



**Avaliação experimental de sulfonatos de
alquilbenzeno linear para a Recuperação Melhorada do
Petróleo**

Ana Luísa Macedo Lopes Pena

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Júri

Presidente: Professor Sebastião Manuel Tavares da Silva Alves

Orientadores: Professor Eduardo Jorge Morilla Filipe

Engenheiro Carlos Alberto Prieto

Vogal: Professora Benilde de Jesus Vieira Saramago

Dezembro, 2013

*"A ambição da ciência não é abrir a porta do saber infinito,
mas pôr um limite ao erro infinito."*

Bertold Brech

I. Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de dar os meus sinceros agradecimentos ao meu orientador da CEPESA, Doutor Carlos Prieto, pela sua disponibilidade, dedicação e empenho prestado ao longo, não só da elaboração da minha dissertação, como também ao longo do meu trabalho como estagiária.

Queria agradecer também à Doutora María José, Paco Andujar, Mariana Lopes, Nuria Martinez, Jose Menendez, Manuel Coca, Javier Pelaez, Andres Quintela e a todos os companheiros e amigos da equipa da CEPESA. Um obrigado pelo seu acolhimento, carinho e principalmente pela aquisição de conhecimentos que me proporcionaram durante a realização do meu estágio.

Um agradecimento especial ao meu orientador Professor Eduardo Filipe e ao Doutor Jesús Lázaro pela oportunidade que me deram de realizar o estágio na CEPESA, que se revelou de extrema importância, não só a nível académico como profissional.

Por fim, apresento os mais sinceros agradecimentos aos meus pais, à minha irmã e toda a minha família e amigos, em especial, Leonor Rosa, Filipe Amarante, Miguel Cêncio, Mariana Silva, Francisca Sousa e Cristina Rodrigues pelo apoio, força e motivação constante durante esta última fase do meu mestrado. Um grande obrigado a todos!

II. Resumo

A extracção de petróleo de um reservatório é um processo de difícil execução, não só pelas propriedades físico-químicas deste, como também pelas condições naturais do local. Deste modo, surgiu a necessidade do desenvolvimento de tecnologias capazes de melhorar a rentabilidade da extracção e reduzir os custos operacionais.

De entre os diversos processos químicos de EOR (*Enhanced Oil Recovery*), neste trabalho estudou-se a aplicação de tensoactivos (sulfonatos de alquilbenzeno) na redução das tensões interfaciais entre o petróleo e a água.

Numa primeira fase, o estudo consistiu na avaliação do comportamento de tensoactivos em sistemas binários (água-tensoactivo) através da determinação da CMC (contração micelar crítica), tendo-se obtido resultados mais baixos para os isómeros 2-fenil-alcanos comparativamente com os restantes alquilbenzenos. Foi também possível verificar que o peso molecular é um aspecto fulcral nestes ensaios, comprovando-se que à medida que possuímos tensoactivos mais pesado os valores de CMC decrescem.

Posteriormente realizou-se a caracterização dos tensoactivos em sistemas ternários tensoactivo-água-crude (SOW, sistem oil surfactant water), através do método do desvio Lipófilico Hidrófilico (*HLD, Hydrophilic-Lipophilic Deviation*), de modo a determinar os parâmetros característicos de cada tensoactivo.

Para esta caracterização demonstrou-se que o peso molecular, a salinidade, diferentes isómeros e a adição de álcoois e de hidrocarbonetos distintos são factores que influenciam o comportamento do tensoactivo.

Assim, para tensoactivos mais pesados demonstrou-se que para além do seu sigma ser maior, as suas salinidades óptimas são inferiores e interagem preferencialmente com hidrocarbonetos de cadeias maior. Já para os tensoactivos leves o contrario sucede.

Relativamente aos isómeros 2-fenil-alcanos verificou-se que apresentam um comportamento distinto na presença deste sistema (SOW), apresentando um valor de sigma mais baixo que os restantes isómeros e uma maior tolerância à salinidade do meio.

Palavras – chave: Tensão interfacial, Tensoactivo, EOR, CMC, HLD.

III. Abstract

The extraction of oil from a reservoir is a difficult process to perform, not only because of its physico-chemical properties, but also by the natural conditions of the extraction place. Thus, arose the need of developing technologies that could improve the mining operations profitability and reduce operating costs.

Among the various EOR chemical processes, in this work we studied the application of surfactants (alkylbenzene sulphonate) in reducing interfacial tension between oil and water.

Initially, we assessed the behavior of surfactants in binary systems (water-surfactant) by CMC determination, yielding lower values for the 2-phenyl- alkanes isomers when compared with other alkylbenzenes. We also observed that the molecular weight is a key aspect in these assays, confirming that the heaviest surfactants present the lowest values of CMC.

Subsequently, we characterized the surfactants in ternary systems of surfactant-oil-crude (SOW) using the hydrophilic lipophilic deviation (HLD) method, to determine the characteristic parameters of each surfactant. For this, we demonstrated that the molecular weight, salinity, different isomers and the addition of diverse alcohols and hydrocarbons constitute different factors that influence the surfactant behavior.

Thus, for the heaviest surfactants we demonstrated that, in addition to their higher sigma, their optimal salinities are decreased and also that they interact preferably with hydrocarbon of longer chain. For the light surfactants the opposite happens.

Relatively to the 2-phenyl- alkanes isomers, these molecules present a different behavior in the presence of this system, with a lower sigma value compared with the other isomers as well as a greater tolerance to salinity of the medium.

Keywords: Interfacial tension, surfactant, EOR, CMC, HLD.

Índice

| | | |
|----------|--|------|
| I. | Agradecimentos..... | v |
| II. | Resumo | vii |
| III. | Abstract | ix |
| IV. | Índice de figuras | xiii |
| V. | Índice de tabelas | xv |
| VI. | Nomenclatura | xvii |
| 1. | Introdução..... | 1 |
| 2. | Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1. | Petróleo | 3 |
| 2.2. | Fases de Recuperação do petróleo | 4 |
| 2.2.1. | Recuperação Primária..... | 4 |
| 2.2.2. | Recuperação Secundária..... | 5 |
| 2.2.3. | Recuperação Terciária | 6 |
| 2.2.3.1. | Recuperação Melhorada do Petróleo (EOR) | 6 |
| 2.3. | Características fundamentais dos reservatórios | 9 |
| 2.4. | Tensioativos e suas características | 13 |
| 2.4.1. | Tensão Superficial e Interfacial | 15 |
| 2.4.1.1. | Métodos para a medição da tensão interfacial/superficial | 15 |
| 2.4.1.2. | Redução da Tensão Interfacial pelo uso de Tensioactivos..... | 22 |
| 2.4.2. | Concentração Micelar Crítica (C.M.C.) | 22 |
| 2.4.2.1. | Características fundamentais na medição da C.M.C..... | 25 |
| 2.4.3. | Temperatura de <i>Krafft</i> e Ponto de Turbidez..... | 26 |
| 2.4.4. | Sistemas ternários tensioactivo-água-crude (SOW) | 27 |
| 2.4.4.1. | Relação de <i>Winsor</i> (R) e Microemulsões..... | 28 |
| 2.4.4.2. | Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) | 29 |
| 2.4.4.3. | Desvio Hidrofílico-Lipofílico (HLD)..... | 31 |
| 2.5. | A empresa CEPESA..... | 34 |
| 2.5.1. | Produção de Alquilbenzeno sulfonato linear (LAS)..... | 35 |
| 3. | Procedimento Experimental | 39 |
| 3.1. | Materiais | 39 |
| 3.1.1. | Compostos Químicos | 39 |
| 3.2. | Equipamentos e Procedimentos Experimentais | 40 |
| 3.1.2. | Concentração Micelar crítica | 40 |

| | |
|---|----|
| 3.1.2.1. Determinação da CMC através da medição da tensão superficial..... | 40 |
| 3.1.2.2. Determinação da CMC através dos diagramas de precipitação..... | 41 |
| 3.1.3. Tensão interfacial | 45 |
| 4. Resultados e Discussão | 49 |
| 4.1. Propriedades Físicas..... | 49 |
| 4.1.1. C.M.C..... | 49 |
| 4.1.2. Solubilidade e Tolerância à salinidade | 52 |
| 4.2. Estudo de propriedades interfaciais em sistemas ternários SOW | 53 |
| 4.2.1. Influência do peso molecular..... | 53 |
| Tensioactivo | 55 |
| 4.2.2. Influência de álcoois de cadeia curta | 55 |
| 4.2.3. Actividade interfacial face a diferentes hidrocarbonetos | 56 |
| Hidrocarboneto | 59 |
| 4.2.4. Influência da distribuição de isómeros | 60 |
| 4.2.5. Modelização de sistemas SOW - Desvios Hidrófilo-Lipófilo (HLD)..... | 62 |
| 4.3. Caracterização de crudes reais mediante o modelo HLD..... | 67 |
| 4.3.1. Determinação da tensão interfacial de crudes reais | 67 |
| Crudes | 68 |
| 4.3.2. Parâmetros característicos dos crudes - ACN | 68 |
| 5. Conclusões..... | 71 |
| 6. Referências Bibliográficas | 75 |
| 7. Anexos..... | 79 |
| 7.1. Tabelas relativas aos dados experimentais obtidos na medição da CMC | 79 |
| 7.2. Tabelas relativas aos dados experimentais obtidas para os gráficos de precipitação | 83 |
| 7.3. Tabelas dos dados experimentais relativos à medição da tensão interfacial com o <i>Spinning Drop Tensiometer</i> | 84 |
| 7.3.1. Influência do peso molecular..... | 84 |
| 7.3.2. Influência de álcoois de cadeia curta | 85 |
| 7.3.3. Actividade interfacial face a diferentes hidrocarbonetos | 86 |
| 7.3.4. Influência da distribuição de isómeros | 89 |
| 7.4. Dados obtidos relativos ao sigma | 90 |

IV. Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Representação de um reservatório e de um poço de petróleo. ^[3] | 3 |
| Figura 2- Bomba de extracção. (Fonte: Departamento de Conservação da Califórnia)..... | 4 |
| Figura 3 - a) Esquema básico de injeção de água; b) Esquema básico de injeção de gás. ^[4] .. | 5 |
| Figura 4 - Representação do fenómeno "fingering". ^[5] | 6 |
| Figura 5 - Processos de recuperação terciária. | 6 |
| Figura 6 - Comparação da injeção de água com e sem polímero. ^[6] | 7 |
| Figura 8 - Percentagem de Recuperação do Petróleo em função do N_{Ca} | 10 |
| Figura 9 - Representação esquemática do ângulo de contacto, θ , do petróleo no seio da água sobre um substrato. [11]..... | 12 |
| Figura 10 - Esquema de um tensoactivo..... | 13 |
| Figura 11 - Ilustração de um aglomerado micelar..... | 13 |
| Figura 13 - Esquema do método do anel..... | 16 |
| Figura 14 - Esquema da placa utilizada no método da Placa de <i>Wihelmy</i> | 18 |
| Figura 15 - Esquema do método da gota colocada. | 19 |
| Figura 16 - Raios da curvatura de uma gota alongada segundo a aproximação de <i>Vonnegut</i> . 21 | |
| Figura 17 - Variação da tensão superficial com o aumento da concentração de tensoactivo. [20]..... | 23 |
| Figura 18 - Ilustração de uma micela normal e uma micela inversa..... | 24 |
| Figura 19 - Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoactivos para a determinação da CMC. [14] | 24 |
| Figura 20 - Diagrama de fases de um tensoactivo iónico. [22] | 26 |
| Figura 21 - Representação da linha de turbidez num gráfico Temperatura VS concentração de tensoactivo. [23]..... | 27 |
| Figura 22 - Amostras de microemulsões de acordo com a classificação de <i>Winsor</i> (A - Tipo I de <i>Winsor</i> , B - Tipo III de <i>Winsor</i> , C - Tipo de II de <i>Winsor</i>). | 29 |
| Figura 23 - Capacidade das fábricas da CEPESA produtoras de LAB e sua localização. | 35 |
| Figura 24 - Estructura molecular do LAS. | 36 |
| Figura 25 - Alquilação de mono-olefinas..... | 37 |
| Figura 26 - Consumo mundial do LAS, em 2011. [30] | 38 |
| Figura 27 - Tensiómetro TE3 LAUDA. | 41 |
| Figura 28 - Tensiómetro de gota giratória (KRUSS). | 46 |
| Figura 29 - Aspecto de uma gota de n-decano alongada pelo <i>Spinning Drop</i> Tensiometer com IFT's ultrabaixos. | 47 |
| Figura 30 - Determinação da CMC para o LASNa C16 (0,25%) e para o LASNa 2-fenil-C16 (0,0125%) com 0,1 M NaCl. | 49 |
| Figura 31 - Determinação da CMC para o LASNa C15 (0,25%) e para o LASNa 2-fenil-C15 (0,0125%) com 0,1 M NaCl. | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 32 - Diagrama de precipitação para os compostos LASNa C15 (vermelho) e LASNa C16 (verde). | 52 |
| Figura 33 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , LASNa C16 0,5 % e LASNa C18 0,5 % com 0,75 % 2-butanol, com heptano. | 54 |
| Figura 34 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com e sem adição de álcool ; com o heptano..... | 55 |
| Figura 35 - Tensão interfacial de LASNa C20 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos..... | 57 |
| Figura 36 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos..... | 57 |
| Figura 37 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos..... | 58 |
| Figura 38 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos..... | 58 |
| Figura 39 - Tensão interfacial de LASNa C16 e LASNa 2-fenil-C16 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano..... | 61 |
| Figura 40 - Tensão interfacial de LASNa C15 e LASNa 2-fenil-C15 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano..... | 61 |
| Figura 41 - Relação entre o PM dos tensoactivos com o respectivo σ | 64 |
| Figura 42 - Relação entre o PM dos tensoactivos com o respectivo σ | 65 |
| Figura 43 - Dados obtidos de sigma VS PM para os compostos LASNa 2-fenil-C15 e C16 e os LASNa C15, C16 e C18. | 65 |
| Figura 44 - Relação entre o peso molecular de um tensoactivo e o nº de carbonos do hidrocarboneto..... | 66 |
| Figura 45 - Tensões interfaciais do LASNa C16 0,5% com 0,75% de 2-butanol com diferentes crudes..... | 67 |
| Figura 46 - Curva obtida de CMC do LASNa C16 0,25% com 0,1 M NaCl..... | 79 |
| Figura 47 - Curva obtida de CMC do LASNa 2-fenil-C16 0,0125% com 0,1 M NaCl..... | 80 |
| Figura 48 - Curva obtida de CMC do LASNa C13 0,25% com 0,1 M NaCl..... | 81 |
| Figura 49 - Curva obtida de CMC do LASNa 2-fenil-C15 0,0125% com 0,1 M NaCl..... | 82 |

V. Índice de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Resumo das 3 processos químicos utilizados na <i>EOR</i> | 8 |
| Tabela 2 - Números para o cálculo do HLB de alguns grupos químicos. [25]..... | 30 |
| Tabela 3 - Valores de HLB de acordo com as suas características enquanto emulsionantes. [25]..... | 30 |
| Tabela 4 - Valores do parâmetro <i>a</i> , característico dos álcoois. [26]..... | 33 |
| Tabela 5 - Influência dos diferentes parâmetros da formulação sobre o valor de HLD. | 34 |
| Tabela 6 - Características dos produtos químicos utilizados e respectivos fabricantes. | 39 |
| Tabela 7 - Características fundamentais dos tensoactivos em estudo..... | 39 |
| Tabela 8 - Características e procedência dos crudos em estudo..... | 40 |
| Tabela 9 - Concentrações de NaCl e de tensoactivo a usar. | 43 |
| Tabela 10 - Valores de acordo com o aspecto da solução..... | 45 |
| Tabela 11 - CMC dos tensoactivos LASNa C16, LASNa 2-fenil-C16, LASNa C15, LASNa 2-fenil-C15, dissolvidos em água destilada..... | 51 |
| Tabela 12 - Valores relativos à eficácia e à eficiência, obtidos experimentalmente para os tensoactivos em estudo..... | 51 |
| Tabela 13 - Salinidade óptima dos tensoactivos LASNa C18, LASNa C16, LASNa C15 e respectivos pesos moléculares..... | 55 |
| Tabela 14 - LASNa C20 | 59 |
| Tabela 15 - LASNa C18 | 59 |
| Tabela 16 - LASNa C16 | 59 |
| Tabela 17 - LASNa C15 | 59 |
| Tabela 18 - Parâmetros obtidos experimentalmente para os tensoactivos em estudo testados com 0,75% 2 - butanol..... | 63 |
| Tabela 19 - Parâmetros obtidos experimentalmente para os tensoactivos em estudo, testados com 0,75% 1-pentanol..... | 63 |
| Tabela 20 - Tabela resumo das diferentes salinidades e IFT's obtidas para os crudes testados..... | 68 |
| Tabela 21 - Resultados e parâmetro EACN determinado dos crudes testados..... | 68 |
| Tabela 22 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa C16..... | 79 |
| Tabela 23 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa 2-fenil-C16..... | 80 |
| Tabela 24 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa C15..... | 81 |
| Tabela 25 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa 2-fenil-C16..... | 82 |
| Tabela 26 - Dados para a construção dos gráficos de precipitados para o LASNa C16. | 83 |
| Tabela 27 - Dados para a construção dos gráficos de precipitados para o LASNa C15. | 83 |

| | |
|--|----|
| Tabela 28 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , 0,75 % 2-butanol, com heptano..... | 84 |
| Tabela 29 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , 0,75 % 2-butanol, com heptano..... | 84 |
| Tabela 30 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 % , 0,75 % 2-butanol, com o heptano..... | 84 |
| Tabela 31 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , sem adição de álcool, com o heptano. | 85 |
| Tabela 32 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com adição de 2-butanol, com o heptano | 85 |
| Tabela 33 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com adição de 2-butanol, com o heptano. | 85 |
| Tabela 34 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com adição de 2-propanol, com o heptano. | 85 |
| Tabela 35 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com adição de 1-pentanol, com o heptano. | 86 |
| Tabela 36 - Tensão interfacial de LASNa C20 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com decano. . | 86 |
| Tabela 37 - Tensão interfacial de LASNa C20 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com dodecano. | 86 |
| Tabela 38 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com heptano. | 87 |
| Tabela 39 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com decano. . | 87 |
| Tabela 40 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com dodecano. | 87 |
| Tabela 41 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com heptano. | 87 |
| Tabela 42 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com decano. . | 88 |
| Tabela 43 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com dodecano. | 88 |
| Tabela 44 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com heptano. | 88 |
| Tabela 45 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com decano. . | 88 |
| Tabela 46 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 % , com 0,75% 2-butanol, com dodecano. | 88 |
| Tabela 47 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 % , com 0,75% 1-pentanol, com heptano. | 89 |
| Tabela 48 - Tensão interfacial de LASNa 2-fenil-C15 0,5 % , com 0,75% 1-pentanol, com heptano. | 89 |
| Tabela 49 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , com 0,75% 1-pentanol, com heptano. | 89 |
| Tabela 50 - Tensão interfacial de LASNa 2-fenil-C16 0,5 % , com 0,75% 1-pentanol, com heptano. | 89 |
| Tabela 51 - Dados relativos ao peso molecular e ao sigma dos tensoactivos estudados e retirados da bibliografia. | 90 |

VI. Nomenclatura

| Símbolo | Unidades (SI) | Descrição |
|---------------|-------------------|---|
| θ | ° | Ângulo de contacto |
| \emptyset | % | Porosidade |
| μ | Pa.s | Viscosidade |
| v | m/s | Velocidade intersticial |
| ω | rpm | Velocidade angular |
| γ | mN/m | Tensão interfacial |
| γ_{SA} | mN/m | Tensão interfacial sólido-água |
| γ_{SO} | mN/m | Tensão interfacial sólido-óleo |
| γ_{OA} | mN/m | Tensão interfacial óleo-água |
| σ | - | Parâmetro característico do tensoactivo (HLD) |
| μ | Pa.s | Viscosidade dinâmica |
| ΔT | K | Diferença entre a temperatura de referência (25°C) e a temperatura do sistema (HLD) |
| a | - | Constante característica do tipo de aditivo (HLD) |
| A | % | Percentagem ponderada do álcool considerado (HLD) |
| ACN | | Número de carbonos num n-alcano (HLD) |
| API | | <i>American Petroleum Institute</i> |
| ATA | | Interação tensoactivo-fase aquosa (<i>Winsor R</i>) |
| ATO | | Interação tensoactivo-fase orgânica (<i>Winsor R</i>) |
| ASP | | Alcano Surfactante Polímero (<i>Alkyl Surfactant Polymer</i>) |
| CMC | | Concentração Micelar Crítica |
| D | kg/m ³ | Densidade da fase líquida |
| d | kg/m ³ | Densidade da fase gasosa |
| EACN | | Número de carbonos de um n-alcano equivalente que |

| | | |
|----------|------------------|---|
| | | descreva crude (HLD) |
| EOR | | Recuperação Melhorada do Petróleo (<i>Enhanced Oil Recovery</i>) |
| F | | Factor de correcção |
| g | m/s ² | Aceleração da gravidade (9,807); |
| H-L | | Hidrófilico-Lipófilico |
| HDS | | Hidrodessulfurização |
| HLD | | Desvio hidrofílico-lipofílico (<i>Hydrophilic-Lipophilic Deviation</i>) |
| HLB | | Balanço hidrofílico-lipofílico (<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>) |
| IFT | mN/m | Tensão interfacial |
| <i>k</i> | | Constante dependente do grupo hidrofílico |
| K | - | Permeabilidade absoluta |
| L | m | Comprimento |
| LAB | | Alquilbenzeno Linear (<i>Linear Alkyl Benzene</i>) |
| LAS | | Sulfonato de Alquilbenzeno (<i>Linear Alkyl Benzene Sulfonate</i>) |
| m | kg | Massa do líquido deslocado |
| M.M. | g/mol | Massa Molecular |
| M.A. | % | Matéria Activa |
| Nca | | Número de Capilar |
| PM | g/L | Peso Molecular |
| ppm | | Partes por milhão |
| R | | Factor <i>Winsor</i> |
| r | m | Raio |
| SOW | | Sistema óleo surfactante água (<i>system oil surfactant water</i>). |

1. Introdução

Na actualidade, o petróleo é a principal fonte de energia e, o facto de ser um recurso esgotável, aliado ao seu elevado valor económico, tem levado cada vez mais a intensificar-se e a melhorarem as diversas técnicas de extracção do petróleo.

Na prática, da quantidade de petróleo existentes nos reservatórias, apenas uma pequena fracção é possível ser retirada e aproveitada, permanecendo grande parte no seu interior. De forma a criar meios destinados a aumentar a rentabilidade de extracção do petróleo criaram-se três fases fundamentais neste processo.

A primeira fase designa-se por recuperação primária e, recorre apenas à diferença de pressões existente entre interior do reservatório e a atmosfera, sendo possível extrair-se cerca de 10 a 15% do petróleo aí existente.

Quando a pressão no interior do reservatório se iguala à do exterior, é necessário recorrer à recuperação secundária. Para este método é necessário injectar no interior do poço um determinado fluído (o mais comum é a água), de forma a aumentar o gradiente de pressão e assim, ser possível continuar o arrastamento do petróleo até ao poços produtores e extractores, levando a uma recuperação de cerca de 30% do petróleo existente no interior do reservatório.

Por último, quando é atingida a concentração residual do petróleo, surge a terceira fase, designada por recuperação terciária ou métodos de recuperação melhorada do petróleo (*Enhanced Oil Recovery, EOR*), nos quais se emprega método térmicos, químicos ou mistos. Nesta etapa é possível retirar entre 60 a 80 % do petróleo presente no reservatório.

Dentro dos métodos químicos, destaca-se a utilização de tensioactivos como agentes capazes de reduzir as tensões interfaciais do crude, permitindo ampliar a eficiência do seu deslocamento e, conseqüentemente, aumentar o factor de recuperação deste, tendo suscitado um interesse cada vez maior na industria do petróleo.

Neste trabalho, este método químico será o foco de estudo, designadamente o uso de tensioactivos (sulfonatos de alquilbenzeno) para obtenção de tensões interfaciais ultrabaixas, na ordem dos 10^{-3} mN/m, entre o crude e a superfície porosa dos reservatórios.

Assim, em primeiro lugar, estudou-se a concentração micelar crítica (CMC) de diferentes sulfonatos de alquilbenzeno, determinando-se posteriormente as suas eficiências e a eficácias.

Posteriormente, executou-se um estudo intensivo de diversos factores, que influenciam o comportamento dos tensoactivos perante as suas interacções com o crude, nomeadamente, o peso molecular destes, a adição de álcoois de cadeia curta, a distribuição de isómeros na sua cadeia alquílica e, por último, fez-se uma caracterização de crudes reais.

Para este estudo foi essencial recorrer ao método *Hydrophilic-Lipophilic deviation* (HLD), com o intuito de caracterizar e determinar uma formulação óptima de uma microemulsão, contendo tanto tensoactivos como crudes e, seleccionar os mais adequados para um determinado reservatório.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Petróleo

O petróleo é uma fonte de energia não renovável, resultante da decomposição de matéria orgânica ao longo dos vários anos, constituído essencialmente por hidrocarbonetos, com fracções distintas, dependendo do tipo de petróleo de que se trata. A composição química do petróleo-tipo é de: 14% de parafinas normais; 30% de parafinas cíclicas; 10% de resinas e asfaltenos; 16% de parafinas ramificadas e 30% de aromáticos [1].

O petróleo encontra-se em locais específicos designados reservatórios (Figura 1), situados nos poros das rochas. Estes podem ser definidos como um volume poroso que para além de conter petróleo, possuem ainda na sua constituição água e por vezes uma fase gasosa, responsável pela pressão que permite a ascensão do petróleo. A proporção volumétrica de petróleo contido nas rochas pode alcançar os 40%. [2] Os reservatórios possuem propriedades fundamentais na produção de petróleo. As três principais são: a permeabilidade (medida de resistência à passagem de fluídos), a porosidade (percentagem de volume vazio sobre volume total) e a molhabilidade (medida da natureza superficial da rocha). É importante ter em conta também outras propriedades, tais como a salinidade do meio e o seu perfil de temperaturas, que variam de reservatório para reservatório de acordo com o local onde se encontram.

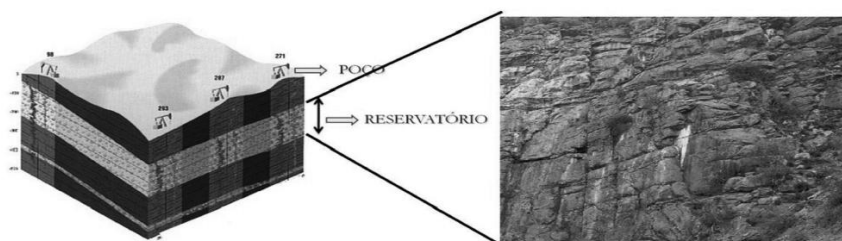


Figura 1 - Representação de um reservatório e de um poço de petróleo.^[3]

O desenvolvimento das metodologias avançadas na área da extracção do petróleo tem sido cada vez mais assunto de estudo. Na prática, ao se efectuar a extracção, apenas uma pequena fracção de petróleo é possível ser retirada, fazendo com que a maior parte permaneça retida do interior dos poros. Assim, pretende-se com estes estudos, aumentar a rentabilidade dos campos petrolíferos.

O capítulo seguinte irá abordar as três principais etapas do processo de extracção de petróleo, que se designam por: recuperação primária, secundária e por último, a terciária ou melhorada.

2.2. Fases de Recuperação do petróleo

2.2.1. Recuperação Primária

Durante esta primeira etapa, a remoção do petróleo é baseada no facto de existir um gradiente de pressão entre o fundo do poço e a atmosfera, ou seja, ao se efectuar uma perfuração na rocha, o petróleo é capaz de fluir naturalmente e ascender até à superfície através das elevadas pressões geradas no fundo do poço.

No entanto, quando o poço não é eruptivo ou quando o gradiente de pressão deixa de ser significativo recorre-se a uma entrada externa de energia capaz de aumentar a pressão. Essa fonte poderá ser uma bomba de extracção (Figura 2), a qual bombeia o petróleo desde o fundo do poço até à superfície, ou poderá efectuar-se pelo método de levantamento com gás, em que se injecta um gás no fundo do poço que leva a formação de uma mistura gás/petróleo com uma densidade tão reduzida, que se torna capaz de ascender até à superfície devido às diferenças de pressão proporcionadas. É de salientar, que estas técnicas não deverão ser confundidas com os processos de extracção utilizados na recuperação secundária, uma vez que estes métodos não afectam directamente a energia do reservatório, relacionando-se apenas o comportamento dos poços produtores.

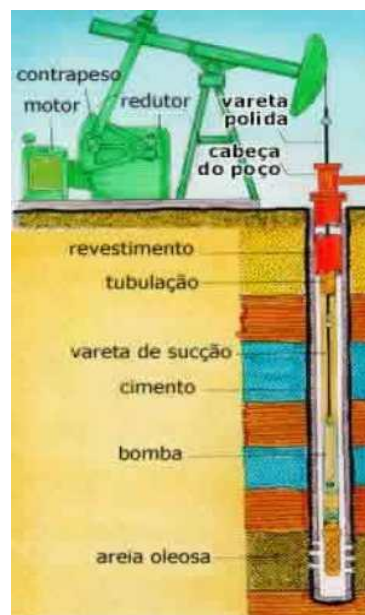


Figura 2- Bomba de extracção. (Fonte: Departamento de Conservação da Califórnia)

A recuperação primária termina, quando a pressão no poço é demasiado baixa para se dar naturalmente a extracção do petróleo ou, quando se inicia a produção em demasia de compostos secundários (gás e água).

Através deste método é possível extrair cerca de 10 a 15%, sendo que este valor pode ser de apenas 5 % para reservatórios que não possuam gás dissolvido, ou de 20% para reservatórios com baixa permeabilidade e uma bolsa de gás, ou com um aquífero activo. [2]

Visto a eficiência deste método ser relativamente baixa, a maioria do petróleo é removido através dos métodos de recuperação secundária e terciária.

2.2.2. Recuperação Secundária

Com o intuito de se manter o gradiente de pressão no interior do reservatório surge assim a recuperação secundária, que consiste na injeção dentro do reservatório de um fluido menos valioso, normalmente água ou gás, através de um injector, como se observa na Figura 3. No final, o objectivo deste método para além de manter a pressão constante no interior do reservatório, é de impulsionar o petróleo ate aos poços produtores.

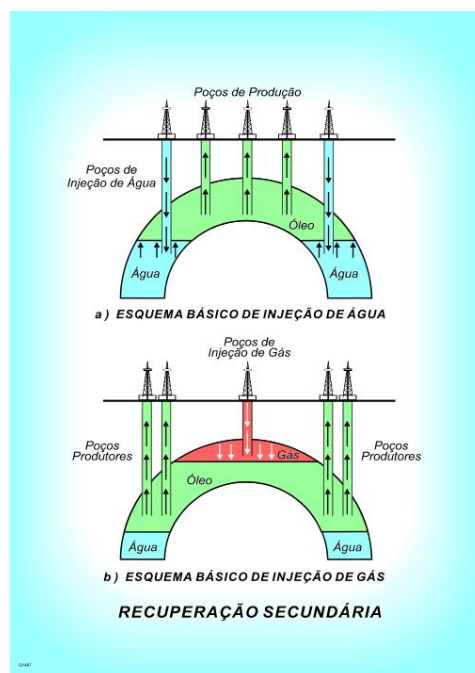


Figura 3 - a) Esquema básico de injeção de água; b) Esquema básico de injeção de gás.^[4]

Uma das vantagens significativas deste método é o facto de não existir praticamente miscibilidade entre o fluído injectado e o petróleo. Porém, ainda possui uma baixa eficiência de remoção do petróleo, com valores entre os 25 e 30 %, podendo este valor variar desde os 15 até aos 40%, em alguns casos. [2]

2.2.3. Recuperação Terciária

2.2.3.1. Recuperação Melhorada do Petróleo (EOR)

Após a exploração dos poços de petróleo através da recuperação primária e secundária, surge a recuperação terciária ou melhorada, em que os poços possuem cerca de 60 a 80% do petróleo total. [3] Este facto deve-se essencialmente à ineficácia dos dois primeiros métodos que se encontram limitados, devido à existência nos poros de forças capilares e, no reservatório, de caminhos preferências do petróleo - fenómeno "fingering" (Figura 4).

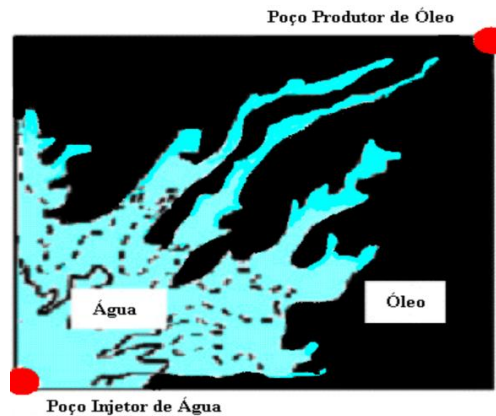


Figura 4 - Representação do fenómeno "fingering".^[5]

Na Figura 5, apresentam-se os vários métodos criados, com o intuito de aumentar a eficiência da recuperação, os quais se podem resumir em três grupos principais: processos químicos, processos térmicos e processos mistos.

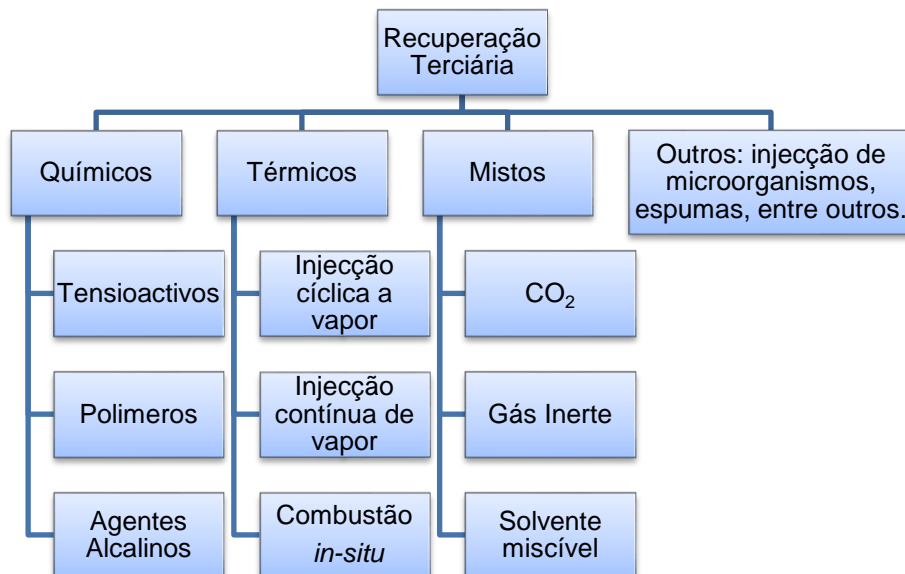


Figura 5 - Processos de recuperação terciária.

- Processos químicos: Consistem na injeção de agentes químicos juntamente com água, nos poços petrolíferos, com o intuito de baixar consideravelmente a tensão interfacial entre o agente elegido e o petróleo que se encontra no interior dos poros, assim como, melhorar as condições de mobilidade dos fluidos dentro dos reservatórios. Este processo pode ser executado através das técnicas apresentadas na seguinte tabela:

| | Descrição | Vantagens ^[7] | Devantagens ^[7] |
|----------------------|---|---|---|
| Polímeros | <p>- Ao injectar-se um polímero, com uma viscosidade similar à do crude, este irá provocar um aumento da viscosidade da água. Este facto irá melhorar a eficiência da extracção pois permite aumentar a relação de mobilidade entre a fase aquosa e o petróleo e, consequentemente, permitir que o fluído injectado se difunda mais facilmente no meio poroso e evite os caminhos preferênciais .</p> | <p>-Dentro dos processos químicos é o mais usual pois apresenta uma fácil aplicação e um investimento relativamente pequeno.</p> <p>-Aumenta a recuperação numa quantidade modesta de cerca de 5 %, podendo alcançar aproveitamento ainda mais sólidos consoante determinadas circunstâncias.</p> | <p>Os polímeros apresentam:</p> <ul style="list-style-type: none"> - elevados custos; -elevado tempo de injeção, devido às suas viscosidades, -Possível degradação quando submetidos a elevadas temperaturas; -Baixa tolerância aos teores salinidades; |
| |  | | |
| | <p>Figura 6 - Comparação da injeção de água com e sem polímero. ^[6]</p> | | |
| Tensioactivos | <p>- consiste em injectar uma baixa concentração de tensioactivo juntamente com água, com o intuito de reduzir a tensão interfacial entre a solução aquosa injectada e o petróleo, que se encontra dentro dos poros.</p> | <p>É ideal para um nível de salinidades específicas</p> <p>- O sucesso técnico e económico da injeção de tensioactivos surfactante é principalmente detectado na adsorção</p> | <p>-Entre todos os processos químicos este é o que evidencia maior risco, envolvendo as mais difíceis decisões de <i>desing</i>.</p> <p>-Requer um largo investimento capital</p> <p>-É influenciado fortemente pela</p> |

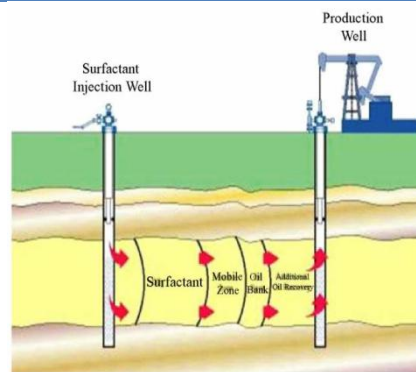


Figura 7- Diagrama esquemático do processo de inundação surfactante aplicado a um campo.^[6]

de um pavimento heterogeneidade do sólido de reservatório. minerais e argilas.

| | | |
|--------------------------|---|--|
| Agentes Alcalinos | A adição de um agente alcalino (usualmente soda caustica) tem como objectivo provocar uma reacção entre este composto e os compostos ácidos presentes no petróleo, levando à produção no próprio reservatório de surfactantes capazes de diminuir a tensão superficial. | - Embora existam poucos estudos que comprovem este facto, a soda caustica demonstrou, em certos casos, reagir fortemente com determinados minerais constituintes da águas assim como, com as rochas reservatórias. |
|--------------------------|---|--|

Tabela 1 - Resumo das 3 processos químicos utilizados na EOR.

A combinação deste três métodos também é possível de ser aplicada e, designa-se método com soluções alcalinas-tensioactivos-polímero (ASP), no qual, são destacadas as características de cada um no processo de eficiência de extracção do petróleo.

- Processos térmicos: Este processo consiste basicamente em injectar água a elevadas temperaturas no reservatório, com o intuito de diminuir visivelmente a viscosidade do petróleo, melhorando a taxa de mobilidade, visto as elevadas viscosidades dificultarem bastante o deslocamento do petróleo no meio poroso. É indicado para petróleos pesados e extrapesados e, é aplicável através de:

- ❖ Injecção cíclica de vapor;
- ❖ Injecção contínua de vapor;
- ❖ Combustão *in situ*.

- Processos Mistos: são utilizados essencialmente quando, as tensões interfaciais entre o fluido injectado e o petróleo são demasiado elevadas, apresentando uma eficiência de

deslocamento muito reduzida. Assim, este processo utiliza um solvente capaz de misturar-se praticamente na totalidade, com o petróleo, de tal modo que, as tensões superficiais desaparecem e, verifica-se uma superação das forças capilares e um aumento da mobilidade do petróleo. Os fluídos usados mais frequentemente são gás de petróleo liquefeito (GPL), nitrogénio, CO₂ e álcool. [7]

Existem ainda outros métodos, como a injeção de microrganismos (bactérias e nutrientes) ou de espumas que, embora pouco estudados, têm sido destacados vários casos de sucesso.

2.3. Características fundamentais dos reservatórios

Para que os diversos métodos de extracção do petróleo sejam eficientes, é necessário ter um conhecimento profundo sobre as características de um reservatório.

Existem dois parâmetros essenciais para medir a eficiência de extracção; são estes a eficiência de varrido e a eficiência de deslocamento.

A eficiência de varrido, divide-se em dois factores, horizontal e vertical. A eficiência de varrido horizontal representa em termos percentuais, a área da superfície rochosa invadida pelo fluído injectado até um determinado instante. A eficiência de varrido vertical traduz-se, em percentagem, apenas na secção vertical que foi afectada pelo fluido injectado. Ao produto entre estes dois parâmetros designa-se eficiência volumétrica, que representa a relação entre o volume de reservatório afectado e o volume total de fluído injectado.

Apesar de a eficiência não permitir determinar a quantidade exacta de petróleo extraído, dá-nos a informação da profundidade atingida pelo fluido. Assim, baixos valores deste parâmetro, significam que o fluido atingiu curtas profundidades e, possivelmente existem caminhos preferenciais, levando à existência de porções do reservatório intactas.

Designa-se por eficiência do deslocamento, o parâmetro que mede a capacidade do fluído injectado arrastar o óleo para o exterior dos poros da rocha. Quando esta apresenta baixos valores indica que, mesmo que a eficiência do varrimto seja elevada, o fluído não arrasta apropriadamente o petróleo da região invadida.

Em geral, os reservatórios apresentam na sua constituição, heterogeneidades devido à existência de variações na porosidade, permeabilidade, assim como poderão apresentar fracturas que darão origem a caminhos preferenciais. Para além destes factores existem outros, que devem ser estudados antecipadamente, para posterior aplicação dos métodos EOR.

De seguida, são descritos resumidamente, as principais características dos reservatórios rochosos.

- Número de capilar, N_{Ca}

Por número de capilar, N_{Ca} , ou número de Weber, designa-se a relação entre as forças viscosas de drenagem e as forças capilares, cuja expressão pode ser a seguinte:

$$N_{Ca} = \frac{v\eta}{\gamma} \quad (1)$$

Onde, η representa a viscosidade do fluido de arraste, v a velocidade intersticial e γ a tensão interfacial entre o fluido e o petróleo.

A percentagem de recuperação de petróleo através dos métodos secundários é praticamente nula quando o $N_{Ca} > 10^{-6}$, o que significa que as forças capilares vencem as forças viscosas. No entanto quando $N_{Ca} > 10^{-3}$ é possível atingir os 100 %, como se observa na Figura 8. [2]

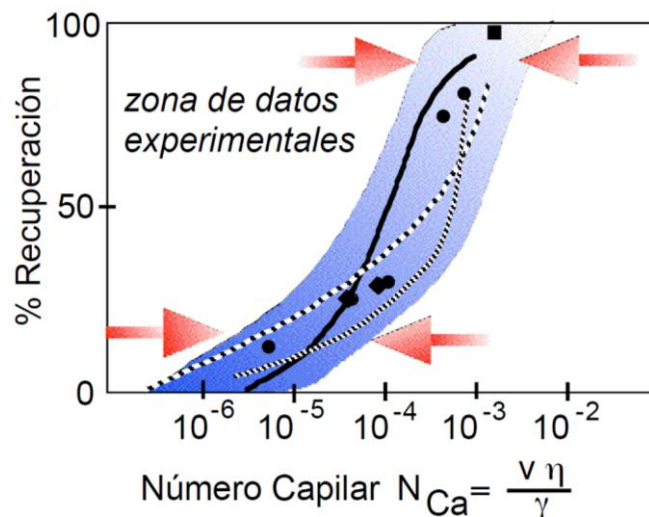


Figura 8 - Percentagem de Recuperação do Petróleo em função do N_{Ca} .

Para que as forças viscosas aumentem, deve-se aumentar a velocidade de fluxo, assim como a viscosidade do fluido. Já para reduzir as forças capilares, deve-se reduzir a tensão interfacial entre as duas fases, sendo que o controle destes dois factores, é a base para a aplicação dos diversos métodos de recuperação de petróleo.

- Permeabilidade

A permeabilidade do meio rochoso é definida, como a capacidade da rocha permitir o escoamento de fluidos no seu interior. Esta medida, é possível de determinar experimentalmente, através da relação entre a velocidade de movimento do fluido e a perda de carga produzida (variação de pressão). A lei que traduz este fenómeno, é designada lei de *Darcy*:

$$u = \frac{k}{\mu} \frac{dP}{dL} \quad (2)$$

Rearranjando a equação (2) em ordem à permeabilidade, k , obtemos a permeabilidade do meio, como se observa na seguinte expressão:

$$k = u \times \mu \times \frac{dL}{dP} \quad (3)$$

Onde k , como já referido, designa a permeabilidade em m^2 , u a velocidade superficial do fluido em m/s , μ a viscosidade dinâmica do fluido em $Pa.s$, dP o gradiente de pressão em Pa e, por fim, dL a espessura do meio poroso expressa em m .

Assim, um meio que apresente permeabilidade reduzida traduz-se num varrimento do petróleo pouco eficiente, podendo levar ainda a problemas, aquando da injeção do fluido e de retenção.

Para se ter uma pequena noção, um reservatório rochoso possui uma permeabilidade da ordem de uma fracção de *Darcy*, sendo que um *Darcy* equivale a $9,87 \times 10^{-13} m^2$, que corresponde a um meio bastante permeável. [2]

- Porosidade

A porosidade, \emptyset , representa uma das propriedades mais importantes das rochas, capaz de medir a capacidade de armazenamento dos fluidos. Por outras palavras, a porosidade é a relação, em percentagem, entre o volume de espaços vazios de uma rocha e volume total da mesma. Estes espaços vazios são preenchidos normalmente por gases, água e petróleo.

É possível relacionar este parâmetro com a permeabilidade, descrita anteriormente, contudo, é de salientar que todas as rochas permeáveis podem ser porosas, mas nem todas as rochas porosas apresentam boa permeabilidade, pois quando as rochas apresentam poros com dimensões demasiado pequenas ou simplesmente quando estes não comunicam entre si, apresentam uma permeabilidade muito reduzida.

- Molhabilidade

De uma forma geral, a molhabilidade traduz-se na tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida perante outra fase imiscível. [9]

Em termos mais específicos, no contexto do petróleo, a molhabilidade é a tendência das rochas reservatórias estarem preferencialmente em contacto com um determinado fluido, em um sistema bifásico ou multifásico. [10]

Ao analisar a Figura 9, pretende-se esquematizar a molhabilidade do petróleo. No caso da primeira imagem ($\theta \sim 0^\circ$), estamos perante um sólido fortemente molhável à água, em que uma gota de petróleo (a verde) não consegue ficar aderida ao meio sólido e, por isso, o seu ângulo de contacto é praticamente 0° . Já na figura da direita ($\theta \sim 180^\circ$), apresenta-se um sólido fortemente molhável ao petróleo, no qual a gota espalha-se completamente obtendo um ângulo de contacto de 180° .

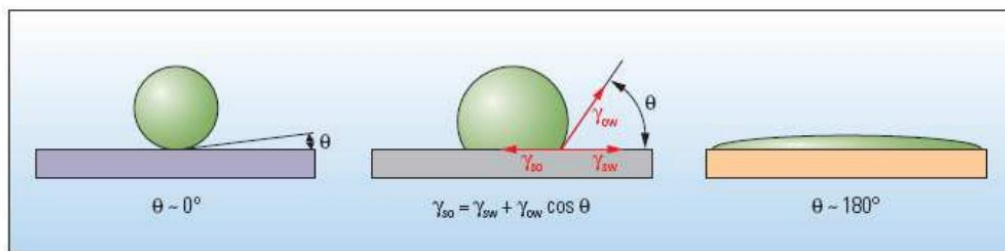


Figura 9 - Representação esquemática do ângulo de contacto, θ , do petróleo no seio da água sobre um substrato. [11]

Este ângulo de contacto define-se em função do equilíbrio das tensões interfaciais óleo/água (γ_{oa}), sólido/óleo (γ_{so}) e sólido/água (γ_{sa}) e é possível calculá-lo, através da equação (4) designada condição de *Young*:

$$\gamma_{so} = \gamma_{sa} + \gamma_{oa} \cos \theta \quad (4)$$

Estes fenômenos de adsorção são de extrema importância e o seu estudo, é essencial para a caracterização do meio e aplicabilidade dos métodos de recuperação de petróleo.

- Temperatura

A temperatura no interior dos reservatórios encontra-se normalmente entre os $50-60^\circ\text{C}$, podendo variar até aos $70-80^\circ\text{C}$. Para tal é necessário que os fluidos injectados possuam uma boa estabilidade a elevadas temperaturas e que, as suas propriedades não variem muito com

este parâmetro, requisito este difícil de cumprir quando se conhece o efeito da temperatura nos tensoactivos, mais especificamente, nos não iónicos. De referir ainda, que os processos ASP apenas são aplicáveis a temperaturas abaixo dos 90 °C, sendo necessário um trabalho de investigação bastante profundo deste parâmetro, para a aplicação dos diferentes métodos de extracção do petróleo.

2.4. Tensioativos e suas características

Os tensoactivos, também designados por surfactantes, são compostos anfipáticos, ou seja, são moléculas que apresentam na sua constituição uma região hidrófila (solúvel em meio aquoso), e uma região hidrofóbica (solúvel em solventes orgânicos), Figura 10. A presença destas duas regiões distintas numa molécula possibilita adsorções nas interfaces ar-água, óleo-água e sólido-água.



Figura 10 - Esquema de um tensoactivo.

Em soluções diluídas as moléculas de tensoactivo apresentam-se dispersas, porém quando estão em soluções mais concentradas organizam-se em agregados moleculares, contendo geralmente 50 a 100 moléculas, denominadas micelas, Figura 11. [12]

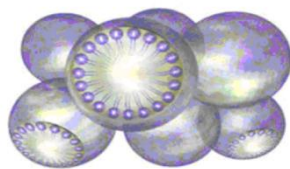


Figura 11 - Ilustração de um aglomerado micelar.

Estas substâncias podem ser representadas esquematicamente pela fórmula H-L. A região hidrofoba ou apolar, L, é constituída por uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos alifáticos,

aromáticos ou ambos, com 8 a 18 átomos de carbono, por outro lado, a região hidrófila ou polar, H, é constituída geralmente por um grupo oxigenado. Esta última região, é responsável pela caracterização do tensoactivo, consoante o tipo de dissociação deste em fase aquosa, como sendo iónicos (aniónicos ou catiónicos), anfotéricos (aniónico e catiónico) e não iónicos.

- ✓ Aniónicos - São tensoactivos cuja parte hidrófila da molécula encontra-se carregada negativamente. Caracterizam-se pelo seu baixo poder de adsorção em superfícies rochosas e, podem ser um grupo carboxilo, um sulfonato, um sulfato ou um fosfato.
- ✓ Catiónicas - São tensoactivos cuja parte hidrofílica da molécula está carregada positivamente. Os mais comuns são os sais quaternários de amónio e estes, contrariamente aos aniónicos, já apresentam um carácter adsorvente notório em superfícies rochosos.
- ✓ Anfotéricos - São tensoactivos que possuem um grupo catiónico e um grupo aniónico, como por exemplo ácidos aminocarboxílicos.
- ✓ Não iónicos - São tensoactivos que não apresentarem qualquer tipo de carga iónica. Os mais comuns são os alquiletoxilados e os alquilfenólicos etoxilados e apresentam forte afinidade pela água.

Neste trabalho experimental, o tensoactivo elegido é um alquilbenzeno linear sulfonado, LAS, ou seja, um tensoactivo aniónico, com vista a atingir tensões interfaciais água/petróleo ultrabaixas.

Os tensoactivos do ponto de vista científico são substâncias, naturais ou sintéticas, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoactivas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema. Relativamente à recuperação avançada do petróleo, estes compostos permitem a redução da tensão interfacial e superficial.

Estes podem ser agrupados em diversas classes, de acordo com a sua função, estrutura química e propriedades físicas.

De acordo com as características físico-químicas dos tensoactivos, estes representam uma classe de compostos bastante versátil, sendo utilizados em muitos processos tecnológicos, em diferentes funções, tais como: emulsificante, agente de suspensão, dispersão de fases, lubrificante, agente farmacêutico, cosméticos, plástico, inibidores de corrosão, indústria petroquímica, extração de metais, entre outras aplicabilidades. [13]

Relativamente à indústria do petróleo os tensoativos possuem diversas aplicações, desde o tratamento da água produzida proveniente do processamento primário do petróleo até aos processos de recuperação avançada. Geralmente, actuam na redução da tensão superficial para facilitar a mobilidade do óleo que se encontra no interior dos poros da rocha, na solubilização do óleo e na formação de emulsões óleo em água. Os tensoativos podem ainda ser usados em forma de solução, em misturas de polímeros, em misturas de substâncias alcalinas ou até mesmo sob a forma de espumas para controlar a mobilidade do fluido. [14]

2.4.1. Tensão Superficial e Interfacial

Os tensoactivos são compostos que possuem a capacidade de alterar as propriedades da superfície e da interface de soluções aquosas.

A tensão interfacial, traduz-se na tensão presente na interface entre duas fases imiscíveis (líquido/líquido, gás/líquido, líquido/sólido ou gás/sólido) e representa-se, com as mesmas unidades da tensão superficial (N/m).

A redução da tensão interfacial e consequente obtenção de tensões ultrabaixas, é um dos principais objectivos da aplicação de tensoactivos nos métodos de recuperação de petróleo. Para que seja possível uma extracção eficiente do petróleo, que se encontra nos poros e capilares dos reservatórios, são necessários valores de tensões interfaciais ultrabaixos, á volta dos 10^{-3} mN/m.

De uma maneira geral, a tensão superficial representa-se com unidades de força por deslocamento, e é produzida na interface água-ar, quando as moléculas presentes na superfície de um líquido, são atraídas pelas moléculas situadas no interior do líquido. Para estas últimas, as forças resultantes anulam-se, visto serem atraídas em todas as direcções pelas moléculas vizinhas; já para as moléculas na superfície o mesmo não sucede, pois apenas são atraídas pelas moléculas presentes no interior do líquido. Assim, resulta uma força em direcção ao interior do líquido, que faz com que a interface água-ar se comporte como uma membrana elástica. A força responsável por este efeito é designada de tensão superficial.

A tensão interfacial assemelha-se à tensão superficial pois as forças atractivas estão também envolvidas, no entanto, as principais forças em acção são as forças adesivas entre uma fase líquida, e uma outra imiscível sólida, líquida ou gasosa. As interacções ocorrem ao nível da interface de contacto das duas fases. [16]

2.4.1.1. Métodos para a medição da tensão interfacial/superficial

Os métodos mais usuais para medir a tensão superficial-interfacial podem classificar-se em: [15]

1- Métodos baseados na medição de uma força:

- a) Método do anel (Método de *du Nouy*)
- b) Método da placa de Wilhelmy.

2 - Métodos baseados na medição de pressão:

- a) Método da ascensão capilar.
- b) Método da máxima pressão da bolha.

3 - Métodos baseados nas Medidas Geométricas ou de Deformação de uma Interfase num Campo Gravitacional:

- a) Método da gota pendente.
- b) Método da gota sésil.
- c) Método da gota giratória.

Em seguida, faz-se uma breve descrição dos métodos mais usuais laboratorialmente.

- Método do anel (Método de *du Nouy*)

Este método consiste na colocação de um anel na interface de um líquido, com intuito de medir a força necessária para o seu destacamento da superfície, Figura 12.

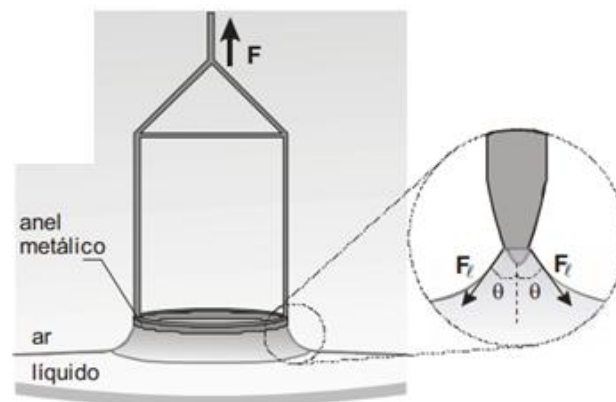


Figura 12 - Esquema do método do anel.

O material do anel deve possuir afinidade pelo fluido dispersante pois, quando suspenso, ele deve tender a levar consigo uma coluna aproximadamente cilíndrica de líquido, até a um ponto em que se verifique o rompimento dessa película. Nesse momento é possível igualar a força ao peso do líquido suspenso. A determinação da tensão superficial é feita por:

$$\gamma = \frac{mg}{4\pi R} F \quad (5)$$

Em que,

m (kg) - massa do líquido deslocado;

g (m/s²) - aceleração da gravidade (9,807);

R (m) - raio do anel;

F - factor de correcção (depende das dimensões do anel e da natureza da interface).

O factor de correcção (F) tem em contra o raio (R) e a espessura (r) do anel utilizado e as densidades do líquido (D) e da fase gasosa (d). Estes valores de F encontram-se tabelados e podem ser calculados através da equação de *Zuidema & Waters*:

$$F = 0,7250 + \frac{3.67796 \times 10^{-4} \frac{\gamma_{ap}}{D-d}}{R^2} + 0.04534 - 1.679 \frac{r}{R} \quad (6)$$

Apesar do método do anel ser um método rápido e de alta precisão, apresenta alguns erros. O principal deve-se ao anel não ser perfeitamente circular e plano, resultante das várias utilizações laboratoriais que levam à deformação deste. Ainda se pode salientar o facto do movimento do anel que deveria ser perfeitamente vertical, muitas vezes não se verifica pois existem sempre pequenas inclinações dos aparelhos.

- Método da Placa de Wihelmy

Neste método é medida a força que uma placa, muito fina e lisa, exerce sob uma superfície ou interface, na qual se pretende determinar a tensão, no momento em que a placa toca precisamente na superfície da interface.

A medição da força é efectuada baixando a placa numa balança de torção sensível, que dispõe de um dispositivo de elevação para elevar a superfície do líquido, até que se proporcione o contacto com a placa. No momento em que isso sucede anota-se o valor do peso de destacamento, Pdes.

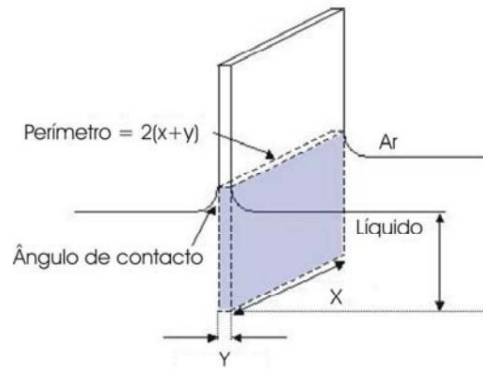


Figura 13 - Esquema da placa utilizada no método da Placa de *Wilhelmy*.

Assim, de acordo com a Figura 13, considerando uma placa de comprimento x , largura y e peso P , é possível o cálculo da tensão superficial, de acordo com a seguinte equação:

$$\gamma = \frac{P_{des.} - P}{2(x+y)} \quad (7)$$

O material da placa pode ser de mica, lamela de microscópio, sendo mais comum a platina.

Como o método depende de certa forma do perímetro da placa e não propriamente das dimensões x e y , pode levar à existência de erros em caso de imperfeições da placa. No entanto, para além de ser um método simples e de precisão moderada (0,1 N/m), não requer o factor de correcção, F , necessário no método do anel.

- Método da ascensão capilar

Este método consiste na introdução de um líquido no tubo capilar de diâmetros suficientemente fino, cujo material seja molhável. Pela acção da gravidade e da adesão capilar, o menisco torna-se esférico, sendo possível medir a tensão superficial pela seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2} \quad (8)$$

- Método da máxima pressão da bolha

O método da máxima pressão da bolha, é um procedimento que se baseia na pressão necessária para forçar uma bolha de gás a sair de um tubo capilar, que se encontra imerso verticalmente no líquido de interesse. Para tal, procede-se a um aumento da pressão, registando o valor no momento exacto antes da ruptura da bolha, e a ascensão do líquido pelo tubo capilar. A tensão superficial pode ser calculada através do aumento de pressão, do raio do tubo capilar e a profundidade que atinge o tubo imerso.

- Método da gota pendente

O método da gota pendente é um dos mais usuais na determinação da tensão superficial com polímeros. Este, consiste em colocar uma gota do líquido em estudo, suspensa no extremo de um tubo capilar. A tensão superficial determina-se a partir da elongação vertical da gota, provocada pela força gravitacional.

Este método apresenta vantagens quando comparado com outros métodos: é um método absoluto, a interface não é perturbada durante o experimento e o arranjo experimental é simples. Contudo, possui ainda alguns problemas relativos à estabilidade da gota e a molhabilidade do tubo capilar.

- Método da gota séssil

Este método é usual quando a tensão é significativamente baixa, de modo que a deformação gravitacional é muito grande e portanto o método anterior não pode ser utilizado. Baseia-se na disposição que uma gota apresenta quando colocada numa superfície sólida, Figura 14. Assim, se a gota for suficientemente achatada ($r \gg h$), a sua curvatura é essencialmente zero e, neste caso a tensão superficial pode ser deduzida pela seguinte expressão: [17]

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \quad (9)$$

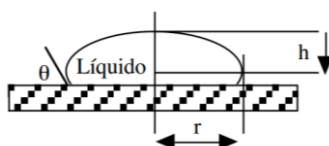


Figura 14 - Esquema do método da gota colocada.

Se por outro lado, a gota não se apresenta completamente achatada, utiliza-se a expressão (10), mais exacta: [17]

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \left(1 + 0,61 \frac{h}{r} \right) \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \quad (10)$$

Este método aplica-se apenas quando se está perante tensões baixas e uma gota pequena ou quando a gota é relativamente grande e possui tensões altas.

- Método de gota giratória (*Spinning Drop Tensiometer*)

O tensiómetro de gota giratória tem demonstrado ser um dos métodos mais precisos e versáteis, para a medição da tensão interfacial de um sistema constituído por dois líquidos imiscíveis, sendo o método adoptado neste trabalho experimental.

Este método permite registar tensões interfaciais ultrabaixas, desde 50 mN/m até valores na ordem dos 10^{-6} mN/m, determinando-se o diâmetro de uma gota giratória envolto num líquido, de densidade superior, consoante um determinado número de velocidade de rotação.

O princípio da medição baseia-se na relação de *Vonnegut* (equação 11) para uma gota alongada, cujo centro deverá apresentar uma forma cilíndrica. A medição é efectuada num tubo horizontal, sujeito a uma determinada rotação, no qual é introduzido primeiramente um solução aquosa com tensioactivo (fase mais densa) e, posteriormente, submete-se uma gota de um fluido menos denso, neste caso o petróleo.

$$\gamma = \frac{\Delta \rho \omega^2 R^3}{4} \quad (11)$$

Em que,

γ (N/m)- tensão interfacial do sistema;

$\Delta \rho$ (kg/m³) - diferença de densidades da fase aquosa e orgânica;

ω (rad/s) - velocidade angular.

A força centrífuga provocada pelo movimento rotacional, provocará uma alongação axial da gota de crude, levando-a a alargar cada vez mais, à medida que se aumenta a velocidade rotacional. Através do equipamento computacional que se encontra ligado à câmara do tensiómetro, é possível registar o diâmetro da gota e, por fim, obtém-se os IFT's respectivos.

Pela Figura 15, observa-se que o gota alongada é semelhante a um cilindro. No entanto, é de notar, que os hemisfério dos extremos não possuem o mesmo raio que se encontra no

centro do cilindro. Este facto deve-se à aceleração centrífuga não ser constante, aumentando à medida que nos afastamos do eixo central, ($R_0 = 2/3 R_m$). [18]

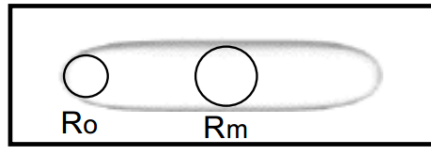


Figura 15 - Raios da curvatura de uma gota alongada segundo a aproximação de *Vonnegut*.

Ao efectuar-se a medição da tensão superficial através deste método, é necessário ter em conta alguns aspectos fundamentais:

- ✓ O diâmetro da gota medida deve apresentar um comprimento 4 vezes superior ao seu raio;
- ✓ Deve existir um equilíbrio entre a tensão interfacial e a força centrífuga a que a gota é sujeita, para que o valor medido não sofra grandes variações ao longo do tempo;
- ✓ Para que as forças centrífugas superem as forças gravitacionais, é essencial que a gota esteja num estado de equilíbrio tal, que seja possível aproximá-la a um corpo rígido em suspensão;
- ✓ As condições operatórias de pressão e temperatura devem ser mantidas constantes ao longo da experiência, pois ao elevar-se a pressão exterior verifica-se uma diminuição da tensão superficial. Já a temperatura exerce uma influência directa na densidade do fluído.

Qualquer variação presente num destes parâmetros irá influenciar o valor exacto de IFT medido.

2.4.1.2. Redução da Tensão Interfacial pelo uso de Tensioactivos

Entre as diversas propriedades dos tensioactivos, a redução da tensão superficial é a de maior interesse na área da recuperação melhorada do petróleo.

Para este efeito é necessário estar-se perante determinadas condições, em que a mais relevante é a presença de uma porção liofóbica (sem afinidade com o meio) e outra liofílica (com afinidade pelo meio) nas moléculas de tensioactivo. A parte liofóbica para além de permitir a adsorção espontânea das moléculas de tensioactivo presentes na interface, ainda aumenta aí a interacção entre as moléculas de tensioactivo adsorvido e as moléculas na fase adjacente. Já a parte liofílica proporciona uma forte interacção entre as moléculas de tensioactivo presentes na interface e a moléculas de solvente. Na ausência de qualquer uma destas propriedades não é possível obter tensões interfacial baixas a partir dos tensioactivos. [19]

É importante também ter em conta também o ambiente físico-químico dos tensioactivos. Um ambiente inadequado como por exemplo no caso dos sulfonatos de cálcio e magnésio em água, como não são solúveis estes precipitam e podem inclusivamente migrar para a fase do óleo e perder a sua capacidade de produzir tensões interfaciais ultrabaixas, uma propriedade fundamentais na EOR. Para que a extracção seja eficaz são necessários valores de tensões interfaciais entre soluções aquosas-petróleo à volta dos 10^{-3} mN/m.

As tensões interfaciais ultrabaixas são obtidas apenas quando se cumpre uma condição estrita entre as variáveis de formulação: salinidade, tipo de tensioactivo, tipo e concentração de álcool, tipo de óleo, e temperatura. Um desvio de 10% de apenas uma das variáveis pode fazer com que a tensão suba de 0,0001 mN/m ate 0,1 mN/, de forma a que a recuperação passe a ser um fracasso.[2]

2.4.2. Concentração Micelar Crítica (C.M.C.)

A partir de uma determinada concentração de tensioactivo, a fase aquosa apresenta-se saturada e inicia-se a formação de micelas, nesse gama de concentrações estamos perante à designada concentração micelar crítica, C.M.C.

Através da Figura 16 é possível explicar com maior detalhe a variação da tensão superficial em função da concentração de tensioactivo.

A partir do valor de tensão correspondente ao da água (72 mN/m), observa-se uma diminuição da tensão superficial à medida que se aumenta a concentração de tensioactivo. Aqui a maioria das moléculas de tensioactivo são adsorvidas na superfície água-ar. Este

fenómeno sucede pois ao adicionarem-se moléculas de tensoactivo à água, estas tendem a arranjar-se, de modo a minimizar a repulsão entre os grupos hidrófobos e a água, (Figura 16 - B), gerando uma diminuição da tensão superficial, visto provocar um desarranjo das superfícies. Entretanto, com a sucessiva adição de tensoactivo, a superfície encontra-se saturada por monómeros de tensoactivos (Figura 16 - C), e as novas moléculas adicionadas solubilizam na fase aquosa, sendo um aspecto desfavorável do ponto de vista energético, visto existir um grupo não polar. A disposição dos monómeros na interface irá diminuir a energia livre do sistema, ou seja a tensão superficial diminui. A partir de um determinado valor, a fase aquosa apresenta-se no estado saturado e qualquer molécula adicional de tensoactivo, levará à formação de agregados do tipo coloidal, designadas por micelas (Figura 16 - D). Estas dispersam-se na fase aquosa, não apresentando efeito adicional sobre a tensão superficial, sendo esta constante, a partir deste valor, designado concentração micelar crítica, CMC. Este facto é explicado, pelas interacções hidrófobas entre as moléculas de tensoactivo se tornarem suficientemente importantes, face às interacções hidrófilicas tensoactivo/água, para que se forme espontaneamente uma associação.

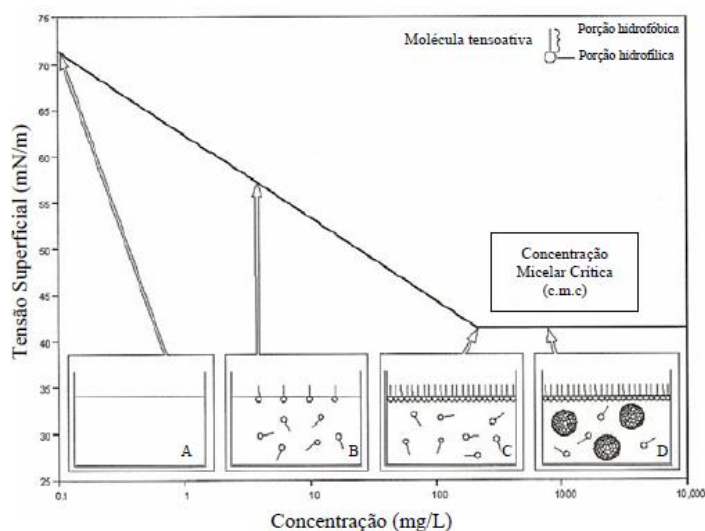


Figura 16 - Variação da tensão superficial com o aumento da concentração de tensoactivo. [20]

A determinação da CMC neste trabalho experimental é feita em solução orgânica e, o seu princípio é idêntico, o qual depende fortemente da temperatura, da natureza do meio e das impurezas presentes. As micelas podem ter diferente disposições, consoante o meio onde se encontram for polar ou apolar. Neste caso, as micelas encontram-se em meio apolar. Assim os monómeros orientam-se com a cabeça polar direccionada para o interior da micela, e as suas caudas apolares encontram-se orientadas para fora, em contacto com o meio, designando-se por micelas inversas ou reversas. Se o meio onde se encontram for polar, passar-se-á o contrário, Figura 17.

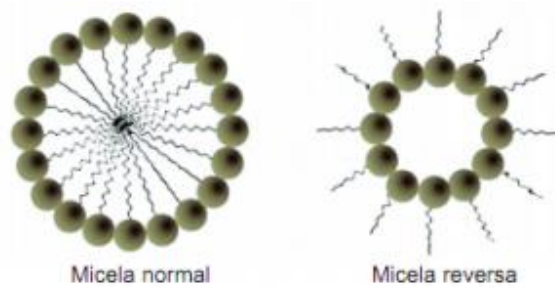


Figura 17 - Ilustração de uma micela normal e uma micela inversa.

Do ponto de vista da extração do petróleo, o estudo deste parâmetro é essencial, visto o efeito dos tensoactivos ser maior quando estão presentes quantidades significativas de micelas, para além de que a perda por adsorção na rocha reservatória revela-se menor, em concentrações acima da CMC. [20]

Existem vários métodos de estudos para a determinação da CMC como se observa na Figura 18, sendo que o método da tensão interfacial é hoje em dia o mais utilizado e será sobre este método que a parte experimental deste trabalho se foca.

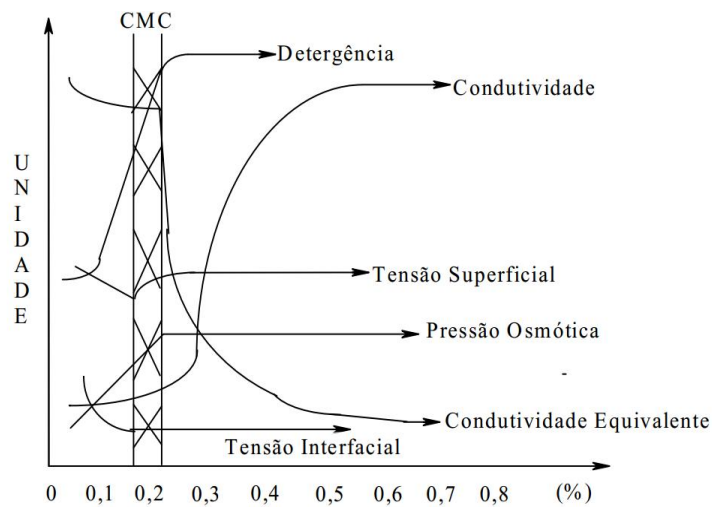


Figura 18 - Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoactivos para a determinação da CMC. [14]

2.4.2.1. Características fundamentais na medição da C.M.C.

A determinação do C.M.C é um parâmetro que se relaciona com vários factores, no qual dependerá a sua competência, existindo umas que favorecem e outras que se opõe à formação de micelas. Entre esse parâmetros, podem-se destacar:

- **Interacções lipofílicas e hidrofílicas** : quanto mais relevante for a parte hidrófoba ou lipofílica do tensoactivo, mais forte será a tendência em formar micelas e portanto, mais baixa será a C.M.C. Isto porque a interacção entre a parte lipofílica do tensoactivo com a água favorece a associação das moléculas numa micela.

Relativamente às interacções que desfavorecem a micelização, temos as interacções do tipo electrostático que, por provocarem uma repulsão entre as partes hidrofílicas das moléculas de tensoactivo, dificultam a formação de micelas.

A ramificação do grupo lipofílico também é um factor que aumente o valor da C.M.C, pois a solubilidade dos hidrocarbonetos que se apresentam ramificados é maior.

- **Efeito da presença de outros agentes**: A presença de eletrólitos em solução permite diminuir a C.M.C., visto aumentar a concentração de iões na vizinhança da superfície, facto este que provoca um efeito ecrã que reduz as repulsões electrostáticas entre as zonas hidrofílicas e promove a criação de novas micelas. Agregado a este facto, também é de notar, que ao introduzirmos estes compostos em solução, irão diminuir consideravelmente a solubilidade de diversas substâncias em água e portanto obtém-se níveis de C.M.C. mais baixos.

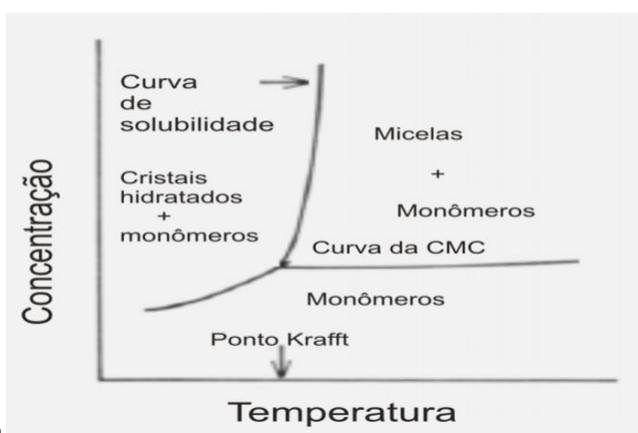
Também a adição de álcoois tem um papel preponderante no valor de C.M.C., obtendo-se valores significativamente mais baixos. A sua influência depende das suas característica enquanto co-tensoactivo, ou seja, por um lado depende de o tipo de álcool (peso molecular e ramificação) e por outro lado, da concentração elegida. A presença deste agente permite que as moléculas de tensoactivos disponham-se na interface, reduzindo as forças repulsivas entre os grupos hidrofílicos das moléculas vizinhas, obtendo valores reduzidos de C.M.C.

- **Efeito da temperatura**: este parâmetro depende da natureza do tensoactivo. Para tensoactivos iónicos, ao aumentar a temperatura, a CMC também aumenta. Em relação aos tensoactivos não iónicos, o aumento da temperatura tende a diminuir a CMC.

2.4.3. Temperatura de *Krafft* e Ponto de Turbidez

O ponto de *Krafft* é a temperatura, a partir da qual, os tensoativos iónicos iniciam o processo de micelização, com uma curva de solubilidade que apresenta um crescimento exponencial. [21]

Isto é explicado pelo facto dos monómeros das moléculas de tensoativos apresentarem uma solubilidade limitada enquanto que as micelas apresentam maior solubilidade.



Através da

Figura 19, verifica-se que abaixo da temperatura de *Krafft* e a baixas concentrações de tensoativo, existe apenas uma solução de monómeros, já para concentrações mais elevadas, o tensoativo hidratado precipita, em forma de cristais hidratados e monómeros). Acima da temperatura de *Krafft* e a baixas concentrações de tensoativo, obtém-se uma solução constituída apenas por monómeros pois, apesar de o sistema encontrar-se à temperatura ideal para a micelização, as concentrações de tensoactivos não são suficientes.

Assim, neste ponto, quando as concentrações de tensoactivos apresentam valores mais elevados é possível obter-se micelas, juntamente com monómeros e obter uma máxima redução na tensão superficial ou interfacial.

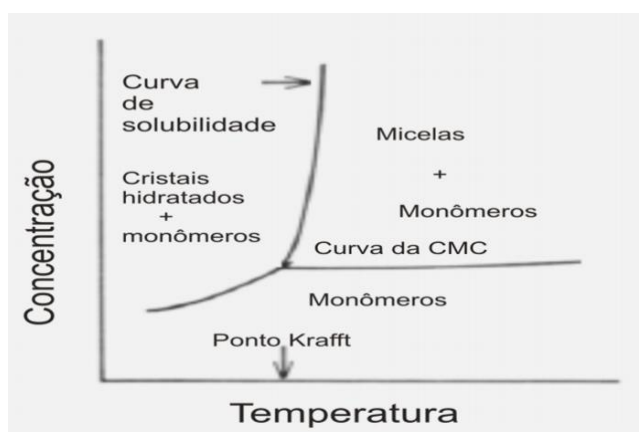


Figura 19 - Diagrama de fases de um tensoativo iónico. [22]

É de salientar que os tensoativos não iônicos apresentam um comportamento distinto, visto a solubilidade destes diminuir com o aumento de temperatura e, por isso, não apresentam o fenômeno *Krafft*, podendo mesmo perder as suas propriedades acima de uma determinada temperatura. Assim, a sua caracterização é efectuada através do ponto de perturbação ou turbidez.

Ao elevar-se a temperatura de uma solução com tensoactivos não iónicos, ao atingir uma determinada temperatura, esta precipita e formam-se duas fases distintas (uma, concentrada em tensoactivo e outra com menor concentração deste). O mínimo que obtêm na curva de temperatura em função da concentração designa-se ponto de turvação, Figura 20.

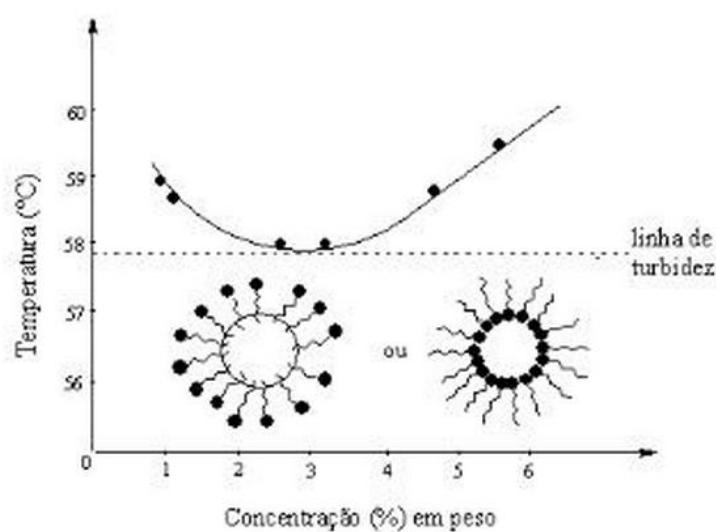


Figura 20 - Representação da linha de turbidez num gráfico Temperatura VS concentração de tensoactivo. [23]

Desta forma, é possível identificar o patamar no qual se inicia a micelização para este tipo de tensoactivo, que sucede abaixo do ponto de turbidez.

2.4.4. Sistemas ternários tensoactivo-água-crude (SOW)

Com o intuito de avaliar a influência do tensoactivo, assim como os diversos componentes de um sistema SOW, foram criados vários modelos e correlações para determinar-se a contribuição de cada variável, em função da sua natureza dos seus componentes, das propriedades físico-químicas do sistema, assim com da proporção nas quais estes estão presentes.

Em função da formulação, estes sistemas apresentam na fase de equilíbrio, uma, duas ou três fases, em que uma delas contém quase na sua totalidade o tensoactivo. Estas fases

podem caracterizar-se por ser uma solução micelar (a baixas concentrações de tensoactivo), ou uma microemulsão, mediante determinadas condições físico-químicas. Assim as três fases são definidas como:

- ✓ Fase aquosa: caracterizada pela salinidade;
- ✓ Fase de azeite: caracterizada pelo nº de carbonos da moléculas de alcano (EACN) que terá um comportamento e propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo correspondente;
- ✓ Fase com tensoactivo: caracterizado pelo seu peso molecular e estrutura.

Existem também duas variáveis de interesse que valem a pena referir, são elas:

- Variáveis de composição: estão relacionadas com as quantidades dos diferentes componentes do sistema, como a proporção relativa de cada fase, dada pela relação de concentrações do sistema água-óleo-tensoactivo.

- Variáveis externas: nestas estão compreendidas: a temperatura, a qual representa uma influência notável perante as propriedades físico-químicas do sistema que contêm o tensoactivo; a pressão, que apesar de tudo a sua influência sobre o sistema.

Na maioria dos casos, existe mais de 3 componentes do sistema SOW, contudo, é usual simplificar-se o diagrama de fases, denominando-o por pseudoternário, no qual, compostos tais como os electrólitos e os álcoois não são contabilizados individualmente, mesmo proporcionando efeitos importantes no comportamento do sistema.

De maneira a avaliar a influência do tensoactivo e dos diversos componentes de um sistema SOW, estudaram-se vários modelos e correlações de modo a prever a contribuição de cada um, em função da sua natureza e como afectam as condições físico-químicas do sistema.

2.4.4.1. Relação de Winsor (R) e Microemulsões

Este modelo foi criado por *Winsor*, em 1950, com intuito de caracterizar e classificar um sistema SOW, através de um factor designado por R. *Winsor* descreveu um sistema multifásico contendo microemulsões, no qual em equilíbrio apresenta três configurações distintas dependendo essencialmente da composição, temperatura e salinidade.

A relação de *Winsor* é portanto um razão entre interacções tensoactivo - fase aquosa (A_{TA}) e tensoactivo - fase orgânica (A_{TO}), como se apresenta na seguinte expressão:

$$R = \frac{A_{TO}}{A_{TA}} \quad (12)$$

Assim, em função do valor de R obtido estabeleceu-se três tipos de fases distintas de acordo com a sua natureza e do número de fases líquidas presentes, variando consoante quantidade de óleo e/ou água em excesso:

- Para $R < 1$ está-se perante um sistema bifásico do tipo I de Winsor (Figura 21 - A). Neste caso as interações hidrofílicas são mais fortes que as lipofílicas, e portanto o tensoactivo localiza-se principalmente na fase aquosa, apresentando micelas designadas directas, ou seja, as suas cabeças polares direccionam-se para o exterior.

- Para $R > 1$ está-se na presença de um sistema bifásico do tipo II de Winsor (Figura 21 - C). Nesta situação as interações lipofílicas são mais importantes e, por isso, o tensoactivo apresenta uma maior afinidade pela fase orgânica, formando micelas inversas, ou seja, as cabeças polares estão direccionadas para o seu interior.

- Para $R = 1$ significa que está-se mediante um sistema trifásico do tipo III de Winsor (Figura 21 - B), onde o tensoactivo encontra-se em equilíbrio com a fase orgânica e aquosa. Aqui as micelas directas e invertidas existem em igual quantidade, o que demonstra igual afinidade do tensoactivo pelas duas fases.

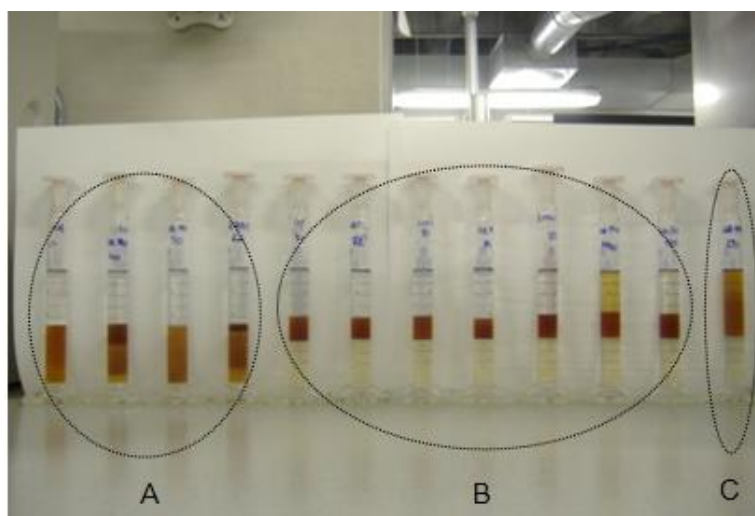


Figura 21 - Amostras de microemulsões de acordo com a classificação de Winsor (A - Tipo I de Winsor, B - Tipo III de Winsor, C - Tipo de II de Winsor).

2.4.4.2. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

Ao longo dos tempos tem sido alvo de estudo um modo quantitativo de correlacionar a estrutura química de uma molécula de tensoactivo e a respectiva actividade superficial.

Uma das primeiras tentativas de sucesso foi o método HLB, criado por Griffin (1949). O conceito HLB baseia-se num método experimental que consiste em atribuir um determinado número HLB aos agentes emulsionantes a partir de dados relativos à estabilidade de uma

emulsão. Este número representa implicitamente vários parâmetros e tem em conta o balanço hidrofílico-lipofílico do sistema. [24]

Assim relacionando a estrutura do tensoactivo e o seu HLB, determinou-se uma expressão que tem conta as contribuições correspondentes tanto à parte hidrofílica como à parte hidrófoba da molécula de tensoactivo:

$$HLB = n^{\circ} \text{ do grupo hidrofílico} - n^{\circ} \text{ do grupo hidrofóbico} \quad (13)$$

Onde as contribuições de cada grupo estão representadas na Tabela 2.

| Grupo | Número HLB | Grupo | HLB número |
|----------------------|------------|---|------------|
| Hidrofílicos | | Hidrofóbicos | |
| -SO ₄ Na | 38,7 | -CH- | -0,475 |
| -COOK | 21,1 | -CH ₂ - | -0,475 |
| -COONa | 19,1 | -CH ₃ - | -0,475 |
| -N (amina terciária) | 9,4 | =CH- | -0,475 |
| Éster (Sorbitol) | 6,8 | -CF ₂ | -0,87 |
| Éster (livre) | 2,4 | -CF ₃ | -0,87 |
| -COOH | 2,1 | Miscelânea | |
| -OH (livre) | 1,9 | -(CH ₂ CH ₂ O)- | 0,33 |
| -O- | 1,3 | -(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)- | -0,15 |
| -OH (sorbitol) | 0,5 | | |

Tabela 2 - Números para o cálculo do HLB de alguns grupos químicos. [25]

Aos tensoactivos menos hidrofílicos atribuem-se os valores mais baixos de HLB.

Foi também possível encontra-se uma relação entre os números HLB e as características dos emulsionantes, como se observa na Tabela 3.

| Faixa de número HLB | Aplicação |
|---------------------|---------------|
| 3-6 | Emulsão a/o |
| 7-9 | Molhabilidade |
| 8-18 | Emulsão o/a |
| 3-15 | Detergência |
| 15-18 | Solubilização |

Tabela 3 - Valores de HLB de acordo com as suas características enquanto emulsionantes. [25]

Apesar de este método ser prático e revelar-se de grande utilidade na indústria química para a formulação de novos tensoactivos apresenta uma desvantagem fulcral, a aplicabilidade unicamente para tensoactivos não iónicos, visto apresentar resultados insatisfatórios para outro tipo de tensoactivos.

2.4.4.3. Desvio Hidrofilico-Lipofilico (HLD)

Outro estudo realizado com o intuito de relacionar de maneira quantitativa o efeito das diversas variáveis e das suas eventuais compensações, é a correlação empírica designada por formulação ótima da autoria de *Salager*, utilizada especificamente para tensoactivos aniónicas. Nesta formulação, as tensões interfaciais entre a microemulsão e o petróleo são reduzidas de tal maneira que, as forças capilares que armazenam o petróleo dentro dos poros do reservatório desaparecem ou tornam-se desprezáveis. A classificação de "ótima" é empregue neste caso pois é esta a formulação que permite uma máxima recuperação do petróleo, controlando um conjunto de variáveis para se obter uma igualdade de interações entre o tensoactivo, a água e o petróleo, resultando assim num valor de HLD igual a 0.

Pode-se dizer que o método HLD apresenta o mesmo conceito da relação R de *Winsor*. Contudo, a vantagem é que recorrer a uma única variável geral para a formulação e de uma forma mais quantitativa, sendo possível fazer-se a seguinte aproximação: $R=1 - \text{HLD}=0$, $R>1 - \text{HLD}>0$, $R<1 - \text{HLD}<0$.

O HLD, é um número adimensional e no caso mais simples, a fase aquosa é uma solução de cloreto de sódio e o óleo é um n-alcano. A fórmula geral é expressa da seguinte maneira:

$$HLD = \sigma + \ln sal - kEACN + t\Delta T + aA \quad (14)$$

Onde,

σ - parâmetro característico do tensoactivo considerado;

sal - salinidade da água em percentagem máxima de NaCl numa fase aquosa;

k - constante dependente do grupo hidrofílico;

EACN - nº de átomos de carbono da molécula n-alcano;

t - constante;

ΔT - diferença de temperaturas (temperatura de referência são 25 °C).

a - constantes característica do álcool considerado.

A - percentagem ponderada do álcool considerado.

O HLD pode então ser definido como um equilíbrio entre as afinidades do tensoactivo pela fase aquosa e a fase do óleo, o qual é obtido de acordo com o efeito das diversas variáveis da

formulação sobre o equilíbrio entre o tensoactivo e o ambiente físico do sistema, contrariamente ao HLB que tem em conta apenas o tensoactivo.

Um valor de HLD positivo, significa que o tensoactivo apresenta maior afinidade pela fase óleo (fase orgânica), ou seja, apresenta um carácter hidrófobo. Por outro lado, se este apresenta valores negativos, o tensoactivo terá preferência pela fase aquosa, apresentando um carácter hidrófilo.

Deste modo, é possível caracterizar cada parâmetro de expressão do HLD, de acordo com o seu carácter hidrófobo ou hidrófilo, como se descreve de seguida :

✓ **σ - Parte hidrófoba do tensoactivo:**

Este factor, é um parâmetro característica dos tensoactivos iónicos, que varia consoante o seu peso molecular e pode ser determinado através da expressão do HLD. Ao prolongar a cadeia hidrocarbonada do tensoactivo, este torna-se mais hidrófobo e a sua afinidade pela fase aquosa decresce, ou seja, o valor de HLD aumenta.

✓ **Sal - Salinidade:**

Um aumento da salinidade da fase aquosa, diminui a actividade da água, e conseqüentemente a afinidade do tensoactivo pela fase aquosa, obtendo-se valores de HLD maiores. Já para salinidades baixas, o tensoactivo apresenta uma maior afinidade pela fase aquosa e valores de HLD menores.

✓ **k - Parte hidrófila do tensoactivo:**

Uma parte hidrófila de maiores dimensões provocará uma maior afinidade do tensoactivo pela fase aquosa e valores de HLD menores.

✓ **EACN- Alcano:**

Quanto maior a cadeia carbonada de um óleo simples, como um alcano simples, maior é a afinidade pela fase orgânica, tornando-o mais hidrófobo, o que implica um valor de HLD mais elevado.

✓ **ΔT - Temperatura:**

Um aumento da temperatura provoca efeitos inversos sobre a hidrofiliidade dos tensoactivos, de acordo com a sua natureza. Para um tensoactivo iónico, favorece a dissociação dos pares iónicos, aumentando a hidrofiliidade do tensoactivos, ou seja, obtém-se um valor de HLD menor. No caso de um tensoactivo não iónico, a tendência é em quebrar as pontes de hidrogénio existentes entre as moléculas de água e a parte polar do tensoactivo, diminuindo a hidrofiliidade do tensoactivo, logo um valor de HLD maior.

✓ **a e A - Álcool:**

Os álcoois são compostos anfílicos (contêm grupos hidrofóbicos e hidrofílicos) pouco eficazes e estes podem ser de cadeia curta ou longa. Segundo a afinidade relativa do álcool, parte deste insere-se entre as moléculas dos tensoactivos constituintes da película interfacial enquanto que as restantes repartem-se pela fase aquosa e orgânica. Os álcoois de cadeia curta (etanol, propanol e isopropanol) apresentam uma maior afinidade pela fase aquosa e tornam o tensoactivo hidrofílico (baixos valores de HLD), contrariamente, os de cadeia maior (pentanol, hexanol) apresentam mais afinidade pela fase orgânica e portanto aumentam o valor de HLD. Os álcoois intermédios (butanol, isobutanol) possuem afinidade quase iguais pela fase aquosa e orgânica, o que revelando pouca influência no HLD. Na tabela Tabela 4 apresentam-se os respectivos valores de *a* de acordo com o tipo de álcool.

| Alcohol | a para los surfactantes | |
|------------------|-------------------------|-----------|
| | iónicos | noiónicos |
| 1- ó 2- Propanol | 0 | -0,2 |
| 1 Butanol | +0,3 a 0,6 | +0,35 |
| 2- Butanol | + 0,05 | -0,05 |
| iso-pentanol | +1,0 | +0,6 |
| 1- pentanol | +1,1 | +0,7 |
| 1- Hexanol | +4 | +1,1 |

Tabela 4 - Valores do parâmetro *a*, característico dos álcoois. [26]

Assim, é visível que todos os parâmetros característicos deste desvio, quando promovem o aumento do HLD provocam a afinidade do tensoactivo pela fase orgânica ou, diminuem a afinidade pela fase aquosa e vice-versa.

Na Tabela 5, apresenta de uma forma geral a influência dos diversos parâmetros abordados sobre o valor de HLD.

| Influência sobre o valor de HLD | |
|--|--------------------------------|
| Tensioactivo - (σ) | |
| Comprimento da cadeia do hidrocarboneto (σ) | ↑ ↑ |
| Ramificação da cadeia do hidrocarboneto (σ) | ↓ |
| Concentração do surfactante (puro) | Não exerce qualquer influência |
| Temperatura (ΔT) | |
| Tensioactivo não iónico | ↑ ↑ ↑ |

| | |
|---|-------------------------|
| Tensioactivo iónico | ↓ |
| Salinidade da fase aquosa (sal) | |
| Tensioactivo não iónico | ↑ |
| Tensioactivo iónico | ↑ ↑ ↑ |
| Estrutura molecular do azeite (EACN) | |
| Comprimento da cadeia do hidrocarboneto | ↓ |
| Ramificação ou ciclização da cadeia do hidrocarboneto | ↑ |
| Álcool (a e A) | |
| Peso molecular do álcool (a) | ↑ ↑ ↑ |
| Concentração de um álcool ligeiro, C2 ou C3 (A) | Exerce pouca influência |
| Concentração de um álcool pesado, C5 ou C6 (A) | ↑ ↑ |

Tabela 5 - Influência dos diferentes parâmetros da formulação sobre o valor de HLD.

Este sistema apesar de ser o mais usual hoje em dia, pois apresenta quase sempre resultados satisfatórios, é necessário um estudo mais profundo das suas propriedades químicas.

2.5. A empresa CEPESA

A empresa CEPESA (*Compañía Española de Petroleos S.A.*), criada em 1929 como a primeira companhia de petróleo privada, é uma das companhias de referência do sector em Espanha, graças à sua flexibilidade e capacidade de adaptação,

Esta destaca-se pelas suas actividades de exploração e produção do petróleo; refinação, distribuição e comercialização de derivados petrolíferos; petroquímica; gás e eletricidade.

Graças à progressiva internalização das suas actividades, comercializa os seus produtos em todo o mundo (Argélia, Marrocos, Canadá, Colombia, Panamá, Perú, Holanda, Bélgica, Grã-Bertanha, Itália e Portugal), empregando cerca de 12000 pessoas. Em Espanha representa três refinarias: Gibraltar - São Roque, Tenerife e La Rábida - Huelva.

Em Portugal, a CEPSA Portugues Petróleos, S.A. (CPP) iniciou a sua actividade em 1963 e é uma das principais empresas petrolíferas a operar no nosso País, direccionada para comercialização de produtos petrolíferos, como combustíveis, betumes, lubrificantes, gás, combustíveis para marinha e aviação e outros derivados do petróleo. Possui instalações em Matosinhos e tem como actividade armazenar, fabricar e distribuir diversos produtos combustíveis e asfálticos. Ocupa uma área de aproximadamente 35.000 m² e situa-se, mais especificamente, junto ao porto de Leixões, possuindo um conjunto de reservatórios que se encontram ligados por pipelines ao Porto de Leixões e à Refinaria de Boa Nova. [27]

Relativamente à industria petroquímica, a CEPSA é a maior produtora do LAB, matéria-prima precursora do LAS, o tensoactivo aniónico mais utilizado para a produção de detergentes e produtos de limpeza em todo o mundo. Na Figura 22 está representada a capacidade das fábricas da CEPSA produtoras desta matéria-prima e a sua localização. [28]

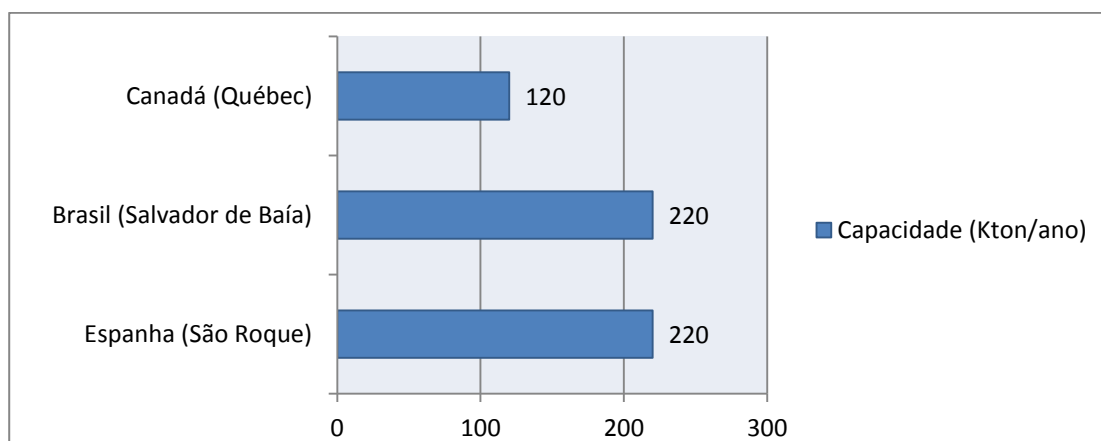


Figura 22 - Capacidade das fábricas da CEPSA produtoras de LAB e sua localização.

2.5.1. Produção de Alquilbenzeno sulfonato linear (LAS)

O alquilbenzeno sulfonato linear, mais conhecido como LAS (Figura 23), é um tensoactivo aniónico de elevada importância na industria da petroquímica devido à sua extrema versatilidade, demonstrando um crescimento abruuto nos últimos tempos a nível do mercado mundial.

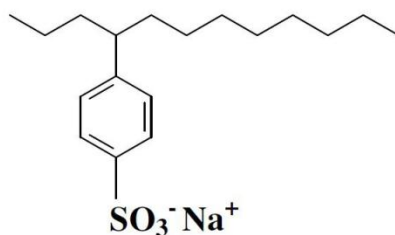
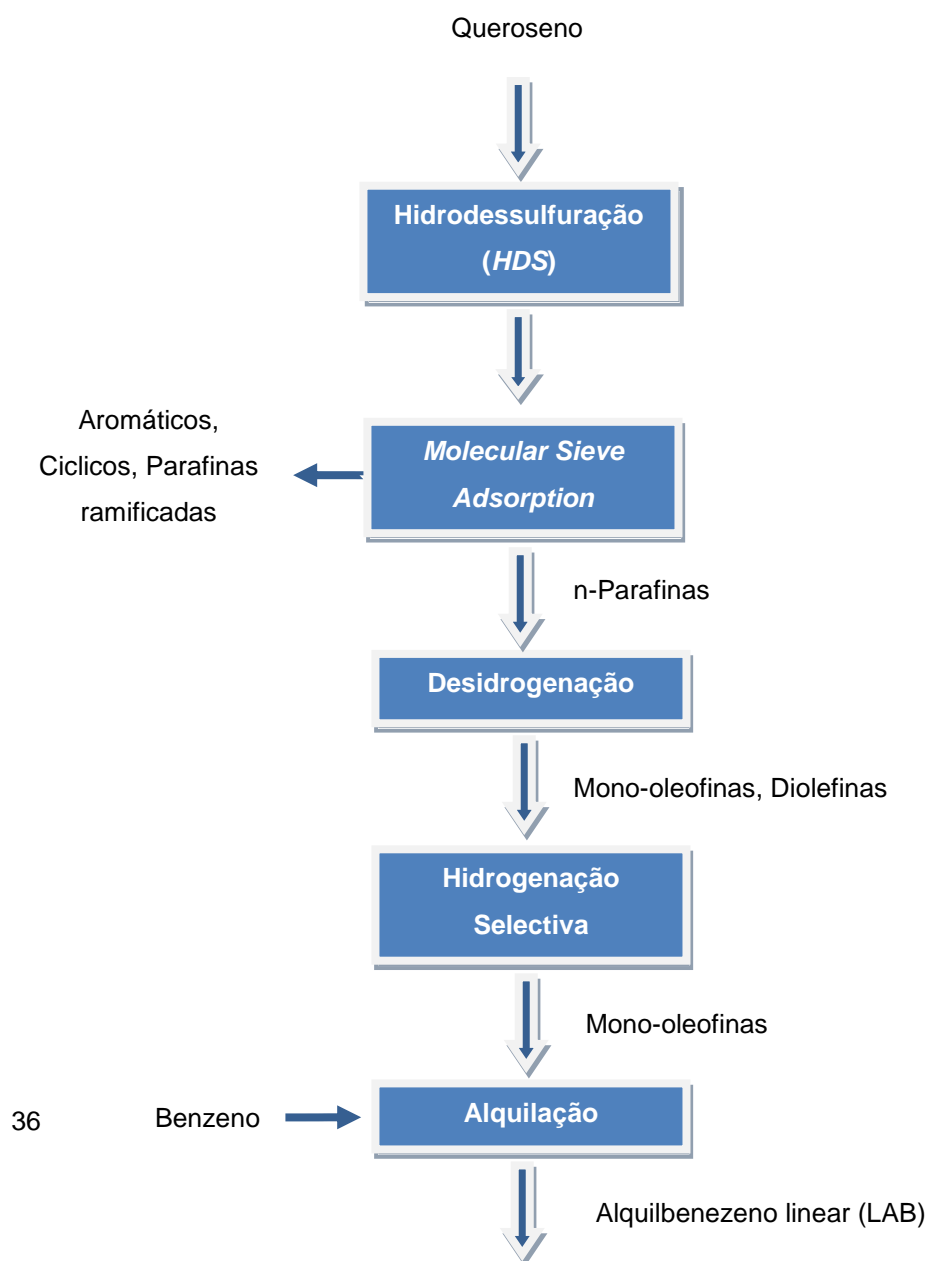


Figura 23 - Estrutura molecular do LAS.

Este é constituído por uma mistura de homólogos e isómeros de posição de cadeias alquiladas, que contem ente 10 a 14 carbonos, um anel benzénico e um grupo SO_3^- . O anel de benzeno pode encontrar-se em qualquer posição dos átomos de carbono da cadeia linear, excepto no primeiro carbono, podendo existir 26 moléculas diferentes, cada uma com propriedades distintas. [29]

Em seguida, apresenta-se um esquema das várias etapas que levam à formação deste composto:



Resumidamente a produção do LAS inicia-se pela etapa de hidrodessulfuração catalítica (HDS) da sua matéria-prima, queroseno, obtendo-se diversos tipos de parafinas. Em seguida, ocorre um processo designado por *Molecular Sieve Extraction*, numa tamiz molecular, para separar os produtos secundários formados na etapa anterior e obterem-se apenas parafinas lineares. O próximo passo consiste na desidrogenação, com auxílio de um catalisador, e ocorre normalmente a temperaturas elevadas, na ordem dos 500 C, a pressões a rondar o 0,14 MPa. [26] Nesta etapa formam-se essencialmente olefinas juntamente com alguns produtos secundários, em que o principal são as diolefinas, que podem ser eliminadas através de um processo de hidrogenação selectiva, obtendo-se apenas o produto desejado, as mono-olefinas. O processo que se segue consiste na formação do alquilbenzeno liner (LAB), precursor do LAS, obtido através da alquilação de Friedel-Crafts do benzeno com as mono-olefinas, utilizando catalisadores, tais como o HF, AlCl₃, mistura de zeólitos e óxidos metálicos (*Detal*®, co-licenciado por *CEPSA/UOP*), Figura 24.

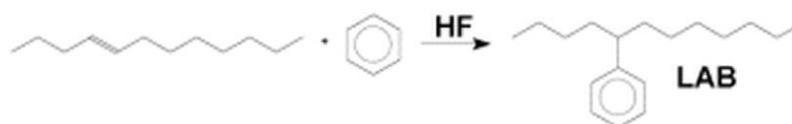


Figura 24 - Alquilação de mono-olefinas.

Por fim, a última etapa é a sulfanação com recurso a um agente de sulfanação, usualmente SO₃ gasoso ou H₂SO₄. O uso deste último composto cada vez mais está em desuso, uma vez que o SO₃ demonstra ser mais eficiente e permite obter um produto com melhor qualidade. É de salientar que o produto desta reacção apresente cerca de 3% de material não sulfonado (LAB), 2% de H₂SO₄ e H₂O e o restante o produto principal (95-96% M.A.). No fim é efectuada uma neutralização com uma solução aquosa de NaOH com 10 % em H₂O, no qual se obtêm o LAS.

O sulfonato de alquilbenzeno linear é o surfactante sintético de maior volume no mundo, sendo que a Ásia se destaca com cerca de 43 % do seu consumo. [16] Tem uma vasta gama de aplicações, sendo utilizado em detergentes de uso doméstico, assim como em várias aplicações industriais.

Cerca de 82-87% do LAS é utilizado em detergentes domésticos, incluindo detergentes em pó e líquido, líquidos de lavar louça e outros produtos de limpeza, produtos de limpeza industriais, comerciais e institucionais, responsáveis pela maioria das outras aplicações. O LAS é ainda usado como um emulsionante (por exemplo, dos herbicidas agrícolas e de polimerização em emulsão), e como um agente de molhagem. [30]

O gráfico abaixo mostra o consumo mundial de alquilbenzeno sulfonato linear:

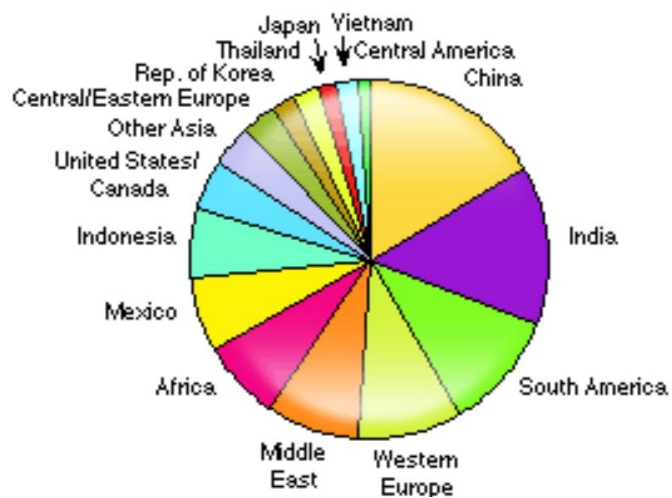


Figura 25 - Consumo mundial do LAS, em 2011. [30]

3. Procedimento Experimental

Neste capítulo são referidos todos os compostos químicos utilizados, juntamente com as suas características, assim como a descrição detalhada dos equipamentos e dos métodos experimentais, elegidos para o presente trabalho.

3.1. Materiais

3.1.1. Compostos Químicos

Na Tabela 6 apresentam-se as principais características dos reagentes utilizados ao longo de todo o procedimento experimental, assim como os seus fabricantes.

| Produto | Fabricante | Pureza (%) | M.M (g/mol) | D (g/cm ³) |
|-------------|----------------|------------|-------------|------------------------|
| NaCl | Scharlau | - | 58,44 | 2,17 |
| n-Heptano | Scharlau | 99 | 100,21 | 0,68 |
| n-Decano | Merck | 99 | 142,28 | 0,73 |
| n-Dodecano | Acros Organics | 99 | 170,34 | 0,75 |
| Tetradecano | Cepsa Química | - | 198,39 | 0,76 |
| 1-Butanol | Acros Organics | - | 74,12 | 0,81 |
| 2-Butanol | Merk | 99 | 74,12 | 0,81 |
| 2-Propanol | Acros Organics | - | 60,1 | 0,78 |
| 1-Pentanol | Scharlau | - | 88,15 | 0,81 |

Tabela 6 - Características dos produtos químicos utilizados e respectivos fabricantes.

Na Tabela 7 estão presentes os tensoactivos utilizados, juntamente com as suas características. É de salientar que todos os tensoactivos foram produzidos internamente pela empresa CEPSA.

| Produto | LASNa C15 | LASNa 2-fenil-C15 | LASNa C16 | LASNa 2-fenil-C16 | LASNa C18 | LASNa C20 |
|------------------------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-----------|
| Ácido Sulfónico (M.A.%) | 93,7 | 97,2 | 96,9 | 96,3 | 96,3 | 96,0 |
| H ₂ SO ₄ (%) | 2 | 1,7 | 1,4 | 0,9 | 1,5 | 1,4 |
| Água (%) | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 2,3 | 0,6 | 0,6 |
| Óleo Livre (%) | 3,7 | 0,6 | 1,1 | 2,3 | 1,6 | 2 |
| Ácido Sulfónico (PM g/mol) | 366 | 366 | 389 | 389 | 410 | 425 |
| Sulfonato sódico (MA %) | 45,9 | 47,5 | 49,5 | 50,3 | 21,1 | 30 |
| Sulfonato sódico, PM (g/L) | 388 | 388 | 411 | 411 | 432 | 447 |

Tabela 7 - Características fundamentais dos tensoactivos em estudo.

A Tabela 8 contém as características dos crudes utilizados nos ensaios laboratoriais assim como as suas origens.

| Crudes | Procedência | Densidade | Saturados | Aromáticos | Resinas | Asfaltenos |
|---------|-------------|-------------------|-----------|------------|---------|------------|
| | | (API) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| Crude A | Nigéria | 33.7 ^o | 47,5 | 25,8 | 25,6 | 1 |
| Crude B | Irão | 29.5 ^o | 25,3 | 47,5 | 18,1 | 9,1 |
| Crude C | México | 33 ^o | 33,1 | 36,4 | 24,7 | 5,9 |
| Crude D | Azerbaijão | 35.0 ^o | 60,9 | 21,8 | 16,4 | 0,9 |
| Crude E | Iraque | 30.5 ^o | 22,4 | 48,3 | 24 | 5,3 |
| Crude F | Argélia | 45 ^o | 65,6 | 12,9 | 21,3 | 0,2 |
| Crude G | Colômbia | 20 ^o | 34,1 | 26,9 | 21,4 | 17,6 |

Tabela 8 - Características e procedência dos crudos em estudo.

3.2. Equipamentos e Procedimentos Experimentais

3.1.2. Concentração Micelar crítica

3.1.2.1. Determinação da CMC através da medição da tensão superficial

Neste método, utiliza-se o tensiómetro *TE3 LAUDA* para a medição da tensão superficial através do método do anel de *Du Nuoy*, no qual os seus princípios teóricos estão referenciados no capítulo 2.4.1.1.

O equipamento é automático e é constituído por uma bureta automática da *Metrohm 765 Dosimat* (Figura 26) que irá efectuar diversas diluições ao longo do tempo, a partir de uma solução concentrada de NaCl. O equipamento é termostaticado através de um banho *Lauda Ecoline RE 306*. No final, através de um computador que se encontra ligado ao equipamento, obtém-se um gráfico da concentração de tensoactivo em função da tensão superficial.



Figura 26 - Tensiómetro TE3 LAUDA.

O manuseamento deste equipamento efectua-se da seguinte forma:

- 1 - Ligar o banho, a 30°C, a bureta e o equipamento.
- 2- Colocar 60 mL da solução preparada de tensoactivo num cristalizador e coloca-lo no interior do equipamento.
- 3-Depois de devidamente limpo, colocar o anel no gancho que se encontra no interior do equipamento.
- 4- Calibrar o equipamento.
- 5-Iniciar a medição.

3.1.2.2. Determinação da CMC através dos diagramas de precipitação

Neste método o principal objetivo consiste em estimar a estabilidade do tensoactivo frente à água salina, mais propriamente, a resistência à precipitação que um tensoactivo possui perante metais alcalinos (Na^+).

✓ Preparação das soluções mãe:

Dissolução de dureza Na^+ :

- 250 mL a 100000 ppm de Na⁺:
 - Pesar 63,5 g de NaCl puro;
 - Dissolver e aferir num balão volumétrico de 250 mL

$$\text{Massa a pesar de NaCl } g = 0,250 L \times \frac{100 g NaCl}{L} \times \frac{58,5 \frac{g}{mol} NaCl}{23 \frac{g}{mol} NaCl}$$

- 100 mL a 2500 ppm de Na⁺:
 - Pipetar 5 mL da solução anterior e aferir a 100 mL.

Dissolução de tensioactivo (12,5 g/L e 2,5 g/L)

- 500 mL a 12,5 g/L:
 - Pesar a massa correspondente, dissolver em água destilada e aferir num balão volumétrico de 500 mL.

$$\text{Massa a pesar de tensioactivo } g = 0,5 L \times \frac{12,5 g}{L} \times \frac{100}{M.A. (\%)}$$

- ✓ 100 mL a 2,5 g/L:
 - Pesar a massa correspondente, dissolver em água destilada e aferir num balão volumétrico de 100 mL.

$$\text{Massa a pesar de tensioactivo } g = 0,1 L \times \frac{2,5 g}{L} \times \frac{100}{M.A. (\%)}$$

Em seguida, realizou-se um diagrama de precipitação completo. Para tal, realizar diferentes dissoluções com as concentrações de dureza e tensioactivo representadas na Tabela 9:

| [Tensioactivo] (g/L) | [NaCl](ppm) | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|----|-----|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| | 30 | 20 | 15 | 10 | 5 | 2,5 | 0,6 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,03 |
| 20000 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 15000 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 10000 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 7500 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 5000 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 2500 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 1000 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 500 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 100 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |
| 50 | 15 | 10 | 7,5 | 20,0 | 10,0 | 5,0 | 1,20 | 3,00 | 2,00 | 1,00 | 0,30 |

Tabela 9 - Concentrações de NaCl e de tensioactivo a usar.

As dissoluções realizam-se pela seguinte ordem:

- Em primeiro lugar, adicionar o tensioactivo;
- Em seguida, adicionar água destilada;
- Em última lugar adicionar a solução respectiva de sal,
- Aferir até aos 25 mL.

| Aspecto | Conotação |
|----------------------------|--|
| Transparente | 5 |
| |  |
| Opalescente | 4 |
| |  |
| Turvo | 3 |
| |  |
| | 2 |
| Precipitado ligeiro |  |

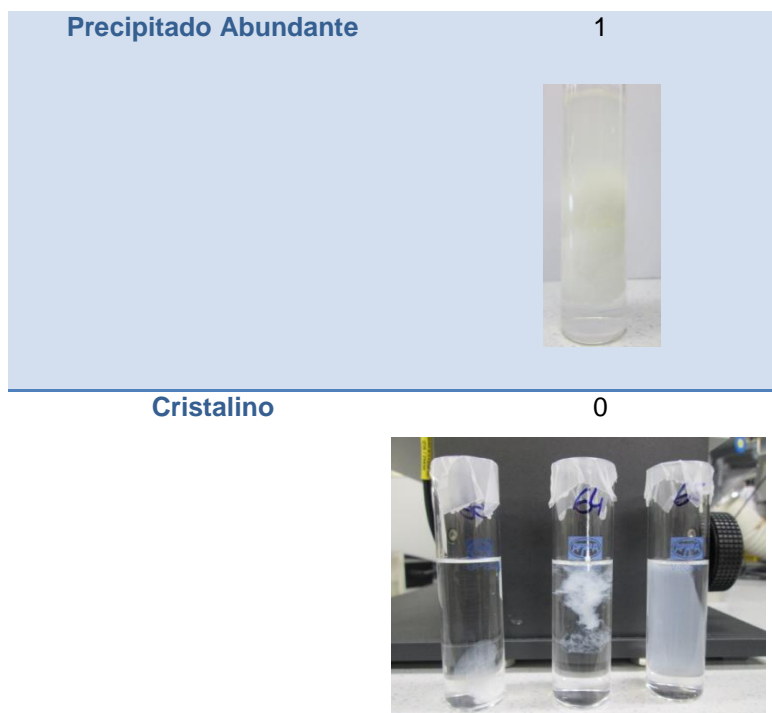


Tabela 10 - Valores de acordo com o aspecto da solução.

3.1.3. Tensão interfacial

Neste ensaio foram medidas tensões interfaciais para os seguintes tensoactivos: LASNa C15, LASNa 2-fenil-C15, LASNa C16, LASNa 2-fenil-C16, LASNa C18 e LASNa C20 todos a 0,5 %.

O protocolo seguido foi:

1 - Pesar na balança analítica 0,5 % do respectivo tensoactivo.

$$\text{Massa a pesar } g = \frac{0,5 \times 100}{M.A. (\%)}$$

2 – Adicionar 0,75 mL de o álcool pretendido (1-butanol; 2-butanol; 2-propanol ou 1-pentanol dependendo do ensaio).

3 – Aferir até ao traço água destilada num balão volumétrico de 100 mL.

4 – Pesar na balança analítica, em copos de precipitação de 50 mL, diversas massas de NaCl, nomeadamente ensaios entre 0 g/L até 40 g/L com intervalos de 10g/L e, após a medição do IFT, realizar ensaios 5 g/L abaixo e acima do mínimo de tensão superficial obtido.

(De notar que as referidas massas de sal a pesar são um critério inicialmente arbitrário. À medida que se prossegue com as medições, elege-se uma gama de concentrações, dependendo, do óptimo de salinidade obtido).

5 – De seguida, adicionar a cada copo de precipitação 10 mL da solução de tensoactivo.

6 – Colocar em agitação até que o tensoactivo dissolva por completo a concentração de sal existente.

7 – Medir a tensão interfacial no tensiómetro (*Spinning Drop Tensiometer*) para cada concentração de solução tensoactivo/NaCl preparada, com o banho a 50 °C.

Esta medição é efectuada, injectando duas vezes consecutivas, uma seringa contendo 1 mL da solução de tensoactivo/sal preparada anteriormente. Esperar alguns minutos até que não se observa no tensiómetro qualquer tipo de bolha de ar e, de seguida, injectar aproximadamente 2 μ L de hidrocarbonato ou crude (dependendo do ensaio experimental pretendido).

É de salientar que cada medição é feita a diferentes rotações e, no final, faz-se uma média dos diferentes valores de tensão superficial obtidos.

A Figura 27 ilustra o tensiómetro de gota giratória (KRUSS) e a Figura 28, representa duas gotas de n-decano testado com um determinado tensoactivo em NaCl, com tensões interfaciais ultrabaixas.

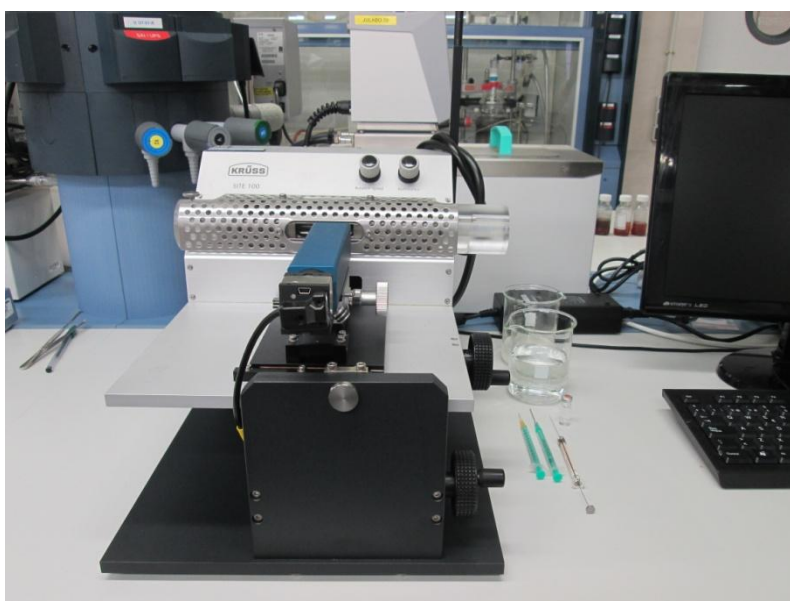


Figura 27 - Tensiómetro de gota giratória (KRUSS).

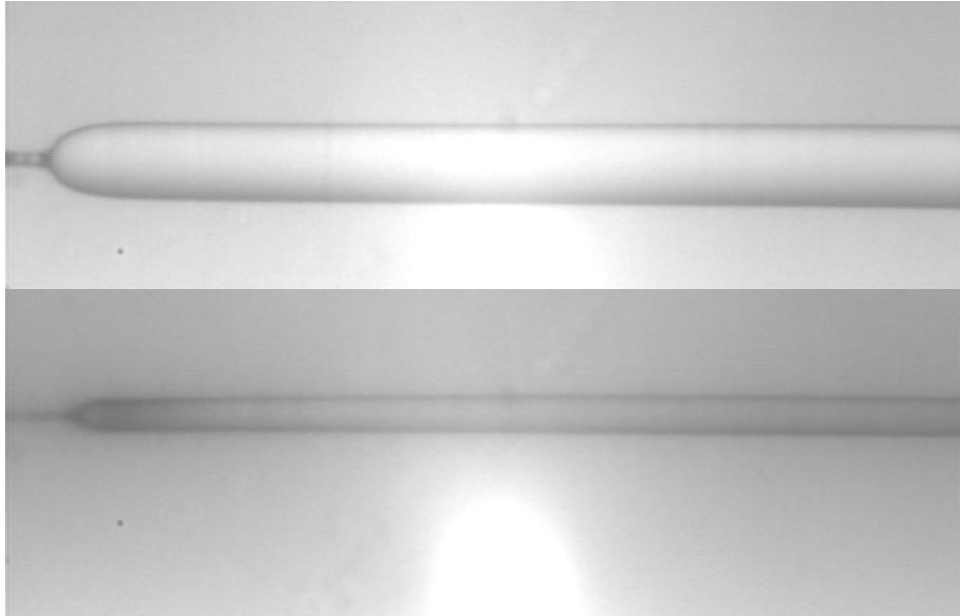


Figura 28 - Aspecto de uma gota de n-decano alongada pelo *Spinning Drop* Tensiometer com IFT's ultrabaixos.

4. Resultados e Discussão

4.1. Propriedades Físicas

4.1.1. C.M.C.

O cálculo da CMC, através da medição da tensão superficial, é um parâmetro fundamental para a realização dos ensaios das medições dos IFT's pois, para obtermos os valores mínimo de IFT é necessário a existência de uma concentração significativa de micelas, que apenas sucede quando estamos acima da CMC.

Em seguida, apresentam-se os resultados obtidos na medição da tensão superficial dos seguintes tensoactivos: LASNa C16, LASNa 2-fenil-C16, LASNa C15 e LASNa 2-fenil-C15.

O objectivo deste estudo é determinar a influência do peso molecular, da distribuição dos isómeros e da salinidade do meio em função do valor de CMC obtido.

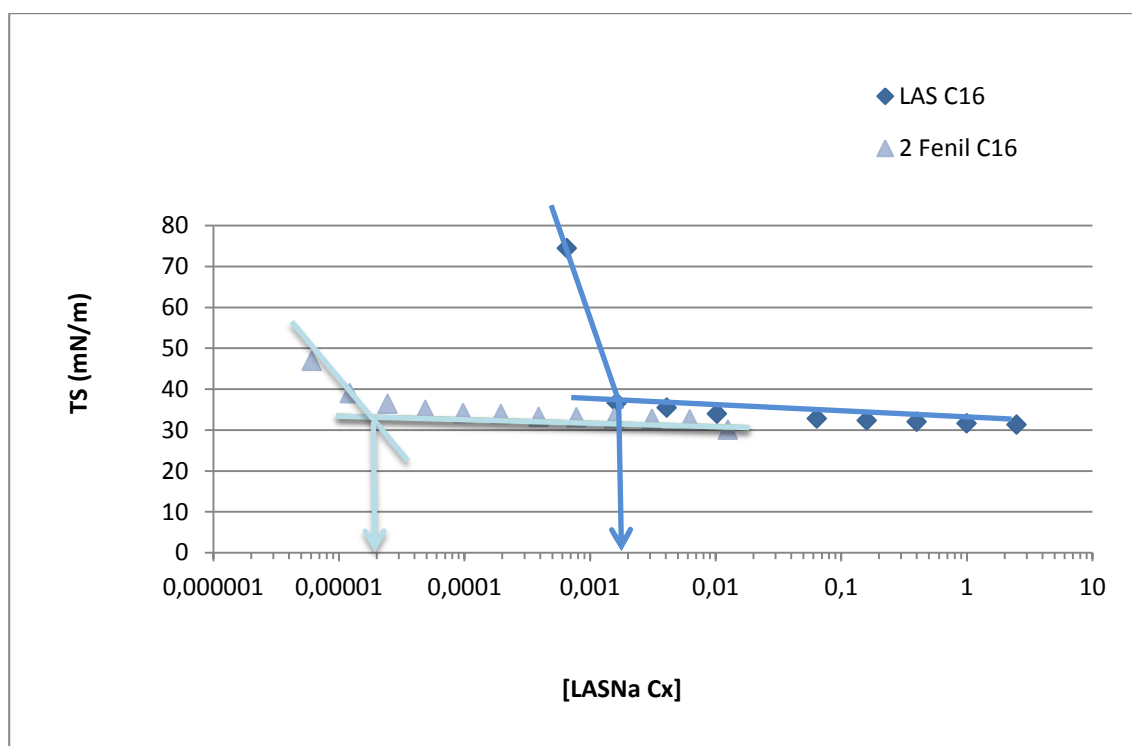


Figura 29 - Determinação da CMC para o LASNa C16 (0,25%) e para o LASNa 2-fenil-C16 (0,0125%) com 0,1 M NaCl.

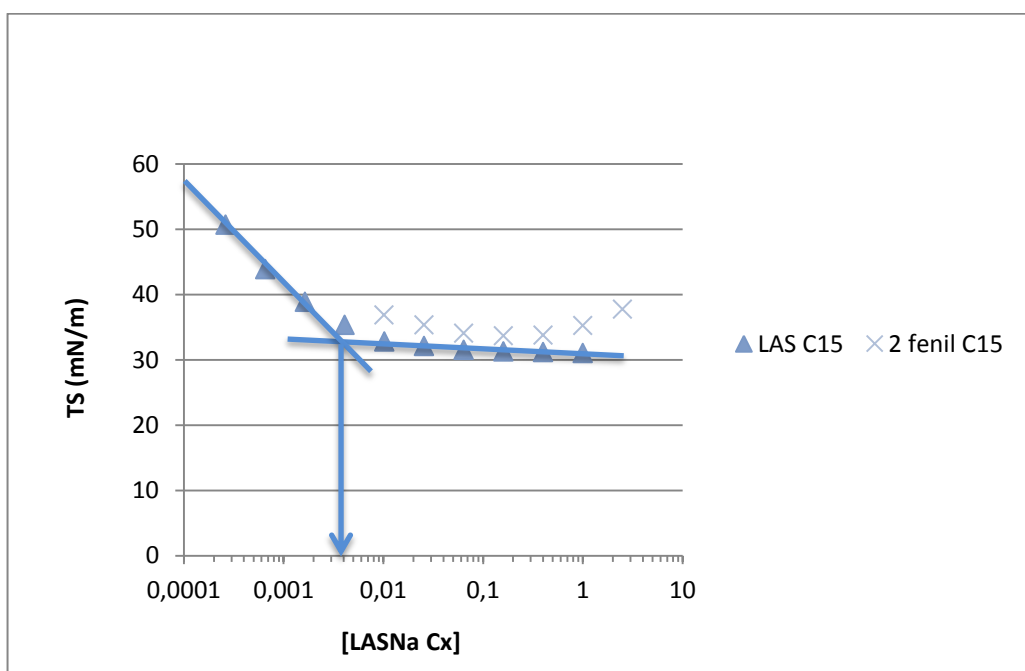


Figura 30 - Determinação da CMC para o LASNa C15 (0,25%) e para o LASNa 2-fenil-C15 (0,0125%) com 0,1 M NaCl.

Na Figura 29 compara-se o valor de CMC a uma salinidade de 0,1 M para dois tensoactivos com igual peso molecular, mas diferente distribuição de isómeros. É de notar que o tensoactivo LASNa 2-fenil-C16 apresenta um CMC muito inferior ao tensoactivo LASNa C16 (duas ordens de magnitude). Este facto deve-se aos isómeros externos (LASNa 2-fenil) apresentarem maior hidrófobia devido à sua estrutura ser mais linear, o que leva a apresentarem uma tendência maior para a micelização, visto os seus monómeros serem mais instáveis em solução aquosa.

Para os tensoactivos LASNa C15 e 2-fenil-C15, o mesmo sucede, apesar de não sido possível determinar a CMC para o 2-fenil-C15 visto a sua CMC ser demasiada pequena para os testes efectuados.

Relativamente à influência do peso molecular, ao comparar-se os tensoactivos LASNa C15 e C16, nota-se que o valor de CMC diminui praticamente duas vezes, quando se aumenta um carbono da cadeia alquílica. Este valor coincide com os dados da literatura (Rosen : 2004). Na Tabela 11 está resumido a influência do peso molecular e da salinidade frente aos valores obtidos de CMC.

| [Tensioactivo] | CMC (mM) | |
|----------------|------------|---------------------------|
| | 0,1 M NaCl | Água destilada (sem NaCl) |
| LASNa C16 | 0,0018 | 0,1504 |
| LASNa C15 | 0,0040 | 0,3052 |

Tabela 11 - CMC dos tensioactivos LASNa C16, LASNa 2-fenil-C16, LASNa C15, LASNa 2-fenil-C15, dissolvidos em água destilada.

Como se queria constatar pelos dados obtidos observa-se que o valor da CMC decresce quando o número de átomos de carbono da cadeia hidrofóbica do tensioactivo aumenta, o que significa que para tensioactivos pesados a adsorção é mais intensa na interfase. Este facto já seria de esperar visto que para tensioactivos de maior peso molecular, maior é o seu carácter hidrófobo e, como tal, maior tendência para formar micelas a concentrações de tensioactivo menores.

É importante ainda comparar os valores de CMC em meio salino e em meio sem qualquer adição de sal e reparar que de facto a presença de eletrólitos em solução permite obter resultados da CMC inferiores, visto aumentar a concentração de iões na vizinhança da superfície, facto este que promove a criação de novas micelas.

É possível através dos dados obtidos de CMC prever que os quatro tensioactivos testados apresentam valores favoráveis para poderem ser utilizados nos processos de recuperação do petróleo, visto apresentarem baixos valores de CMC.

Por outro lado, através dos estudos da CMC é possível avaliar a eficiência e a eficácia dos tensioactivos em estudo.

A eficácia obtém-se através do mínimo de tensão superficial obtidos nos gráficos da CMC acima apresentados. A eficiência é a concentração necessária para reduzir a tensão superficial desde 72 mN/m (tensão da água) até 52 mN/m. Este valor está relacionado com a adsorção de monómeros na interfase, ou seja, quanto menor for a concentração, maior a eficiência e portanto maior é a adsorção dos monómeros na interfase água-ar. Este valor calcula-se através de uma regressão linear. Na Tabela 12, estão representados os valores obtidos para estes dois parâmetros.

| Tensioactivos | Eficácia (mN/m) | Eficiência (mmol/l) |
|-------------------|-----------------|---------------------|
| LASNa C16 | 29,9 | 0,018 |
| LASNa C15 | 29,6 | 0,019 |
| LASNa 2-fenil-C16 | 33,6 | 4,80E-05 |
| LASNa 2-fenil-C15 | 34,4 | 8,76E-05 |

Tabela 12 - Valores relativos à eficácia e à eficiência, obtidos experimentalmente para os tensioactivos em estudo.

Através dos resultados obtidos verifica-se que em termos de peso molecular os valores são bastante parecidos, sendo que mesmo assim, para os tensoactivos mais pesados (LASNa C16 e LASNa 2-fenil-C16) os valores de eficácia e eficiente são um pouco menores e por isso mais satisfatórios, pois a adsorção na interfase é mais intensa.

Quanto à disposição dos isómeros verifica-se uma grande diferença nestes valores, sendo que para os tensoactivos 2-fenil-alcenos os resultados são bastante mais satisfatórias ao nível sua eficiência, apesar de apresentar valores contraditórios relativamente à sua eficácia. Este facto não seria de esperar já que para estes compostos existe um maior número de monómeros na interfase, visto apresentarem baixa solubilidade em água (estrutura muito linear). Uma possível explicação para este facto poderá ser a existência de forças repulsivas entre os grupos SO^{3-} carregados negativamente.

4.1.2. Solubilidade e Tolerância à salinidade

Com intuito de completar a região de solubilidade dos monómeros em função da concentração de sal, executou-se vários experimentos de CMC dos tensoactivos LASNa C15 e C16 a diferentes salinidades. Na Figura 31, compara-se o diagrama de solubilidade / tolerância ao Na dos tensoactivos em questão.

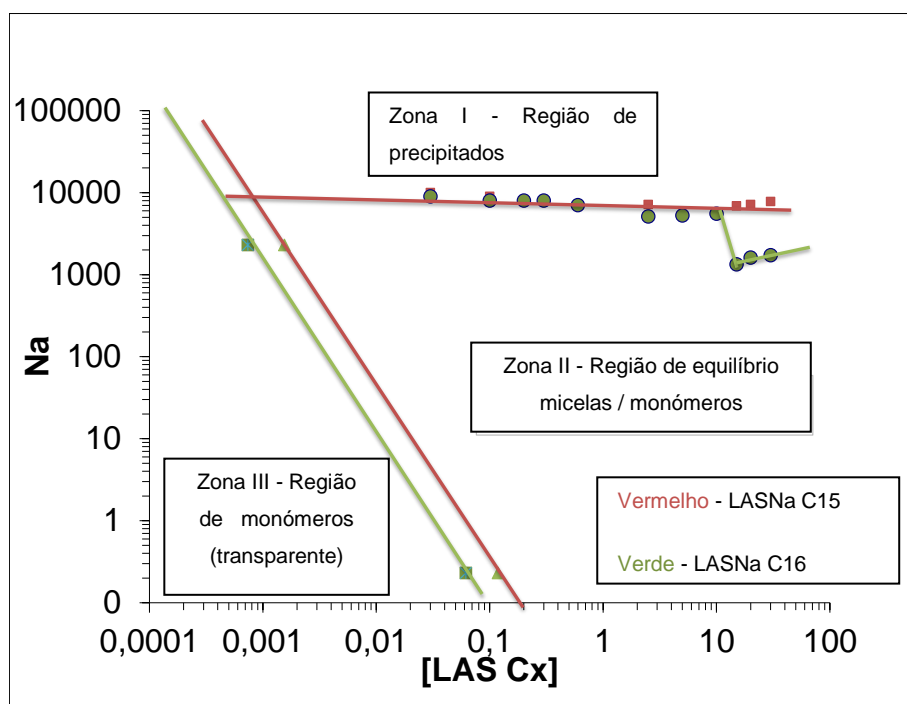


Figura 31 - Diagrama de precipitação para os compostos LASNa C15 (vermelho) e LASNa C16 (verde).

Analisando o gráfico apresentado, a zona I corresponde à de precipitação por excesso de sal (Na).

Na zona II existe um equilíbrio de micelas e monómeros, no qual as soluções apresentam-se transparentes, ou seja, toleram todo o sal (Na) presente no meio.

Na zona III corresponde à solubilidade dos monómeros isolados, a concentrações inferiores à CMC.

É de salientar que a região de precipitação (zona I) demonstra ser mais pequena para o tensoactivo LASNa C15, isto porque como tem um menor peso molecular, possui um maior carácter hidrófilo o que leva a ter uma maior tolerância à salinidade.

4.2. Estudo de propriedades interfaciais em sistemas ternários SOW

4.2.1. Influência do peso molecular

Numa parte inicial, testaram-se três tensoactivos com pesos moleculares distintos, com o intuito de avaliar a influência da salinidade, neste caso, NaCl, na medição das tensões superficiais e analisar a sua relação com o peso molecular. Os crudes estudados foram os seguintes: LASNa C18 (PM = 432 g/mol); LASNa C16 (PM = 411 g/mol) e LASNa C15 (PM = 388 g/L), testados todos com o hidrocarboneto heptano, em iguais condições operatórias.

É de salientar a extrema importância do valor de salinidade óptima ($[NaCl]_{\text{óptima}}$), visto os poços de petróleo já conterem na sua constituição valores de salinidade. Assim, ao determinar-se o valor óptimo, será possível conjugar os valores de salinidade já existentes nestes locais, e utilizar-se uma solução aquosa com tensoactivo ideal, que permita obter o mínimo de tensão superficial.

Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 32:

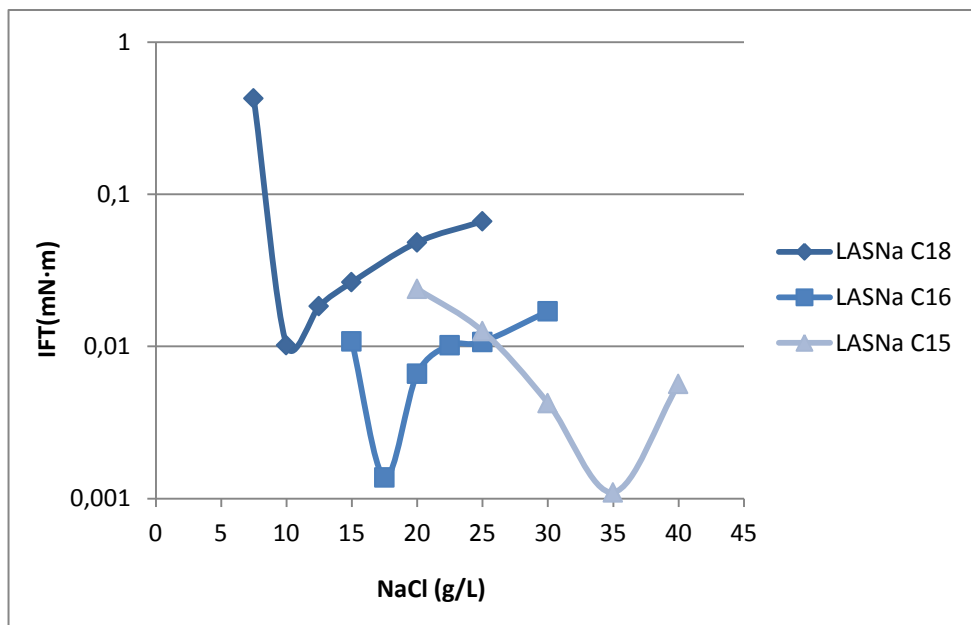


Figura 32 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , LASNa C16 0,5 % e LASNa C18 0,5 % com 0,75 % 2-butanol, com heptano.

Ao analisar-se a Figura 32 é visível a influência do peso molecular relativamente ao óptimo de salinidade. Ou seja, à medida que o peso molecular diminui, o óptimo de salinidade aumenta consideravelmente.

Este facto deve-se aos tensoactivos possuírem diferentes valores de sigma. O LASNa C15 como apresenta um peso molecular menor, o valor de sigma irá ser igualmente menor. e, conseqüentemente, a sua afinidade pela fase orgânica diminui. Assim, através da equação do HLD, é possível entender os valores mais elevados de salinidade óptima, pois quanto mais baixo é o valor de sigma, maior terá de ser o valor de salinidade óptima, para que no final o desvio hidrofílico lipofílico, HLD, seja nulo.

O contrário é possível observar com o tensoactivo LASNa C18 que, apesar de não apresentar uma boa afinidade pelo hidrocarboneto elegido (heptano), pois a sua tensão superficial não é considerada ultra baixa ($0,0102 \text{ mN/m} > 10^{-3}$), apresenta um valor de salinidade óptima relativamente baixo, visto o seu peso molecular e valor de sigma serem elevados.

Na tabela seguinte é possível visualizar com melhor clareza, o contraste do aumento da salinidade Vs diminuição do peso molecular:

| Tensioactivo | PM | [NaCl] _{óptima} |
|--------------|-------|--------------------------|
| LAS Na C18 | 432,0 | 10,0 |
| LAS Na C16 | 411,0 | 17,5 |
| LAS Na C15 | 388,0 | 35,0 |

Tabela 13 - Salinidade óptima dos tensioactivos LASNa C18, LASNa C16, LASNa C15 e respectivos pesos moléculares.

Relativamente às tensões interfaciais, os tensioactivos LASNa C16 e LASNa C15 são os que apresentam valores mais baixos, 0,00138 mN/m e 0,00110 mN/m, respectivamente, sendo os que mais se adequam para os processos de extracção de um petróleo com número de carbonos aproximadamente de 7.

4.2.2. Influência de álcoois de cadeia curta

Na Figura 33 estudou-se a influência que a adição de álcoois apresenta, quando testados com o tensioactivo LASNa C16. Os dados representam a medição da tensão interfacial do tensioactivo LASNa C16, sem qualquer adição de álcool e, com adição de 0,75 % de: 2-butanol, 1-pentanol, 1-butanol e, por último, 2-propanol, todos testados igualmente com o hidrocarboneto heptano e nas mesmas condições operatórias.

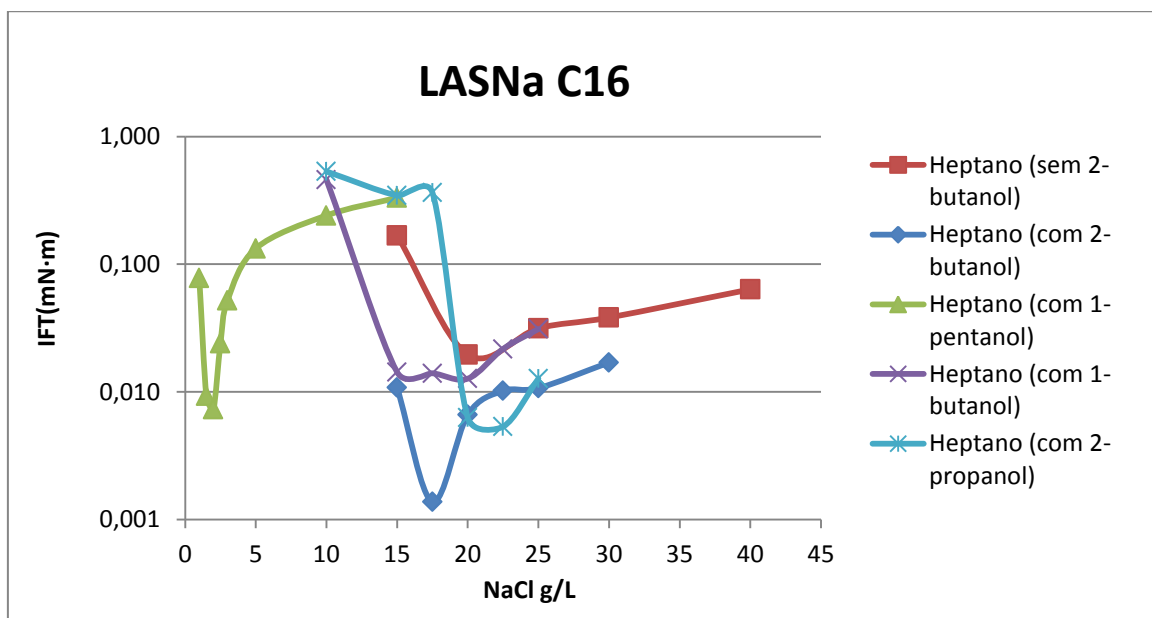


Figura 33 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com e sem adição de álcool ; com o heptano.

Pela análise da Figura 33, é evidente a influência da adição de álcool na solução de tensoactivo, relativamente à concentração óptima de sal e à sua actividade interfacial. Observa-se que, consoante a adição ou não, de um determinado tipo de álcool, a salinidade óptima varia, assim como as suas tensões interfaciais.

Em primeiro lugar, observa-se que o álcool que apresenta uma interacção mais eficaz com este tensoactivo é o 2-butanol, visto ser capaz de modificar a interface de maneira a que se obtenham valores mais baixos de IFT's.

A adição de um álcool têm o intuito de este desempenhar um papel de co-tensoactivo. A sua influência pode ser explicada, pela afinidade crescente pela fase orgânica, quando se possui uma cadeia maior de um álcool, e portanto a sua tolerância à salinidade decresce. Podemos entender melhor esta relação através da equação 14, quando se aumenta a cadeia de um álcool, obtém-se um valor de aditivo (a) maior e um valor de salinidade menor para que se atinga o HLD desejável, ou seja, nulo. De acordo com a Tabela 4 (capítulo 2.4.5.3.), poderemos prever a ordem crescente de salinidades que seria de esperar será:

$$1\text{-pentanol } (1,1) < 1\text{-butanol } (0,5) < 2\text{-butanol } (0,05) < 2\text{ propanol } (0)$$

Pelos resultados obtidos é possível comprovar este facto, para 1-pentanol obtiveram-se os valores mais baixos de salinidade, entre 0 e 5 g/L, em seguida temos com adição de 2 - butanol e 1-butanol, em que o seus mínimo de IFT foram obtidos para valores razoavelmente mais elevados de salinidade, aproximadamente de 17,5 g/L e, por fim, com a adição de dois propanol, no qual a salinidade óptima aumentou para 22,5 g/L.

O valor de 0 para o parâmetro A do 2-propanol significa que este composto não apresenta actividade interfacial, isto é, aumenta a solubilidade em água porém adsorve-se na interfase.

4.2.3. Actividade interfacial face a diferentes hidrocarbonetos

A partir dos seguintes gráficos analisou-se a influência do tamanho da cadeia dos hidrocarbonetos, perante quatro tensoactivos diferentes: LASNa C20, LASNa C18, LASNa C16 e LASNa C15, testados em iguais condições.

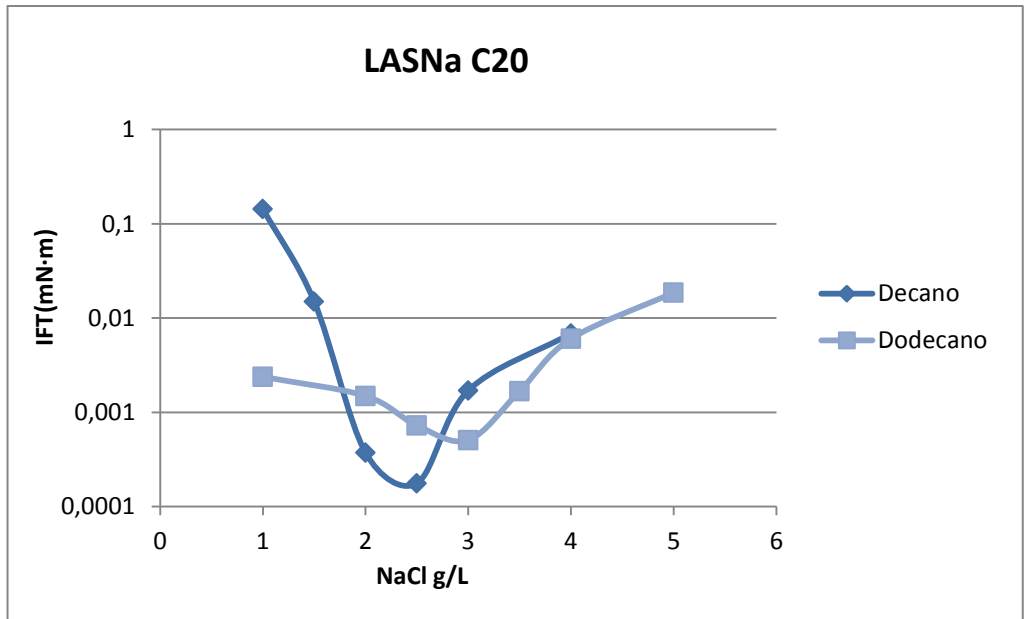


Figura 34 - Tensão interfacial de LASNa C20 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos.

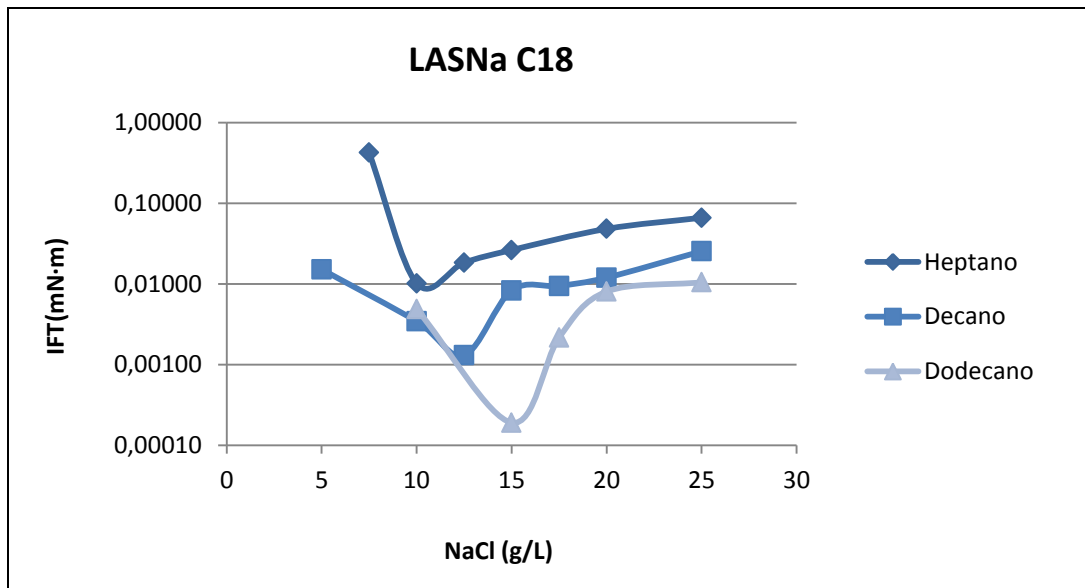


Figura 35 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos.

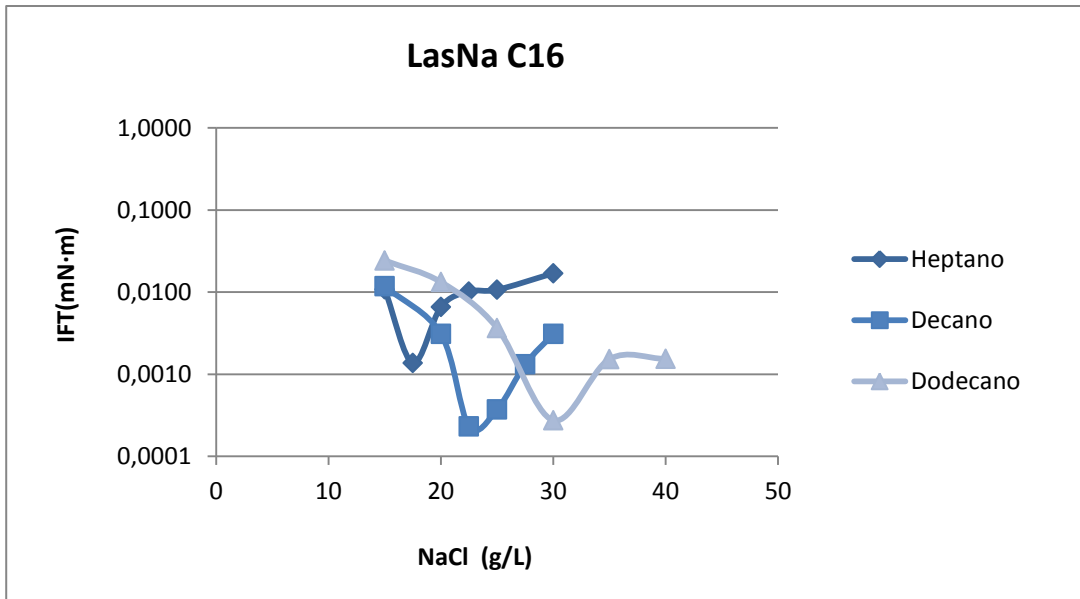


Figura 36 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos.

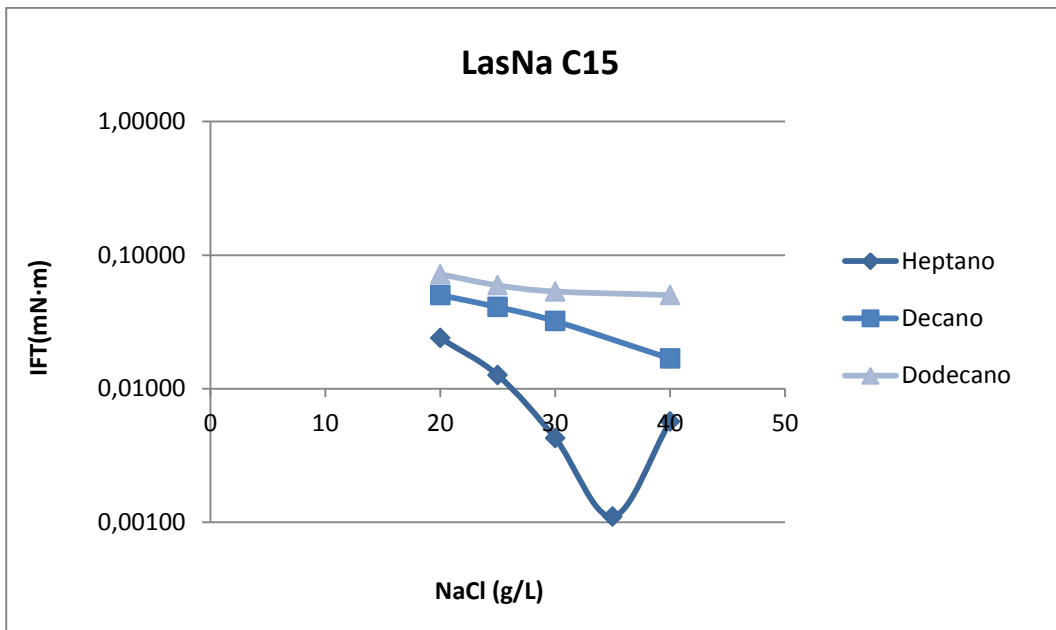


Figura 37 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com diferentes hidrocarbonetos.

Nas tabelas seguintes apresenta-se um resumo de cada gráfico para uma melhor compreensão e análise dos dados.

| Hidrocarboneto | %NaCl | IFT (mN.m) |
|----------------|-------|------------|
| Heptano | - | - |
| Decano | 2,5 | 0,000177 |
| Dodecano | 3 | 0,000508 |

Tabela 14 - LASNa C20

| Hidrocarboneto | % NaCl | IFT (mN.m) |
|----------------|--------|------------|
| Heptano | 10 | 0,0102 |
| Decano | 12,5 | 0,00131 |
| Dodecano | 15,0 | 0,000191 |

Tabela 15 - LASNa C18

| Hidrocarboneto | %NaCl | IFT (mN.m) |
|----------------|-------|------------|
| Heptano | 17,5 | 0,00138 |
| Decano | 22,5 | 0,000232 |
| Dodecano | 30 | 0,00028 |

Tabela 16 - LASNa C16

| Hidrocarboneto | %NaCl | IFT (mN.m) |
|----------------|-------|------------|
| Heptano | 35 | 0,001100 |
| Decano | - | - |
| Dodecano | - | - |

Tabela 17 - LASNa C15

Através dos resultados obtidos é perceptível que, à medida que se aumenta o número de carbonos do hidrocarboneto, de heptano para decano, a salinidade óptima aumenta.

Este facto pode ser explicado porque os tensoactivos apresentam afinidade pela fase orgânica, uma vez que quanto mais pesado é o hidrocarboneto, mais hidrófobo é o meio e portanto é necessário mais sal para forçar a passagem do tensoactivo à interfase e à fase aquosa.

Pelo modelo matemático HLD, para que este se mantenha no óptimo (igual a 0), à medida que subimos o n^o de carbonos do hidrocarboneto (EACN), a salinidade terá de, conseqüentemente, aumentar, visto o EACN se encontrar a subtrair na equação.

É ainda visível pelos dados apresentados, que existe uma afinidade crescente dos tensoactivos de maior peso molecular, por hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Ou seja, um tensoactivo mais pesado irá interagir preferencialmente com hidrocarbonetos de cadeia maior e, com tensoactivos mais leves o contrário sucederá. Esta comportamento é explicado pela teoria de R de Winsor, no qual, indica que existe um melhor tensoactivo para um

determinado hidrocarboneto, maximizando as interações do grupo polar (SO^{3-}) com a água e entre a cadeia hidrocarbonatada com o crude.

Tal facto é possível observar, através dos mínimos de tensões interfaciais obtidos, para os tensioactivos mais pesados como o LAS Na C18, obteve-se o mínimo de IFT quando testado com o dodecano, o LASNa C16 para o decano e o LASNa C15 para o heptano.

O facto de o tensioactivo LASNa C20 demonstrar maior afinidade para o hidrocarboneto decano, em vez de para o hidrocarboneto dodecano e não apresentar quaisquer resultados para o heptano deveu-se ao facto já referido, que os tensioactivos mais pesados como este, apresentam maior afinidade por hidrocarbonetos mais pesados (n-C14, por exemplo) e por isso não foi possível encontrado um mínimo claro de tensão interfacial para este tensioactivo.

O mesmo pressuposto é verificado, mas no sentido inverso, com o tensioactivo LAS Na C15, relativamente à medição dos IFT com hidrocarbonetos pesados (decano e dodecano). Apenas foi possível determinar o IFT para o heptano (0,0011 mN/m) correspondente a uma salinidade óptima de 35 g/L.

Observa-se também pelos dados obtidos, que quanto mais leve for o tensioactivo maiores serão os níveis de salinidade óptima, visto o composto apresentar um carácter hidrófilo maior, e portanto, a sua afinidade pela fase aquosa será também maior, facto este já observado no capítulo 4.2.1. Assim verifica-se que para o tensioactivo mais leve, LASNa C15, os mínimos de IFT obtiveram-se para valores de 35g/L, enquanto que, para o tensioactivos mais pesado, LASNa C20, os valores de salinidade encontram-se numa gama entre os 2,5 g/L e os 3 g/L.

4.2.4. Influência da distribuição de isómeros

Neste capítulo estudou-se as diferentes propriedades dos tensioactivos LASNa C16 e do LASNa C15, quando o anel de benzeno se encontra no segundo carbono da cadeia alquílica, os quais tomam o nome de LASNa 2-fenil-C16 e LASNa 2-fenil-C15. Para tal, utilizaram 4 soluções destes, cada uma com o respectivo tensioactivo, juntamente com 0,75% de 1-pentanol, com diversas concentrações de sal e mediram-se as suas tensões superficiais.

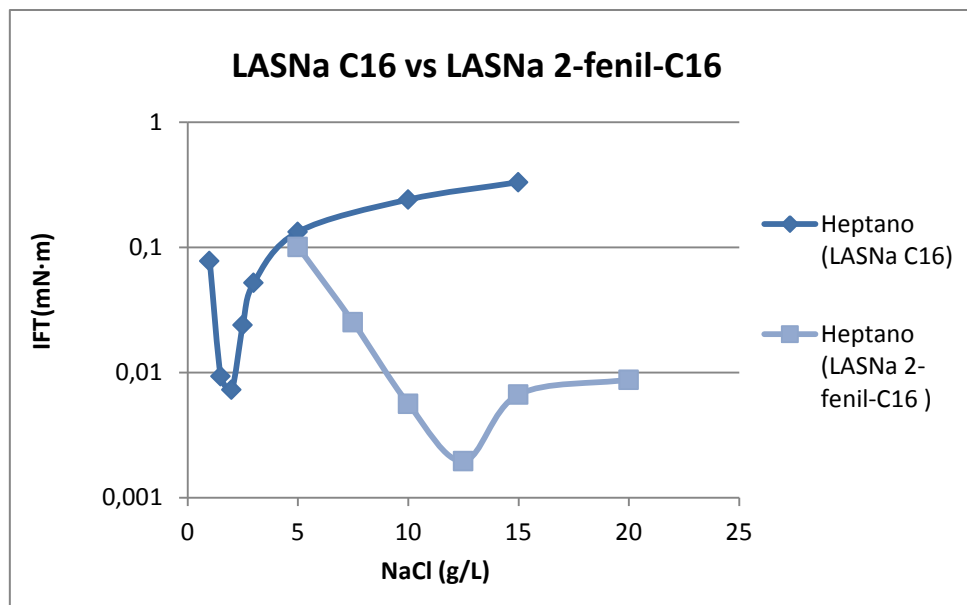


Figura 38 - Tensão interfacial de LASNa C16 e LASNa 2-fenil-C16 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano.

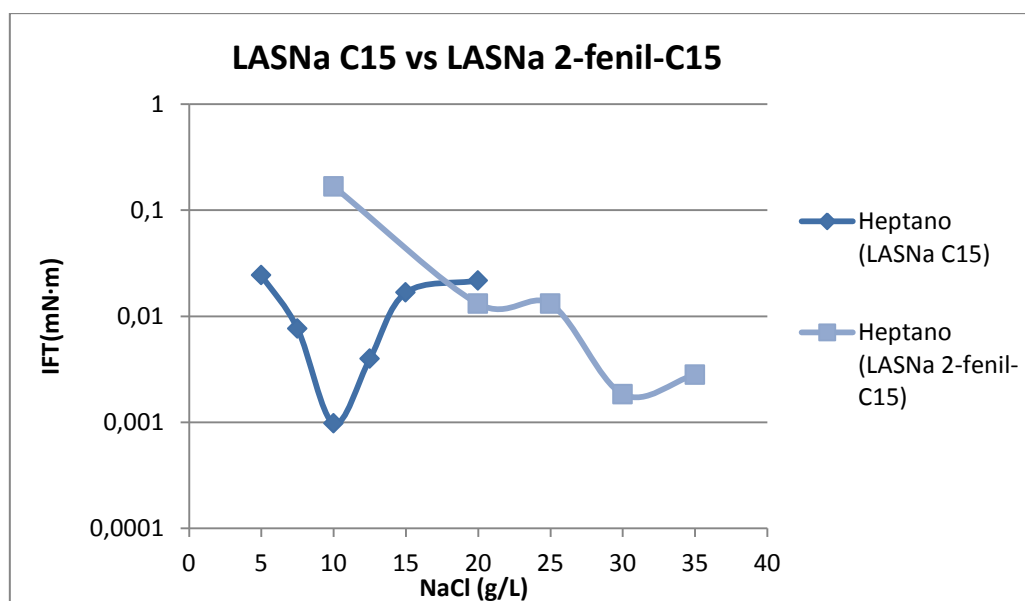


Figura 39 - Tensão interfacial de LASNa C15 e LASNa 2-fenil-C15 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano.

O facto de neste experimento ter-se utilizado 1-pentanol ao invés de 2-butanol deve-se às elevadas salinidade óptimas exigidas pelos tensoactivos 2-fenil alcanos. Assim, utilizou-se este álcool com a finalidade de obter uma salinidade óptima abaixo de 40g/L de NaCl e evitarem-se problemas relacionados com a turbidez da solução, verificada nas medições dos IFT's no tensiómetro.

Pelas Figura 38 e Figura 39 observa-se que o facto de o tensoactivo ser do tipo 2-fenil alcano influencia a salinidade óptima. Este facto pode ser explicado através da estrutura da

cadeia deste tipo tensoactivos, pois como se encontra mais compactada, os seus iões negativos (SO^{3-}) têm uma maior afinidade em atrair os iões positivos de sódio do NaCl, com o intuito de melhorar a estabilidade da micela. Aliado a este facto, pela sua estrutura linear, o número de monómeros na interface também é maior. Portanto, devido a estes dois motivos, os níveis de salinidade para este tipo de compostos são mais elevados e existe uma máxima interacção com o hidrocarboneto, obtendo-se IFT's muito baixos.

Relativamente as tensões interfaciais, para os tensoactivos LASNa C16 e LASNa 2-fenil-C16 as tensões são de 0,007310 mN/m e de 0,001960 mN/m, respectivamente. Para os tensoactivos LASNa C15 e LASNa 2-fenil-C15 obtiveram-se valores de tensão interfacial de 0,000977 mN/m e de 0,001840 mN/m, respectivamente.

4.2.5. Modelização de sistemas SOW - Desvios Hidrófilo-Lipófilo (HLD)

Após feita uma análise dos tensoactivos de acordo com os IFT's e salinidades óptimas obtidas, calculou-se o factor característico dos tensoactivos, σ , com intuito de compreender melhor a sua interacção e a sua influência com os diversos parâmetros do HLD.

Nas tabelas 18 e 19, apresentam-se um resumo dos parâmetros característicos dos tensoactivos LASNa C15, LASNa 2-fenil-C15, LASNa C16, LASNa 2-fenil-C16, LASNa C18 e LASNa C20, para as diversas condições estudadas neste trabalho.

Uma vez que os resultados quando o tipo de álcool foi alterado não são comparáveis, os resultados obtidos apresentam-se em tabelas distintas.

| Alquilbencenos | HLD | NaCl (g/L) | NaCl (%) | EACN | ΔT | SBA (%) | σ | IFT (mN/m) | σ Médio |
|----------------------------------|-----|------------|----------|------|------------|---------|----------|------------|----------------|
| 0,5% LASNa C15 + 0,75% 2-butanol | 0 | 35 | 3,5 | 7 | 25 | 0,75 | 0,08 | 0,0011 | 0,08 |
| | 0 | >40 | - | 10 | 25 | 0,75 | - | - | |
| | 0 | >40 | - | 12 | 25 | 0,75 | - | - | |
| 0,5% LASNa C16 + 0,75% 2-butanol | 0 | 17,5 | 1,8 | 7 | 25 | 0,75 | 0,77 | 0,0014 | 1,00 |
| | 0 | 22,5 | 2,3 | 10 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,00023 | |
| | 0 | 30,0 | 3,0 | 12 | 25 | 0,75 | 1,03 | 0,00030 | |
| 0,5% LASNa C18+ 0,75% 2-butanol | 0 | 10 | 1,0 | 7 | 25 | 0,75 | 1,33 | 0,010 | 1,66 |
| | 0 | 12,5 | 1,3 | 10 | 25 | 0,75 | 1,59 | 0,0013 | |
| | 0 | 15 | 1,5 | 12 | 25 | 0,75 | 1,73 | 0,00020 | |
| 0,5% LASNa C20+ 0,75% | 0 | - | - | 7 | 25 | 0,75 | - | - | 3,27 |
| | 0 | 2,5 | 0,3 | 10 | 25 | 0,75 | 3,20 | 0,00018 | |

| | | | | | | | | |
|------------------|---|---|-----|----|----|------|------|---------|
| 2-butanol | 0 | 3 | 0,3 | 12 | 25 | 0,75 | 3,34 | 0,00051 |
|------------------|---|---|-----|----|----|------|------|---------|

Tabela 18 - Parâmetros obtidos experimentalmente para os tensoactivos em estudo testados com 0,75% 2 - butanol.

| Alquilbencenos | HLD | NaCl (g/L) | NaCl (%) | EACN | ΔT | SBA (%) | IFT (mN/m) | σ |
|---|-----|------------|----------|------|------------|---------|------------|----------|
| 0,5% LASNa C15 + 0,75% 1-pentanol | 0 | 10 | 1,00 | 7 | 25 | 0,75 | 0,00098 | 0,54 |
| LASNa 2-fenil-C15 + 0,75% 1-pentanol | 0 | 30 | 3,00 | 7 | 25 | 0,75 | 0,0018 | -0,56 |
| LASNaC16 + 0,75% 1-pentanol | 0 | 4 | 0,40 | 7 | 25 | 0,75 | 0,0073 | 1,45 |
| LASNa 2-fenil-C16 + 0,75% 1-pentanol | 0 | 12,5 | 1,25 | 7 | 25 | 0,75 | 0,0020 | 0,31 |
| LASNa 2-fenil-C18 + 0,75% 1-pentanol | 0 | 2 | 0,20 | 7 | 25 | 0,75 | 0,013 | 2,15 |

Tabela 19 - Parâmetros obtidos experimentalmente para os tensoactivos em estudo, testados com 0,75% 1-pentanol.

Os tensoactivos 2-fenil alcanos são mais hidrófilos que os tensoactivos normais e, como já referido anteriormente, a sua salinidade óptima é mais elevada. No entanto, a salinidades muito elevadas chega-se a um de limite de solubilidade do tensoactivo e as soluções apresentam-se turvas, ou seja, não é possível identificar um mínimo de IFT's utilizando 2-butanol e heptano como hidrocarboneto.

Assim, adicionou-se 1-pentanol, que é um álcool lipófilo (coeficiente alto na equação do HLD), obtendo-se um mínimo de IFT a uma salinidade óptima menor, sendo portanto possível executar-se uma medição mais fiável. Por estas razões, todos os experimentos com os tensoactivos 2-fenil alcanos apresentaram resultados mais capazes e consistente com 1-pentanol do que com 2-butanol.

Para o cálculo dos respectivos σ , recorreu-se à do HLD, no qual admitiu-se HLD igual a 0, pois utilizaram-se os valores óptimos de salinidade para cada tensoactivo.

Em primeira análise, verifica-se que o sigma varia com o peso molecular, como se referiu ao longo da discussão dos resultados, obtendo-se valores consideravelmente mais baixos para o tensoactivo LASNa C15, visto apresentar um peso molecular inferior e, valores mais elevados para o tensoactivo LASNa C20, o qual representa o tensoactivo de maior peso molecular.

Em teoria, os mesmo tensioactivos ao serem testado com diferentes tipo de álcool dever-se-ia obter o mesmo valor de sigma. No entanto, na Figura 40 é visível que existe um aumento sistemático ao usar-se 1-pentanol.

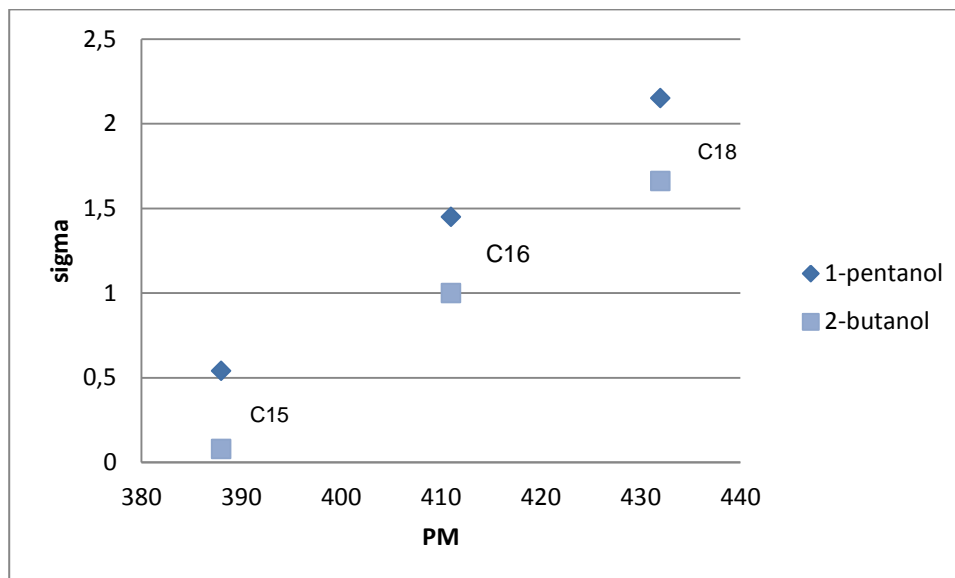


Figura 40 - Relação entre o PM dos tensioactivos com o respectivo σ .

É possível explicar este facto devido ao 1-pentanol interagir com o tensioactivo na interfase, tornando o sistema SOW mais hidrofóbico e consequentemente verifica-se um aumento dos valores de sigma.

Para comprovar ainda a dependência dos valores de sigma relativamente ao seu peso molecular, foi possível representar uma relação linear entre estes os dois factores, juntamente com dados retirados da bibliografia de outros compostos (representados a vermelho), no qual apresentam uma valor de R^2 bastante favorável, Figura 41. [26] [31]

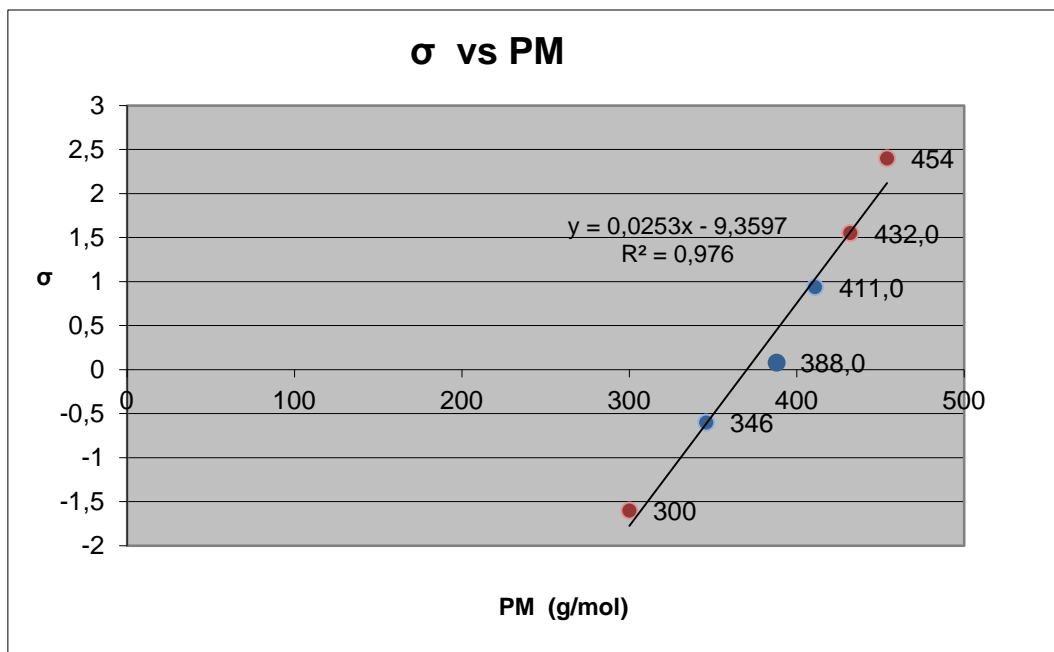


Figura 41 - Relação entre o PM dos tensoactivos com o respectivo σ .

Na Figura 42, fez-se uma comparação entre os alquilbenzenos e os 2-fenil alcanos relativamente aos seus sigma VS PM.

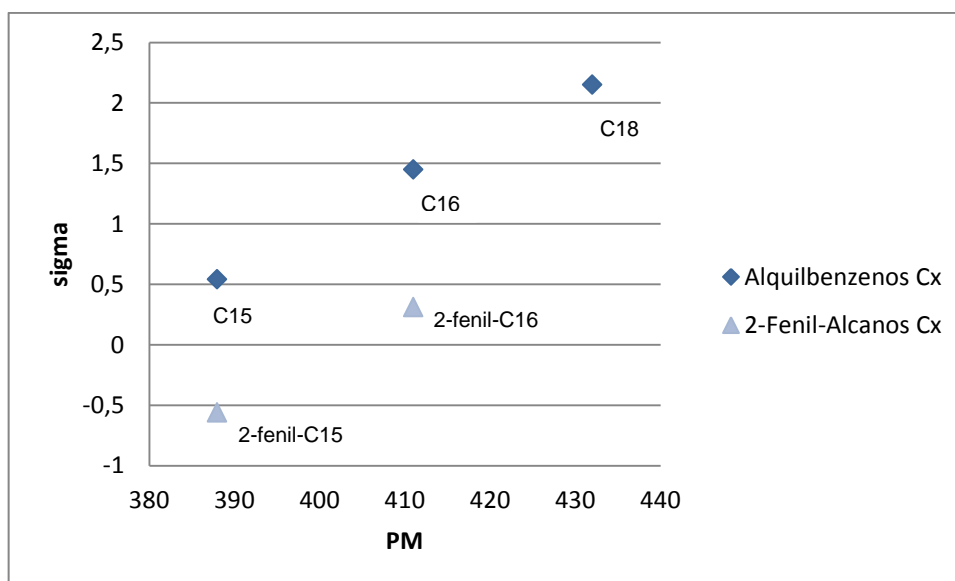


Figura 42 - Dados obtidos de sigma VS PM para os compostos LASNa 2-fenil-C15 e C16 e os LASNa C15, C16 e C18.

É possível verificar que o sigma para além de depender do PM, apresenta diferentes valores quando possuímos diferentes configurações da cadeia, mais precisamente, quando testamos compostos alquilbenzenos e 2-fenil alcanos. Pela Figura 42 é possível, mais uma vez, dar ênfase a esse facto e justifica-lo através da tendência aparente dos compostos 2-fenil

alcanos necessitem de níveis mais elevados de salinidade para alcançar o óptimo (HLD=0) sendo mais hidrófilos na interface e apresentarem valores de sigmas menores.

Este facto é de extrema importância, pois em solução aquosa apresentam uma maior lipófilicidade (CMC mais baixos). Assim, prevê-se que em solução aquosa tenham um comportamento mais lipófilo, já na interfase, apresentam-se mais hidrófilos.

Em suma, um tensoactivo 2-fenil-alcano:

- ✓ é mais hidrófobo em solução aquosa (baixa CMC), mas a sua salinidade óptima é mais elevada num SOW devido à sua capacidade em ligar os iões Na^+ na interfase;
- ✓ maior afinidade pela fase orgânica (regra de Winsor)
- ✓ baixos valores de sigma
- ✓ valores de HLD menores

Por fim, é visível através dos dados e das conclusões já assumidas no capítulo 4.2.3. que, os tensoactivos mais pesados apresentam uma maior interacção com hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Tal pressuposto é possível observar em seguida no diagrama ilustrativo - Figura 43.

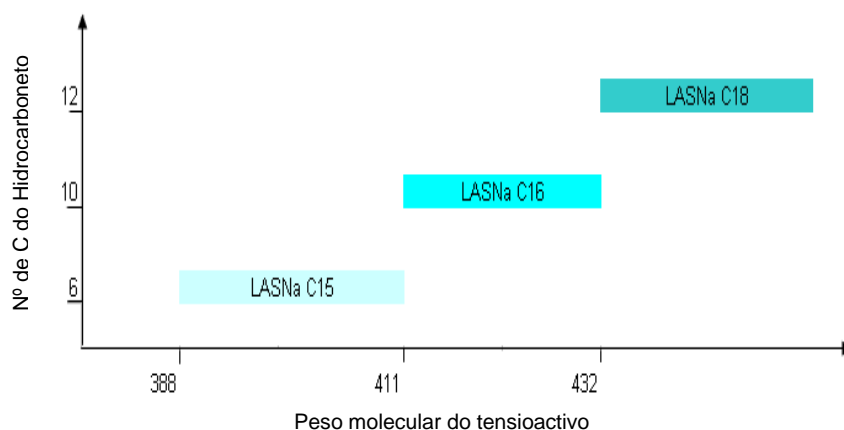


Figura 43 - Relação entre o peso molecular de um tensoactivo e o nº de carbonos do hidrocarboneto.

Em suma e relacionando o facto das salinidades aumentarem também com o peso molecular pode-se dizer que:

- ✓ Um tensoactivo leve apresenta:
 - baixos valores de sigma;
 - um carácter hidrófilo maior;
 - uma interacção mais favorável com a fase aquosa;

- uma maior tolerância à salinidade e por isso valores de salinidade óptima maiores;
- valores de HLD menores.

✓ Um tensioactivo pesado apresenta:

- elevados valores de sigma;
- um carácter hidrófobo maior;
- uma maior afinidade com a fase orgânica,
- uma sua tolerância à salinidade menor e portanto valores de salinidade menores;
- valores de HLD maiores.

4.3. Caracterização de crudes reais mediante o modelo HLD

4.3.1. Determinação da tensão interfacial de crudes reais

Através da Figura 44 fez-se uma breve análise da eficiência do tensioactivo LASNA C16 perante 7 crudes distintos, de acordo com o IFT obtido.

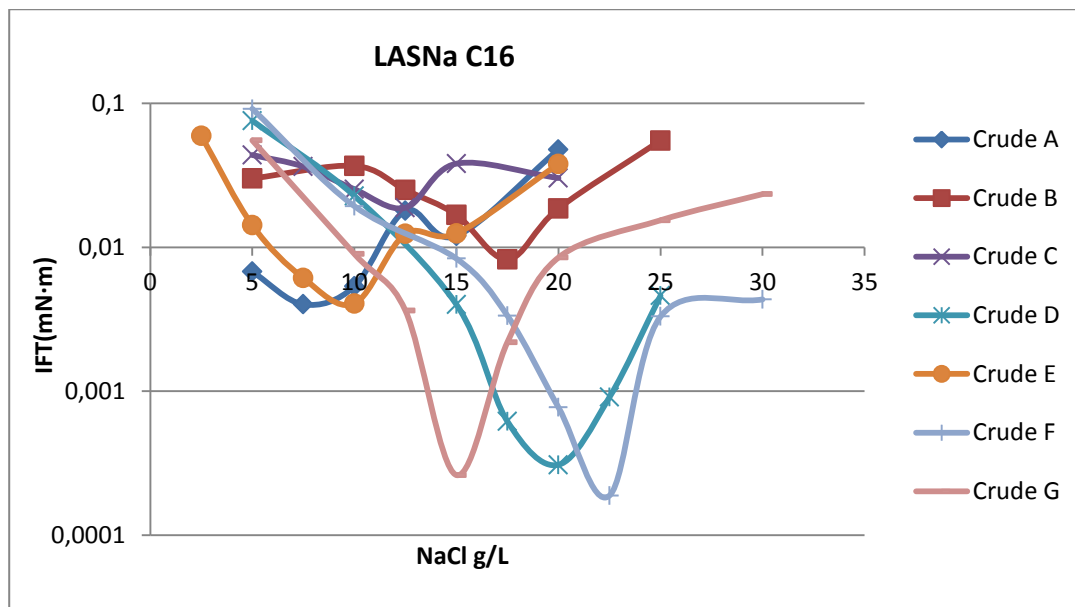


Figura 44 - Tensões interfaciais do LASNa C16 0,5% com 0,75% de 2-butanol com diferentes crudes.

Na Tabela 20, segue-se um resumo das tensões interfaciais obtidas e as respectivas salinidades óptimas, por ordem crescente de IFT's.

| Crudes | NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|---------|------------|------------|
| Crude F | 22,5 | 0,0002 |
| Crude G | 15 | 0,0003 |
| Crude D | 20 | 0,0003 |
| Crude A | 7,5 | 0,0040 |
| Crude E | 10 | 0,0041 |
| Crude B | 17,5 | 0,0082 |
| Crude C | 12,5 | 0,0188 |

Tabela 20 - Tabela resumo das diferentes salinidades e IFT's obtidas para os crudes testados.

É possível observar que para a maioria dos crudes estudados o tensoactivo LASNa C16 é bastante eficiente, apresentando valores de IFT consideravelmente baixos, na ordem dos 10^{-3} mN/m para os primeiros 3 tensoactivos da tabela, sendo os mais adequados para este tensoactivo.

Assim, verifica-se que o tensoactivo LASNa C16, de elevado peso molecular, é adequado para a extracção da maioria destes crudos, apenas não se adequou ao crude C pois obtiveram-se valores elevados de tensão interfacial, o que nos leva a crer, que este tensoactivo será demasiado pesado para este tipo de crude, e portanto, deveria ser testado com um tensoactivo mais leve, como por exemplo LASNa C15.

4.3.2. Parâmetros característicos dos crudes - ACN

Como à partida já era conhecido o parâmetro sigma, calculado nos capítulos anteriores para diversos tipo de hidrocarbonetos, neste capítulo foi possível fazer-se uma previsão do número de carbonos de cada crude (ACN), através da equação X. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 21.

| Crudeas | HLD | NaCl (g/L) | NaCl (%) | EACN | ΔT | SBA % | σ | IFT (mN/m) |
|---------|-----|------------|----------|------|------------|-------|----------|------------|
| Crude F | 0 | 22,5 | 2,3 | 10 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,00019 |
| Crude G | 0 | 15,0 | 1,5 | 7,5 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,00026 |
| Crude D | 0 | 20,0 | 2,0 | 9,3 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,00031 |
| Crude A | 0 | 7,5 | 0,7 | 3,1 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,0040 |
| Crude E | 0 | 10,0 | 1,0 | 4,9 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,0041 |
| Crude B | 0 | 17,5 | 1,7 | 8,4 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,0082 |
| Crude C | 0 | 12,5 | 1,3 | 6,3 | 25 | 0,75 | 1,00 | 0,0188 |

Tabela 21 - Resultados e parâmetro EACN determinado dos crudes testados.

Assim, é possível atribuir um número de carbonos a cada crude analisado. No entanto, é visível que para alguns deles, nomeadamente: crude A, crude C e crude E os resultados não

foram os esperados, talvez pelo facto de o tensioactivo elegido não ser o mais apropriado para estes.

Para os restantes, os crudos possuem o número de carbonos aceitáveis, entre os 10 e os 7 carbonos.

É ainda observável que se obtém os valores mais baixos de IFT (10^{-4} mN/m) para os crudes F, G e D, com um EACN elevado, entre 7,5 e 10. Este facto apoia os dados presentes na Figura 44, em que existe uma correlação entre o peso molecular do tensioactivo e a longitude da cadeia do hidrocarboneto.

Este estudo torna-se de elevada importância, visto ser-nos permitido, através do conhecimento do EACN e da salinidade de um reservatório, identificar que tipo de tensioactivo se adequa melhor para extrair um determinado tipo de petróleo.

5. Conclusões

Numa primeira etapa realizaram-se diversos ensaios com o objectivo de avaliar a influência de determinados parâmetros característicos dos tensoactivos, face aos valores de CMC (factor que indica a facilidade de um tensoactivo formar micelas perante um meio aquoso). Estes valores são de elevada relevância para este estudo experimental, visto ser necessário utilizar uma concentração superior à CMC para a medição das tensões interfaciais dos tensoactivos, de modo a assegurar a existência de um número mínimo de micelas.

Relativamente ao peso molecular dos sulfonatos de alquilbenzeno conclui-se que um aumento do número de carbonos da cadeia alquílica provoca uma diminuição do valor da CMC (numa ordem de cerca de dois graus de magnitude). Isto porque os tensoactivos pesados apresentam um carácter hidrófobo maior, promovendo a formação de micelas, devido ao facto de apresentarem uma melhor estabilidade.

Quanto aos isómeros estudados, conclui-se que para os isómeros que possuem o anel benzénico no segundo carbono da cadeia alquílica, nomeadamente, os 2-fenil-alcanos, como possuem uma cadeia mais linear, apresentam também um carácter hidrófobo maior quando comparados com os restantes alquilbenzenos (mais ramificados) e, conseqüentemente, valores menores de CMC.

Numa segunda etapa executaram-se diversos ensaios com o intuito de caracterizar os tensoactivos consoante diversas condições e parâmetros.

Através dos dados obtidos, relativamente à influência do peso molecular e ao seu óptimo de salinidade, foi possível concluir que existe uma afinidade crescente dos tensoactivos leves por uma gama de salinidades elevadas, enquanto para tensoactivos pesados o contrário se passa. Isto porque, os tensoactivos leves apresentam um carácter hidrófilo maior, tendo uma maior afinidade pela fase aquosa e portanto apresentam uma tolerância à salinidade maior. Já para os tensoactivos pesados, como apresentam um carácter hidrófobo maior, têm mais afinidade pela fase orgânica, sendo menos tolerantes à salinidade.

Foi também possível concluir que os tensoactivos influenciam a formulação óptima através do parâmetro sigma (σ , característico de cada tensoactivo), o qual aumenta linearmente com o peso molecular.

Estes dois factores tornam-se de elevada importância na eleição de um tensoactivo, pois conhecido o parâmetro sigma e o óptimo de salinidade é possível prever qual se adequa melhor a um determinado tipo de petróleo e reservatório.

Conclui-se também, que existe uma afinidade crescente dos tensoactivos pesados por hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Ou seja, um tensoactivo com maior peso molecular

interage preferencialmente com hidrocarbonetos de cadeia maior (com EACN maior) e, com tensoactivos mais leves o contrário sucede. Assim, para se encontrar um tensoactivo óptimo basta mudar-se a cadeia alquílica até se atingir um máximo de interacção.

No que diz respeito à adição de co-tensoactivos, mais precisamente, de álcoois, conclui-se que apresentam uma forte influência na salinidade óptima pretendida. Assim, verificou-se que para álcoois mais pesados (<a), menores gamas de salinidade óptima são de esperar, visto apresentarem um carácter hidrófobo maior e portanto menor tolerância à salinidade. Em suma, cada tensoactivo interagirá melhor com um determinado tipo de álcool, consoante a sua estrutura, ajudando a sua interacção com o respectivo crude.

Em relação aos isómeros 2-fenil-alcanos, estes apresentam comportamentos contraditórios.

Em sistemas binários, como no caso da determinação da CMC, estes tensoactivos apresentam uma estrutura bastante linear (mais ordenada), o que os torna mais hidrófobos. Neste caso, foi notável que a CMC manifesta valores muito menores para estes tensoactivos, quando comparados com os tensoactivos com isómeros internos (mais ramificados). Para estes compostos, concluiu-se que são mais instáveis na fase aquosa e portanto formam micelas muito mais rapidamente a concentrações mais baixas, demonstrando também maior estabilidade ao adicionar-se NaCl.

Em sistemas ternários (SOW), principal objectivo deste trabalho experimental, estes tensoactivos revelam um comportamento mais hidrófilo. Este facto é devido não só ao seu sigma apresentar menores valores, como também à sua estrutura, que leva a que os níveis de salinidade sejam maiores e o número de monómeros na interfase também.

Este comportamento distinto deve-se à interacção com o hidrocarboneto e com o comportamento do tensoactivo na interfase, que forma um sistema muito compacto nesse local.

Com isto, é possível verificar que o comportamento dos tensoactivos em fase aquosa é distinto do seu comportamento na interfase num sistema SOW.

Em última análise, realizaram-se vários ensaios com o intuito de se avaliar a interacção de vários crudes reais com o tensoactivo LASNa C16. A partir dos parâmetros característicos determinados anteriormente para este tensoactivo, foi possível determinar a gama óptima de número de carbonos de um determinado crude para o qual este tensoactivo apresenta melhores afinidades para este.

Assim, conclui-se que o tensoactivo LASNa C16 apresenta uma boa afinidade e interacção com crudes que apresentam um ACN entre 7 a 10.

Resumindo verifica-se através de todos os dados apresentados que os sulfonatos de sódio de elevado peso molecular são eficiente para EOR, obtendo-se valores ultrabaixos de IFT's para todos os tensoactivos estudados (abaixo de 10^{-2} mN/M).

6. Referências Bibliográficas

1. <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Exploracao/Producao/fundamentos-engenharia-petroleo/Paginas/Origem-e-composicao-do-petroleo.aspx> (consultado em Setembro de 2013)
2. SALAGER, J. L.; *Recuperacion Mejorada del Petroleo (Metodo ASP)*. Universidad de los Andes, 2005 (Cuaderno FIRP S357C)
3. SANTANA, A. P. S. C.; *Recuperação Suplementar*. Apostila do curso de Tecnologia de Petróleo e Gás - 2008
4. [.http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0376/iep.01e.recuperacao.suplementar.pdf](http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0376/iep.01e.recuperacao.suplementar.pdf) (consultado em Setembro de 2013)
5. Mariano, G. C.; Cardoso, F. F.; Lopes, T., F.; Quadri, M., G., N.; Machado, R., A., F., F.; Quadri, M., B.; *Um estudo experimental sobre a instabilidade da interface no deslocamento do óleo por injeção de água*; UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química , LCP – Laboratório de Controle de Processos, Campus Universitário, , Florianópolis (SC); 2007
6. SHENG, J. J.; *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*; Gulf Professional Publishing, 2011
7. Lake, W. L.; Schmidt, R. L.; VENUTO, P., B.; *A niche for Enhanced Oil Recovery in the 1990s*, Oilfield review, 1992.
8. Blanco, M.; Jang, S., S.; Lin, S.; Shuler, O.; *Lower cost methods for improved oil recovery (IOR) via surfactant flooding*; California Institute of Technology; 2004
9. Craig, F.F. Jr.; *The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding*; Monograph series, SPE, Richardson, TX, 1971.
10. Agbalaka, C. et al.; *The Effect of Wettability on Oil Recovery: A Review* , SPE 114496; 2008.
11. Abdallah, W. et al.; *Fundamentals of Wettability*; Oilfield Review, 2007

12. Rizzatti, I., M.; Zanette D., R.; Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química, *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 2, 518-521, 2009
13. Dantas, T. N. C.; Ferreira, M. E.; Scatena Jr. H.; Dantas N. A. A.; *Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces*; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002
14. Curbelo, F. ; *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensioativos*; Tese de Doutorado; Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2006
15. Salager, R., E., A.; *Tension Interfacial*; Universidad de los Andes, 2005 (Cuaderno FIRP S203-A)
16. Oliveira, D. M. B.; *Estudo experimental de sistemas ternários Tensioactivo/Água/Hidrocarboneto para Recuperação Melhorada de Petróleo (EOR)*; Universidade Técnica de Lisboa- Instituto Superior Técnico, 2012 (Dissertação de Mestrado)
17. Salager, J. L; Salager, R., E.; A; *Metodos de medicion de la tension superficial o interfacial*, Universidad de los Andes, 2005 (Cuaderno FIRP S205-B)
18. Salager, J.L.; *Principio del Tensiometro de Gota Giratoria*; Universidad de los Andes, 2005 (Cuaderno FIRP S705-A)
19. Rosen, M. J.; *Surfactants and interfacial phenomena*; John Wiley & Sons; New York 3ª edição; 2004
20. Santos, F., K., G.; Alves, J., V., A.; Dantas, T., N., C.; Neto, A., A., D.; Dutra, Jr, T., V.; Neto, E., L., B.; *Determinação da concentração micelar crítica de tensioativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo*; Departamento de Engenharia Química - DEQ; Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN; 2007
21. Rouviere, J.; Faucompre, B.; *Journal Chem. Phys.*; V.80, p.3, 1983
22. Lima, S. V.; *Transições de fase em colóides: Física básica e aplicações em liberação de fármacos*; Universidade Federal do Vale de São Francisco; Pós-Graduação em Ciências dos Materiais; Juazeiro-BA; 2010
23. Evans, D. F.; Wennerström, H.; *The Colloidal Domain*, Second Edition, VCH Publishers; 1994.

24. Salager, J. L.; *Formulacion HLB, PIT, R de Winsor*; Universidad de los Andes, 1998 (Cuaderno FIRP S210-A).
25. Lisbôa, C., P.; *Físico-química de solução de polímeros e surfatantes*; UNICAMP; [n.d.]
26. Salager, J.; Antón R., Anderez, J., Aubry, J.; *Formulación de Microemulsiones por el Método del HLD*; Vol. *Génie des Procédés*, artigo J2 157, 1-20; 2001
27. <http://www.cepsa.com/cepsaPt/> (consultado em Outubro de 2013)
28. <http://www.cepsa.com/> (consultado em Outubro de 2013)
29. Penteadó, J. C. P.; Carvalho, L. R. F.; *Desenvolvimento e Aplicação do Método Analítico para Determinação de LAB em Detergentes por SPME-GC/MS*; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo; Instituto de Química; 2005
30. <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/linear-alkylate.aspx> (consultado em Setembro de 2013)
31. Rosa, J. *Caracterização sistemática de um tensoactivo para aplicação na indústria petrolífera*. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior Técnico, 2012 (Dissertação de Mestrado)

7. Anexos

7.1. Tabelas relativas aos dados experimentais obtidos na medição da CMC

| LASNa C16 (g/L) | TS (mN/m) |
|-----------------|-----------|
| 2,5 | 29,39 |
| 1,2500 | 29,68 |
| 0,6250 | 29,7 |
| 0,3125 | 29,78 |
| 0,1563 | 29,88 |
| 0,0781 | 30,01 |
| 0,0391 | 30,02 |
| 0,0195 | 30,08 |
| 0,0098 | 30,2 |
| 0,0049 | 30,36 |
| 0,0024 | 30,62 |
| 0,0012 | 31,15 |
| 0,0006 | 31,28 |

Tabela 22 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa C16.

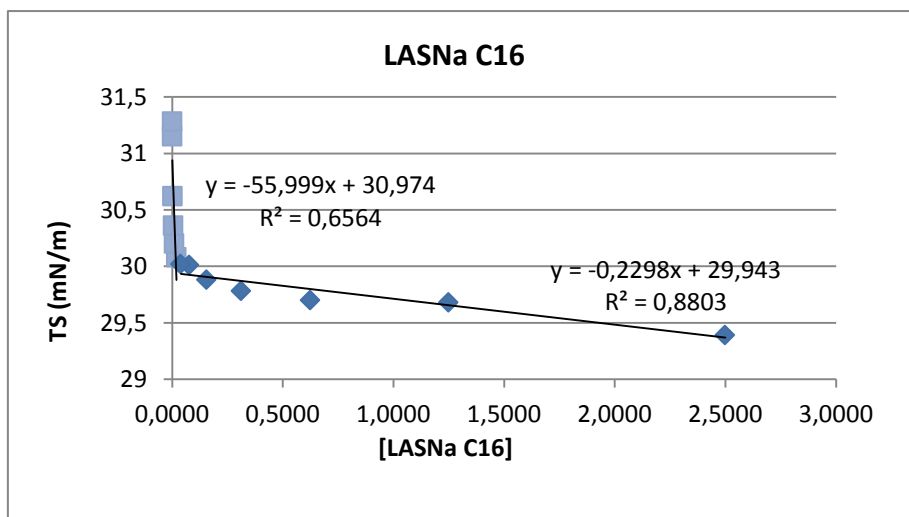


Figura 45 - Curva obtida de CMC do LASNa C16 0,25% com 0,1 M NaCl.

| LASNa 2-fenil-C16 (g/L) | TS (mN/m) |
|-------------------------|-----------|
| 0,0125 | 30,03 |
| 0,0063 | 32,58 |
| 0,0031 | 32,69 |
| 0,0016 | 32,87 |
| 0,0008 | 33,06 |
| 0,0004 | 33,16 |
| 0,0002 | 33,91 |
| 0,0001 | 34,07 |
| 0,00005 | 34,92 |
| 0,00002 | 36,38 |
| 0,00001 | 38,93 |
| 0,000006 | 46,84 |

Tabela 23 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa 2-fenil-C16.

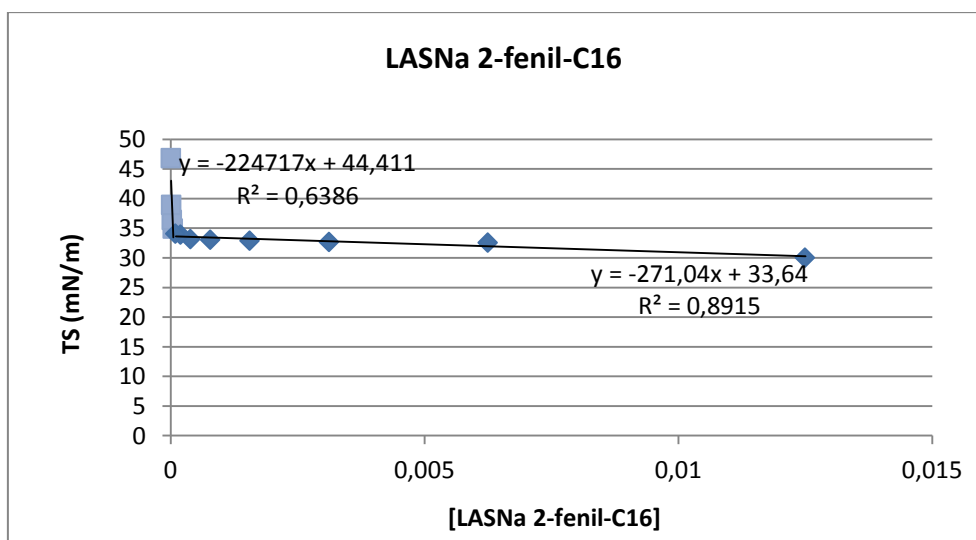


Figura 46 - Curva obtida de CMC do LASNa 2-fenil-C16 0,0125% com 0,1 M NaCl.

| LASNa C15 (g/L) | TS (mN/m) |
|-----------------|-----------|
| 2,5 | 29,64 |
| 1,2500 | 29,57 |
| 0,6250 | 29,55 |
| 0,3125 | 29,45 |
| 0,1563 | 29,56 |
| 0,0781 | 29,65 |
| 0,0391 | 29,76 |
| 0,0195 | 29,94 |
| 0,0098 | 30,2 |
| 0,0049 | 30,37 |
| 0,0024 | 30,85 |
| 0,0012 | 31,63 |
| 0,0006 | 32,92 |

Tabela 24 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa C15.

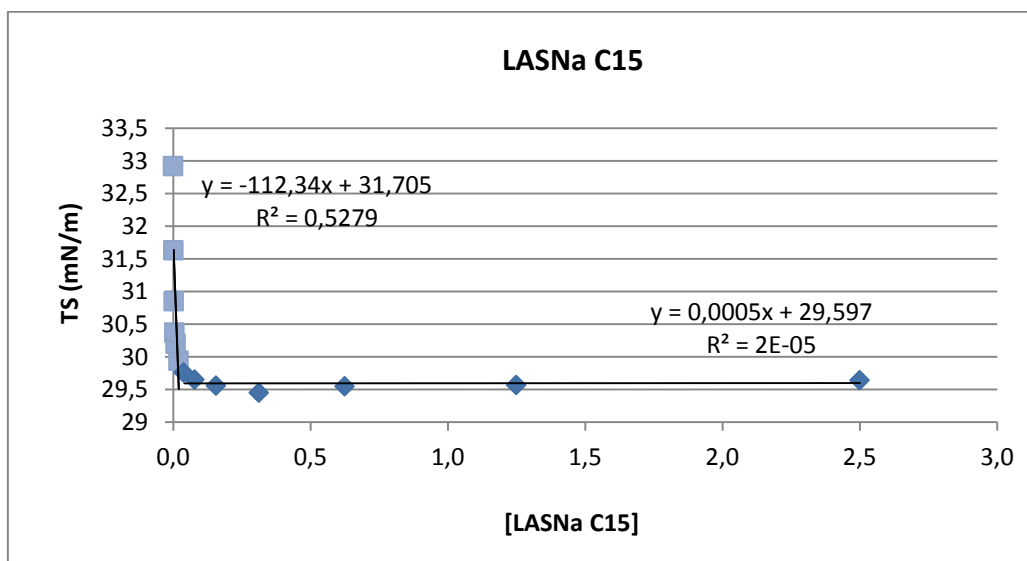


Figura 47 - Curva obtida de CMC do LASNa C13 0,25% com 0,1 M NaCl.

| LASNa 2-fenil-C15 (g/L) | TS (mN/m) |
|-------------------------|-----------|
| 2,5 | 37,76 |
| 1 | 35,28 |
| 0,4 | 33,82 |
| 0,16 | 33,72 |
| 0,064 | 34,08 |
| 0,0256 | 35,35 |
| 0,0102 | 36,91 |

Tabela 25 - Dados obtidos da concentração e tensão superficial obtidos na medição da CMC do tensoactivo LASNa 2-fenil-C16.

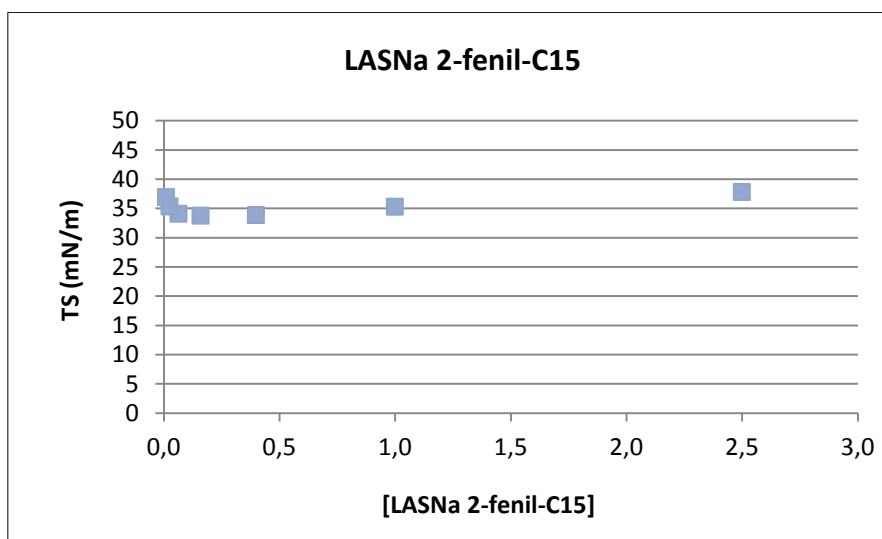


Figura 48 - Curva obtida de CMC do LASNa 2-fenil-C15 0,0125% com 0,1 M NaCl.

7.2. Tabelas relativas aos dados experimentais obtidas para os gráficos de precipitação

| LASNa C16 (g/L) | Na (ppm) |
|-----------------|----------|
| 0,03 | 15001,8 |
| 0,1 | 15005,6 |
| 0,2 | 15011,2 |
| 0,3 | 15016,8 |
| 0,6 | 10033,6 |
| 2,5 | 10139,9 |
| 5 | 5279,8 |
| 10 | 3059,6 |
| 15 | 1339,4 |
| 20 | 1619,2 |
| 30 | 1728,8 |

Tabela 26 - Dados para a construção dos gráficos de precipitados para o LASNa C16.

| LASNa C15 (g/L) | Na (ppm) |
|-----------------|----------|
| 0,03 | 10001,8 |
| 0,1 | 10005,9 |
| 0,2 | 10011,9 |
| 0,3 | 10017,8 |
| 0,6 | 10035,6 |
| 2,5 | 10148,2 |
| 5 | 5296,4 |
| 10 | 5592,8 |
| 15 | 10889,2 |
| 20 | 11185,6 |
| 30 | 6778,3 |

Tabela 27 - Dados para a construção dos gráficos de precipitados para o LASNa C15.

7.3. Tabelas dos dados experimentais relativos à medição da tensão interfacial com o *Spinning Drop Tensiometer*

7.3.1. Influência do peso molecular

| NaCl | IFT (0,68) |
|------|------------|
| 5 | Não estira |
| 7,5 | 0,426 |
| 10 | 0,0102 |
| 12,5 | 0,0184 |
| 15 | 0,0264 |
| 20 | 0,0483 |
| 25 | 0,0664 |

Tabela 28 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 % , 0,75 % 2-butanol, com heptano.

| NaCl | IFT (0,68) |
|------|------------|
| 15 | 0,0108 |
| 17,5 | 0,00138 |
| 20 | 0,00661 |
| 22,5 | 0,0102 |
| 25 | 0,0107 |
| 30 | 0,0170 |

Tabela 29 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 % , 0,75 % 2-butanol, com heptano.

| NaCl | IFT (0,68) |
|------|------------|
| 20 | 0,0239 |
| 25 | 0,0126 |
| 30 | 0,00425 |
| 35 | 0,00110 |
| 40 | 0,00566 |

Tabela 30 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 % , 0,75 % 2-butanol, com o heptano.

7.3.2. Influência de álcoois de cadeia curta

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 10 | Não estira |
| 15 | 0,121 |
| 20 | 0,014 |
| 25 | 0,023 |
| 30 | 0,028 |
| 40 | 0,046 |

Tabela 31 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, sem adição de álcool, com o heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 10 | 0,4600 |
| 15 | 0,01430 |
| 17,5 | 0,014000 |
| 20 | 0,012700 |
| 22,5 | 0,021700 |
| 25 | 0,0311 |

Tabela 32 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com adição de 2-butanol, com o heptano

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 15 | 0,0108 |
| 17,5 | 0,00138 |
| 20 | 0,00661 |
| 22,5 | 0,0102 |
| 25 | 0,0107 |
| 30 | 0,0170 |

Tabela 33 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com adição de 2-butanol, com o heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 10 | 0,533 |
| 15 | 0,346 |
| 17,5 | 0,364 |
| 20 | 0,00628 |
| 22,5 | 0,00534 |
| 25 | 0,0127 |

Tabela 34 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com adição de 2-propanol, com o heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 1 | 0,07780 |
| 1,5 | 0,00934 |
| 2 | 0,007310 |
| 2,5 | 0,024000 |
| 3 | 0,052200 |
| 5 | 0,133000 |
| 10 | 0,241000 |
| 15 | 0,332 |

Tabela 35 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com adição de 1-pentanol, com o heptano.

7.3.3. Actividade interfacial face a diferentes hidrocarbonetos

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 1 | 0,144 |
| 1,5 | 0,0150 |
| 2 | 0,000370 |
| 2,5 | 0,000177 |
| 3 | 0,00170 |
| 4 | 0,00684 |

Tabela 36 - Tensão interfacial de LASNa C20 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com decano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 0 | 0,0637 |
| 1 | 0,00240 |
| 2 | 0,00150 |
| 2,5 | 0,0007000 |
| 3 | 0,000508 |
| 3,5 | 0,00168 |
| 4 | 0,00603 |
| 5 | 0,0186 |

Tabela 37 - Tensão interfacial de LASNa C20 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com dodecano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 5 | Não estira |
| 7,5 | 0,426 |
| 10 | 0,0102 |
| 12,5 | 0,01840 |
| 15 | 0,02640 |
| 20 | 0,0483 |
| 25 | 0,0664 |

Tabela 38 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 5 | 0,0152 |
| 10 | 0,00340 |
| 12,5 | 0,00131 |
| 15 | 0,00832 |
| 17,5 | 0,00948 |
| 20 | 0,0120 |
| 25 | 0,0255 |

Tabela 39 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com decano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 10 | 0,00490 |
| 15 | 0,000200 |
| 17,5 | 0,00220 |
| 20 | 0,00810 |
| 25 | 0,0105 |

Tabela 40 - Tensão interfacial de LASNa C18 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com dodecano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 15 | 0,0108 |
| 17,5 | 0,00138 |
| 20 | 0,00661 |
| 22,5 | 0,0102 |
| 25 | 0,0107 |
| 30 | 0,0170 |

Tabela 41 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 15 | 0,0118 |
| 20 | 0,00310 |
| 22,5 | 0,000232 |
| 25 | 0,000373 |
| 27,5 | 0,00132 |
| 30 | 0,00310 |

Tabela 42 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com decano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 15 | 0,0243 |
| 20 | 0,0133 |
| 25 | 0,00370 |
| 30 | 0,000280 |
| 35 | 0,00150 |
| 40 | 0,00150 |

Tabela 43 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com dodecano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 20 | 0,02390 |
| 25 | 0,012600 |
| 30 | 0,004250 |
| 35 | 0,001100 |
| 40 | 0,005660 |

Tabela 44 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 20 | 0,0501 |
| 25 | 0,0408 |
| 30 | 0,03200 |
| 40 | 0,016800 |

Tabela 45 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com decano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 20 | 0,0719 |
| 25 | 0,0594 |
| 30 | 0,0534 |
| 40 | 0,0502 |

Tabela 46 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 %, com 0,75% 2-butanol, com dodecano.

7.3.4. Influência da distribuição de isômeros

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 5 | 0,0243 |
| 7,5 | 0,00764 |
| 10 | 0,000977 |
| 12,5 | 0,00396 |
| 15 | 0,0167 |
| 20 | 0,0217 |

Tabela 47 - Tensão interfacial de LASNa C15 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 10 | 0,167 |
| 20 | 0,0131 |
| 25 | 0,0131 |
| 30 | 0,00184 |
| 35 | 0,00281 |
| 40 | Precipita |

Tabela 48 - Tensão interfacial de LASNa 2-fenil-C15 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 1 | 0,0778 |
| 1,5 | 0,00934 |
| 2 | 0,00731 |
| 2,5 | 0,0240 |
| 3 | 0,0522 |
| 5 | 0,133 |
| 10 | 0,241 |
| 15 | 0,332 |

Tabela 49 - Tensão interfacial de LASNa C16 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano.

| NaCl (g/L) | IFT (mN/m) |
|------------|------------|
| 5 | 0,10100 |
| 7,5 | 0,02520 |
| 10 | 0,005620 |
| 12,5 | 0,001960 |
| 15 | 0,006680 |
| 20 | 0,008770 |

Tabela 50 - Tensão interfacial de LASNa 2-fenil-C16 0,5 %, com 0,75% 1-pentanol, com heptano.

7.4. Dados obtidos relativos ao sigma

| | PM | σ Médio |
|------------|-------|----------------|
| LASNa C9 | 300 | -1,6 |
| LASNa C12 | 346 | -0,6 |
| LAS Na C15 | 388,0 | 0,08 |
| LAS Na C16 | 411,0 | 0,9 |
| LAS Na C18 | 432,0 | 1,5 |
| LAS Na C20 | 454 | 2,4 |

Tabela 51 - Dados relativos ao peso molecular e ao sigma dos tensoactivos estudados e retirados da bibliografia.