

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO**



GERLÂNDIA ESTEVAM DO NASCIMENTO

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NA
RECUPERAÇÃO DE PETRÓLEO, UTILIZANDO COMO MATÉRIA PRIMA O
ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO**

**CUITÉ-PB
2014**

GERLÂNDIA ESTEVAM DO NASCIMENTO

**ESTUDO DA EFICIENCIA DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NA
RECUPERAÇÃO DE PETROLEO, UTILIZANDO COMO MATÉRIA PRIMA O
ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO**

Monografia apresentada ao Curso de
Licenciatura em Química da Universidade
Federal de Campina Grande, como forma
de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prof. Dr. Marciano Henrique Lucena Neto

CUITÉ-PB
2014



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

N244e Nascimento, Gerlândia Estevam do.

Estudo da eficiência dos sistemas microemulsionados na recuperação de petróleo, utilizando como matéria prima o óleo de coco saponificado. / Gerlândia Estevam do Nascimento – Cuité: CES, 2014.

60 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCEG, 2014.

Orientador: Marciano Henrique Lucena Neto.

1. Petróleo. 2. Tensoativo. 3. Microemulsão. I. Título.

CDU 552

GERLÂNDIA ESTEVAM DO NASCIMENTO

**ESTUDO DA EFICIENCIA DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NA
RECUPERAÇÃO DE PETROLEO, UTILIZANDO COMO MATÉRIA PRIMA O
ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO**

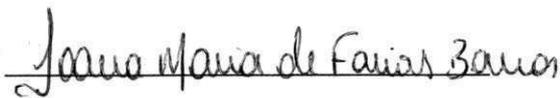
Monografia apresentada ao Curso de
Química da Universidade Federal de
Campina Grande, para obtenção do grau de
licenciatura em Química.

Aprovada em ___/___/___

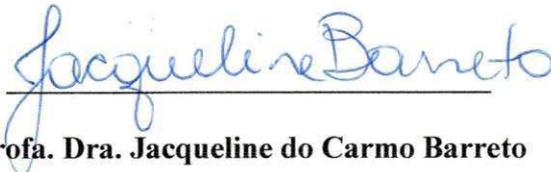
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marciano Henrique Lucena Neto

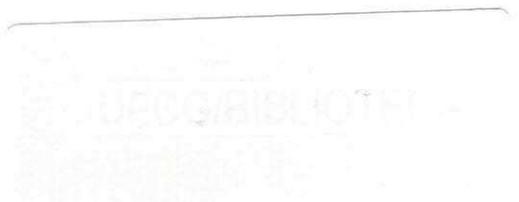


Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros



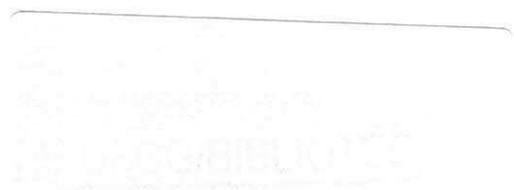
Profa. Dra. Jacqueline do Carmo Barreto

CUITÉ-PB
2014



**Salmo 139: A presença de Deus Salmo de Davi.
Ao regente do Coro.**

- ¹ Ó SENHOR Deus, tu me examinas e me conhece.
² Sabes tudo o que eu faço e, de longe, conheces todos os meus pensamentos.
³ Tu me vês quando estou trabalhando e quando estou descansando;
tu sabes tudo o que eu faço.
⁴ Antes que eu fale, tu já sabes o que vou dizer.
⁵ Estás envolta de mim por todos os lados,
e me protege com o teu poder.
⁶ Eu não consigo entender como tu me conheces tão bem;
o teu conhecimento é profundo demais para mim.
- ⁷ Aonde posso ir a fim de escapar do teu espírito?
Para onde posso fugir da tua presença?
⁸ Se eu subir ao céu tu estás lá;
se descer ao *mundo dos mortos, lá estás também.
⁹ Se eu voar para o oriente ou viver nos lugares mais distantes do Ocidente,
¹⁰ ainda ali a tua mão me guia, ainda ali tu me ajudas.
¹¹ Eu poderia pedir que a escuridão
me escondesse e que em volta de mim a luz virasse noite;
¹² mas isso não adiantaria nada porque para ti a escuridão não é escura,
e a noite é tão clara como o dia.
Tu não fazes diferença entre a luz e a escuridão.
- ¹³ Tu criaste cada parte do meu corpo;
tu me formaste na barriga da minha mãe.
¹⁴ Eu te louvo por que deves ser *temido.
Tudo o que fazes é maravilhoso, e eu sei disso muito bem.
¹⁵ Tu viste quando os meus ossos estavam sendo feitos,
quando eu estava sendo formado na barriga da minha mãe,
crescendo ali em segredo,
¹⁶ tu me viste antes de eu ter nascido.
Os dias que me deste para viver foram todos escritos no teu livro
quando ainda nenhum deles existia.
- ¹⁷ O Deus, como é difícil entender os teus pensamentos! E eles são tantos!
¹⁸ Se eu os contasse, seriam mais do que os grãos de areia.
Quando acordo ainda estou contigo.
- ¹⁹ Ó Deus como eu gostaria que tu acabasses com os maus!
Gostaria que os homens violentos me deixassem em paz!
²⁰ Eles falam mal de ti; contra ti falam coisas ruins.
²¹ Ó SENHOR Deus, como eu odeio os que te odeiam!
²² Eu os odeio com todas as minhas forças; eles são os meus inimigos.
- ²³ Ó Deus examina-me e conhece o meu coração!
Prova-me e conhece os meus pensamentos.
²⁴ Vê se há em mim algum pecado e guia-me pelo caminho eterno.”



DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho,
A Deus, meu eterno protetor,
A minha querida mãe, Maria de Lourdes,
A meu eterno apaixonado, Maciel.*

IUFMG/BIBLIOTECA I

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ... À Deus por me acompanhar em todos os momentos e por me dar capacidade para enfrentar os desafios da vida.

À minha querida mãe Maria de Lourdes que sempre fez de tudo por mim, sempre ao meu lado me apoiando e aconselhando, te amo Mãe!!!

Aos meus irmãos Vânia; Genilda; Girlene; Gerusa; e Genildo; pelo apoio, amor e carinho dado, amos vocês...

À meu namorado Maciel pelo seu amor, paciência, companheirismo e respeito dado nestes anos que mais precisei, te amo moh!!!

Aos meus tios e tias, avôs e avós, primos e primas pelo carinho e o apoio.

Aos meus amigos de toda vida pelo carinho e pela amizade.

Aos professores, Jacqueline, Zé Carlos, Juliano, Cláudia Patrícia, Ana Regina, Ladjane, Renato Santana, Denise Domingos, Gecílio, Josivânia Dantas, Paulo Sérgio, Vera Solange, Jair Stefanini, Luciano Barros, Maria de Jesus, Márcia, Jorge, Aurino Junior, Aluska Peres, Lauro Chavier, Anderson Scardua, Ana Maria, Caroline Zabendzala, Chico, André, Letícia, Ludmila, Ramilton, em especial a Joana e Marciano, por me ajudarem, por serem tão bons no que fazem, por me contagiarem com seus entusiasmos e suas alegrias, por me ensinar não somente os conceitos e teorias, mas também por servirem de inspiração para que, eu possa atuar como docente e seguir essa bela profissão sem que desista no meio do caminho, pelos os conselhos, pelas críticas, e pelo carinho.

A UFCG e seus funcionários por me aceitarem como aluna do CES.

RESUMO

O petróleo é sem dúvida a principal fonte de energia. É uma substância oleosa, formada a partir de matéria orgânica como substâncias provenientes da superfície da terra, ao serem depositados no fundo de oceanos, sob atuação de alta pressão ao longo de milhares de anos convertendo-se em petróleo. Atualmente um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias de perfuração de poços de petróleo, no que diz respeito aos processos de recuperação do óleo, consiste na questão da separação do petróleo e da água que vem emulsionada com o óleo, depois de serem extraídos do poço. Diante disso, as indústrias de perfuração de poços recorrem a métodos de recuperação de petróleo. Neste trabalho foi utilizado o método de sistemas microemulsionados (SME), classificado como método terciário. Tal método utiliza os tensoativos como matéria prima na preparação das microemulsões, no qual, esses têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, expandindo a eficiência de deslocamento. Este trabalho tem como objetivo estudar a eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação do petróleo. Para a obtenção dos pontos das microemulsões, foi realizado um estudo, onde esses pontos contêm a composição dos seguintes componentes 1º Ponto: fase oleosa (Querosene-10%), fase aquosa (Água destilada-10%), cotensoativo (Álcool isopropílico 64%), tensoativo (OCS-16%); 2º Ponto: fase oleosa (Querosene-20%), fase aquosa (Água destilada-10%), cotensoativo (Álcool isopropílico 56%), tensoativo (OCS-14%); 3º Ponto: fase oleosa (Querosene-30%), fase aquosa (Água destilada-10%), cotensoativo (Álcool isopropílico 48%), tensoativo (OCS-12%); 4º Ponto: fase oleosa (Querosene-10%), fase aquosa (Água destilada-20%), cotensoativo (Álcool isopropílico 56%), tensoativo (OCS-14%).

Palavras-chave: Petróleo, Tensoativo, Recuperação e Microemulsão.

ABSTRACT

Oil is undoubtedly the main source of energy. It is an oily substance formed from organic matter as substances from the surface of the earth, to be deposited on the bottom of oceans, acting under high pressure over millions of years turning into oil. Currently one of the main problems faced by drilling for oil industries, with regard to the processes of oil recovery, is the question of the separation of oil and water that is emulsified with the oil, after being extracted from the well. Thus, manufacturers of drilling resort to methods of oil recovery. In this work the method of microemulsion systems (EMS), classified as a tertiary method was used. This method uses the surfactants as starting material in the preparation of microemulsions, in which these are intended to reduce the interfacial tension between water and oil displacement efficiency by expanding. This work aims to study the efficiency of microemulsion systems in oil recovery. To obtain the points of microemulsions, a study where those points composition contains the following components was carried Point 1: Oily phase (Kerosene, 10%), aqueous (distilled water-10%), cosurfactant (isopropyl alcohol 64%), surfactant (OCS-16%, 2nd Place: oil phase (Kerosene-20%), aqueous phase (distilled water-10%), cosurfactant (isopropyl alcohol 56%), surfactant (OCS-14%); 3rd Point: oily phase (Kerosene, 30%), aqueous (distilled water-10%), cosurfactant (isopropyl alcohol 48%), surfactant (CST-12%); Point 4: Oily phase (Kerosene, 10%), aqueous phase (20% distilled water), cosurfactant (isopropyl alcohol 56%), surfactant (OCS-14%).

Keywords: Oil, Surfactant, Recovery and Microemulsion.

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

SME - Sistema Microemulsionados

ME – Microemulsão

FA - Fase Aquosa

FO – Fase Oleosa

CO – Cotensoativo

TA – Tensoativo

C/T – Razão Cotensoativo Tensoativo

CMC – Concentração Micelar Crítica

BHL – Balanço Hidrofílico Lipofílico

CNNPA - Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ANEEL - Agencia Nacional de Energia Elétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de cadeias carbônicas encontradas no petróleo	17
Figura 2: Ciclo-alcanos	17
Figura 3: Aromáticos.....	17
Figura 4: Método Rotativo	19
Figura 5: Molécula do tensoativo.....	22
Figura 6: Exemplo de tensoativo catiônico	22
Figura 7: Exemplo de tensoativo aniônico	23
Figura 8: Exemplo de tensoativo anfótero	23
Figura 9: Micela direta	25
Figura 10: Micela inversa	25
Figura 11: Determinação da CMC	26
Figura 12: Disposição das moléculas do tensoativoantes de atingir a concentração micelar crítica.	27
Figura 13: Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Kraft.....	27
Figura 14: Diagrama de fase de um tensoativo não iônico em água.....	28
Figura 15: Escala de Griffin	29
Figura 16: Representação dos tensoativos de baixo BHL e alto BHL	29
Figura 17: Representação das atividades de moléculas anfífilicas.	30
Figura 18: Estrutura molecular dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais.	32
Figura 19: Tipos de emulsões:	33
Figura 20: Estruturas de microemulsões	35
Figura 21: Diagrama ternário, mostrando a região de microemulsão.....	36
Figura 22: Esquema de um diagrama pseudoternários	37
Figura 23: Diagramas pseudoternários com relação C/T constante.....	37
Figura 24: Diagramas pseudoternários com relação água/tensoativo constante.	37
Figura 25: Sistemas de Winsor.....	38

Figura 26: Influencia do cotensoativo nas regiões de microemulsão;	39
Figura 27: Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura.....	40
Figura 28: Reação de saponificação do triglicerídeo catalisada por NaOH.....	43
Figura 29: Esquema do comportamento do tensoativo	44
Figura 30: Oleo de coco saponificado.....	49
Figura 31: Reação de saponificação.....	49
Figura 33: Emulsão do Petróleo e a solução de TA do OCS	51
Figura 34: Diagrama de fase.	52
Figura 35: Microemulsões em 4 pontos	53
Figura 36: Separação da mistura (petróleo e querosene) e o resíduo.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição elementar do petróleo típico	16
Tabela 2: Índice de saponificação do OCS.....	50
Tabela 3: Composição dos pontos e percentuais de extração do petróleo da água produzida para o método de microemulsões.	54

SUMARIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
1 INTRODUÇÃO	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Petróleo	16
2.1.1 Classificação do Petróleo.....	17
2.1.2 Método utilizado na Exploração do Petróleo	18
2.1.3 Extração e Obtenção do Petróleo.....	19
2.1.4 Tensoativos e Microemulsão como agentes recuperadores do Petróleo ..	20
2.1.5 Água Produzida	20
2.1.6 Processamento Primário	21
2.2 Tensoativos	21
2.2.1 Classificação dos tensoativos	22
2.2.2 Principais propriedades dos tensoativos	24
2.3 Óleos Vegetais	30
2.3.1 Obtenção dos tensoativos a partir de óleo vegetal.....	32
2.3.2 Características física e química do óleo de coco	32
2.4 Emulsão	33
2.4.1 Emulsão do tipo Água/Óleo (A/O) e Óleo/Água (O/A).....	33
2.5 Microemulsão	33
2.5.1 Formação das microemulsões.....	34
2.5.2 Estruturas das microemulsões	34
2.5.3 Processo de formações e propriedades das microemulsões.....	35
2.5.4 Diagramas de fases das microemulsões.....	36
2.5.5 Classificação de Winsor	38
2.5.6 Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões.....	38
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	42

3.1	Reagentes e Equipamentos utilizados.....	42
3.2	Escolha do tensoativo	42
3.3	Obtenção dos tensoativos.....	42
3.4	Caracterização dos tensoativo obtido	43
3.4.1	Determinação do Índice de saponificação (I.S.) do óleo de coco.....	43
3.4.2	Determinação da concentração micelar critica (CMC)	44
3.5	Preparação da solução dos tensoativo obtido	45
3.6	Método da solução de Tensoativo Pura	45
3.7	Escolha do cotensoativo.....	46
3.8	Escolha da fase oleosa	46
3.9	Estudo para a construção do diagrama de fase	46
3.10	Escolha dos pontos no diagrama de fase na região de microemulsão	47
3.11	Preparação das amostras de microemulsões	47
4	RESULTADOS.....	49
4.1	Saponificação do Óleo de coco.....	49
4.2	Soluções de tensoativos na simulação da emulsão do petróleo no poço	50
4.3	Medodo de microemulsão.....	51
5	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

O petróleo também chamado de ouro negro é um produto de grande importância para a sociedade em que vivemos, já que é fonte de energia e seus derivados são utilizados como matéria prima na manufatura de inúmeros bens de consumo, além disso, o petróleo vem marcando presença em nossas vidas como também na economia mundial (MARIANO, 2001).

Apesar de não ser renovável é um recurso natural e atende muitas das necessidades da população, desde produção de plástico a partir de eteno a combustíveis como gasolina, etanol, biodiesel, entre outros derivados, tais como: querosene, nafta, cosméticos, etc.

O petróleo é originado da formação de matéria orgânica como substâncias provenientes da superfície da terra (restos de animais e vegetais de origem marinha), ao serem depositados no fundo de oceanos, sob a atuação de alta pressão ao longo de milhares de anos convertendo-se em petróleo. É encontrado na natureza em rochas porosas chamadas de rochas reservatórias. Como essas rochas são permeáveis, o óleo escoar através delas pela crosta terrestre. No caso de ser aprisionado por rochas impermeáveis, logo se acumula formando jazidas de petróleo (FARIAS, 2008).

Dentre vários trabalhos com o mesmo intuito deste, encaixa-se o Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo dos autores Albuquerque H. S., *et al.* (2007), no qual, os autores citam sobre a problemática da produção do petróleo dentro do poço devido a baixa energia e ainda comenta dos métodos de recuperação avançada que vêm sendo bastante utilizados nos últimos anos, visto que apenas os métodos convencionais não têm solucionado o problema de deslocamento do óleo.

Atualmente um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias de perfuração de poços de petróleo, no que diz respeito aos processos de recuperação do óleo, consiste na separação do petróleo e da água que vem emulsionada com o óleo, depois de serem extraídos do poço. Esta água é chamada de água produzida, devido a ser extraída juntamente com o petróleo durante as atividades de produção nas áreas petrolíferas.

Muitos métodos visam recuperar esse óleo, dentre eles, destacam os SME. Já que, esse método visa reduzir a tensão interfacial entre o óleo e a água emulsionados, aumentando a eficiência do fator de recuperação.

Segundo Vale (2009), a utilização dos SME na recuperação de petróleo provoca alguns efeitos, tais como: diminuir a tensão interfacial entre a água e o óleo, melhorar o processo de dessorção (processo pelo qual uma substância é liberada em determinada superfície) do óleo da rocha, atuar na saturação de óleo residual no reservatório, aumentar a eficiência de deslocamento do óleo no poço.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a utilização de Sistemas Microemulsionados (SME) na recuperação do Óleo de poços da indústria de petróleo, para isso, utilizamos os seguintes constituintes: TA, FO, FA, e CO.

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que, mesmo em pequenas concentrações, reduzem de forma considerável a tensão superficial da água ou a tensão interfacial de dois líquidos imiscíveis. Já os cotensoativos são moléculas não iônicas associadas aos tensoativos iônicos, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo emulsivo comum. Porém, há casos em que o tensoativo é capaz de cumprir sua função sem que seja necessária a presença dos cotensoativos. Esses constituintes em condições previamente determinadas servirão para separação do óleo e da água produzida nos poços de petróleo.

Este trabalho foi desenvolvido, de acordo com as seguintes etapas: 1ª etapa foi feito o levantamento bibliográfico, na 2ª etapa consistiu na execução dos procedimentos experimentais, tais como: Determinação dos tensoativos (OCS) a partir do processo de saponificação, Preparação da solução de TA 3M, Construção do diagrama de ME, Escolhas dos pontos no diagrama pseudoternários para a preparação das ME, Preparação das ME, Realização dos testes de separação do óleo e da água, utilizando as ME.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Petróleo

A denominação "petróleo" é originada do latim *petroleum*, na qual, petro significa pedra e oleum significa óleo, logo óleo da pedra ou óleo que vem da pedra (FARIAS, 2006).

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável e menos denso do que a água possui um cheiro característico e apresenta uma coloração variando do negro a castanho escuro.

O petróleo bruto é uma complexa mistura de hidrocarbonetos (alcanos mais simples até aromáticos mais complexos) e compostos inorgânicos tais como nitrogênio, oxigênio, enxofre, metais, entre outros elementos. O petróleo depois de retirado do reservatório, ainda está acoplado a outras substâncias como água, matéria inorgânica e gases dissolvidos (BRASIL et al., 2011, apud MELO, 2013).

Podemos observar na Tabela 1 abaixo, a composição elementar do petróleo típico e o que mais predomina nesta substância.

Tabela 1: Composição elementar do petróleo típico

Elemento	Massa relativa (%)
Hidrogênio	11- 14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06- 8%
Nitrogênio	0,11- 1,7%
Oxigênio	0,1 a 2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas, 2001 *apud* (VOLTANONI, 2012)

Nesta tabela, podemos observar que existe alta porcentagem de carbono e hidrogênio no petróleo, e os demais elementos encontrados são os contaminantes Thomas 2001, *apud* (VOLTANONI, 2012).

2.1.1 Classificação do Petróleo

Segundo Farias (2008), o petróleo pode ser classificado de acordo com a predominância dos hidrocarbonetos em sua composição, como quando encontrados no óleo cru em:

- Parafínicos ou Alcanos → Cadeias carbônicas retilíneas ramifica ou não, com ligações simples entre os átomos de carbonos.

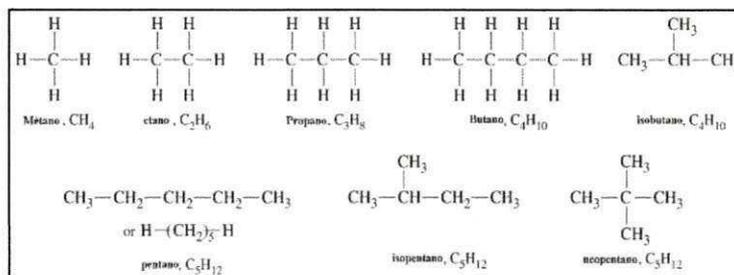


Figura 1: Tipos de cadeias carbônicas encontradas no petróleo
Fonte: Google imagem

- Naftênicos ou Ciclo-alcanos → Cadeias carbônicas fechadas, com ligações simples entre os átomos de carbonos.

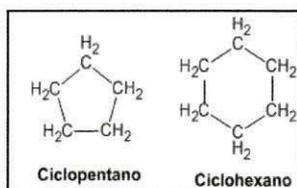


Figura 2: Ciclo-alcanos
Fonte: Google imagem

- Misto → Possuem misturas de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com propriedades intermediárias, de acordo com maior ou menor percentagem de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos.
- Aromáticos → Compostos por uma cadeia fechada de seis átomos de carbonos com ligações simples e duplas, alternadas. Este tipo de petróleo é raro, produz excelentes solventes de qualidade e gasolina de alto índice de octanagem.

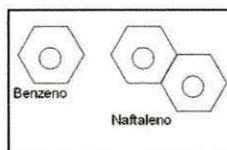


Figura 3: Aromáticos
Fonte: Google imagem

2.1.2 Método utilizado na Exploração do Petróleo

O petróleo é encontrado no Brasil tanto em áreas terrestres como também em campos marítimos. Segundo a Petrobras, cerca de 65% das áreas exploradas é centrada no mar, chegando a mais de 400 metros de profundidades. Com o passar dos anos, o número de perfuração em águas, cada vez mais profundas, vem crescendo.

A exploração de petróleo, pertence à cadeia *upstream*, e é considerado um processo arriscado e de alto custo. Esse processo se divide em duas etapas: a primeira constituída de estudos geológicos e geofísicos, e o segundo da perfuração de um ou mais poços de prospecção (ALMEIDA, 2004).

Na primeira etapa são realizados estudos, que utilizam tanto a geologia como também a geofísica para encontrar e medir as dimensões em quantidades de barris correspondentes aproximadamente a 159 litros de petróleo das reservas existentes.

Nesse processo, são utilizadas técnicas especializadas para uma análise minuciosa do solo e subsolo em busca de jazidas de petróleo (ANEEL, 2008).

Porém, a certeza da existência ou não do petróleo num reservatório, apenas será possível, após a perfuração do primeiro poço. No caso, de ser confirmada a presença de petróleo logo na primeira perfuração, são realizadas outras perfurações para estabelecer os limites do campo. Tais perfurações são chamadas de poços de delimitação ou extensão. Estes primeiros poços são classificados como poços exploratórios. Ao confirmar que a área estudada é rica em petróleo sendo comercialmente viável a sua produção, são realizados outras perfurações de desenvolvimento, onde os campos serão postos em produção (CEPA, 1999 *apud* SILVA, 2008).

A perfuração de um poço de petróleo é realizada através de uma sonda. Existem basicamente dois métodos de perfuração de poços: Método Percussivo (a perfuração é realizada pelo esmagamento da rocha através de golpes causando assim sua fragmentação), e o Método Rotativo (a perfuração é realizada através do movimento de rotação de uma broca de aço, levando a rocha a se comprimir retirando seu brilho). O método rotativo é o método padrão das indústrias que está sendo utilizado nas perfurações atuais (Cursos técnico de Petróleo/UFPR).

Nesse método as rochas são perfuradas pela ação da rotação e o peso aplicado a uma broca de aço existente na extremidade de uma coluna de perfuração, a qual é formada por tubos de paredes espessas e por tubos de paredes finas. O efeito do peso aplicado e a rotação da broca de aço causa a fragmentação da rocha gerando cascalhos,

os quais são removidos por meio de um fluido de perfuração. Esse fluido é injetado pela cabeça da injeção por dentro da coluna de perfuração, e retorna à superfície percorrendo o espaço anular, trazendo consigo os cascalhos cortados pela broca (RODRIGUES, 2011). Veja na Figura 4 a seguir a representação deste sistema.

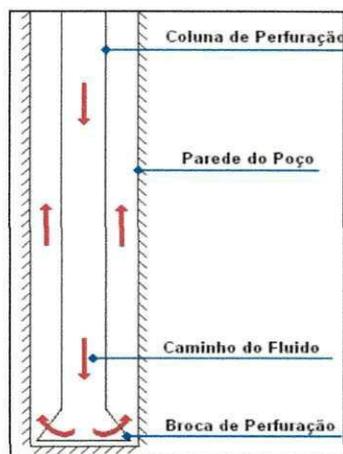


Figura 4: Método Rotativo

Fonte: Curso técnico de Petróleo/UFPR

2.1.3 Extração e Obtenção do Petróleo

Depois do processo de perfuração, dá-se início ao processo de extração do petróleo. Esse processo varia de acordo com o grau de profundidade, no qual, o petróleo se encontra. Pode-se estar nas primeiras camadas do solo ou a milhares de metros abaixo do nível do mar. O petróleo é encontrado na terra acima de uma camada de água salgada e embaixo de uma camada de gás em alta pressão. Deste modo, ao perfurar o poço jorra petróleo até a superfície, como consequência, a pressão diminui fazendo com o que o petróleo pare de jorrar. Isso faz com que seja necessário o uso de equipamentos adequados, normalmente conhecidos como “cavalo de pau”, no qual, irá bombear o petróleo até superfície. No caso do mar, a extração é bem mais complexa, nesse processo é necessário o uso de equipamentos especiais de perfuração e extração por meio de bombas em plataformas e navios (FOGAÇA, 2013).

Segundo a Aneel 2008, a extração é a primeira fase da cadeia produtiva de petróleo, por isso é um processo bastante caro. Perante isso, surgem as estratégias de mercado tais como, realização de pesquisas das condições de ofertas, consumo e do valor atribuído e previsto para o petróleo no mercado internacional. Assim, é preciso determinar se é comercialmente viável produzir o petróleo descoberto. Em outras palavras, quanto maior a perspectiva de escassez, pressão do consumo e aumento dos

valores atribuído ao petróleo, maiores os investimentos que podem ser aplicados no processo de extração.

2.1.4 Tensoativos e Microemulsão como agentes recuperadores do Petróleo

A energia natural nos reservatórios de produção de petróleo é baixa, conseqüentemente, retém grande quantidade de hidrocarboneto. Entretanto, há processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional. Denominam-se tais processos, de métodos de recuperação que, de certa forma, interferem nas características do reservatório que favorecem a retenção exagerada de óleo. É classificado como método convencional de recuperação o método da injeção de fluido, no qual, é aplicado no reservatório com o objetivo de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha (THOMAS, 2001).

Existem vários métodos de recuperação terciária. Um deles consiste na injeção de solução de tensoativos, já que estes têm a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, aumentando a eficiência de deslocamento (CURBELO, 2006).

Entretanto, a eficiência do varrido da injeção de solução de tensoativo apresenta baixos valores, por causa da baixa viscosidade dessas soluções em relação ao óleo. Com isso, surgiu a injeção de microemulsão que, por ser um fluido com maior viscosidade e que também reduz as tensões interfaciais, aumenta a eficiência do varrido (ALBURQUERQUE *et al*, 2007).

2.1.5 Água Produzida

No campo de petróleo, ocorre geralmente a produção de óleo, gás, e água, juntamente com impurezas. Esta água é chamada de água produzida, devido estar associada à produção de petróleo. É um subproduto indesejável, que sempre está presente nas extrações de petróleo, e é gerada quando grandes quantidades de águas contidas nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo (MORAES *et al*, 2004, *apud*, GOMES, 2009).

Segundo Rego (2008), "... a água produzida a qual ocorre por 2 vias: parte pode ser produzida como água livre (*free water*) (isto é, água que se separará muito rapidamente) e parte da água pode ser produzida na forma de emulsão".

2.1.6 Processamento Primário

Quando o petróleo é retirado do poço ele vem emulsionado com a água produzida, porém o interesse econômico é apenas na produção do óleo e gás, então é preciso realizar o processamento primário dos fluidos sob condições controladas, nos campos (marítimos e terrestres). Em outras palavras, realizar a separação do óleo, do gás e da água com as impurezas em suspensão (processamento primário simples), tratar os hidrocarbonetos para que possam ser transferidos para as refinarias, e fazer o tratamento da água para reinfecção ou descarte (processamento primário complexo) (THOMAS *et al.*, 2004, *apud* GOMES, 2009).

Segundo Brasil *et al.*, (2011), *apud* Siqueira, (2012) “O processamento primário de petróleo tem como objetivos:”

- ✚ Separação das fases oleosa, gasosa e aquosa, nos equipamentos conhecidos como separadores.
- ✚ Tratar a fase oleosa para redução da água emulsionada e dos sais dissolvidos.
- ✚ Tratar a fase gasosa para redução do teor de água, e se necessário de outros contaminantes.
- ✚ Tratar a fase aquosa para descarte e/ou reinjeção nos poços produtores.

2.2 Tensoativos

Os tensoativos têm inúmeras aplicações, dentre essas, a recuperação avançada de petróleo. Os tensoativos são utilizados quando se deseja diminuir as interações interfaciais entre os fluidos, proporcionando um melhoramento do escoamento do óleo no reservatório, aumentando a produção de petróleo (VALE, 2009).

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que, mesmo em pequenas concentrações, reduzem de forma considerável a tensão superficial da água ou a tensão interfacial de dois líquidos imiscíveis. Essa substância apresenta propriedade anfifílica, ou seja, possuem grupos diferentes e interligados, isto é, possuem na mesma molécula, uma cabeça polar, parte hidrofílica da molécula que é solúvel em água, e uma cauda apolar, parte hidrofóbica solúveis em compostos orgânicos (CURBELO, 2006).

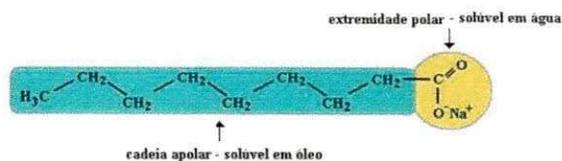
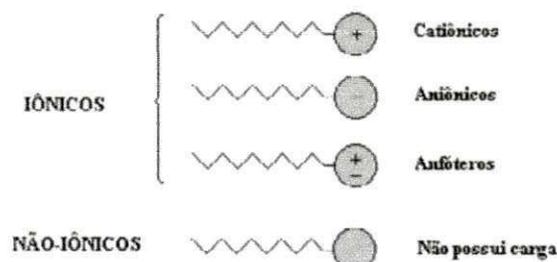


Figura 5: Molécula do tensoativo

Fonte: Curbelo, 2006

2.2.1 Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com sua parte polar (a cabeça) após a dissolução aquosa, em dois tipos, tais como: iônico que se dividem em catiônicos, aniônicos, e anfóteros, e não iônicos, como ilustra a figura abaixo:



2.2.1.1 Iônico

Os tensoativos iônicos se dividem em três tipos:

Catiônicos:

Os tensoativos catiônicos quando dissociados em água apresentam íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio (CURBELO, 2006).

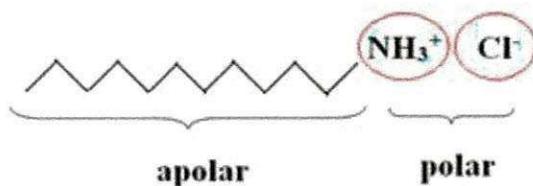


Figura 6: Exemplo de tensoativo catiônico
(Cloreto de hexadeciltrimetilamônio)

Fonte: Google imagem

❖ Aniônicos:

Os tensoativos aniônicos são o contrário dos tensoativos catiônicos, já que quando dissociados em água apresentam íons carregados negativamente na superfície ativa. Possuem um ou mais grupamentos funcionais. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (SILVA, 2008).

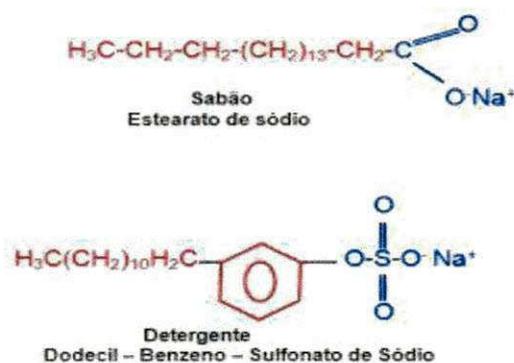


Figura 7: Exemplo de tensoativo aniônico
Fonte: Google imagem

❖ Anfóteros:

Os tensoativos anfóteros possuem tanto caráter aniônico como também caráter catiônico no meio hidrofóbico. Dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica (alto valor de pH), ou catiônica (baixo valor de pH) ou neutra (SANTOS, 2007). “Os aminoácidos e as betaínas são os principais representantes dessa classe” (VALE, 2009).

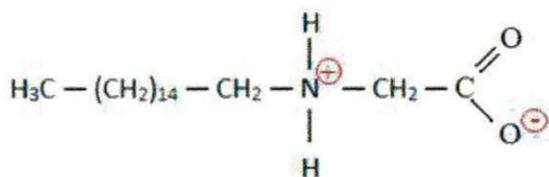


Figura 8: Exemplo de tensoativo anfótero
Fonte: Google imagem

2.2.1.2 Não-iônicos

Segundo Viana, (1994) *apud* Moura, (1997), Os tensoativos não iônicos são substâncias que não se dissociam em solução aquosa, ou seja, não formam íons. Além

disso, sua hidrofília se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuam forte afinidade pela água.

“Existem basicamente três grupos de tensoativos não iônicos: alcanolamidas de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos como polióis, e tensoativos etoxilados e propoxilados” (VALE, 2009).

2.2.2 Principais propriedades dos tensoativos

É importante conhecer as principais propriedades dos tensoativos para aplicação dos mesmos nos diferentes processos da indústria petrolífera. Algumas destas propriedades serão apresentadas a seguir.

2.2.2.1 Micelização dos tensoativos

Os tensoativos tem a capacidade de se agregarem formando as micelas (MELO, 2013).

A formação de micelas ocorre quando as interfaces ou superfícies, já estão saturadas com tensoativos, e a solubilidade máxima dos tensoativos foi atingida (CABRAL, 2012). Cada micela é composta por certo número de moléculas de tensoativos chamado número de agregados, que geralmente diz o tamanho e a geometria do sistema micelar.

“A formação de agregações de colóides pode também ocorrer em vários solventes apolares, neste caso, os agregados dos tensoativos são chamados micelas diretas ou micelas inversas” (MANIASSO, 1999).

As micelas diretas (Figura 9) se formam em solução aquosa, na qual, a parte hidrofílica (cabeça polar) dos tensoativos fica dirigida para fora da micela em contato com a água, e a parte hidrofóbica (cauda apolar) dos tensoativos são direcionadas para o interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água.

Isto explica a capacidade das soluções micelares solubilizarem várias substâncias insolúveis em água (SANTOS, 2007).

Já as micelas inversas (Figura 10) são justamente o contrário de micelas diretas, a parte hidrofílica (cabeça polar) dos tensoativos é voltada para o centro da micela, e a

parte hidrofóbica (caldá apolar) dos tensoativos é direcionada para o meio (CURBELO, 2006)

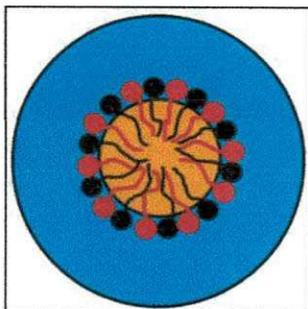


Figura 9: Micela direta (O/A).
Fonte: Autoria própria

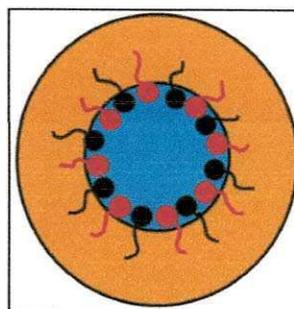


Figura 10: Micela inversa (A/O).
Fonte: Autoria própria

2.2.2.2 Concentração micelar crítica (CMC)

As moléculas de tensoativos, em soluções diluídas, agem como eletrólitos típicos na formação de monômeros, direcionando-se nas interfaces para diminuir a tensão interfacial (VALE, 2009).

Na dissolução em um dado solvente, quando se aumenta a quantidade de tensoativos, tende-se a chegar a uma concentração máxima que determina a saturação na interface. Com isto, as moléculas não se adsorvem mais, e dá-se início ao processo de formação espontânea de agregados moleculares, chamados micelas (NOME, NEVES, IONESCU, 1982, *apud* LUCENA NETO, 2005).

O processo de micelização, a uma dada temperatura, ocorre a partir da concentração micelar crítica que é uma característica de cada tensoativo (CURBELO, 2006).

A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água (SANTOS, *et al.* 2007).

Geralmente, a CMC é determinada através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-química, como: condutividade, tensão interfacial, tensão superficial, pressão osmótica entre outros (Silva, 2008).

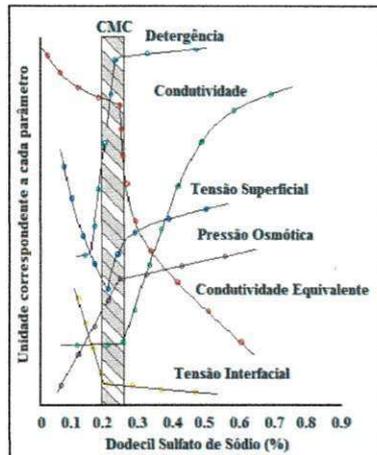


Figura 11: Determinação da CMC do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas
 Fonte: Rosen, 1978 apud (FERNANDES, 2005)

2.2.2.3 Tensão superficial e Tensão interfacial

“A tensão superficial é a medida de resistência do filme que parece cobrir a superfície de um líquido” (ATKINS, 2006). Ou seja, é a tendência que as moléculas da superfície têm de serem puxadas para o interior do líquido, quanto maior for a tensão superficial, maior será a resistência do filme.

De acordo com Borsato, 2004 (apud MELO, 2013, p. 23) As propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas podem ser alteradas pelos tensoativos. Os tensoativos são substâncias que apresentam propriedades anfífilas, ou seja, possuem uma parte da molécula polar (hidrofílica) interagindo com a água, e a outra parte apolar (hidrofóbica) tendo afinidade com hidrocarbonetos. Ao adicionar o tensoativo à água, suas moléculas se reorganizam diminuindo a repulsão entre os grupos apolares e polares (água), sendo que a parte hidrofílica fica voltada para a solução e a parte hidrofóbica fica na interface água-ar, diminuindo a tensão superficial da água (Figura 12).

Chamamos de tensão interfacial quando na interface de separação entre dois líquidos imiscíveis ou entre um líquido e um gás forma-se uma força de atração entre as moléculas interfacial. A tensão interfacial tem as mesmas unidades que a tensão superficial (N/m).

“Essa propriedade é afetada pela presença de substâncias polares, mesmo em pequenas quantidades, pois estas além de afetar as propriedades elétricas do óleo, possuem centros ativos que aceleram o seu envelhecimento” (GODINHO, 2009).

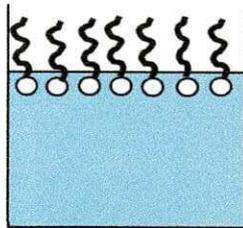


Figura 12: Disposição das moléculas do tensoativos de atingir a concentração micelar crítica.
Fonte: Fonte: Autoria própria

2.2.2.4 Ponto de Kraft e o ponto de turbidez

“O ponto de Kraft é a temperatura a partir da qual os tensoativos iônicos podem formar micelas, e é determinada quando a curva de solubilidade apresenta um crescimento exponencial em função da temperatura” (PEGADO, 2008).

Essa propriedade pode ser medida pelo método de espectrofotométrico ou turbidimétrico, porém, o método mais utilizado é o método visual devido à praticidade e a rapidez de determinação (SANTOS, 2002 *apud* FERNANDES, 2005).

Acima do ponto de Kraft para baixas concentrações no diagrama de fases de um tensoativo iônico mostra a presença de uma solução de monômeros (região II), e abaixo da temperatura de Kraft, também a baixas concentrações, no diagrama de fases encontra-se o tensoativo precipita na forma de cristais hidratados (região I), já para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Kraft encontra-se na região III do diagrama de fases a formação de soluções micelares (FERNANDES, 2005). Conforme mostra na Figura 10 abaixo.

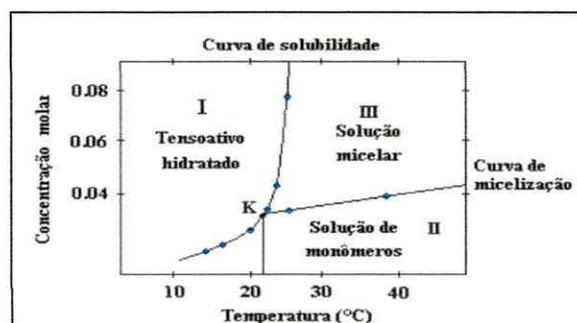


Figura 13: Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Kraft
Fonte: Fernandes, 2005.

Esse fenômeno da temperatura de Kraft não apresenta nos tensoativos não iônicos, pois ao contrário dos tensoativos iônicos, sua solubilidade diminui com o

aumento da temperatura, porém um fator que caracteriza esses agentes é o ponto de turbidez (CURBELO,2006).

“Após o aquecimento, a solução destes tensoativos fica turva e dividida em duas fases, em uma determinada temperatura e concentração” (MELO, 2013).

“A separação das fases ocorre quando a temperatura do meio atinge a temperatura do ponto de turbidez” (FERNANDES, 2005).

“Desta forma, a micelização para os tensoativos não iônicos acontece abaixo do ponto de turbidez” (Corti, Minero,Digiorgio, 1984 *apud* NETO, 2005). Como mostra na figura 11 abaixo.

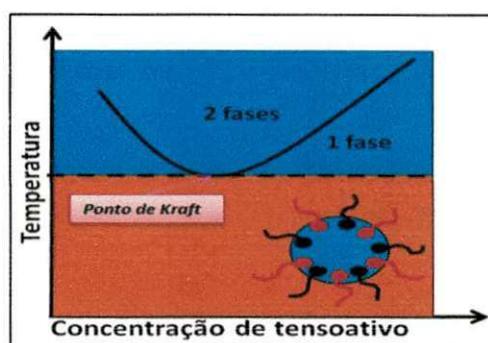


Figura 14: Diagrama de fase de um tensoativo não iônico em água.
Fonte: Autoria própria

2.2.2.5 Balanço hidrofílico-lipofílico

Em 1949, o cientista Griffin desenvolveu o Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) que é uma propriedade características de cada tensoativo, e tem a finalidade de determinar, qual o melhor tipo de tensoativo a ser utilizado na preparação de emulsões do tipo que se deseja, seja, água em óleo (A/O micela inversa) ou óleo em água (O/A micela direta) (FERNANDES, 2005).

Segundo Berthod, (1983) *apud* (CUBERLO, 2006) O BHL é uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes polar e apolar existentes na estrutura da molécula. Esta escala foi introduzida para caracterizar os tensoativos não iônicos utilizando, como grupo hidrofílico, o óxido de etileno. A predominância de uma destas partes dará à molécula anfifílica características específicas e determinará os tipos de aplicações de cada uma.

“Nesse sistema, são atribuídos às substâncias tensoativas valores de BHL que variam de 1 a 18, aumentando estes à medida que a substância se torna mais hidrófilas” (FERNANDES, 2005).

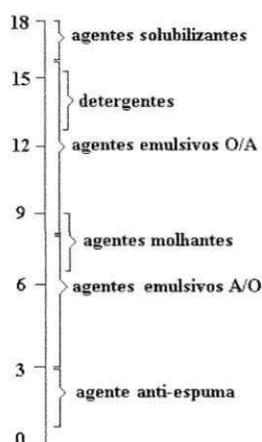


Figura 15: Escala de Griffin
Fonte: Fernandes, 2005

De acordo com a **Figura 15**, os valores mais altos de BHL são dos tensoativos mais hidrofílicos, onde atuam principalmente nas emulsões O/A, já os que possuem valores baixos de BHL, são mais lipofílicos, e estes atuam nas emulsões A/O.

Segundo Fernandes, (2005) “Para estabelecer o valor de BHL, Griffin 1949 e Duane 1987 desenvolveram relações empíricas baseadas na atividade e nas contribuições de grupos”.

O BHL de uma mistura pode ser dado por:

$$\text{BHL} = \sum X_i \cdot (\text{BHL})_i \text{ (I)}$$

Onde: X_i → fração em peso do componente ou mistura i no balanço hidrofílico-lipofílico. A equação de Duane 1987 que leva em consideração a contribuição de grupos pode ser dada por:

$$\text{BHL} = 7 + \sum H_i \text{ (II)}$$

onde: H_i → contribuição dos grupos (i) hidrofílicos e lipofílicos.

A Figura 16 mostra a representação de dois tensoativos com diferentes valores de BHL, comparando seus tamanhos das cadeias hidrofílica e lipofílica.

O tensoativo que tem a cabeça hidrofílica maior possui um alto BHL, e um tensoativo de baixo BHL, possui uma cadeia lipofílica maior (CURBELO, 2006).

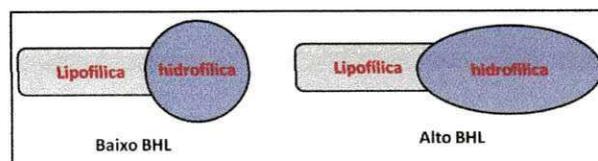


Figura 16: Representação dos tensoativos de baixo BHL e alto BHL
Fonte: Autoria própria

Ou seja, “Quando uma molécula predomina o caráter lipofílico, a substância exibe uma maior afinidade com os compostos apolares, sendo visível sua solubilidade nestes. Quando o grupo hidrófilo da molécula é maior, sua solubilidade é maior em solventes polares” (NOBREGA, 2003).

Existem outros fatores que, como o BHL possa ajuda na escolha do tensoativo, tais como a estrutura do substrato, as condições do meio, a temperatura, entre outros, que podem até chegar a ser decisivos na escolha do tensoativo apropriado (SILVA, 2008).

2.2.2.6 Adsorção

“Os tensoativos têm a propriedade de adsorção, reduzindo significativamente a tensão interfacial. Isto é explicado pela existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam de acordo com a suas características” (SILVA, 2008).

A Figura 17 representa a adsorção em diferentes situações, tais como: a) interface ar/água, b) interface água/óleo, c) formação de estrutura organizada, d) adsorção sobre sólidos polares, e formação de bicamadas e f) micelas.

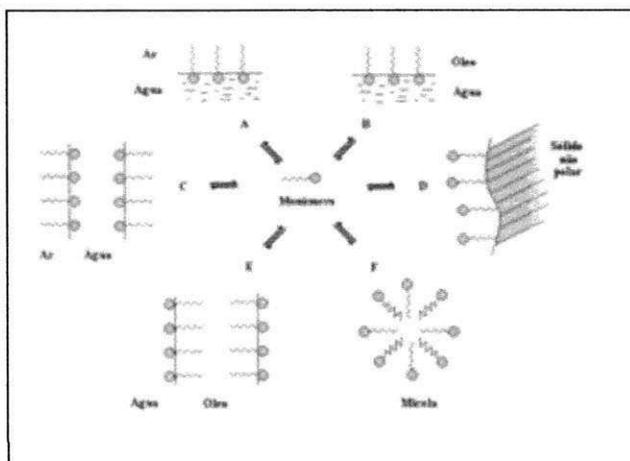


Figura 17: Representação das atividades de moléculas anfifílicas.

Fonte: Silva, 2008

2.3 Óleos Vegetais

Segundo Moretto e Feet (1998) *apud* (NETO, 2008) “Óleos e gorduras são substâncias lipofílicas bastante utilizadas pelos organismos vivos, podendo ser de origem animal, vegetal ou mesmo bacteriana”.

O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA - resolução de nº 20/77) define se a substância é classificada como óleo ou como gordura. Este conselho estabelece o limite inferior de 20°C para o ponto de fusão, ou seja, abaixo desse limite, a substância é classificada como óleo (líquido a temperatura ambiente) (NETO, 2008).

O óleo vegetal é obtido de plantas, sendo na maioria das vezes, extraído das sementes ou grãos destes vegetais conhecidos como oleaginosos. Possuem em sua composição os triglicerídeos, estes são compostos de três moléculas de ácido graxo (AcG) com uma molécula de glicerol. Cerca de 95% da massa molecular dos triglicerídeos é composta por acilas que são os principais constituintes dos óleos vegetais e em menor proporção como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres, glicolipídeos, fosfolipídeos, proteínas, e esteróis, entre outras substâncias (MORETTO e FEET, 1998, WEISS, 1970, KRAUSE e MAHAN, 1991; *apud* NETO, 2008).

Os AcGs são chamados de ácidos monocarboxílicos com cadeia carbônica longa. A grande maioria dos AcGs naturais não apresentam ramificações, além disso, possuem um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese (RAMALHO *et al*, 2012).

Podem ser classificados como saturados (possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química) ou insaturados (contêm uma ou mais ligações duplas no seu esqueleto carbônico; são mais reativos e mais suscetíveis a termo oxidação) (REDA *et al*, 2007).

“Os ácidos graxos diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e também pelo número de insaturações” (RAMALHO *et al*, 2012).

Note-se que usualmente as ligações duplas se apresentam, quase sempre, separadas por um grupo metilênico (-CH=CH-CH₂-CH=CH-), e raramente se apresentam conjugadas (-CH=C=CH-). Essas ligações duplas impedem a rotação livre dos átomos gerando os isômeros nas configurações *cis*, que é a mais comum entre os AcGs dos óleos vegetais, e *trans* (MORETTO e FEET, 1998, WEISS, 1970, KRAUSE e MAHAN, 1991; *apud* NETO, 2008).

“Nos óleos vegetais, os AcGs mais comuns são o palmítico (C16:0) e o estearico (C18:0), entre os saturados, e oléico (C18:1(9)), linoléico (C18:2(9,12)) e linolênico (C18:3(9,12,15)), entre os insaturados” (NETO, 2008). Como mostra na Figura 18 abaixo.



Figura 18: Estrutura molecular dos principais ácidos graxos dos óleos vegetais.
Fonte: Neto, 2008

2.3.1 Obtenção dos tensoativos a partir de óleo vegetal

Os óleos vegetais são formados de uma mistura de ácidos graxos e glicerol combinados na forma de triésteres. Na obtenção dos tensoativos, o óleo vegetal (triglicerídeo) passa pelo o processo de hidrólise (saponificação), que é uma reação simples, catalisada por uma base (NaOH), no qual, o produto obtido são os mais simples e imediatos destes tensoativos, os carboxilatos metálicos (SOUSA, 2005).

2.3.2 Características física e química do óleo de coco

Segundo a resolução - RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 da Diretoria Colegiada da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), a identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer aos óleos e gorduras vegetais são:

✚ Óleo ou gordura de coco

O óleo de coco pode ser definido como óleo comestível obtido do fruto de *Cocos nucifera* (coco) através de processos tecnológicos adequados. Possuem cor, odor, e sabor característico e apresenta em maior percentual em sua composição os ácidos graxos: Láurico (C 12:0) (43,0 - 51,0) %, Mirístico (C 14:0) (16,0 - 21,0) %, Palmítico (C 16:0) (7,5 - 10,0) %. Algumas características físicas e químicas estão apresentadas a seguir:

- Densidade relativa, 40° C/20° C é de 0,908 - 0,921
- Índice de saponificação é de 248 - 265
- Índice de iodo (Wijs) é de 6 - 11

2.4 Emulsão

Segundo Shaw (1975), *apud* (SHONS, 2008) “Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal”.

A fase interna é chamada de fase dispersa, e a fase externa é chamada de fase contínuam. Existem dois tipos de emulsões:

2.4.1 Emulsão do tipo Água/Óleo (A/O) e Óleo/Água (O/A)

As emulsões (A/O) ocorrem quando a emulsão possuem fase interna oleosa e fase externa aquosa. Já as emulsões (O/A) são justamente o contrario, fase interna é aquosa e fase externa é oleosa.

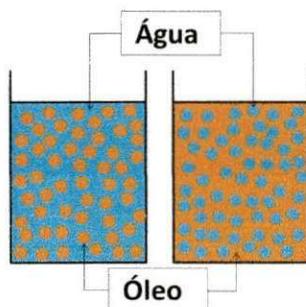


Figura 19: Tipos de emulsões:
Água/Óleo (A/O) e Óleo/Água (O/A)
Fonte: Autoria própria

É possível se distinguir, através de métodos físicos e físico-químicos se uma determinada emulsão é de óleo em água, ou vice-versa (SOUSA, 2005).

2.5 Microemulsão

Depois do surgimento dos tensoativos, o conceito de que a água e o óleo não se misturam tornaram-se ultrapassado, já que, o tensoativos diminuir a tensão interfacial e produzem interações entre a água e o óleo (GOMES, 2009).

Segundo Ansel *et al*, (2000, p. 307), “As microemulsões são misturas isotrópicas, termodinamicamente estáveis e opticamente transparente, de um sistema bifásico de óleo e água, estabilizadas com tensoativos”.

Conforme Moulik e Paul, 1998 *apud* (BELTRAME, 2006, p.47) “Nas emulsões o tamanho das gotículas dispersas é maior do que 0,1 μ m (normalmente 0,2-19 μ m), o que lhes confere um aspecto leitoso. Ao contrario das emulsões, o diâmetro médio das gotículas das microemulsões é muito menor, variando entre 5-100 nm”.

Tanto as microemulsões de “O/A” quanto as de “A/O” podem formar-se espontaneamente quando se agita o óleo e a água com os tensoativos adequados. O tipo de emulsão produzida depende das propriedades do óleo e dos agentes tensoativos utilizados (ANSEL *et al*, 2000, p. 307).

As microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as verdadeiras emulsões (ARAUJO, 2004).

2.5.1 Formação das microemulsões

Segundo Schulman e Montague (1961), *apud* (GOMES, 2009) “Concluíram que a microemulsão é formada por tensoativo, contendo ou não cotensoativo na correta proporção, na presença das fases apolar e polar, formando assim um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos”.

“O cotensoativo é uma molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo possui uma grande parte polar” (NOBREGA, 2003).

2.5.2 Estruturas das microemulsões

Segundo Fernandes (2005), “As estruturas das microemulsões se encaixam em três grandes categorias: óleo em água (O/A), onde gotículas de óleo são envolvidas por uma região contínua em água, água em óleo (A/O), na qual, gotas de água são envolvidas por óleo e, bicontínua, que é uma estrutura na qual, ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, com nenhum dos dois rodeando o outro.” Como representado na Figura 20 abaixo:

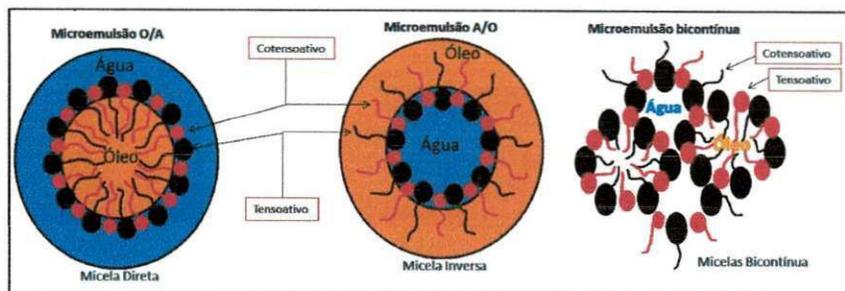


Figura 20: Estruturas de microemulsões “O/A”, “A/O”, e bicontínua.

Fonte: Autoria própria

A microemulsão O/A apresenta micela do tipo direta com a parte apolar voltada para dentro em contato com o óleo (parte apolar) e a parte polar voltada para fora em contato com a água que é polar, já a microemulsão A/O apresenta micela do tipo inversa com a parte polar voltada para dentro em contato com a água e a parte apolar voltada para fora em contato com o óleo. Há também microemulsão bicontínua, na qual, ambas estão na mesma proporção.

2.5.3 Processo de formações e propriedades das microemulsões

Sugeriram inúmeras propostas para explicar o processo de formação das microemulsões. Segundo Oliveira, *et al.* (2004), *apud* (ROSSI, 2007) “Quando um SME se forma os componentes combinados (em uma determinada proporção) produzem um filme misto adsorvido que torna-se responsável pela redução (para valores minimizados) da tensão superficial”.

Esses componentes combinados são os tensoativos e os cotensoativos, na qual, a função do cotensoativo consiste em reduzir a tensão interfacial levando a estabilização termodinâmica das microemulsões (CUNHA JR, *et al.*, 2003, *apud* ROSSI, 2007).

De acordo com Formariz *et al.* (2005) *apud* (ROSSI, 2007) “A possibilidade da formação de microemulsão depende do equilíbrio hidrófilo-lipofílico de tensoativo, que é determinado não somente pela sua estrutura química, mas também por fatores tais como: temperatura, força iônica, presença de cotensoativo, entropia de formação das microgotículas e variação dos potenciais químicos dos constituintes do sistema”.

2.5.4 Diagramas de fases das microemulsões

O diagrama de fases indica quais fases estão em equilíbrio em uma mistura. “Assim, dada uma determinada temperatura e composição, é possível calcular que fases serão formadas e em que quantidades”(PEGADO, 2008). O sistema de fases das microemulsões é classificado em:

2.5.4.1 Sistemas ternários

“Os diagramas ternários representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja, água, óleo e tensoativo”(FERNANDES, 2005).

Na Figura 21 abaixo, representa o sistema ternário em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo e mostrando a região de microemulsão:

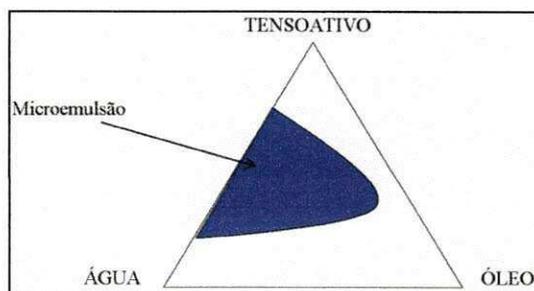


Figura 21: Diagrama ternário, mostrando a região de microemulsão.

Fonte: Autoria própria

2.5.4.2 Sistemas quaternários

“Os diagramas quaternários descrevem sistemas onde cada vértice do tetraedro corresponde a um dos quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo) puros de uma microemulsão” (LIMA, 2004).

“Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas de fase pseudoternários” (FERNANDES, 2005).

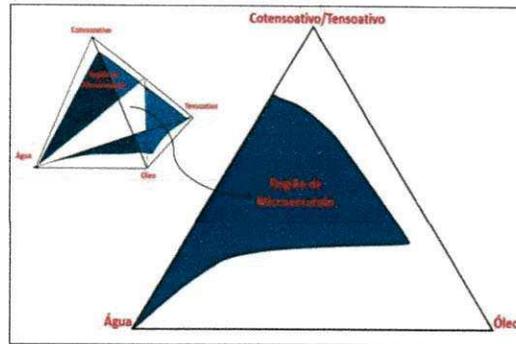


Figura 22: Esquema de um diagrama pseudoternários e do diagrama de fases quaternário, mostrando a região de microemulsão.

Fonte: Autoria própria

2.5.4.3 Sistemas pseudoternários

“Para facilitar a representação dos sistemas microemulsionados a quatro constituintes, agrupam-se dois constituintes e diz-se que estes foram um “pseudoconstituente” puro” (NETO, 2005).

“Empregam-se normalmente as seguintes relações: relação água-tensoativo constante e a relação tensoativo-cotensativo constante” (ARAÚJO, 2004). Como mostram nas **figuras 23 e 24** respectivamente a seguir:

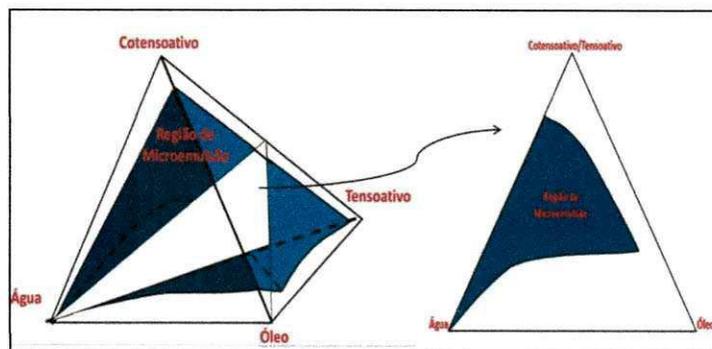


Figura 23: Diagramas pseudoternários com relação cotensativo/tensoativo constante

Fonte: Autoria própria

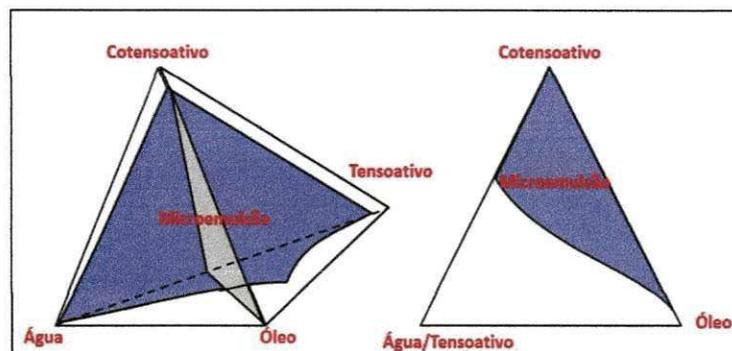


Figura 24: Diagramas pseudoternários com relação água/tensoativo constante.

Fonte: Autoria própria

2.5.5 Classificação de Winsor

No equilíbrio, as microemulsões podem existir com outras fases, seja aquosa e/ou oleosa em excesso, formando assim sistemas multifásicos. Winsor propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas (PAULINO, 2007).

Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas:

- ✚ Winsor I (WI): Ocorre quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase oleosa em excesso.
- ✚ Winsor II (WII): Ocorre quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- ✚ Winsor III (WIII): Ocorre quando a microemulsão está em equilíbrio com a fase aquosa e a fase oleosa ao mesmo tempo num sistema trifásico.
- ✚ Winsor IV (WIV): Ocorre quando está em apenas uma única fase microemulsionada num sistema monofásico, em escala macroscópica.

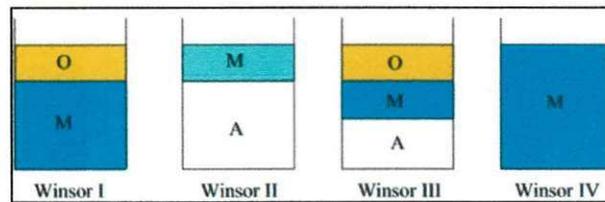


Figura 25: Sistemas de Winsor
Fonte: (FERNANDES, 2005)

sendo, **O** – Fase oleosa; **M** – Microemulsão; **A** – Fase aquosa.

2.5.6 Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões

Para compreender como as microemulsões se comportam, faz-se necessário entender a influência que alguns fatores exercem sobre suas propriedades. Tais como: a temperatura, a salinidade, a natureza do óleo, a razão cotensoativo/tensoativo, a concentração do cotensoativo, etc.

2.5.6.1 Influencia do tensoativo

A escolha do tensoativo depende do sistema que se deseja obter. Para obter uma microemulsão do tipo “A/O”, deve-se usar um tensoativo mais hidrofóbico, e no caso das microemulsão do tipo “O/A”, deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofílico (MOURA, 1997).

2.5.6.2 Influencia do cotensoativo

O cotensoativo é uma molécula não iônica associada ao tensoativo iônico, na microemulsão normalmente utiliza-se um álcool, porém pode-se usar uma amina ou um ácido carboxílico com a mesma finalidade. Este cotensoativo deve ser pouco solúvel no óleo, muito pouco solúvel na água e dissolver apenas pequenas quantidades do tensoativo. O cotensoativo provoca efeitos importantes nas microemulsões, tais como: reduzir as tensões interfaciais a níveis muito baixos, interagir de várias formas na camada interfacial, e melhora fluidez do filme (FERNANDES, 2005).

“Estudos mostram que a estrutura do álcool tanto interfere na forma quanto no tamanho da região de microemulsão. Ou seja, quanto maior for a cadeia do álcool menor a região de microemulsão (FERNANDES, 2005).

Como por exemplo na **figura 26** abaixo, pode-se observar que quanto maior é a cadeia carbonica dos álcoois alifáticos ((a) n-butanol; (b) n-hexanol; (c) n- octanol) menor é a região da microemulsão.

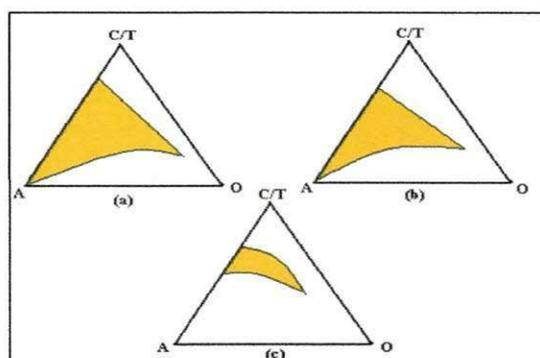


Figura 26: Influencia do cotensoativo nas regiões de microemulsão;
(a) n-butanol; (b) n-hexanol; (c) n- octanol

Fonte: Neto, 2005

2.5.6.3 Influencia da razão cotensoativo/tensoativos

“A razão C/T está diretamente ligada ao domínio monofásico (Winsor IV) e à viscosidade da microemulsão” (BELTRAME, 2006).

Conforme Ramos (1996) *apud* (BELTRAME, 2006) “O aumento da razão C/T provoca diminuição da região de Winsor IV e o aumento da zona de macroemulsão, enquanto que a diminuição da razão C/T aumenta a área de WIV (em alguns casos com precipitação do tensoativo WIV+S) e a viscosidade de sistema”.

2.5.6.4 Influencia da estrutura da fase óleo ou hidrocarboneto

O aumento ou redução do número de átomos de carbonos das estruturas da fase oleosa pode influenciar as propriedades da interface (NETO, 2005).

Segundo Ceglie, Das e Lindman, (1987) *apud* (BELTRAME, 2006) “Alcanos de cadeia curta se associam mais fortemente aos agregados de tensoativo do que alcanos de cadeia longa. Portanto, quanto maiores os alcanos, mais fácil se torna o posicionamento das moléculas junto aos agregados”.

2.5.6.5 Influencia da salinidade

“A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças coulombianas, entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta” (FERNANDES, 2005). Podemos notar esta transformação, analisando os sistemas de Winsor na **Figura 27** abaixo:

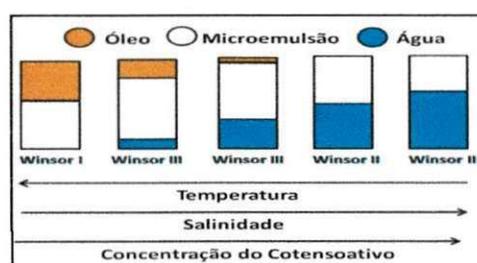


Figura 27: Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade para tensoativos iônicos.

Fonte: Autoria própria

“(…) onde o aumento da salinidade em WI faz com que o óleo se solubilize na microemulsão e ao mesmo tempo se forme uma fase aquosa, evidenciando a transformação do sistema para WIII” (FERNANDES, 2005).

Dando continuidade ao aumento da concentração de sal chega-se a solubilizar totalmente a fase oleosa na microemulsão, assim gerando o crescimento da fase aquosa, formando o sistema de Winsor II mostrado na figura acima.

2.5.6.6 Influencia da temperatura

“O aumento da temperatura faz aparecer à fase óleo no sistema e aumenta o seu volume relativo, ao mesmo tempo em que se tem uma redução e um conseqüente desaparecimento da fase aquosa” (FERNANDES, 2005).

“Com o aumento da temperatura ocorre à transição de um estado de Winsor para outro, ou seja, WII → WIII → WI” (MOURA, 1997).

Como mostrada na **Figura 27** acima. Este comportamento pode ser explicado, pelo fato do tensoativo no meio, reduzir sua capacidade hidrofóbica e aumentar sua capacidade hidrofílica com o aumento da temperatura.

“Desta forma, o tensoativo solubiliza mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão” (FERNANDES, 2005).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Equipamentos utilizados

Reagentes - hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), álcool etílico 95% (CH₃CH₂OH), álcool isopropílico (C₃H₈O), ácido clorídrico (HCl), fenolftaleína, querosene, água destilada, diclorometano e o óleo de coco.

Equipamentos utilizados - béqueres 50 e 20 mL, provetas 100 mL, funil simples, vidro relógio, balão de separação, condensador, sistema de refluxo improvisado, bastão, espátula, balança analítica, balão de fundo redondo de 1000 mL, balão de fundo chato de 250 mL, balão volumétrico 100 mL, bomba de vapor, banho maria, agitador magnético, suporte, manta, centrífuga.

Neste trabalho, foram realizadas as seguintes atividades:

1ª Etapa: Obtenção dos Tensoativos

3.2 Escolha do tensoativo

Os tensoativos utilizados neste estudo foram o Óleo de Coco Saponificado (OCS).

3.3 Obtenção dos tensoativos

Os óleos vegetais são constituídos de uma mistura de ácidos graxos e glicerol, combinados sob a forma de triacilgliceróis (Figura 28).

Os tensoativos utilizados neste trabalho foram obtidos a partir do óleo de Coco proveniente da região norte-nordeste do Brasil, devido a este ser bastante abundantes nesta região e por esses tensoativos terem referências em trabalhos passados, além de se mostrarem bastantes eficientes na obtenção de SME.

Os tensoativos foram obtidos a partir de uma técnica de saponificação/hidrólise do óleo do coco com uma base forte, hidróxido de sódio (NaOH), resultando em glicerol e os carboxilatos metálicos (TA).

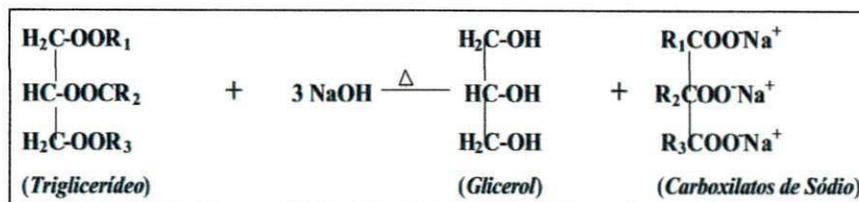


Figura 28: Reação de saponificação do triglicerídeo catalisada por NaOH.

Fonte: Sousa, 2005

Onde, R_1 , R_2 , R_3 , são diferentes cadeias carbônicas, de acordo com o ácido graxo em questão.

Técnica Vogel (1972), *apud* (LUCENA NETO, 2005).

Para preparação do óleo vegetal saponificado, pesam-se 16,17 g de NaOH (quantidade determinada pelo índice de saponificação) com excesso de 20 % para garantir a saponificação total do óleo e dissolve-se em 80 mL de água destilada. Depois, em um balão de fundo redondo de 1000 mL, coloca-se 100 g do óleo vegetal (Óleo de coco), 300 mL de álcool etílico. Este balão é acoplado a um condensador de refluxo e aquecido a 80° C em uma manta por 2 horas, até que a reação se complete. O processo de retirada do álcool é feito em vapor e seco em estufa a 100° C. Depois de seco o sabão foi colocado em um dessecador para evitar a possível hidratação do produto.

3.4 Caracterização dos tensoativo obtido

Os tensoativos utilizados neste trabalho foram caracterizados a partir dos seguintes itens:

3.4.1 Determinação do Índice de saponificação (I.S.) do óleo de coco

O índice de saponificação é o número que representa a massa (em miligramas) de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1 g de óleo ou gordura.

Tecnica Warth, (1956) *apud* LUCENA NETO, 2005.

Em um balão de fundo chato de 250 mL previamente tarado, colocou-se 2 g de óleo de coco e pesou-se. Em seguida, adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) agitando para a completa dissolução da amostra. Em outro balão de fundo chato de 250 mL colocou-se 25 mL de KOH para fazer a prova em branco. Depois adaptou-se o condensador de refluxo e aqueceu em banho-maria durante um período de 30 minutos. A cada 5 minutos agitou-se a solução para que houvesse uma melhor dissolução da amostra. Ao retirar do banho-maria, titulou-se com ácido clorídrico (HCl) até descoramento da fenolftaleína. Para calcular o índice de saponificação, expressando o resultado em mg de KOH/g de óleo, utilizou-se a seguinte Equação:

$$\text{índice de Sap. (mg } \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \text{ } \omega \text{leo)} = \frac{V \times \text{Nap} \times F \times 56,1}{P}$$

Onde V = diferença entre os números de mL de HCl gastos nas duas titulações; F = fator de HCl; P = número de gramas da amostra e N = normalidade da solução.

3.4.2 Determinação da concentração micelar crítica (CMC)

A concentração utilizada neste trabalho foi acima da CMC, já que é a partir desse ponto que ocorre o processo de micelização, ou seja, dá-se início à formação de agregados denominados de micelas.

Segundo SANTOS, *et al.* (2007) “A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (c.m.c.) tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D)”.

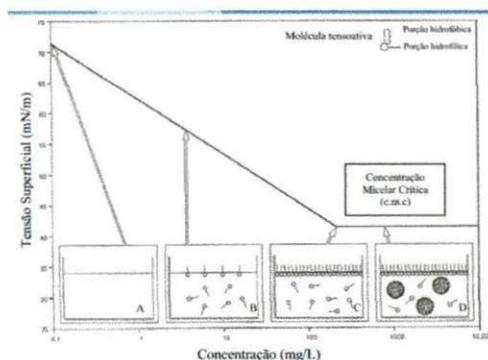


Figura 29: Esquema do comportamento do tensoativo entre as fases fluidas e superficial, em função da tensão superficial, indicando a C.M.C.

Fonte: Santos, *et al.* (2007)

3.5 Preparação da solução dos tensoativo obtido

Os tensoativos obtidos foram utilizados para preparar as soluções de tensoativos com o intuito de utilizá-las na recuperação do petróleo.

Para o preparo das soluções do tensoativo do OCS de concentração 3M, foi escolhido este valor por ser acima do valor teórico da CMC no sistema aquoso da CMC do OCS.

Primeiro calculou-se a massa do tensoativo a ser dissolvida em 100 mL de água destilada, e pesou-a numa balança analítica em um vidro relógio, previamente tarado.

Para o cálculo da massa considerou os ácidos graxos de maior percentual. Depois de conhecida a massa, pesou-se 75g do tensoativo e transferiu para um béquer e em seguida adicionou 50 mL de água destilada.

Em seguida homogeneizou até que toda a massa fosse completamente diluída. Por fim, transferiu a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou com água destilada até atingir o menisco, homogeneizando-a em seguida.

3.6 Método da solução de Tensoativo Pura

O método da solução de tensoativo puro consistiu na realização de testes, simulando o petróleo emulsionado na água, porém observou-se que o método da solução de tensoativos não houve sucesso no decorrer do procedimento, devido ao tensoativo puro, não ser suficiente para separar ambas as fases (água/óleo). Ocorreu efeito inverso, ou seja, em vez de separar as fases, provocou a emulsão do óleo. A partir disso, procedeu-se para outro objetivo, tal como utilizar essas soluções para emulsiona o óleo e então recupera-los através de SME.

A emulsão do petróleo cru foi preparada da seguinte forma: Adicionou-se 50 mL da solução de tensoativo 3 mol/L (acima da CMC) num béquer de 250 mL e misturou-se com 5 mL do óleo saído do poço (emulsionados com água produzida), deixou-se sob agitação no agitador magnético durante 30 minutos, tempo suficiente para os fluidos se solubilizarem. A partir daqui utilizou-se o SME descrito a seguir para a recuperação desses 5 mL emulsionados.

2ª Etapa: Microemulsão (ME)

3.7 Escolha do cotensoativo

“A escolha do cotensoativo levou em consideração a sua capacidade de formar sistemas microemulsionados, com regiões de Winsor bem definidas” (NETO, 2005).

O cotensoativo utilizado neste trabalho, no preparo das microemulsões foi o álcool isopropílico por possuir uma cauda pequena, já que, de acordo com Fernandes, (2005), a estrutura do álcool (cotensoativo) tanto interfere na forma quanto no tamanho da região de microemulsão. Ou seja, quanto maior for a cadeia do álcool menor a região de microemulsão, logo quanto menor for à cadeia do álcool, maior será a região de microemulsão, a qual é o objetivo a determinação de região de ME bem definidas.

3.8 Escolha da fase oleosa

Neste estudo, a fase oleosa escolhida foi o óleo de querosene comprado no mercado desta cidade, por possuir baixo custo e apresentar bons resultados em extrações de líquido-líquido por microemulsão em outros trabalhos.

3.9 Estudo para a construção do diagrama de fase

Na preparação das microemulsões, a construção de diagramas de fase pseudoternários permite definir a extensão e a natureza das regiões de formação destes sistemas.

As microemulsões são sistemas formados por três componentes: fase oleosa (FO - querosene), fase aquosa (FA – água destilada), razão tensoativo/ cotensoativo (TA – sabão de coco, CO - álcool isopropílico) como mostrado na Figura 22 acima, sendo que cada vértice do diagrama indica 100% de um desses componentes.

Assim, qualquer combinação dos componentes pode ser representada de forma percentual.

Cálculo para a determinação das quantidades de tensoativo, cotensoativo e fase oleosa que deve ser utilizados.

10% de C/T = 0,1 g

90% de FO = 0,9 g

$$C + T = 0,1\text{g} \rightarrow T = 0,1 - C \rightarrow T = 0,1 - 0,08 \rightarrow T = 0,02\text{g}$$

$$\frac{C}{T} = 4 \rightarrow C = 4T \rightarrow C = 4(0,1 - C) \rightarrow C + 4C = 0,4 \rightarrow 5C = 0,4 \rightarrow C = 0,08\text{g}$$

Também foram calculados para:

(20% de C/T = 0,2 g; 80% de FO = 0,8 g), (30% de C/T = 0,3 g; 70% de FO = 0,7 g), (40% de C/T = 0,4 g; 60% de FO = 0,6 g), (50% de C/T = 0,5 g; 50% de FO = 0,5 g), (60% de C/T = 0,6 g; 40% de FO = 0,4 g), (70% de C/T = 0,7 g; 30% de FO = 0,3 g), (80% de C/T = 0,8 g; 20% de FO = 0,2 g), (90% de C/T = 0,9 g; 10% de FO = 0,1 g)

O estudo realizado na construção do diagrama de microemulsão consistiu nos seguintes procedimentos.

Pesa na balança analítica, um tubo de ensaio com um pequeno peixinho previamente tarado, depois adiciona os tensoativos, os cotensoativos e a fase oleosa nas quantidades determinadas, sempre anotando os valores das massas e tarando a balança depois de adicionar cada componente. Coloca o tubo de ensaio com as três substâncias no agitador magnético durante 3 minutos e deixa na centrífuga durante 5 minutos, depois adiciona 1 gota da água destilada levando novamente no agitador e na centrífuga, depois disto, observa em que sistema de Winsor está as fases, pesa novamente e anota o valor da massa, segue esse procedimento até não haver mudança mais de fase.

3.10 Escolha dos pontos no diagrama de fase na região de microemulsão

Foram escolhidos 4 pontos (P1, P2, P3, e P4) no diagrama de Winsor na região de WIV (região de microemulsão) determinado a partir do estudo efetuado.

3.11 Preparação das amostras de microemulsões

Foram escolhidos 4 pontos no diagrama de Winsor na região IV (região referente a microemulsão) do OCS que foi determinado a partir do estudo efetuado.

A microemulsão, após a pesagem dos componentes do sistema no ponto escolhido, foi preparada misturando-se o tensoativo (OCS) com o cotensoativo (Álcool isopropílico) e água destilada. O óleo de querosene foi progressivamente adicionado na

massa da mistura, sendo esta submetida à agitação magnética durante 1 hora permanecendo constante.

Nos 4 pontos, foi utilizada uma razão cotensoativo/tensoativo $C/T = 4$, no qual, obteve-se o sistema ME (base de cálculo 100 g) com região de trabalho Winsor IV, onde no:

- **1º Ponto:** querosene (10%, fase oleosa, FO), a água destilada (10%, fase aquosa, FA), o álcool isopropílico (64%, cotensoativo), o sabão de coco (16%, tensoativo);
- **2º Ponto:** querosene (20%, fase oleosa, FO), a água destilada (10%, fase aquosa, FA), o álcool isopropílico (56%, cotensoativo), o sabão de coco (14%, tensoativo);
- **3º Ponto:** querosene (30%, fase oleosa, FO), a água destilada (10%, fase aquosa, FA), o álcool isopropílico (48, cotensoativo), o sabão de coco (12%, tensoativo);
- **4º Ponto:** querosene (10%, fase oleosa, FO), a água destilada (20%, fase aquosa, FA), o álcool isopropílico (56%, cotensoativo), o sabão de coco (14%, tensoativo).

4 RESULTADOS

Nessa parte constituiu-se na apresentação e discussão dos resultados obtidos experimentalmente. Os procedimentos foram: Obtenção dos Tensoativos; caracterização dos tensoativos obtidos; Preparação das soluções 3mol/L; Preparação da emulsão do petróleo com a água produzida; Construção dos pontos do diagrama pseudoternários de Winsor visando à região de microemulsão (WIV); Preparação da ME; Testes simulando a recuperação do petróleo emulsionado no poço, a partir de ME.

✚ 1ª Etapa: Obtenção dos Tensoativos

4.1 Saponificação do Óleo de coco

O óleo de coco saponificado (Figura 30) foi obtido a partir da técnica de hidrólise, descrita na metodologia acima, no qual, obteve um rendimento de 70 %. O OCS apresentou aparência e cheiro característico.

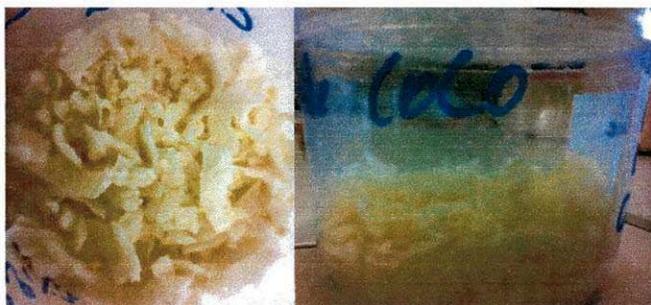


Figura 30: Óleo de coco saponificado

Fonte: Autoria própria

A Figura 31 representa genericamente a hidrólise alcalina de um óleo ou de uma gordura.

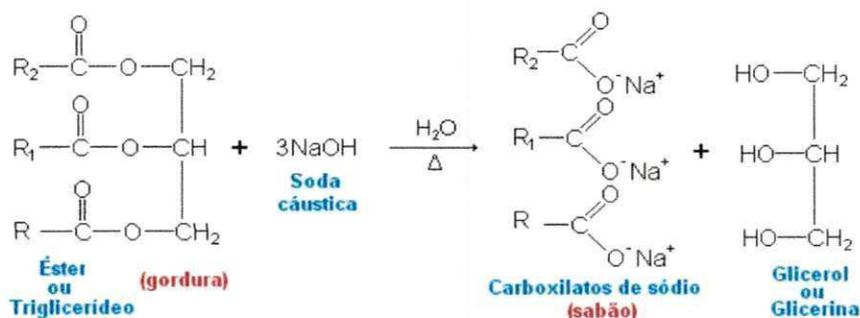


Figura 31: Reação de saponificação
Fonte: Solomons, 1996 apud (SILVA, et al. 2010)

Na reação de saponificação o NaOH ataca os referidos ésteres, deslocando a glicerina e formando, com os radicais ácidos assim liberados, sais sódicos. Uma característica bastante importante para a fabricação de sabão é o índice de saponificação. O resultado obtido encontra-se exposto na Tabela 1 a seguir.

Tabela 2: Índice de saponificação do OCS

Técnica	Valores Exp. Obtido	LUCENA NETO, 2005	Valores Teóricos
I.S.	244,0	246,0	248 - 265

A partir daí, observou-se que o valor obtido e os valores obtido por Lucena Neto, 2005 e estabelecido pelas normas da ANVISA, encontra-se próximo, o que indica a saponificação total do óleo de coco. Outra característica muito importante consiste na concentração micelar crítica dos tensoativos, a qual, considerou a concentração determinada por Santos, *et al.* (2007), $CMC = 2,2 \times 10^{-3}$ g/mL ou 2,2 g/L (água destilada). Onde foi convertida de g/L para mol/L. Assim temos que:

C é a concentração comum, g/L ;

M é a massa molar;

η é a concentração molar, mol/L .

Massa molar do OCS: 750 g/mol

$$C = M \cdot \eta$$

$$2,2 = 750 \cdot \eta$$

$$\eta = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Logo a concentração utilizada neste procedimento é bastante acima da concentração micelar crítica (3mol/ L).

Assim observou-se que quando a CMC é atingida, ou seja quantidade máxima de tensoativos, maior é a quantidade de micelas formadas, consequentemente mais solúvel o óleo em água.

4.2 Soluções de tensoativos (OCS) na simulação da emulsão do petróleo no poço

Essa etapa consistiu na preparação das emulsões do petróleo a partir da solução de tensoativos(OCS), preparadas de acordo com o item 3.5, simulando o petróleo emulsionado no poço, avaliando o comportamento dos tensoativos anionicos no

processo de solubilização dos dois fluidos. Foi utilizado uma solução 3mol/L, acima da CMC, da solução de tensoativos do OCS.

Na simulação realizada, pode-se observar que houve resultados positivos no processo de emulsificação entre os fluidos devido ao fato do tensoativo utilizado, neste trabalho, ser aniônico (sabão OCS), ou seja, em solução aquosa, se dissociar em íons carregados negativamente, no qual, atrai os contra íons de cargas positivas da molécula da água formando uma dupla camada elétrica em volta de cada micela. Com isso, as gotículas iguais vizinhas vão apresentar carga eletrostática de mesmo sinal nas suas superfícies, promovendo o efeito de repulsão entre as gotículas com tensoativos, o que impede a aproximação entre as gotículas, mantendo-as estáveis e separadas, fazendo com que elas não se unam novamente (Figura 32).

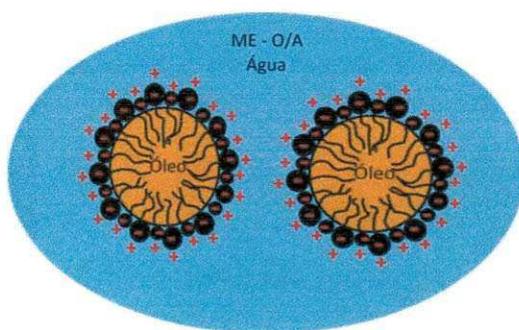


Figura 32: Dupla camada elétrica em envolta das gotículas de óleo estabilizadas por tensoativo aniônico.
Fonte: Autoria própria



Figura 33: Emulsão do Petróleo e a solução de TA do OCS
Fonte: Autoria própria

Assim, a simulação do petróleo emulsionados no poço obteve resultados positivos ocorrendo a emulsão total entre os fluidos.

4.3 Medodo de microemulsão

Antes do preparo das microemulsões, fez-se um pequeno estudo para construção do diagrama pseudoternário de Winsor.

A construção dos diagramas de fases, neste trabalho, tem como objetivo selecionar sistemas que apresentassem boa região de microemulsão.

Além disso, também é importante encontrar sistemas com região de microemulsão com baixa concentração de óleo, cotensoativo e tensoativo.

Foram estudados um sistema microemulsionado com os seguintes componentes: Fase oleosa (FO), Fase aquosa (FA), Cotensoativo/Tensoativo ($C/T = 4$) para um sistema pseudoternário.

O Gráfico 1 apresenta o diagrama de fases que foi obtido no estudo, cuja composição é: FO (querosene), FA (água destilada), Cotensoativo (álcool isopropílico), Tensoativo (OCS).

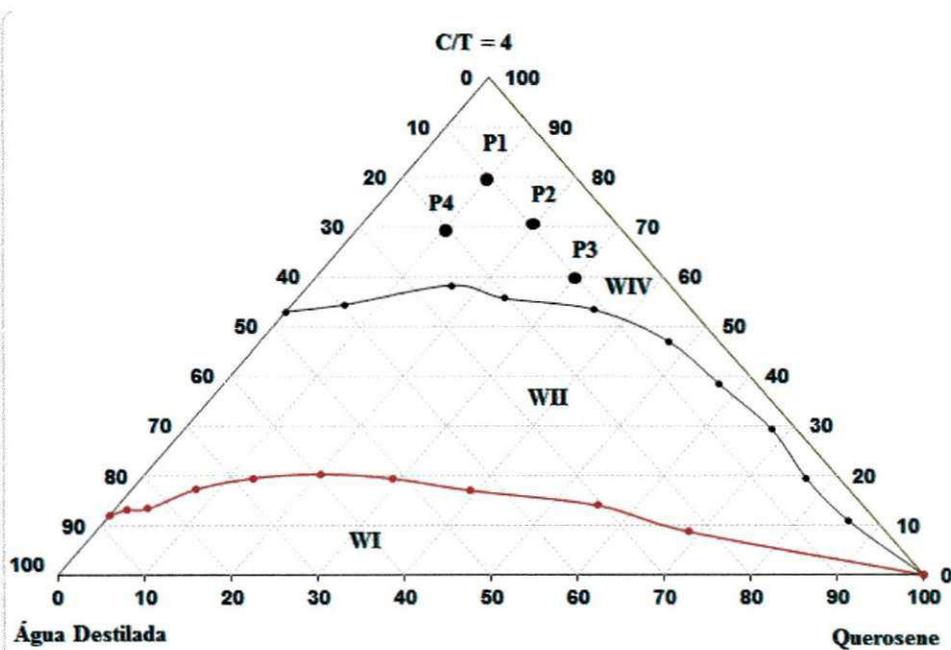


Figura 34: Diagrama de fase para o FO (Querosene), FA (Água destilada), Cotensoativo (Alcool Isopropílico), Tensoativo (OCS).

Observou-se que o diagrama de fase pseudoternário para o sistema OCS, álcool isopropílico, querosene, e água destilada, apresentaram regiões de microemulsão (WIV) bastante satisfatórias.

A partir do sistema do diagrama de fase determinado, foram escolhidos 4 pontos na região IV de ME para a determinação das microemulsões, misturando com agitador magnético, em proporções adequadas, os seguintes componentes: tensoativo (OCS), cotensoativo (álcool isopropílico), fase oleosa (querosene) e fase aquosa (água bidestilada). As amostras feitas estão ilustradas na Figura 35 a seguir.



Figura 35: Microemulsões em 4 pontos

Foi montado um sistema, no qual, simula a emulsão do petróleo e da água no poço. A adição da solução de TA do OCS reduz a tensão interfacial entre os líquidos, tornando-os capazes de dispersar um no outro. Utilizou-se a solução de tensoativo 3M do OCS, considerando acima da CMC, para emulsionar o petróleo cru (Figura 34), i, adicionou-se os microemulsões dos quatro pontos escolhidos (P1, P2, P3, e P4) no sistema. Observou-se que a emulsão do petróleo, apresentou um aspecto cremoso de consistência aparentemente pastosa, marrom escuro (Figura 34).

Quando a microemulsão (formada por querosene, OCS, água destilada, e álcool isopropílico) entrou em contato com a emulsão, observou-se que, no decorrer do tempo o petróleo estava voltando à fase inicial, acompanhada da fase oleosa utilizada na microemulsão (querosene).

Observou também que o melhor ponto obtido foi o ponto 1 (Figura 36) já que é visível a separação das fases e obteve o menor tempo de separação dos fluidos e o maior volume do óleo recuperado com 80%, assim este ponto apresenta mais eficiência na separação do óleo da água em relação aos demais pontos, isso ocorreu devido a possuir em sua composição as maiores quantidades de tensoativos e cotensoativos, bem como pode ser observado na Tabela 3 abaixo.

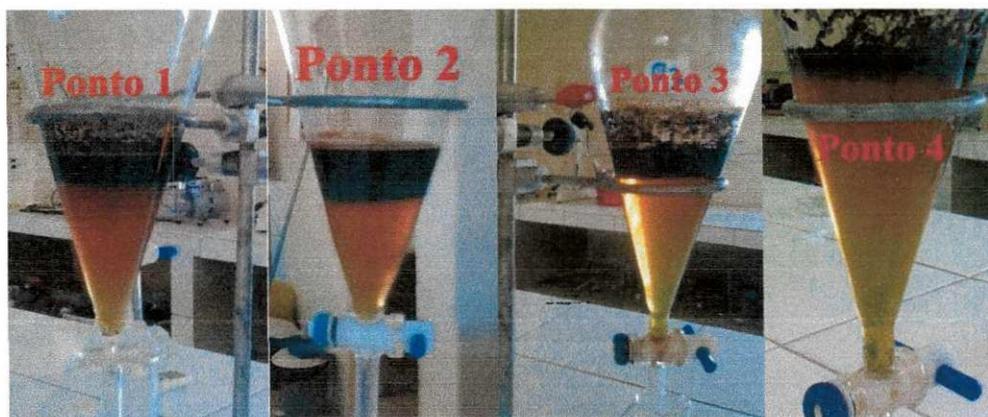


Figura 36: Separação da mistura (petróleo e querosene) e o resíduo

Com a adição da microemulsão na emulsão, ocorreu a quebra da tensão interfacial entre os fluidos gerando a separação das fases e assim recuperando o petróleo. Isso pode ser explicado pelo fato da microemulsão representarem um sistema bastante viscoso e estável e também por possuir o cotensoativo (álcool isopropílico) como um dos seus componentes, auxiliando ainda mais a redução das tensões interfaciais entre a água/petróleo tornando estáveis.

Após a adição da ME e da agitação a mistura foi transferida para um balão de separação deixada em repouso por 24 horas (Figura 35), depois da separação foi retirado o resíduo e então recuperado o Petróleo misturado com querosene da microemulsão (Figura 36).

Na Tabela 3 a seguir estão os resultados obtidos no processo de recuperação do petróleo.

Tabela 3: Composição dos pontos da ME e percentuais de extração do petróleo
Composição dos pontos (g) utilizados na

Pontos	preparação de Me				Percentual de Recuperação (%)
	$M_{FA(g)}$	$M_{FO(g)}$	$M_{CO(g)}$	$M_{TA(g)}$	Petróleo recuperado (5 mL)
1	10,0174	10,0400	64,0001	16,0494	4 mL – 80 %
2	10,1432	20,0361	56,0312	14,0369	3,3 mL – 66 %
3	10,0461	30,0838	48,0031	12,0698	2,8 mL – 56%
4	20,6840	10,0150	56,0001	14,7667	3,5 mL – 70 %

Observou-se que quanto maior a quantidade do tensoativo e do cotensoativo maior é o fator de recuperação, logo o método de ME apresentou resultados bastante satisfatórios na recuperação do petróleo.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível concluir que na obtenção do tensoativo (OCS) obteve um rendimento de 70 % e que o índice de saponificação determinado foi 244,0 comparado com o valor estabelecido pela ANVISA, observou-se que o procedimento obteve sucesso de 98% do óleo saponificado. Também concluímos que o estudo realizado na obtenção da região de microemulsão, obteve regiões de Winsor IV bem definidas, os quais foram bastante úteis no preparo da microemulsão e que o método dos sistemas microemulsionados, apresentaram resultados satisfatórios no processo de recuperando o óleo, sendo que o melhor ponto obtido das amostras preparadas foi o ponto 1, já que, é visível a separação das fases e obteve o menor tempo de separação dos fluidos, tendo 80% de recuperação do óleo, isso se deve ao fato da microemulsão possuir um meio absorvente, promovendo um aumento da velocidade de absorção por causa da alta solubilidade que a fase dispersa pode exibir para o soluto.

REFERÊNCIAS

ANSEL, H C.; POPOVICH, N. G.; ALLEN JUNIOR, L. V. Formas farmacêuticas & sistema de liberação de fármacos, Editorial Premier, São Paulo, 2000.

ALMEIDA, Edmar L. F.: Dinâmica Tecnológica das Indústrias Energéticas: Apostila Didática. Instituto de Economia, UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

ALBUQUERQUE, H. S. et al. Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo, São Paulo, 2007.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente, Ed. Bookman, 2001.

ARAÚJO, V. S., Estudo de Sistemas Microemulsionados para Remediação de Solos Contaminados com Óleo Diesel, (Monografia), UFRN, Natal, 2004.

BELTRAME, L. T. C.. Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção de Cor de Efluentes Têxteis. UFRN, Natal, 2006.

Cursos técnico de Petróleo, UFPR, Curso Prático & Objetivo, Perfuração, Disponível em: <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/>, Acesso em: 12 de set. de 2013.

CURBELO, F. D. S., Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos, (Tese de Doutorado), UFRN, 2006.

CABRAL, D. L. M., Sistemas microemulsionados contendo o tensoativo siliconado comercial Q2-5211: Caracterização e possíveis aplicações em formulações de antifúngicos e pesticidas. (Dissertação de Pós – Graduação), UFV, Minas Gerais, 2012.

FERNANDES, M. R. Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base-. Diesel. (Dissertação de Mestrado), UFRN, , Natal, 2005.

FARIAS, R. F., Introdução à Química do Petróleo, Ed. Ciência Moderna Ltda, Rio de Janeiro, 2008.

FOGAÇA, J.; Exploração e extração do petróleo; Brasil Escola; Disponível em: <http://www.brasilecola.com/quimica/exploracao-extracao-petroleo.htm>; Acesso em: 10 de nov. de 2013.

GOMES, E. A. Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton, (Dissertação de Mestrado), Sergipe. 2009.

GODINHO, M. da. S., Determinação da tensão interfacial de Óleos isolantes usando análise de Imagens e espectroscopia no Infravermelho próximo, (Dissertação de Mestrado), Anápolis, 2009.

LIMA, W. L. N., Novos Sistemas Microemulsionados Aplicados na recuperação de Óleos Usados, UFRN, 2004.

LIMA, L. M. O., Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos da água de produção, (Tese de Doutorado), UFRN, Natal, 2009.

LUCEANA NETO, M. H. L.; Estudo da influência de tensoativos em sistemas microemulsionados na extração de gálio e alumínio, (Tese de Doutorado), UFRN, Natal, 2005.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino do petróleo, (Dissertação de mestrado), UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MATTE, A. C. Métodos especiais de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de dióxido de carbono gasoso e seus processos derivados, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

MELO, T. N. T. da F. Utilização dos tensoativos na indústria de petróleo. Bacharel em Ciência e Tecnologia, UFERSA ANGICOS – RN, 2013.

MANIASSO, N., Ambientes micelares em química analítica. (Revista Quím. Nova), vol.24, n.1, 2004.

MOURA, M.C.P.A., Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRN, Natal, 1997.

NÓBREGA, G. A. S., Remoção de água do gás natural por absorção utilizando sistemas microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, 2003.

NOBREGA, G. A. S.; Estudo de uma coluna de absorção para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente; Tese de Doutorado; UFRN, 2007.

NETO, F. F. G., Classificação de óleos vegetais utilizando voltametria. De onda quadrada e métodos quimiométricos, (Dissertação de Mestrado), UFPB, João Pessoa, 2008.

OLIVEIRA, A. G. de., et al., Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos.(Revista Quím. Nova), vol.27, n.1, 2004.

PAULINO, L. C. Estudo de sistemas microemulsionados utilizando gua do mar na recuperação avançada de petróleo, (Dissertação de Mestrado), UFRN, Natal, 2007.

PEGADO, R. de. M. Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados, (Dissertação de Mestrado), UFRN, Natal, 2008.

RODRIGUES, V. C., Análise de fadiga em “risers” submetidos a vibrações induzidas por desprendimento de vórtices (VIV), UFRJ, 2011.

ROSSI, C. G. F. T., Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados, (Tese de Doutorado), UFRN, Natal, 2007.

REGO, F. C. A., Estudo do Hidrociclone Cilíndrico de uma Unidade de Flotação Centrífuga com Auxílio de Fluidodinâmica Computacional, (Dissertação de Mestrado), UFRJ, 2008.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino, 2012.

REDA, S. Y., CARNEIRO. P. B., óleos e gorduras: aplicações e implicações, pós-graduação em processos Biotecnológicos, (Revista Analytica), UFPR, 2007.

SANTANA, E. A. et al., ANEEL, PARTE III – Fontes não-renováveis, ed. 3ª, Brasília, 2008.

SILVA, P.K.L. Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. Dissertação (Mestrado). UFRN, Natal, 2008.

SOUSA, K. S. M. G. Estudo de Sistemas: Petróleo/Água/Tensoativo para aplicação na recuperação avançada de Petróleo, (Monografia), Natal/RN, 2005.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; NETO, E. L. B. Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo, São Paulo, 2007.

VALE, T. Y. F., Desenvolvimento de tensoativos e sistemas Microemulsionados para a recuperação de petróleo, (Tese de Doutorado), UFRN, Natal, 2009.

VOLTATONI. T., Emprego de Ciclodextrinas para a Recuperação Avançada de Petróleo, (Dissertação de Mestrado), São Paulo, 2012.