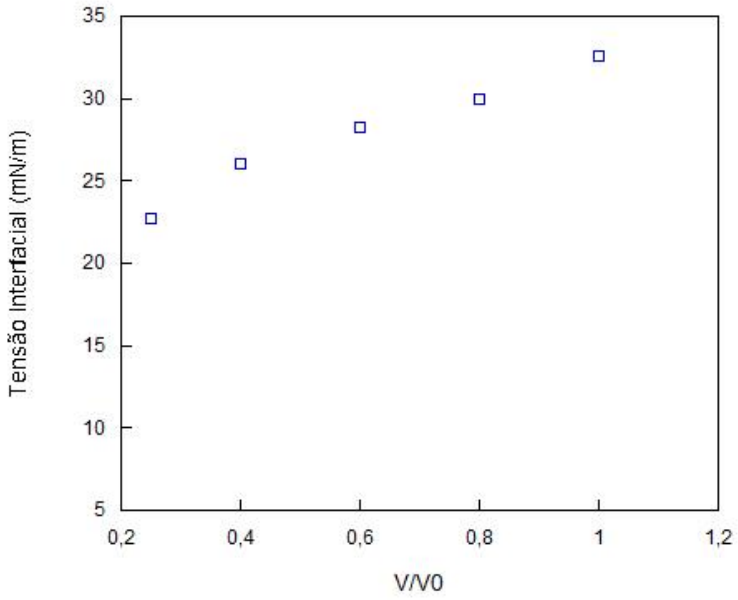
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	40,878	40,167	0,212	0
0,8	32,7024	37,826	0,197	5,83
0,6	24,5268	36,548	0,173	9,01
0,4	16,3512	34,072	0,146	15,17
0,25	10,2195	30,777	0,121	23,38



Volume de gota utilizado: 37,70 µL

- NaCl 0,25 mol.L^{-1}

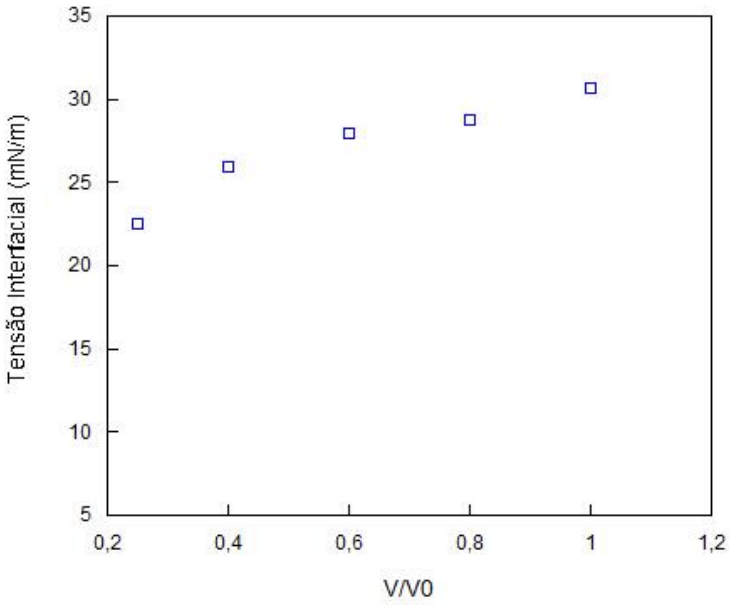
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	39,2	32,6	0,242	0
0,8	31,3	30,0	0,228	7,9
0,6	23,5	28,3	0,201	13,0
0,4	15,7	26,0	0,177	20,1
0,25	9,8	22,7	0,153	30,4



Volume de gota utilizado: 24,23 µL

- NaCl 0,6 mol.L^{-1}

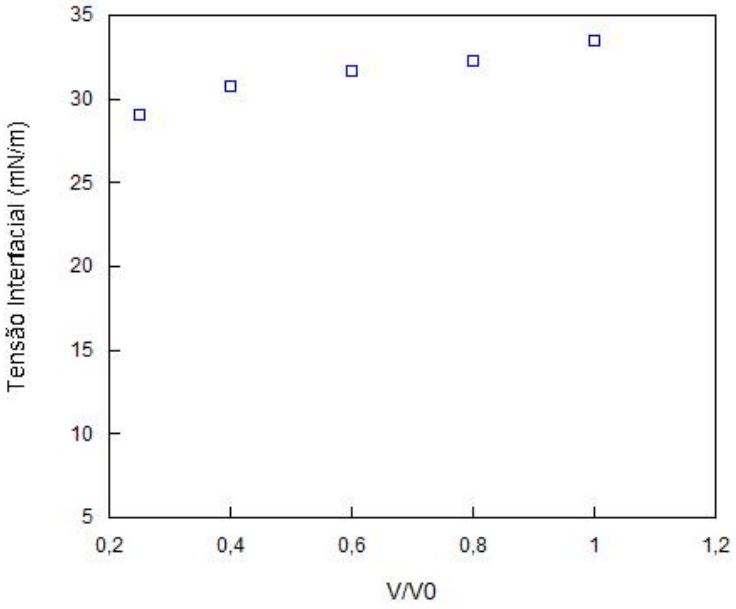
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	37,7	30,7	0,248	0
0,8	30,1	28,8	0,232	6,0
0,6	22,6	28,0	0,204	8,7
0,4	15,1	25,9	0,173	15,5
0,25	9,4	22,5	0,150	26,8



Volume de gota utilizado: 25,23 µL

- KCl 0,25 mol.L^{-1}

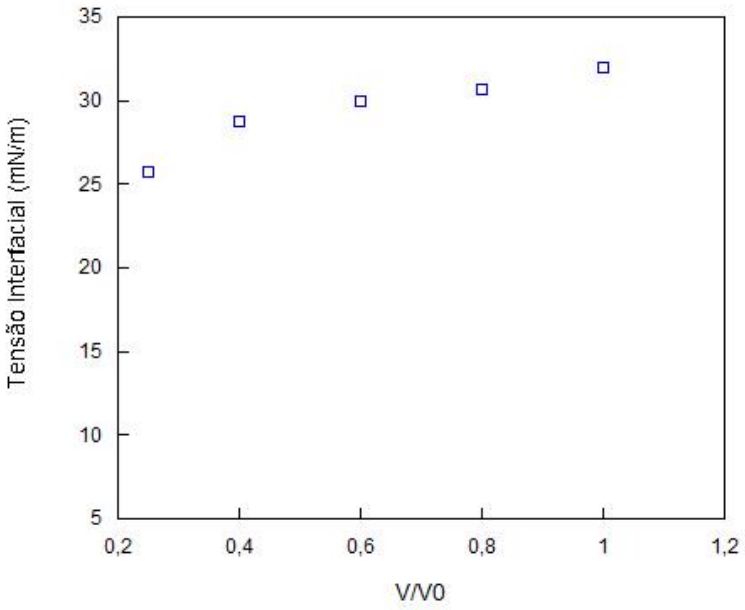
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	38,8	33,5	0,237	0
0,8	31,0	32,3	0,217	3,4
0,6	23,3	31,7	0,188	5,3
0,4	15,5	30,8	0,153	8,0
0,25	9,7	29,1	0,122	13,1



Volume de gota utilizado: 22,60 µL

- KCl 0,6 mol.L^{-1}

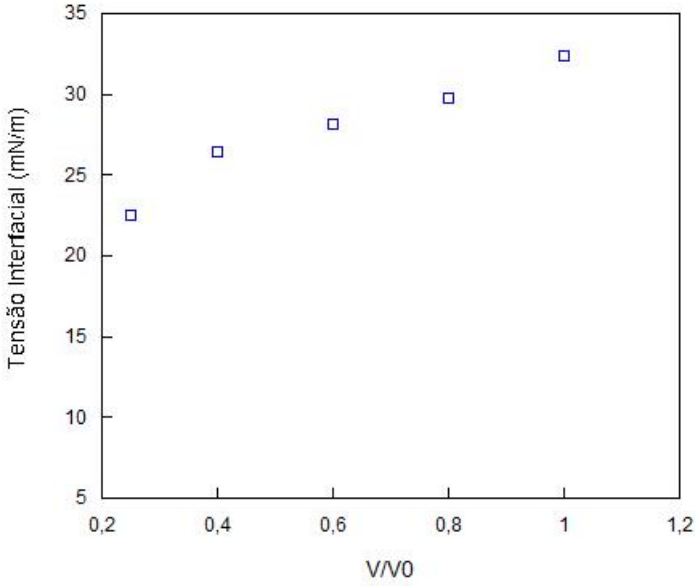
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	38,8	32,0	0,246	0
0,8	31,1	30,7	0,226	4,0
0,6	23,3	30,0	0,197	6,2
0,4	15,5	28,8	0,163	10,0
0,25	9,7	25,7	0,136	19,6



Volume de gota utilizado: 23,20 μL

- $CaCl_2$ 0,025 mol.L^{-1}

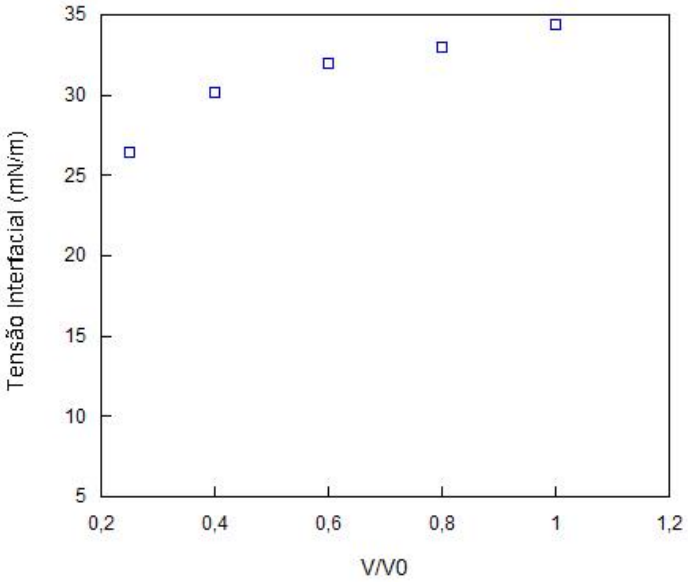
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	39,7	32,4	0,245	0
0,8	31,8	29,8	0,234	7,9
0,6	23,8	28,2	0,209	12,9
0,4	15,9	26,4	0,177	18,5
0,25	9,9	22,5	0,155	30,6



Volume de gota utilizado: 24,92 μL

- $CaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}

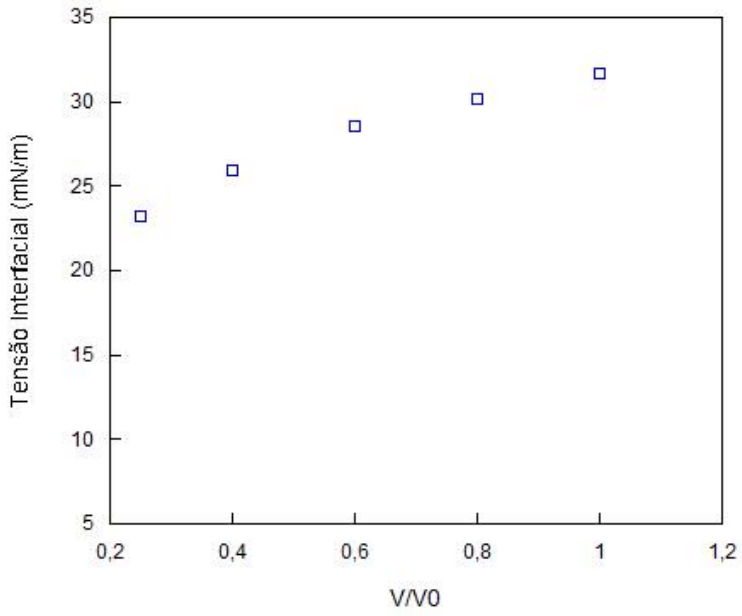
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	39,7	34,4	0,233	-
0,8	31,8	33,0	0,212	3,9
0,6	23,8	32,0	0,187	6,8
0,4	15,9	30,2	0,157	12,2
0,25	9,9	26,4	0,134	23,2



Volume de gota utilizado: 20,00 μL

- $CaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}

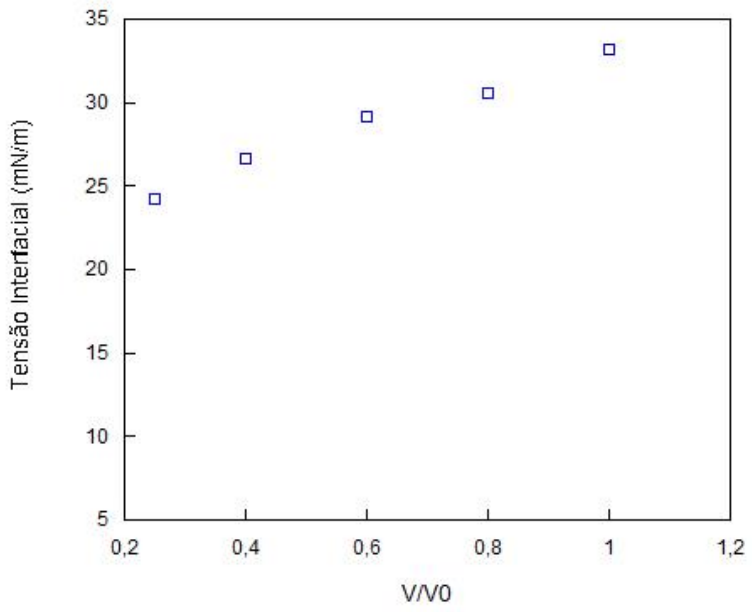
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	37,9	31,7	0,243	0
0,8	30,3	30,2	0,225	4,8
0,6	22,7	28,6	0,201	10,0
0,4	15,2	25,9	0,175	18,5
0,25	9,5	23,2	0,151	26,8



Volume de gota utilizado: 16,18 μL

- $BaCl_2$ 0,025 $mol.L^{-1}$

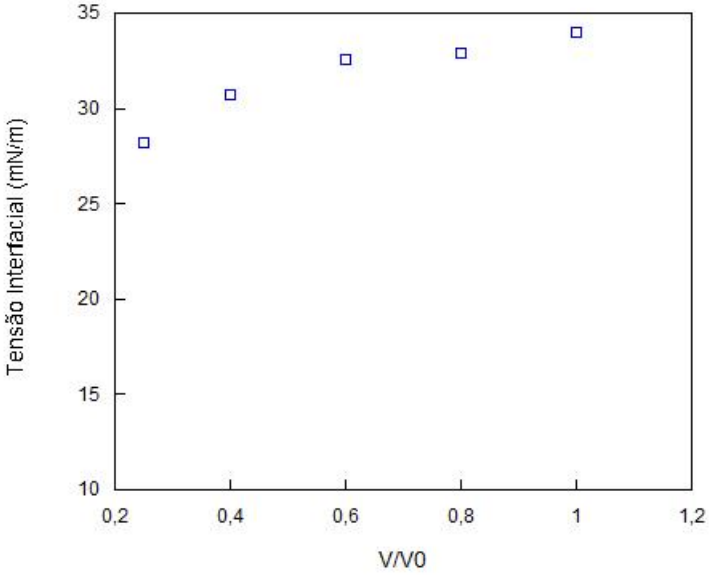
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	35,4	33,2	0,226	0
0,8	28,3	30,6	0,215	7,8
0,6	21,2	29,2	0,192	12,0
0,4	14,2	26,6	0,164	20,0
0,25	8,8	24,2	0,136	27,1



Volume de gota utilizado: 22,60 µL

- $BaCl_2$ 0,05 mol.L^{-1}

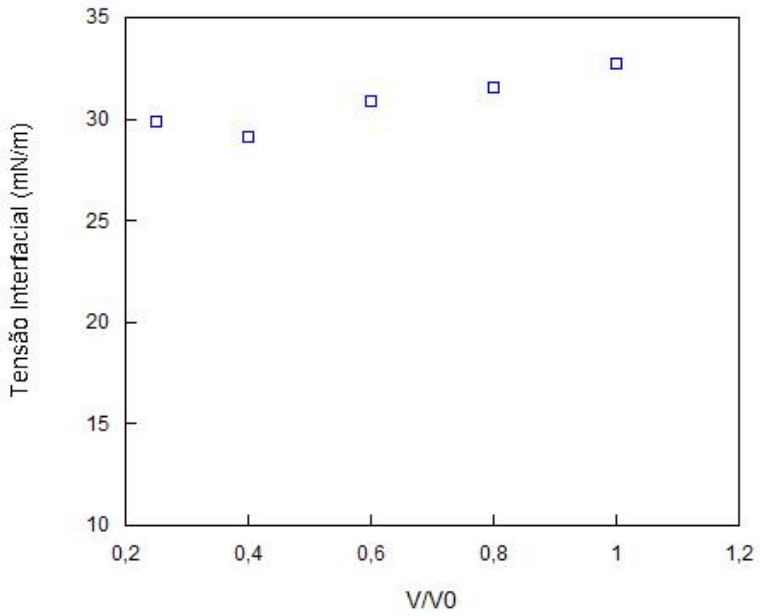
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	36,0	34,0	0,223	0
0,8	28,8	32,9	0,204	3,2
0,6	21,6	32,6	0,176	4,2
0,4	14,4	30,7	0,146	9,8
0,25	9,0	28,2	0,119	17,0



Volume de gota utilizado: 22,22 μL

- $BaCl_2$ 0,1 mol.L^{-1}

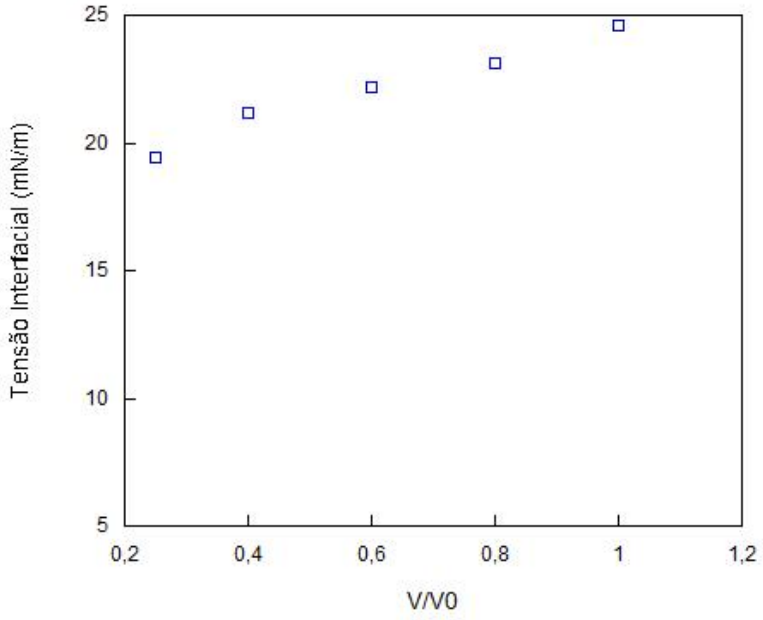
Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	34,9	32,7	0,226	0
0,8	27,9	31,6	0,206	3,4
0,6	20,9	30,9	0,179	5,6
0,4	13,9	29,1	0,149	11,0
0,25	8,7	29,9	0,109	8,6



Volume de gota utilizado: 22,22 µL

- pH 7,3

Variações (V0)	Volume (mm³)	Tensão (mN/m)	Bond Number	Δ (%)
1	32,5	24,6	0,272	0
0,8	26,0	23,1	0,257	6,1
0,6	19,5	22,2	0,228	9,7
0,4	13,0	21,2	0,191	13,8
0,25	8,1	19,4	0,157	21,2



Volume de gota utilizado: 24,50 µL

- pH 8 + $CaCl_2$ 0,5 mol.L^{-1}

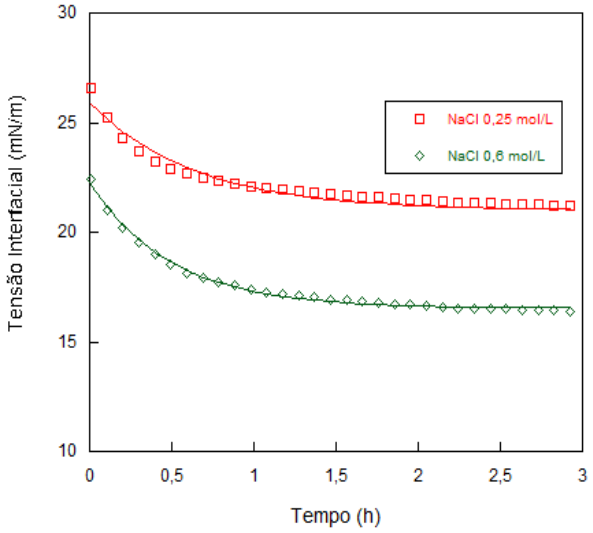
Volume de gota utilizado: 12,77 µL.

- pH 8 + $CaCl_2$ 0,5 mol.L^{-1}

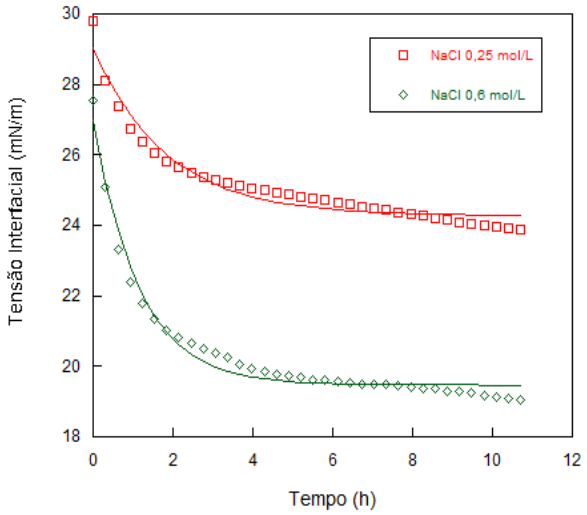
Volume de gota utilizado: 12,77 µL.

8.3 AJUSTE DA CURVA PARA A TENSÃO INTERFACIAL

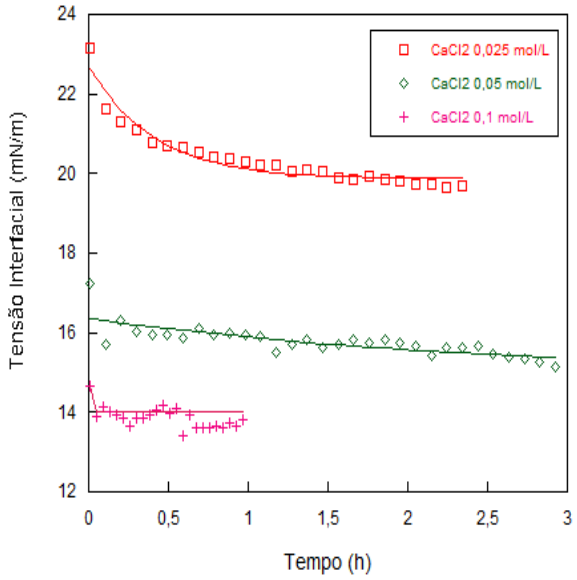
- Ácido esteárico + NaCl



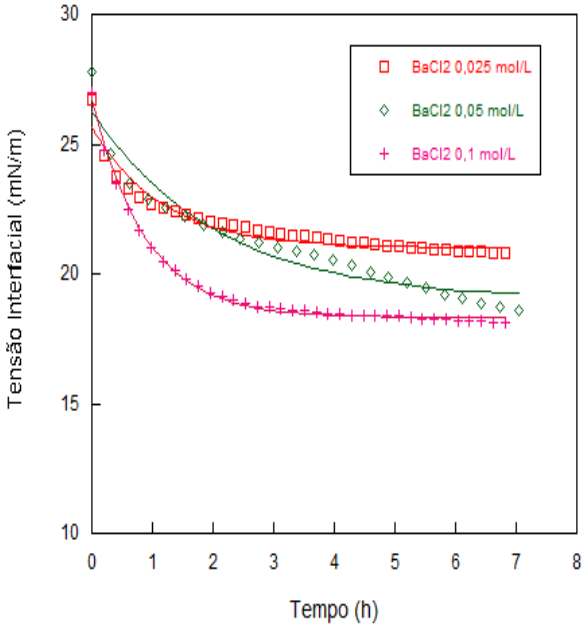
- Ácido esteárico + KCl



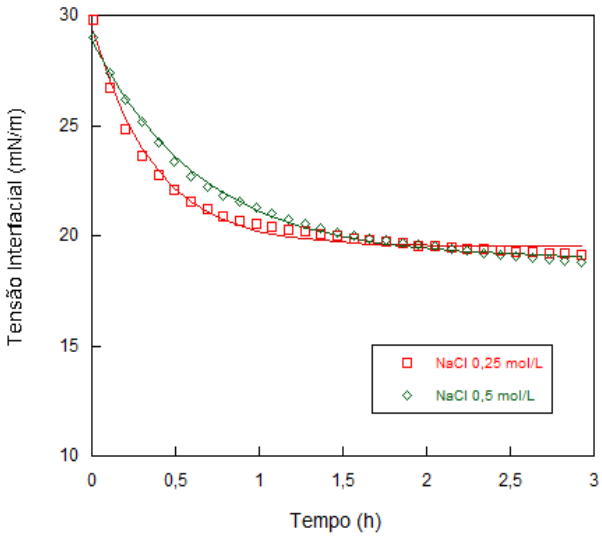
- Ácido esteárico + $CaCl_2$



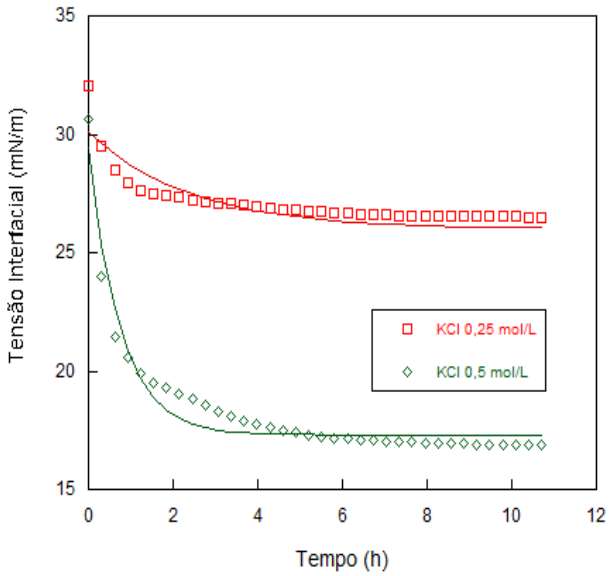
- Ácido esteárico + $BaCl_2$



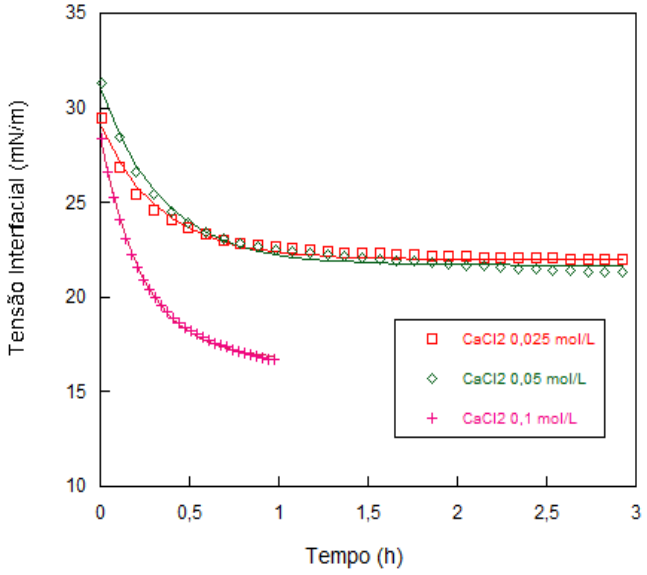
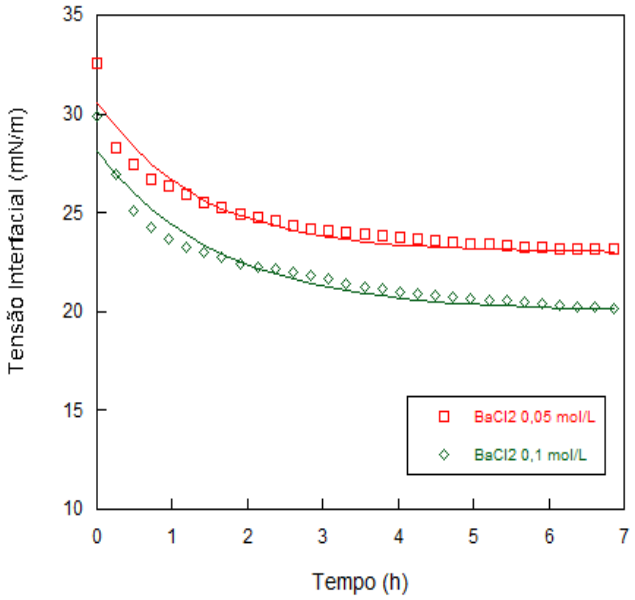
- Mistura de ácidos naftênicos + NaCl



- Mistura de ácidos naftênicos + KCl



- Mistura de ácidos naftênicos + $CaCl_2$



- Mistura de ácidos naftênicos + $BaCl_2$