



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICA PARA
USO EM LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SURFACTANTES OBTIDOS A
PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS: APLICAÇÃO EM
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Flávio Augusto de Freitas

Rio de Janeiro

2015

FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICA PARA USO EM
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SURFACTANTES OBTIDOS A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS: APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA
DE PETRÓLEO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção
do título de Doutor em Ciências (Química).

Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento e
Elizabeth Roditi Lachter

Rio de Janeiro
2015

F862e

Freitas, Flávio Augusto de.

Síntese de nanopartículas mesoporosas de sílica para uso em liberação controlada de surfactantes obtidos a partir de matérias-primas renováveis: aplicação em recuperação avançada de petróleo / Flávio Augusto de Freitas – Rio de Janeiro: UFRJ, IQ, 2015

196 f.: il.

Orientadores: Regina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Borrás Ácidas. 2. Surfactantes. 3. Recuperação avançada de petróleo. 4. Nanocarreadores. 5. Liberação controlada. I. Nascimento, Regina Sandra Veiga et. al. II. Lachter, Elizabeth Roditi. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ, Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD: 547

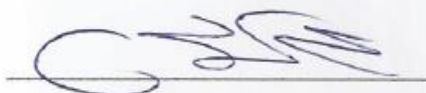
SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICA PARA USO EM
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE SURFACTANTES OBTIDOS A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS: APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO AVANÇADA
DE PETRÓLEO

Flávio Augusto de Freitas

Regina Sandra Veiga Nascimento e Elizabeth Roditi Lachter

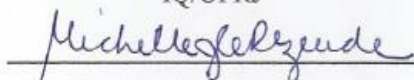
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Química).

Examinada por:



Presidente, Profª. Regina Sandra Veiga Nascimento D.Sc.

IQ/UFRJ



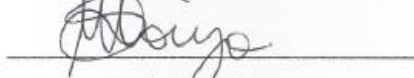
Profª. Michelle Jakeline Cunha Rezende D.Sc.

IQ/UFRJ



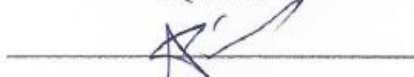
Profª. Marta Eloisa Medeiros D.Sc.

IQ/UFRJ



Prof. Márcio Nele de Souza D.Sc.

EQ/UFRJ



Profª. Aurora Pérez Gramatges D.Sc.

PUC-RJ

Rio de Janeiro

Dezembro 2015

Porque Deus amou o mundo de tal maneira
que deu seu filho unigênito, para que todo
aquele que Nele crê não pereça,
mas tenha a vida eterna.

João 3:16

“O mais competente não discute,
domina a sua ciência e cala-se.”
(Voltaire)

AGRADECIMENTOS

À Deus por ser a base do meu viver, me ajudando em todas as conquistas da minha vida, além de estar comigo também nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Enilda e Raimundo, e aos meus Irmãos, Fábio, Fernanda e Flávia pelo amor, ensinamentos e apoio que sempre me dedicaram, apesar da distância.

À minha namorada Emília, por toda compreensão e ajuda nos tempos difíceis.

À professora Regina Sandra Veiga Nascimento que forneceu orientações preciosas para o desenvolvimento deste trabalho, além de vários conselhos de vida.

À professora Elizabeth Roditi Lachter, que além do suporte intelectual, forneceu também um significativo apoio psicológico, com palavras de ânimo e confiança.

Aos meus sobrinhos Isabele, Gustavo e Yasmim, para que esse trabalho os sirva de motivação aos estudos.

A todos os amigos do antigo laboratório 617, Suellen Tozetti, Gil Mendes, Giselle Corrêa, Aline Viana, Márcio Vieira, Rodrigo Lannes e Viviane Marques pela ajuda, apoio e amizade durante todo o trabalho.

A todos os amigos de trabalho do Pólo de Xistoquímica, por facilitarem a caminhada da árdua jornada com boas conversas e muitas risadas.

Ao professor Márcio Nele, por permitir o livre acesso ao seu laboratório.

À professora Anna Maria Raspolli Galletti da Universidade de Pisa, por ter aceitado me orientar no doutorado sanduíche e pelo suporte.

A todos do laboratório de catálise da Universidade de Pisa, por toda ajuda e compreensão.

Aos amigos que fiz na Itália, Adam Majewski, Alessio Santoro, Carlo Behtash, Domenico Licursi, Fabian Haag, Jacopo Polini, Marco Campani, Marco Omes e Rosy Giordano per avermi aiutato a fare la bella vita in Italia.

Ao Denilson Vieira e família, por me receberem tão bem em sua casa e por ele, com toda boa vontade, ter sido meu guia turístico em Veneza. Obrigado por todos os ensinamentos e conselhos.

Aos alunos David Keils e Henrique Hoshima, os quais tive o prazer de orientar. Obrigado pela ajuda nos estudos de tensiometria e companhia nos sábados de trabalho e pelo empenho na síntese dos ésteres e amidas;

À MIRACEM-NOUDEX pelas amostras de borras ácidas concedidas.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e doutorado sanduíche.

RESUMO

FREITAS, Flávio Augusto de. Síntese de nanopartículas mesoporosas de sílica para uso em liberação controlada de surfactantes obtidos a partir de matérias-primas renováveis: aplicação em recuperação avançada de petróleo. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Na indústria do petróleo existem diversas técnicas para aumentar a recuperação do petróleo. As técnicas convencionais: recuperação primária e secundária e as técnicas especiais: recuperação terciária ou avançada. Uma das técnicas de recuperação avançada mais eficiente é a utilização de surfactantes, contudo a perda por adsorção do surfactante e o preço podem inviabilizar todo o projeto. Este trabalho objetivou a síntese de dietanolamidas (DEA) de baixo custo a partir de rejeitos (borras ácidas) dos óleos de coco, mamona e soja e também a síntese de nanopartículas mesoporosas de sílica para armazenar os surfactantes e liberá-los quando em contato com o petróleo, evitando a perda por adsorção. Os rejeitos foram caracterizados por FTIR, RMN ^1H , RMN ^{13}C e CG-EM. As sílicas sintetizadas e comercial foram caracterizadas por FTIR, RMN ^{29}Si , BET, DLS, difratometria de raios X de baixo e alto ângulo. Por esterificação e posterior amidação dos rejeitos, sintetizou-se os surfactantes (amidas graxas), e estudou-se algumas propriedades: tensão superficial e interfacial em sistemas água/óleo e solução KCl 6%/óleo. A amida de soja apresentou excelente resultado reduzindo a tensão interfacial de 33 para $4,9 \times 10^{-3}$ mN/m. A sílica SBA-15 sintetizada mostrou uma maior capacidade de adsorção de surfactante DEA comercial de coco (160,11 mg/g) do que as outras sílicas utilizadas nesta tese. A capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem: Coco>Mamona>Soja. Constatou-se que a adição de KCl nas soluções não apresentou grande alteração na CMC, mas a sua presença mostrou-se eficaz na redução da tensão interfacial ajudando na redução da tensão. Os sistemas SBA-DEA foram caracterizados por FTIR e TGA após lavagem com H_2O , mostrando que os surfactantes continuam adsorvidos mesmo após a lavagem. Foi avaliada a liberação do surfactante por tensiometria. Os estudos de liberação controlada dos surfactantes mostraram que não ocorre liberação do surfactante em água durante 7 horas de análise, mas no contato dos sistemas SBA-DEA com o óleo ocorre uma rápida dessorção. Nos estudos de liberação controlada também se observou um sinergismo entre os surfactantes e as nanopartículas de sílica SBA-15, visto que a tensão interfacial foi reduzida a valores menores que 1 mN/m depois de 6 horas de análise, mostrando que a perda de surfactantes por adsorção nas rochas reservatório pode ser evitada ao utilizar este novo sistema de liberação controlada.

ABSTRACT

In the oil industry there are several techniques for increasing oil recovery. Conventional techniques: primary and secondary recovery and special techniques: tertiary or enhanced oil recovery. One of the enhanced oil recovery techniques more efficient is the use of surfactants. However, the loss by adsorption of the surfactant at rocks and the price of them may prevent the entire project. This study aimed to synthesize low-cost surfactants from waste of coconut oil, castor oil and soybeans and the synthesis of silica mesoporous nanoparticles to store the surfactants and release them when in contact with oil, avoiding loss adsorption. The wastes were characterized by FTIR, ^1H NMR, GC and GC-MS. The synthesized silicas and the commercial one were characterized by FTIR, ^{29}Si NMR, BET, DLS, X-ray diffraction and SAXS. The soapstocks were esterified with subsequent amidation, obtaining the fatty amides (surfactants). It was studied some properties of the surfactants: CMC, surface tension and interfacial tension of water/oil systems using Wilhmel's plate Method and spinning drop method. It was found that the addition of the KCl solutions showed no significant change in CMC, but its presence was positive in interfacial tension measurements to help in reducing the interfacial tension. Soy amide showed excellent results reducing the interfacial tension of 33 to $4,9 \times 10^{-3}$ mN / m (ultra-low tensions). The synthesized SBA-15 showed a greater adsorption capacity (160.11 mg / g) having an order of adsorption capacity Coco > Castor > Soy. The SBA-DEA systems were characterized by FTIR and TGA, showing that the adsorbed surfactant remain adsorbed even after washing. In addition, it was studied the controlled releases of surfactant by tensiometry. The controlled release of surfactant using mesoporous silica (SBA-15) showed that there is no surfactant release in water for 7 hours, but when the silica nanoparticles was contact with the oil, occurs a rapid desorption. In the controlled release studies also was observed a synergism between the surfactant and nanoparticles silica SBA-15, as the interfacial tension has been reduced to values less than 1 mN / m after 6 hours analysis, showing the loss of surfactant by adsorption on reservoir rocks can be avoided by using this new controlled release system.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Etapas para a obtenção da borra ácida..... | 23 |
| Figura 2.2 – Exemplo de surfactante, dodecilsulfato de sódio, comercialmente conhecido como SDS | 28 |
| Figura 2.3 – Representação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do surfactante SDS..... | 30 |
| Figura 2.4 – Exemplo de peneiras moleculares..... | 37 |
| Figura 2.5 – Distribuição de diâmetro de poros de sólidos porosos..... | 38 |
| Figura 2.6 – Seletividade com relação aos reagentes..... | 39 |
| Figura 2.7 – Seletividade com relação ao produto | 39 |
| Figura 2.8 – Seletividade com relação ao estado de transição | 40 |
| Figura 2.9 – Artigos publicados relacionados a síntese ou uso de sílica mesoporosas do tipo MCM-41 ou SBA-15 | 41 |
| Figura 2.10 – Exemplo de grupos encontrados na superfície de uma sílica e suas respectivas estruturas | 41 |
| Figura 2.11 – Esquema representativo dos diferentes tipos de MCM | 42 |
| Figura 2.12 – Difratoograma típico da MCM-41 comparado a um difratoograma de uma peneira com os canais desordenados | 43 |
| Figura 2.13 – Representação esquemática do arranjo mesoporoso da sílica MCM-41 antes e após calcinação..... | 44 |
| Figura 2.14 – Partícula de SBA-15 mostrando as paredes microporosas e os canais mesoporosos | 45 |
| Figura 2.15 – Regulação de armazenamento de fármacos e liberação em sílica mesoporosa mediante foto-estímulos | 46 |
| Figura 2.16 – Nanoesferas dendríticas de sílica mesoporosa com estrutura de poros hierárquicos | 47 |
| Figura 2.17 – Nanopartículas de sílica mesoporosas modificadas com um sistema de <i>gate</i> dual responsivo para entrega seletiva de drogas antitumorais | 49 |
| Figura 2.18 – Isoterma de adsorção para um surfactante iônico | 53 |
| Figura 2.19 – Esquema da formação do complexo entre SDS e β -ciclodextrina..... | 59 |
| Figura 3.1 – Fluxograma resumindo o trabalho feito nesta tese..... | 60 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.2 – Esquema reacional da esterificação das borras ácidas..... | 63 |
| Figura 3.3 – Esquema reacional da amidação dos ésteres metílicos | 64 |
| Figura 3.4 – Fotografia do tensiômetro Krüss, modelo K100 (Esquerda) e medida de tensão interfacial pelo método da placa de Wilhelm | 65 |
| Figura 3.5 – Exemplo de interseção das retas antes e depois da CMC para o SDS..... | 66 |
| Figura 3.6 – Representação da análise de tensão superficial..... | 67 |
| Figura 4.1 – Espectro na região do infravermelho das borras ácidas de coco, mamona e soja...76 | |
| Figura 4.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da borra de Coco e estrutura do ácido láurico..... | 77 |
| Figura 4.3 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da borra de mamona..... | 78 |
| Figura 4.4 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da borra de soja..... | 78 |
| Figura 4.5 – Espectro obtido na região do infravermelho para os ésteres metílicos proveniente das borras ácidas de coco, mamona e soja..... | 82 |
| Figura 4.6 – Espectro de RMN ¹ H dos ésteres metílicos provenientes da borra de coco..... | 83 |
| Figura 4.7 – Espectro na região do infravermelho da dietanolamida graxa comercial..... | 84 |
| Figura 4.8 – Espectro na região do infravermelho da dietanolamidas graxas sintetizadas..... | 85 |
| Figura 4.9 – Espectro de RMN de próton da dietanolamida graxa comercial proveniente do óleo de coco..... | 86 |
| Figura 4.10 – Espectro de RMN ¹ H da dietanolamida proveniente da borra de soja..... | 87 |
| Figura 4.11 – Espectro na região do infravermelho das sílicas sintetizadas..... | 88 |
| Figura 4.12 – Espectro de ressonância magnética nuclear de silício da sílica MCM-41..... | 90 |
| Figura 4.13 – Isoterma de adsorção/dessorção SBA-15..... | 93 |
| Figura 4.14 – Isoterma de adsorção/dessorção MCM-41..... | 95 |
| Figura 4.15 – Difratoogramas de raio X de alto ângulo das sílicas sintetizadas e comercial (NP)..... | 96 |
| Figura 4.16 – Espalhamento de raios X de baixo ângulo das sílicas sintetizadas e comercial (NP)..... | 97 |
| Figura 4.17 – Resultados da análise de DLS para a sílica SBA-15..... | 98 |
| Figura 4.18 – Resultados em duplicata das medidas de tensão superficial da DEA comercial de coco em água..... | 99 |
| Figura 4.19 – Modelo de adsorção das amidas graxas na interface água/ar..... | 104 |
| Figura 4.20 – Efeito salino na CMC da DEA comercial utilizando-se diferentes concentrações de KCl..... | 105 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.21 – Curvas obtidas nas análises de tensão superficial pelo método da placa de Wilhelm em água e em solução KCl 6% para as DEAs sintetizadas e para a DEA comercial.. | 107 |
| Figura 4.22 – Espectro na região do infravermelho do óleo mineral..... | 110 |
| Figura 4.23 – Variação da tensão interfacial com o tempo pelo método da placa de Wilhelm para os sistemas a) H ₂ O/óleo e b) solução KCl 6%/óleo, a diferentes concentrações da DEA comercial de coco..... | 110 |
| Figura 4.24 – Variação da tensão interfacial com a concentração de surfactante para os sistemas água/óleo e solução KCl 6%/óleo..... | 113 |
| Figura 4.25 – Variação da tensão interfacial com a concentração de surfactante em sistemas água/óleo pelo método da gota giratória..... | 115 |
| Figura 4.26 – Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial nas diferentes nanopartículas mesoporosas de sílica SBA-15, MCM-41 e nanopartícula comercial (NP)..... | 118 |
| Figura 4.27 – Regiões características da adsorção de surfactantes em sólidos..... | 119 |
| Figura 4.28 – Modelos de adsorção dos surfactantes nas sílicas: A. Modelo da dupla camada e B. Modelo de partículas de “sílicas decoradas por micelas”..... | 120 |
| Figura 4.29 - Representação esquemática do perfil de solução fora da superfície da sílica..... | 121 |
| Figura 4.30 – Resultados de tamanho de partícula (DLS) das sílicas antes e depois da adsorção da DEA de coco comercial..... | 122 |
| Figura 4.31 – Isotermas de adsorção das sílicas sintetizadas em sílica SBA-15..... | 127 |
| Figura 4.32 – Espectro obtido na região do infravermelho para a sílica SBA-15 e para o sistema SBA-DEA depois da lavagem..... | 132 |
| Figura 4.33 – Curvas termogravimétricas dos sistemas SBA-DEAs obtidos nos estudos de adsorção..... | 133 |
| Figura 4.34 – Isotermas de adsorção para a DEA de coco comercial em areia e calcário..... | 134 |
| Figura 4.35 – Variação da tensão superficial com o tempo pelo método da placa de Wilhelm para os diferentes sistemas analisados..... | 138 |
| Figuras 4.36 – Imagens dos sistemas água/óleo mineral durante as medidas de tensão interfacial..... | 140 |
| Figura 4.37 – Imagem aproximada a fim de uma melhor visualização das interfaces água/óleo | |
| Figura 4.38 – Resultados obtidos para o estudo de liberação dos surfactantes adsorvidos à sílica SBA-15..... | 141 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de refino..... | 24 |
| Tabela 2.2 – Tipos de recuperação avançada utilizando métodos químicos..... | 34 |
| Tabela 3.1 – Reagentes e solventes utilizados..... | 61 |
| Tabela 4.1 – Comparação entre os resultados de percentual de ácidos graxos presentes em borras de coco de diferentes origens..... | 80 |
| Tabela 4.2 – Comparação entre os resultados de percentual de ácidos graxos presentes em borras ácidas de mamona de diferentes origens..... | 80 |
| Tabela 4.3 – Comparação entre os resultados de percentual de ácidos graxos presentes em borras de soja de diferentes origens..... | 81 |
| Tabela 4.4 – Principais estruturas encontradas nas sílicas, seus nomes e deslocamentos químicos obtidos em RMN ²⁹ Si..... | 91 |
| Tabela 4.5 – Percentual de intensidade das unidades estruturais Q ₂ , Q ₃ e Q ₄ para as sílicas sintetizadas e comercial..... | 92 |
| Tabela 4.6 – Resultados das análises morfológicas obtidos para as sílicas sintetizadas e para a sílica comercial (NP)..... | 96 |
| Tabela 4.7 – Tamanho de partícula das sílicas sintetizadas e da sílica comercial medidos por DLS..... | 98 |
| Tabela 4.8 – Resultados obtidos através das medidas de tensão superficial para as amidas graxas sintetizadas no presente trabalho e a DEA de coco comercial..... | 100 |
| Tabela 4.9 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos da variação da energia livre de micelização e da energia livre de adsorção para os surfactantes em meio salino e em água..... | 108 |
| Tabela 4.10 – Efeito da concentração do surfactante e da salinidade do meio para as medidas de tensão interfacial (mN/m) obtidos pelo método da placa de Wilhelm para todos os sistemas..... | 111 |
| Tabela 4.11 – Efeito da concentração de surfactante na tensão interfacial (γ) (mN/m) água/óleo para as DEAs sintetizadas a partir das borras ácidas de coco, mamona e soja e também para a DEA comercial de coco pelo método da gota giratória..... | 114 |
| Tabela 4.12 – Tensão interfacial (γ) (mN/m) em função da concentração de surfactante para as DEAs sintetizadas a partir das borras ácidas de coco, mamona e soja e também da DEA comercial de coco pelo método da gota giratória em sistemas solução KCl 6%/óleo..... | 116 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.13 – Resultados de adsorção obtidos através dos modelos matemáticos para as isothermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich..... | 124 |
| Tabela 4.14 – Resultados obtidos através dos modelos matemáticos para as isothermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich para a adsorção das amidas sintetizadas em SBA..... | 129 |
| Tabela 4.15 – Resultados obtidos através de análise termogravimétrica dos sistemas SBA-DEA..... | 134 |
| Tabela 4.16 – Resultados obtidos através dos modelos matemáticos para as isothermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich para a adsorção da DEA comercial..... | 135 |

LISTA DE ABREVIATURAS

AGL - Ácidos graxos livres;

ASP – Álcalis-Surfactante-Polímero;

BET –Brunauer–Emmett–Teller (Isoterma de adsorção de nitrogênio);

CG – Cromatografia gasosa;

CMC – Concentração micelar crítica;

DEA – Dietanolamida;

DLS – Dynamic light scattering;

EOR – *Enhanced oil recovery* (Recuperação avançada de petróleo)

FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*;

LSWF – *Low salinity water flooding*

MCM-41 – *Mobil Composition of Matter of Number 41* (Tipo de sílica);

RMN – Ressonância magnética nuclear;

RQ – Refino químico;

SBA-15 - *Santa Barbara Amorphous* (Tipo de sílica);

SBA-DEA – Sistema sílica-surfactante (surfactante adsorvido na partícula);

SDS – *Sodium dodecyl sulfate*;

NP – Nanopartícula comercial;

TGA – Termogravimetria.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 – INTRODUÇÃO..... | 18 |
| 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 23 |
| 2.1 – Processo de refino dos óleos vegetais para obtenção das borras..... | 23 |
| 2.1.1 – Refino do óleo bruto..... | 23 |
| 2.1.2 – Degomagem..... | 24 |
| 2.1.3 – Refino Químico..... | 24 |
| 2.1.4 – Refino Físico..... | 25 |
| 2.1.5 – Branqueamento, Esfriamento e Desodorização..... | 26 |
| 2.2 – BORRAS ÁCIDAS..... | 26 |
| 2.3 – SURFACTANTES..... | 28 |
| 2.3.1 – Concentração Micelar Crítica (CMC)..... | 29 |
| 2.4 – RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO..... | 32 |
| 2.4.1 – Métodos Convencionais de Recuperação..... | 33 |
| 2.4.2 – Métodos de Recuperação Avançada (<i>Enhanced Oil Recovery – EOR</i>)..... | 33 |
| 2.4.2.1 – Métodos Químicos..... | 34 |
| 2.5 – SÍLICAS MESOPOROSAS..... | 36 |
| 2.5.1 – Histórico..... | 36 |
| 2.5.2 – Materiais Mesoporosos..... | 40 |
| 2.5.3 – Uso de Sílicas Mesoporosas na Liberação Controlada de Fármacos..... | 45 |
| 2.5.4 – Diferentes Usos de Nanopartículas de Sílica em <i>EOR</i> | 49 |
| 2.6 – Adsorção e Liberação Controlada de Surfactantes..... | 52 |
| 2.6.1 – Mecanismo de adsorção de surfactantes em superfícies sólidas..... | 52 |
| 2.6.2 – Modelos Isotérmicos de adsorção..... | 53 |
| 2.6.3 – Adsorção de surfactantes em sílicas..... | 55 |
| 2.7 – Liberação Controlada de Surfactantes..... | 58 |
| 3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... | 60 |
| 3.1 – MATERIAIS..... | 61 |
| 3.2 – Métodos químicos e físicos de caracterização..... | 62 |
| 3.2.1 – Espectroscopia na região do infravermelho..... | 62 |
| 3.2.2 – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹ H)..... | 62 |
| 3.2.3 – Cromatografia gasosa (CG)..... | 62 |
| 3.2.4 – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)..... | 63 |
| 3.2.5 – Síntese das dietanolamidas graxas (DEA)..... | 63 |
| 3.2.5.1 – Esterificação das borras ácidas..... | 63 |
| 3.2.5.2 – Amidação dos ésteres metílicos..... | 64 |
| 3.3 – Medidas de Tensiometria..... | 65 |

| | |
|--|----|
| 3.3.1 – Concentração micelar crítica (CMC)..... | 65 |
| 3.3.2 – Tensão interfacial | 68 |
| 3.3.2.1 – Tensão interfacial em solução salina | 69 |
| 3.3.2.2 – Medidas de tensão interfacial em tensiômetro de gota giratória | 69 |
| 3.4 – Síntese das sílicas | 69 |
| 3.4.1 – SBA-15 | 70 |
| 3.4.2 – MCM-41 | 70 |
| 3.5 – Caracterização das sílicas | 70 |
| 3.5.1 – Espectroscopia na região do infravermelho..... | 71 |
| 3.5.2 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício (RMN ²⁹ Si)..... | 71 |
| 3.5.3 – Adsorção e dessorção de nitrogênio | 71 |
| 3.5.4 – Difratomia de raios X (DRX)..... | 71 |
| 3.5.5 – SAXS | 72 |
| 3.5.6 – Espalhamento dinâmico de luz (DLS)..... | 72 |
| 3.6 – Estudo de adsorção | 72 |
| 3.6.1 – Estudo de adsorção dos surfactantes em sílicas..... | 72 |
| 3.6.2 – Termogravimetria (TGA) | 74 |
| 3.7 – Estudo da liberação controlada dos surfactantes adsorvidos..... | 74 |
| 3.7.1 – Estudo da liberação em água | 75 |
| 3.7.2 – Estudo da liberação de surfactante em sistemas água/óleo | 75 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 76 |
| 4.1 – Caracterização das borras ácidas | 76 |
| 4.1.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... | 76 |
| 4.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)..... | 77 |
| 4.1.3 – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)..... | 79 |
| 4.2 – Caracterização das Dietanolamidas Graxas (DEA)..... | 82 |
| 4.2.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho e RMN ¹ H | 82 |
| 4.2.1.1 – Caracterização dos ésteres metílicos | 82 |
| 4.2.1.2 – Caracterização das amidas graxas | 84 |
| 4.3 – Caracterização das Sílicas | 87 |
| 4.3.1 – Espectroscopia na região do infravermelho..... | 88 |
| 4.3.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN ²⁹ Si)..... | 89 |
| 4.3.3 – Adsorção e Dessorção de Nitrogênio | 93 |
| 4.3.4 – DRX..... | 96 |
| 4.3.5 – SAXS (Baixo Ângulo)..... | 97 |
| 4.3.6 – Espalhamento Dinâmico de Luz (<i>Dynamic Light Scattering</i> – DLS)..... | 97 |
| 4.4 – Estudos de Tensiometria..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.1 – Tensão Superficial | 99 |
| 4.4.2 – Tensão Interfacial | 109 |
| 4.5 – Ensaio de Adsorção..... | 117 |
| 4.5.1 – Adsorção da DEA comercial de coco nas sílicas (SBA-15, MCM-41 e NP)..... | 117 |
| 4.5.2 – Adsorção das DEAs sintetizadas em sílica SBA-15..... | 127 |
| 4.5.3 – Caracterização do sistema sílica-surfactante (SBA-DEAs)..... | 131 |
| 4.5.3.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho dos sistemas sílica-surfactante ... | 131 |
| 4.5.3.2 – Termogravimetria | 132 |
| 4.6 – Estudos de liberação do surfactante | 136 |
| 4.6.1 – Estudos de liberação do surfactante em água | 137 |
| 4.6.2 – Estudos de liberação do surfactante na interface água/óleo | 139 |
| 5 – CONCLUSÕES | 144 |
| 6 – REFERÊNCIAS | 146 |
| 7 – ANEXOS | 179 |

1 – INTRODUÇÃO

O principal rejeito da indústria de refino de óleos vegetais é a borra ácida. Ela é constituída principalmente de uma mistura de ácidos graxos que são retirados durante o refino do óleo bruto. No Brasil, são produzidas 50.000 toneladas/ano da borra de soja (Holanda, 2004). Essa borra é um dos subprodutos da produção dos óleos comestíveis e do refino do óleo para produção de biodiesel, pois para os dois casos é necessário um óleo com baixa acidez. Assim, ao se adicionar hidróxido de sódio, ocorre a precipitação dos ácidos graxos (sob a forma de sais de ácidos graxos) que se misturam à água, fosfolipídios, material insaponificável, produtos de degradação do óleo e triglicerídeos. Essa mistura é denominada de borra bruta e contém, normalmente, um percentual entre 35 – 50 % de ácidos graxos totais e a borra concentrada, conhecida como borra ácida, obtida pela destilação da borra bruta, apresenta entre 85 – 95% de ácidos graxos (Swern, 1982).

Os ácidos presentes no óleo bruto são conhecidos como ácidos graxos livres (AGL). Eles estão relacionados com a rancidez (deterioração do sabor e do odor), que é um dos fenômenos de deterioração mais importantes nos óleos. Assim, para evitar tais alterações, os ácidos graxos livres são removidos por meio do refino, de forma a evitar também a perda do valor comercial dos produtos (Fré, 2009).

Na produção do biodiesel, a remoção dos ácidos graxos livres tem como objetivo a obtenção de elevados rendimentos nas reações de transesterificação dos glicerídeos na presença de catalisadores básicos (NaOH ou KOH), pois a presença desses ácidos neutraliza a ação catalítica e forma sabões de difícil separação, o que também causa perdas no rendimento da mistura de ésteres (Fré, 2009).

Os ácidos graxos possuem grande potencial como agentes surfactantes e possuem uma estrutura que pode ser facilmente modificada e transformada em outros surfactantes que podem ter um papel importante na produção de petróleo.

No Brasil, a produção de petróleo é dificultada, pois o petróleo é considerado pesado e a sua retirada torna-se ainda mais difícil. Durante o tempo de vida de um reservatório essa produção decresce, não apenas pela diminuição do volume de petróleo no reservatório e pela queda de pressão, mas também pelas mudanças das propriedades físico-químicas do óleo, como densidade e viscosidade. Essas mudanças dificultam a produção do óleo, se tornando cada vez mais difícil e mais desfavorável economicamente. Dependendo da situação, a produção em

determinado reservatório pode chegar a ser considerada inviável, mesmo possuindo mais de 70 % do óleo original (Santos et al., 2007). O desenvolvimento de métodos que levem à uma maior extração deste óleo permite aumentar a rentabilidade dos campos petrolíferos e estender sua vida útil.

Um grande fator a ser considerado em um reservatório petrolífero é a sua vida produtiva, composta cronologicamente pelas etapas de recuperação primária, secundária e terciária. A recuperação primária é a produção dependente apenas da energia natural do reservatório. Ao se introduzir novas tecnologias para a recuperação do petróleo dá se o nome de recuperação secundária, de recuperação terciária e assim por diante. A recuperação secundária ficou conhecida como a injeção de água ou de gás por ser comumente utilizada ao acabar a energia natural do poço, ou antes mesmo disso. As recuperações primárias e secundárias costumam ser conhecidas como métodos convencionais de recuperação. Contudo, os métodos convencionais apresentam uma certa desvantagem, a qual é proveniente da baixa eficiência de deslocamento e, conseqüentemente, das baixas recuperações quando o fluido injetado não consegue deslocar o óleo através dos poros na direção do poço produtor, devido às altas tensões interfaciais existentes nos sistemas. Com esses métodos geralmente se recupera no máximo 30 % do óleo residual, fazendo-se necessário a utilização de outros processos. Depois da recuperação secundária, usam-se processos mais complexos que recebem o nome de recuperação terciária, métodos especiais de recuperação ou EOR (*Enhanced Oil Recovery*) (Thomas, 2001).

Esses métodos especiais podem ser:

- Métodos Térmicos – funcionam basicamente diminuindo a viscosidade do óleo com o aumento da temperatura. Há dois tipos: Injeção de fluidos aquecidos (injeção de água em temperatura elevada ou água na forma de vapor) e a combustão *in situ* (a combustão é gerada no interior do reservatório em parte do óleo existente com injeção de ar quente).
- Métodos Miscíveis – consiste na injeção de fluidos que se tornem ou que sejam miscíveis com o petróleo no reservatório, diminuindo as tensões interfaciais existentes. Normalmente, utiliza-se CO₂, gás natural ou N₂ para o deslocamento miscível.
- Métodos Químicos – são os processos onde ocorrem interações químicas entre os fluidos injetados e os presentes no reservatório. São eles: a injeção de polímeros (esses polímeros aumentam a viscosidade do fluido injetado fazendo com que o fluido não escolha outros caminhos, se difundindo mais nos poros e aumentando a eficiência do varrido); injeção de solução de surfactantes (são adicionados na água injetada, objetivando reduzir as tensões

interfaciais entre a água e o óleo, pois a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade); injeção de microemulsão (injeta-se uma mistura de surfactantes, co-surfactantes, álcool e salmoura, formando microemulsão e obtendo tensões interfaciais ultrabaixas); injeção de solução alcalina (geralmente utiliza-se NaOH pela disponibilidade e preço; tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo surfactantes dentro do próprio reservatório, e também diminuindo a adsorção de alguns surfactantes às rochas, o que leva ao aumento da produção de óleo) (Thomas, 2001).

O uso de surfactantes na indústria do petróleo tem crescido muito nos últimos anos e o desenvolvimento de sistemas ecologicamente corretos e baratos para este fim seria de grande interesse.

Os surfactantes são compostos que agem na superfície interfacial, tais como ar-água, óleo-água, e na superfície de sólidos. Também são conhecidos como agentes tensoativos. Várias classes de surfactantes têm sido empregadas na recuperação avançada de petróleo como sulfonatos, dietanolamidas, alquil-poliglicosídeos e sais de sódio do alquil-propoxissulfato (Iglauer et al., 2010; Mandal e Kar, 2016).

Um dos grandes problemas do uso de surfactantes na recuperação avançada de petróleo, além de seus preços, é que eles devem ser adicionados em altas concentrações, pois a maior parte das moléculas se adsorve à superfície das rochas não chegando a entrar em contato com o óleo e, portanto, não proporcionando benefício algum ao processo.

Os custos em EOR, se tratando da injeção de surfactantes, são regidos por vários fatores que afetam as operações no campo de petróleo, tais como o custo do fluido injetado, instalações na superfície, exigências de perfuração de poços adicionais, *royalty*, impostos, e mais significativamente o preço do petróleo (Wyatt et al, 2008). No entanto, o custo de implementação da injeção de surfactante é determinado pelo preço do mesmo, que é geralmente a metade ou mais do custo total do projeto (Sheng, 2011) que deve incluir previamente o investimento para adquirir o surfactante e o custo do excesso utilizado para substituir o surfactante perdido pela adsorção na superfície das rochas reservatório (Alhassawi e Romero-Zerón, 2015).

Assim, o uso desses compostos muitas vezes não compensa, pois a produção de petróleo pode ficar com um custo muito elevado. Por causa dos altos preços, procura-se cada vez mais produzir espécies que diminuam a tensão interfacial e que sejam de baixo custo. Uma das grandes saídas é utilizar rejeitos industriais. Por outro lado, a perda por adsorção poderia ser

minimizada por mecanismos de liberação controlada, onde o surfactante poderia ser adsorvido primeiramente em um nanomaterial para posterior liberação somente ao entrar em contato com o petróleo, reduzindo então a tensão interfacial do sistema água/óleo.

Nanomateriais têm recebido muita atenção nos últimos anos em várias aplicações e é possível citar como exemplo a bioseparação, adsorção, catálise, liberação controlada de fármacos, marcadores químicos, hormônios, peptídeos, corantes, cosméticos entre outras (Kappor et al., 2010; Beck et al., 1992; Zhao et al., 2006; Shen et al., 2014). Dentre os nanomateriais, as sílicas mesoestruturadas têm se destacado e podem ser usadas como suportes para diversos fins devido à sua alta área específica ($>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), volume de poros grande (1 cm^3) e poros na faixa de 2-10 nm. Esses materiais apresentam alta estabilidade mecânica e química, e são biodegradáveis (Kappor et al., 2010; Vallet-Regi et al., 2007; Slowing et al., 2007). O arranjo linear dos canais mesoporosos da sílica pode favorecer o armazenamento de moléculas orgânicas grandes e a liberação controlada das mesmas (Anderson et al., 2004). Em geral a imobilização de biomoléculas ou drogas no material mesoporoso pode ser feita através de ligação covalente ou interação de Van der Waals (Lin et al., 2011). Entretanto, para que a substância orgânica fique ligada fortemente ao suporte, evitando lixiviação durante o preparo, podem ser feitas funcionalizações da sílica (Kappor et al., 2010). O encapsulamento via impregnação é feito através da adsorção da substância de interesse com o auxílio de solventes orgânicos (Sun et al., 2011). O grupo silanol serve de ponto de ancoragem para a molécula orgânica de interesse que se adsorve na superfície através de ligações de hidrogênio, caso a molécula apresente grupos polares (Sun et al., 2011). Com a presença dos grupos silanois nas sílicas, não se faz necessário funcionalizá-las para prover bons grupos de ancoragem.

As sílicas mesoporosas com morfologia esférica podem ser obtidas através da síntese hidrotérmica com o uso de surfactantes catiônicos, aniônicos, não iônicos ou misturas de surfactantes (Dhainaut et al., 2010). A estrutura e propriedade dos surfactantes têm influência na morfologia e estrutura do material final (Dhainaut et al., 2010).

Na literatura já existem vários estudos relacionados ao encapsulamento ou adsorção de drogas em sílicas mesoporosas, modificadas ou não modificadas, usadas para a liberação controlada ou de entrega seletiva, como por exemplo, a entrega de drogas antitumorais altamente tóxicas, tais como o taxol (Radin et al., 2001; Aughenbaugh et al., 2001 e Xiao et al., 2014) e também outras drogas (Slowing et al., 2007; Zhao, 2009; Y. Zhang et al., 2010 e Shen

et al., 2014), tendo por objetivo aperfeiçoar a eficiência de algumas drogas, reduzindo efeitos colaterais adversos.

Não foram encontrados na literatura consultada estudos sobre a liberação controlada ou entrega seletiva de surfactantes utilizando sílicas mesoporosas para a utilização em recuperação avançada de petróleo.

Assim, o objetivo geral desse trabalho foi sintetizar surfactantes de baixo custo a partir de rejeitos obtidos no refino de óleos vegetais (barras ácidas) e desenvolver um novo sistema de liberação controlada dos surfactantes sintetizados, utilizando sílicas mesoporosas sintetizadas como nanocarreadores, a fim de evitar a perda dos surfactantes por adsorção.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar diferentes surfactantes a partir de barras ácidas de diversos óleos vegetais (coco, mamona e soja), o que reduziriam os custos dos surfactantes, além de dar utilidade aos rejeitos;
- Avaliar o desempenho dos surfactantes sintetizados na redução das tensões superficial e interfacial em sistemas água/óleo e solução KCl 6%/óleo;
- Sintetizar sílicas mesoporosas com tamanho nanométrico;
- Estudar a adsorção dos surfactantes sintetizados nas sílicas sintetizadas e comercial, a fim de verificar qual delas apresenta uma maior capacidade de adsorção;
- Avaliar o potencial das sílicas como carreadoras dos surfactantes através de estudos de tensiometria, objetivando a liberação dos surfactantes somente quando em contato com o óleo, evitando a perda dos surfactantes por adsorção nas rochas;
- Desenvolver um novo sistema de liberação controlada de surfactantes para EOR.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Processo de refino dos óleos vegetais para obtenção das borras

2.1.1 – Refino do óleo bruto

O óleo bruto é refinado através de vários processos para remover os componentes indesejáveis antes de estar disponível para o consumo humano. Estes processos são amplamente descritos na literatura (Dumont e Narine, 2007). A Figura 2.1 resume as etapas do processamento do óleo bruto convencional, encontrado para vários tipos de óleos refinados e a Tabela 2.1 resume as vantagens e desvantagens desses processos.

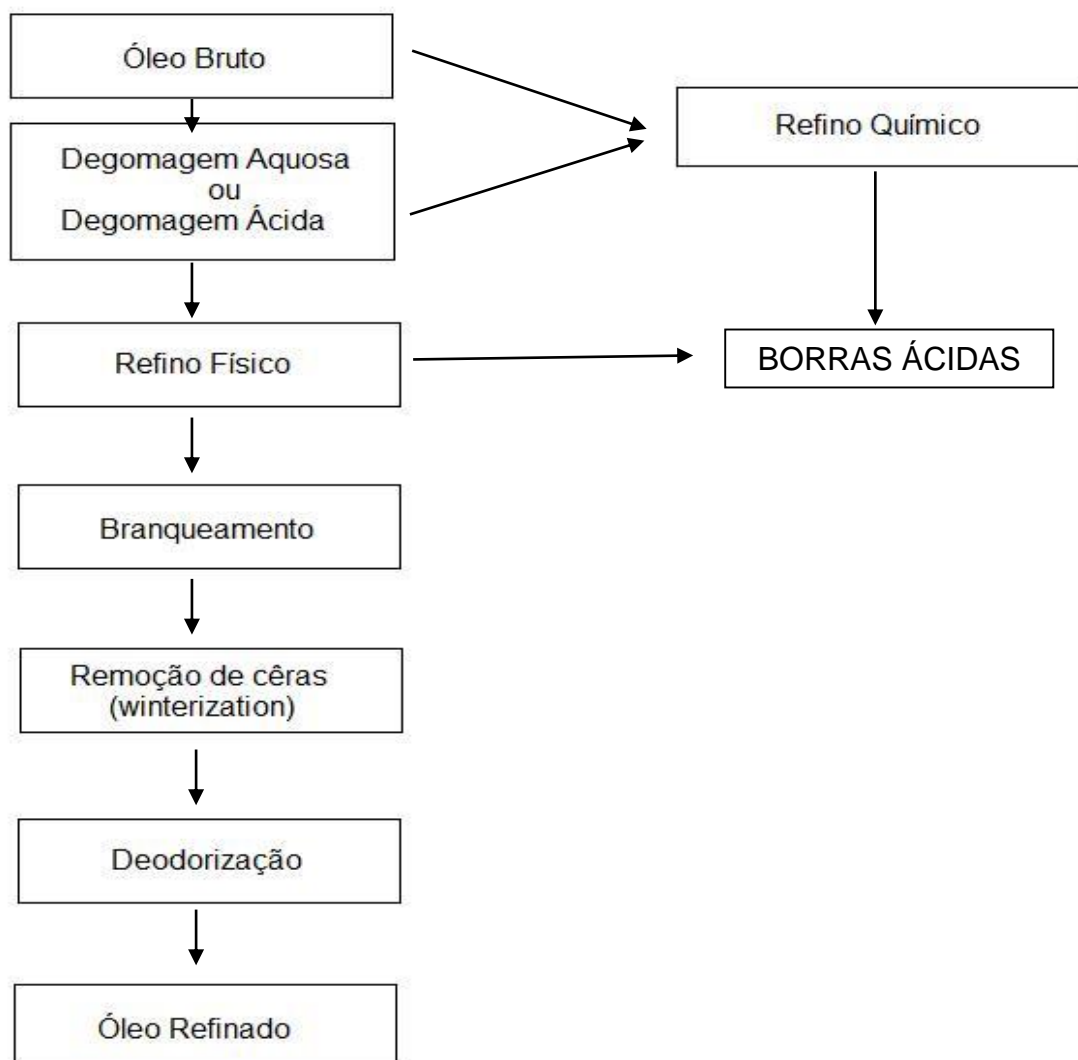


Figura 2.1 – Etapas para a obtenção da borra ácida (Adaptado de Dumont e Narine, 2007).

2.1.2 – Degomagem

A primeira etapa do refino envolve a remoção de fosfolipídios utilizando o processo de degomagem. Estas moléculas estão presentes nas formas hidratáveis e não-hidratáveis. A forma não-hidratável é composta por fosfolipídios combinados com íons cálcio, magnésio e ferro. Esses fosfolipídios são tratados pela degomagem ácida, com o objetivo de convertê-los na forma hidratável. A forma hidratável é tratada com água, assim os fosfolipídios são convertidos diretamente em gomas hidratadas. Por centrifugação removem-se as gomas formadas.

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de refino (Dumont e Narine, 2007).

| Método de Refino | Vantagens | Desvantagens |
|-------------------------|---|---|
| Refino Químico (RQ) | (1) Processo funcional (2) Não é restringido pelo tipo de óleo (3) Boa redução dos AGL | (1) Produção de rejeitos (2) Processo caro (3) Perda de um alto percentual de óleo |
| Refino Físico | (1) Mais barato do que o RQ (2) Menor produção de rejeitos que RQ (3) Menor consumo de energia que o RQ | (1) Não adequado para todos os tipos de óleo (2) Requer vácuo e altas temperaturas (3) Pode ocorrer reações secundárias |
| Desacidificação Micelar | (1) Mínima perda de óleo | (1) Geração de Borras (2) Não adequada para todos os tipos de óleos (3) Caro |

2.1.3 – Refino Químico

A etapa de degomagem nem sempre é feita antes do refino químico. O processo mais conhecido e mais utilizado é o refino químico com soda cáustica (NaOH), onde, primeiramente é adicionado ácido fosfórico ao óleo bruto, a fim de precipitar os fosfolipídios, ocorrendo em

seguida a adição de uma solução alcalina. A solução alcalina neutraliza os AGL (reação 1) e qualquer excesso de ácido fosfórico (reação 2).



A reação 1 leva à formação de sabão. A borra gerada é separada continuamente por centrifugação (O'Brien, 2004). O refino químico convencional é demorado e tem várias desvantagens: requer muita energia e formam-se produtos secundários (borra e destilado desodorizado) com baixo valor comercial. Além de haver uma perda considerável do óleo, onde 50% do peso da borra obtida pode ser do óleo neutro. Apesar de tantas desvantagens, esse ainda é o processo mais utilizado pelas indústrias devido à redução bem-sucedida dos ácidos graxos livres (AGL) para o nível desejado.

Outra forma de refino químico é a desacidificação micelar. É um processo pouco utilizado que envolve uma ligeira modificação do processo de refino químico. Nesse processo o óleo é misturado com hexano para que haja a formação de micelas. Depois, ao se formarem as micelas, adiciona-se NaOH em uma etapa de neutralização e, em seguida, esse NaOH reage com os fosfatídeos. Este processo também provoca a descoloração do óleo, o que é bom para alguns casos de óleos muito escuros como o óleo da semente de algodão. A borra, neste processo, é removida por centrifugação, o que resulta em uma mínima perda do óleo neutro. Porém, esse método é muito caro e a remoção do hexano requer etapas adicionais (Bhosle e Subramanian, 2005).

2.1.4 – Refino Físico

O processo de refino físico utiliza vapor de água sob vácuo para evitar o uso da neutralização por processos químicos. É uma operação simplificada que remove os AGL, substâncias não saponificáveis e compostos pungentes, além de reduzir a quantidade de óleo perdido. Ele consome menos água, vapor e energia e requer menos investimento de capital do que o processo de refino químico (Cvengros, 1995).

Existem dois processos de refino físico semelhantes que podem ser utilizados. A escolha de um deles dependerá da quantidade de fosfatídeos existentes no óleo bruto, isto é, se for baixa ou alta a sua concentração. O tratamento do óleo com baixa concentração de fosfatídeos

consiste de uma série de etapas: degomagem seca, desparafinagem – hidrogenação – fracionamento, destilação e desodorização.

O tratamento de um óleo com alta concentração de fosfatídeos consiste de um refino ácido ou uma etapa de degomagem antes da degomagem seca ou branqueamento. Em óleo com baixos teores de fosfatídeos não é necessário fazer um refino ácido ou etapas de degomagem (O'Brien, 2004). O refino físico de óleos vegetais apresenta várias vantagens sobre o processo tradicional com soda cáustica. Por exemplo, é mais simples, apresenta maior rendimento do produto desejado, utiliza menos energia e gera menos poluentes ambientais, contudo, nem todo tipo de óleo pode ser utilizado nesse processo (Hartman, 1978). O uso de altas temperaturas e vácuo, muitas vezes, leva à formação de produtos secundários, tais como polímeros e isômeros trans (Sengupta e Bhattacharyya, 1992).

2.1.5 – Branqueamento, Esfriamento e Desodorização

Carotenóides, pigmentos clorofílicos, sabão residual, fosfolipídios, metais e produtos oxidados são removidos pela etapa de branqueamento, onde esses compostos são adsorvidos por argilas aquecidas. Em seguida, o óleo é rapidamente esfriado (*winterização*) para a precipitação dos traços de ceras, sendo estas compostas por ésteres de ácidos graxos ou álcoois de cadeias longas. As partículas formadas são facilmente removidas por filtração. A desodorização remove os aldeídos, cetonas e outros compostos voláteis que poderiam comprometer o sabor e o odor do óleo (Dumont e Narine 2007).

2.2 – BORRAS ÁCIDAS

Sabões de sódio são formados durante a etapa de neutralização no refino químico de óleos brutos, através da reação com hidróxido de sódio para a remoção de ácidos graxos livres. Os carboxilatos de sódio e a maioria do material não oleoso incorporado ao sistema são separados do óleo por centrifugação e denominados de borra, a qual consiste basicamente de água, sais de sódio, triglicerídeos, fosfolipídios, produtos insaponificáveis e de degradação do óleo.

Os ácidos graxos presentes no óleo provocam a rancidez, que é o fenômeno de deterioração mais importante nesse tipo de produto. Este fenômeno muda o sabor e o odor do óleo. Por isso, os ácidos graxos são removidos do óleo durante o refino de óleos e gorduras a fim de evitar a perda do valor comercial do produto. Já na produção de biodiesel a finalidade de remoção desses ácidos graxos livres é a obtenção de altos níveis de rendimento durante a

transesterificação dos glicerídeos, na presença de catalisadores básicos, como os hidróxidos alcalinos. A produção do biodiesel deve ser feita somente com óleos neutros ou de baixa acidez, no máximo 3%, pois a presença dos AGL neutraliza a ação catalítica. Além disso, a formação de sabões durante a esterificação dos óleos é indesejada, já que a separação dos sabões formados é difícil e conduz à perda no rendimento da mistura de ésteres (Fré, 2009).

As borras resultantes da neutralização podem ser empregadas diretamente na fabricação de sabões. No Brasil, são também comercializadas sob a forma de óleo ácido, após a reação de acidulação para a liberação dos ácidos graxos e separação da água nelas contidas. Este óleo ácido é uma matéria-prima bastante procurada como fonte de ácidos graxos de custo menos elevado.

A borra bruta contém de 35 – 50% de ácidos graxos totais e a forma concentrada (borra ácida) normalmente apresenta entre 85 – 95% (Swern, 1982).

A borra bruta pode ser usada como uma fonte de nutrientes para microorganismos, matéria-prima para reações químicas, ingredientes para fertilizantes e como fonte de ácido graxo para uso na produção de biodiesel e ração para animais.

Os ácidos graxos resultantes da acidulação da borra também podem ser utilizados no tratamento de minérios, que consiste basicamente de uma série de processos que têm em vista a separação das partículas minerais valiosas dos minerais de ganga (partículas do minério que não são de interesse) e a obtenção final de um produto concentrado com um teor elevado e adequado do mineral desejado. Eles são capazes de alterar a superfície das espécies minerais, revestindo seletivamente a superfície mineral de interesse tornando-a hidrofóbica (Fré, 2009).

Além disso, as borras ácidas possuem inúmeras aplicações industriais, tais como as alimentícias, tintas e vernizes, fertilizantes, agroquímicos, plásticos, borrachas, resinas, surfactantes, ésteres, lubrificantes, cosméticos e biocombustíveis.

As borras ácidas apresentam variadas vantagens, o que as torna uma valiosa matéria-prima básica, uma vez que são biodegradáveis, renováveis, além de sua disponibilidade e origem vegetal. Existem na literatura dados sobre aplicações de borras ácidas em:

- Dieta animal, na qual a borra ácida é adicionada à ração animal (Kovacic, 2003; Martínez-Aispuro et al., 2012; Peña et al., 2014; Vieira et al., 2015);
- Fertilizante, no qual a borra é adicionada juntamente com farelo de arroz e uréia no solo (Finea e Colea, 2013);

- Biodiesel, o qual é sintetizado por intermédio da esterificação da borra ácida (Fernando e Jha, 2006; Usta et al., 2005; Park et al., 2010; Su e Wei, 2014; Serres et al., 2015; Öztürk, 2015);
- Fluido de perfuração, onde essas borras são utilizadas como aditivos para melhorar a viscosidade ou propriedades reológicas (Mironenko et al., 1989);
- Lubrificantes, no qual a borra é adicionada buscando-se a melhoria das propriedades adesivas e estabilizantes (Khasanov et al., 1988, Razak et al., 2015);
- Graxas lubrificantes, usadas no setor automotivo e motores elétricos, na qual as borras são utilizadas como aditivos espessantes (Delgado, et al., 2006);
- Biosurfactantes, nos quais as borras ácidas têm sido utilizadas como substratos (Benincasa, et al., 2002; Bednarski, et al., 2004; Hazra et al., 2015; Lotfabad et al., 2015).

2.3 – SURFACTANTES

Os surfactantes possuem uma vasta área de atuação, participando em vários processos da indústria petrolífera, indústria farmacêutica, produção de cosméticos e materiais de limpeza.

Alguns compostos, como por exemplo os ácidos graxos, são anfifílicos ou anfipáticos, isto é, eles têm uma parte de sua molécula com afinidade apolar (cauda hidrofóbica) e outra parte com afinidade polar (cabeça hidrofílica). Essas moléculas se orientam nas interfaces de modo a formar uma monocamada que apresenta atividade superficial, ou seja, elas diminuem a tensão superficial ou interfacial do meio em que estão dissolvidas. Em alguns casos, surfactantes são definidos como moléculas capazes de se associar e formar micelas. A estrutura de um dos surfactantes mais conhecidos, o dodecil sulfato de sódio, pode ser observada na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Exemplo de surfactante, dodecilsulfato de sódio, comercialmente conhecido como SDS

A cabeça polar ou grupo iônico usualmente interage fortemente com o meio aquoso. Ela é solvatada via interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo. É com base na natureza da cabeça ou do

grupo iônico que os surfactantes são classificados em diferentes categorias, tais como, aniônico, catiônico, não iônico e zwitteriônico (ou anfótero) (Wang et al, 2009; Wang e Miller, 2013).

Esses compostos são chamados de surfactantes, anfífilicos, agentes ativadores de superfícies ou tensoativos. O termo surfactante é provavelmente o mais utilizado no meio científico. Essa palavra teve origem em uma companhia que produzia agentes ativadores de superfícies, a *General Aniline and Film Corp* (GAF Corp's). Foi ela que criou e registrou esse termo como marca para seus produtos e, depois de um tempo, por volta de 1950, a companhia tornou a palavra de domínio público para que outros pudessem utilizá-la (Stevens, 1969).

Os sabões e sabonetes, muito presentes no nosso dia-a-dia, são sais de ácidos graxos e quando esses sabões contêm no mínimo oito carbonos são considerados surfactantes. O detergente, outro produto muito presente na nossa vida, também é considerado um surfactante ou uma mistura de surfactantes. Esses produtos têm a propriedade de reduzir a tensão interfacial água/óleo.

Os surfactantes são muito usados industrialmente, principalmente em indústrias de petróleo, cosméticos, higiene e limpeza (Banat, 2000). O setor de higiene e limpeza utiliza o maior percentual dos surfactantes produzidos como matéria-prima para a fabricação de detergentes e materiais de limpeza para uso doméstico (Nitschke et al., 2002).

Os surfactantes são utilizados desde o início da indústria do petróleo com diferentes aplicações. Atualmente, os métodos químicos para a recuperação avançada foram renovados e a utilização de surfactantes, na recuperação secundária e terciária, representa uma alternativa atrativa para o aumento da recuperação de óleo (Stoll et al, 2010). Em EOR, eles podem ser usados em várias misturas para aumentar a produção de petróleo (Samanta et al., 2001). Algumas destas misturas são surfactantes e substâncias alcalinas (álcalis), surfactante e polímeros, e álcalis-polímero-surfactante, também conhecido como ASP (Elraies et al., 2011).

2.3.1 – Concentração Micelar Crítica (CMC)

Em soluções diluídas as moléculas de surfactantes atuam como eletrólitos típicos na formação de monômeros, orientando-se preferencialmente nas interfaces, formando uma monocamada que diminuirá a tensão interfacial.

À medida que se aumenta a quantidade de surfactante a ser dissolvida em um dado solvente, tende-se a um valor limite de concentração que determina a saturação da interface. Depois da saturação da interface, forma-se uma monocamada e, assim, as moléculas não podem mais se adsorver na interface (seja ela líquido-gás, líquido-líquido, líquido-sólido). Então,

inicia-se o processo espontâneo de formação de micelas. A Figura 2.3 ilustra as variações que ocorrem nas propriedades físicas em uma solução surfactante em função da concentração. Inicialmente a solução mostra várias propriedades similares àquelas para qualquer tipo de eletrólito. Entretanto, a uma determinada concentração, as propriedades físicas da solução apresentam uma variação pronunciada. Essa concentração é conhecida como concentração micelar crítica (CMC) e é a partir desta que se inicia o processo de micelização.

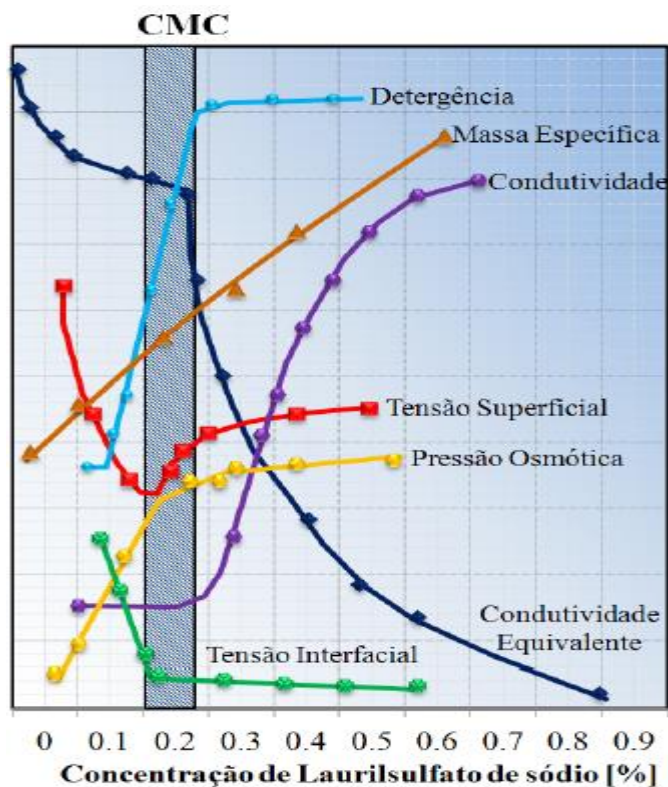


Figura 2.3 – Representação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do surfactante SDS (Adaptado de Preston, 1948).

Sabe-se que as propriedades físico-químicas dos surfactantes variam acentuadamente em valores acima e abaixo de uma concentração específica, o valor da CMC (Israelachvili e Wernnerström, 1990). Abaixo dos valores da CMC as propriedades físico-químicas de um surfactante iônico, como condutividade, se parecem com as propriedades de um eletrólito forte. Acima dos valores da CMC essas propriedades mudam drasticamente, indicando que acontece um processo de associação altamente cooperativo. De fato, um grande número de resultados experimentais pode ser resumido em uma simples observação: quase todas as curvas de propriedades físico-químicas versus concentração, para um dado sistema solvente-surfactante, mostrarão uma mudança abrupta na inclinação da curva ou reta em uma pequena faixa de concentração, onde está o valor da CMC.

Em termos de modelo micelar, o valor da CMC tem uma definição precisa para o modelo de separação da pseudofase, no qual as micelas são tratadas como uma fase separada. O valor da CMC é definido em termos do modelo da pseudofase, como a concentração de máxima solubilidade dos monômeros em um solvente em particular. O modelo de pseudofase tem uma série de deficiências. Entretanto, o conceito do valor de CMC, como é descrito em termos para esse modelo, é muito utilizado quando se discute a associação dos surfactantes dentro das micelas. É por essa razão que o valor da CMC é, talvez, o parâmetro micelar mais frequentemente discutido (Lindman e Wernnerström, 1980).

Valores de CMC são importantes em todas as aplicações de surfactantes da indústria de petróleo. Por exemplo, um grande número de processos de recuperação avançada de petróleo envolve o uso de injeção de surfactantes, inclusive na forma micelar, injeção da mistura álcali/surfactante/polímero (ASP) e injeção de gás (hidrocarbonetos, N₂, CO₂ ou vapor). Nesses processos, os surfactantes devem estar em concentrações acima da CMC para que se obtenha um maior efeito do surfactante, pois baixas tensões interfaciais (Schramm, 1992) ou ganho na estabilidade das espumas (Schramm, 1994) são obtidos quando uma concentração significativa de micelas está presente. A CMC é também de interesse porque em concentrações acima deste valor a adsorção do surfactante na superfície dentro das rochas reservatório aumenta muito pouco. Assim, a CMC representa a concentração em que uma solução surfactante terá um máximo de adsorção.

Alguns fatores podem alterar a CMC, como por exemplo:

- Tamanho da cadeia hidrofóbica, onde quanto maior essa cadeia, menor será a CMC (Yoshimura et al., 2013, Carmona et al., 2015);
- Número de grupos hidrofílicos, os quais aumentam a solubilidade do surfactante, aumentando também a CMC (Yoshimura et al., 2013);
- Contração, onde quanto menor o raio deste contração, maior será a CMC. Este fato é atribuído ao maior grau de hidratação dos íons menores (mais eletropositivos), tornando maior o trabalho elétrico para a formação da camada de Stern e, conseqüentemente, da micela (Naskar et al., 2013, Pal e Chaudhary, 2014);
- Presença de sais (efeito salino), onde a adição de sal a uma solução contendo surfactante iônico causa uma blindagem das forças de repulsão eletrostáticas existentes entre os grupos carregados da camada de Stern. Este fenômeno favorece a micelização do surfactante (ocorre uma diminuição da CMC), e permite a formação de micelas maiores (Minatti e Zanette, 1996; Naskar et al., 2013).

Alguns autores têm sintetizado surfactantes a partir de óleos vegetais, tais como Babu et al, 2015, que sintetizaram éster metílico sulfonato de sódio provenientes do óleo de mamona e obtiveram bons resultados na redução de tensões interfaciais. Zhang et al., 2015 também sintetizaram surfactantes a partir do óleo de mamona. Contudo eles sintetizaram um novo surfactante anfótero alcançando tensões interfaciais ultrabaixas.

Assim, vemos que muitas são as fontes para a síntese de surfactantes, contudo utilizar óleos vegetais não é muito viável, pois estes podem ter diferentes utilidades, tais como na indústria alimentícia, biodiesel, entre outras. Isso mostra que é economicamente mais viável utilizar rejeitos para a produção de surfactantes.

2.4 – RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO

Também conhecida como recuperação terciária, especial ou melhorada, são métodos de recuperação empregados para atuar onde a recuperação primária e secundária não atuam, ou falhariam caso fossem utilizadas. A produção insatisfatória resultante dos métodos convencionais pode ser atribuída principalmente a dois aspectos: altas tensões interfaciais entre os fluidos injetados e o petróleo e elevada viscosidade do óleo encontrado no reservatório.

Havendo altas tensões interfaciais, reduz-se a capacidade do fluido injetado de retirar o óleo dos poros da rocha-reservatório por conta da capilaridade, o que causa elevadas saturações residuais de óleo nas regiões já varridas pelo fluido injetado.

Quando o fluido injetado apresenta viscosidade muito inferior ao fluido a ser deslocado, este se move com maior facilidade no meio poroso, percorrendo caminhos preferenciais e sendo produzido rapidamente. Por conta disso, o óleo fica retido já que o fluido injetado não varre o reservatório uniformemente, permanecendo grandes áreas de rocha nos quais não ocorreu a varredura.

Estas duas situações ilustram bem os principais objetivos dos métodos utilizados para recuperação avançada, iniciando a divisão dos processos utilizados em três categorias: métodos químicos, térmicos e miscíveis, sendo classificados de acordo com a natureza dos processos e a área de atuação principal (Thomas, 2001).

A classificação acima não é única e existem alguns processos que poderiam estar inclusos em diferentes categorias.

2.4.1 – Métodos Convencionais de Recuperação

Os métodos convencionais são conhecidos também como recuperação primária e secundária. O método de recuperação primária tem início ao se perfurar o poço produtor, onde o petróleo, por conta da diferença de pressão, é expulso dos poros e jogado para fora da rocha reservatório, sendo iniciada a produção do petróleo. Essa produção vai diminuindo ao longo do tempo e mudanças vão ocorrendo no poço: redução do volume de óleo no reservatório, queda da pressão, aumento da viscosidade e diminuição da densidade. Essas mudanças ocasionam a necessidade de novos meios para extrair o óleo (Thomas, 2001).

O método de recuperação secundária consiste na injeção de fluidos no poço para que esses fluidos empurrem o óleo para fora dos poros, por meio de um processo mecânico. Nesse processo não ocorre nenhuma interação química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha, pois se trata de um processo não miscível de injeção de água ou gás. Ou seja, não se espera que os fluidos se misturem ou interfiram na rocha-reservatório (Thomas, 2001).

O fluido injetado ou fluido deslocador, deve empurrar o óleo, chamado de fluido deslocado, para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado à medida que este vai sendo expulso. Nem todo óleo é removido com esse método de recuperação. Estima-se que, ao se utilizar métodos convencionais, 60 a 70% do óleo ainda fique retido. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água ou gás imiscível, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade. Classifica-se como Recuperação Convencional, além da obtida com os processos de injeção mencionados anteriormente, a recuperação devido à energia primária do reservatório (Curbelo, 2006).

2.4.2 – Métodos de Recuperação Avançada (*Enhanced Oil Recovery – EOR*)

Esses métodos são utilizados quando os métodos convencionais não apresentam mais uma grande eficiência. Em alguns casos, ao se utilizar o método secundário de recuperação, a produção passa a consistir basicamente do fluido injetado, tornando-se necessário um novo método para aumentar o percentual de extração do óleo, tendo início a chamada recuperação terciária, avançada, especial ou melhorada. Esse método terciário é caracterizado de acordo com a sua natureza: métodos químicos, métodos térmicos e métodos miscíveis, mas nesse trabalho se abordará apenas os métodos químicos.

2.4.2.1 – Métodos Químicos

Dos métodos utilizados em EOR os químicos são os mais bem-sucedidos em reservatórios depletados. É sempre bastante estudado antes da sua utilização para evitar mudanças drásticas no poço, o que pode inutilizá-lo, e também para tornar o processo o mais economicamente viável (Demirbas et al., 2015).

São processos nos quais são necessárias interações químicas entre os fluidos injetados e os fluidos do reservatório e/ou reservatório, dois quais os principais são a injeção de surfactantes, injeção de microemulsões, injeção de solução alcalina, injeção de polímeros, entre outros, como pode-se observar na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Tipos de recuperação avançada utilizando métodos químicos (Demirbas et al., 2015)

| Produtos Injetados | Papel na recuperação avançada | Impactos Causados |
|---|--|---|
| Surfactantes | Reduz a tensão interfacial em sistemas água/óleo | Os surfactantes aniônicos são comumente usados. |
| Álcali-Surfactante-polímero (ASP) | O método ASP reduz com eficiência a tensão interfacial usando baixas concentrações. | As baixas concentrações de surfactantes neste processo reduzem os gastos. |
| Injeção de Água de baixa salinidade (LSWF) | LSWF contribui para o aumento de recuperação do petróleo a partir da fonte disponível mais próxima. | A salmoura pode conter metais pesados tóxicos e substâncias radioativas, sendo muito prejudicial para fontes de água potável. |
| Polímeros | Os polímeros aumentam a viscosidade do fluido, melhorando a eficiência de varrido, a mobilidade, melhorando significativamente a recuperação do óleo. | Devido a considerações técnicas e econômicas, a injeção de polímero é atualmente considerada como a técnica de EOR preferida. |
| Microemulsões | Surfactantes, co-surfactantes, álcool e salmoura são injetados no reservatório, formando microemulsões e obtendo tensões interfaciais ultrabaixas. | Podem ser utilizadas com bom desempenho em temperaturas ou salinidades altas e em áreas de baixa permeabilidade onde polímeros e/ou álcalis não funcionam. |
| Álcali | Álcalis reduzem a adsorção do surfactante na superfície das rochas e reagem com os ácidos carboxílicos presentes no óleo criando um surfactante natural. | O NaOH é o mais utilizado reduzindo a tensão superficial, revertendo a molhabilidade das rochas, emulsificando o óleo e mobilizando o petróleo, ajudando na extração do óleo. |
| Dióxido de carbono Supercrítico (SCCD) | SCCD é um método miscível particularmente efetivo em reservatórios com profundidade superior a 700 m. | Espera-se que o CO ₂ miscível seja usado em larga escala com maior contribuição para o EOR no futuro. |

Como se pode perceber, nos métodos químicos não existe um único propósito como nos métodos de recuperação convencional, sendo que alguns destes métodos poderiam ser classificados como métodos miscíveis.

Quando o petróleo tem viscosidade um pouco elevada, como no caso da maioria dos óleos brasileiros, pode-se utilizar a adição de polímeros à água de injeção com o objetivo principal de aumentar a viscosidade do fluido injetado, deslocando-o no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo, evitando, assim, que a água escolha um caminho preferencial por conta da diferença de viscosidade, aumentando a eficiência de varrido. Contudo, ao injetar a solução polimérica nas rochas-reservatório, os poros podem ficar permanentemente obstruídos pelos polímeros. Além disso o uso de polímeros em EOR é dificultado tanto pela degradação química quanto pela degradação térmica (Levitt e Pope, 2008). Outro problema apresentado pelos polímeros na recuperação avançada é que, geralmente eles apresentam uma grande massa molar, o que causa grandes problemas em reservatórios que apresentam baixa permeabilidade (Wu et al., 2012).

De um modo geral, os métodos miscíveis são pouco eficientes em relação a um aumento da eficiência de varrido. Pois as soluções utilizadas normalmente apresentam viscosidades muito inferiores que a do óleo, deixando a maior parte do reservatório sem ser varrida. No entanto, existem surfactantes que propiciam altas recuperações com boas eficiências de varrido.

Ao se adicionar um surfactante à água de injeção, na verdade o que está se fazendo é um deslocamento miscível com água. O surfactante tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento.

A eficiência dos métodos químicos está relacionada com alguns parâmetros, tais como: viscosidade, molhabilidade, permeabilidades relativas e a capilaridade (Liu, 2008). A capilaridade (N_c) é uma correlação entre a velocidade de Darcy (v), a viscosidade (μ) da fase aquosa móvel, e a elevada tensão interfacial (σ) entre a fase aquosa e a fase de óleo retido (Berger e Lee, 2006), como se pode ver na equação 2.1.

$$N_c = \frac{v \times \mu}{\sigma} \quad \text{Equação 2.1}$$

Aumentando-se a capilaridade, diminui-se a saturação de óleo residual e a forma mais lógica para se aumentar a capilaridade é diminuindo-se a tensão interfacial (Berger e Lee, 2006; Liu, 2008). Portanto, um dos objetivos principais do processo químico é reduzir a tensão

interfacial, de modo que a produção do óleo seja ampliada, pois uma diminuição da tensão, na ordem de 10^{-2} a 10^{-1} , já será suficiente para diminuir as forças viscosas que mantêm as gotas de óleo aprisionadas às rochas (Hah e Schechter, 1977).

Muitos são os artigos encontrados na literatura nos quais divulgam trabalhos que utilizam surfactantes buscando uma recuperação terciária eficiente, como por exemplo, Iglauer, et al., 2010, analisaram a injeção de diferentes surfactantes em tarugos de rocha e com o surfactante dietanolamida de coco conseguiram uma recuperação de aproximadamente 80% do óleo original. Ko et al., 2014 examinaram a relação entre diferentes estruturas de dodecil sulfato e alguns óleos brutos por meio de teste de comportamento de fase através da estabilidade de microemulsões. Usando uma solução 2 % (m/m) de surfactante, variaram salinidade, temperatura, estrutura molecular e proporção de óleo-água, comprovando que o surfactante ramificado foi mais eficaz do que o surfactante linear, e o sistema ficou estável em concentrações salinas < 3% (m/m). Com a adição de uma pequena quantidade de co-surfactante, a estabilidade da emulsão aumentou. No teste em tarugo de rocha, injetando 1VP (volume poroso) de 2 % em massa de solução de surfactante com 3% em massa de salinidade, foram produzidos 26,6% a mais de petróleo. Com a adição de apenas 0,01% em peso de co-surfactante, a produção de petróleo aumentou 1,6%. Howe et al, 2014 testaram os surfactantes álcool propoxisulfatos (C12 e C13) e sulfonatos com olefinas internas (C20 a C24) juntamente com butan-2-ol como co-surfactante em soluções com diferentes concentrações de NaCl a fim de observar quais os tipos de microemulsões a serem formadas. Eles observaram que variando a concentração de NaCl poderiam obter microemulsões do tipo óleo em água (L1), água em óleo (L2) e bi-contínua (L3). As microemulsões L1 e L3 foram escolhidas para serem formadas dentro dos tarugos de rocha, pois alcançaram os melhores resultados em tensões interfaciais, 0.10 and 0.006 mN/m, respectivamente. O deslocamento dos fluidos dentro do tarugo foi monitorado por espectroscopia de RMN espacialmente resolvida e por modelos de microfluidos por microscopia óptica. Eles obtiveram uma boa recuperação utilizando a formulação para formar a microemulsão L1, permanecendo somente 8% do óleo residual.

2.5 – SÍLICAS MESOPOROSAS

2.5.1 – Histórico

Ao observar que algumas pedras “ferviam” ao serem aquecidas, devido à água acumulada nos microporos, o sueco Axel Cronstedt, em 1756, descobriu as zeólitas. Há quase

50 anos elas começaram a ser utilizadas como catalisadores em reações de craqueamento, tornando-se fundamentais para a indústria química (Luna; Schuchardt, 2001). As zeólitas são capazes de diminuir a energia de ativação de reações, causada pela proximidade entre as moléculas dos reagentes ao entrarem nos canais, além de isolar, craquear e direcionar as moléculas do reagente, em condições semelhantes a reação gasosa, dando origem a uma reação mais rápida e eficaz (Luna; Schuchardt, 2001).

A fim de classificar o grande conjunto de materiais porosos, a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), determinou dois critérios: 1. O tipo de estrutura: utilizando um código de três letras da IZA *Internacional Zeolite Association* ou 2. diâmetro dos poros.

Quanto ao diâmetro dos poros, estes materiais podem ser classificados segundo os critérios da IUPAC (1978):

- Peneiras moleculares microporosas: $D_p \leq 2\text{nm}$;
- Peneiras moleculares mesoporosas: $2\text{nm} < D_p \leq 50\text{nm}$;
- Peneiras moleculares macroporosas: $D_p > 50\text{nm}$.

onde a D_p é o diâmetro do poro.

O termo “peneira molecular” pode ser aplicado a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo dimensão permite sua entrada nos canais, conforme ilustrado na Figura 2.4, onde as moléculas são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros da zeólita B.

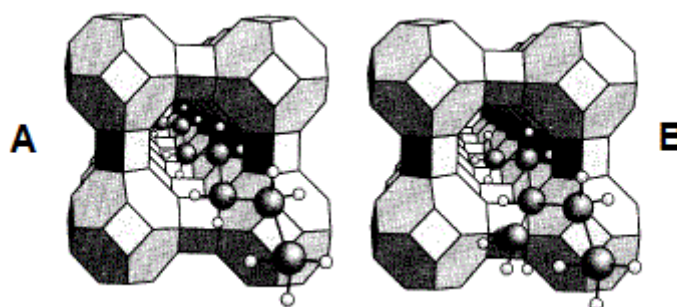


Figura 2.4 – Exemplo de peneiras moleculares (Luna; Schuchardt, 2011).

Existem diferentes materiais porosos e a Figura 2.5 apresenta um gráfico da distribuição de diâmetros de poros de sólidos porosos, com alguns exemplos relevantes (Gomes, 2005):

- KA é a forma potássica da zeólita A: D_p 0,3 nm;
- Y é a zeólita Y: D_p 0,7nm;

- VPI-5 é um aluminofosfato microporoso D_p 1,4nm;
- M41S é uma família de materiais microporosos.

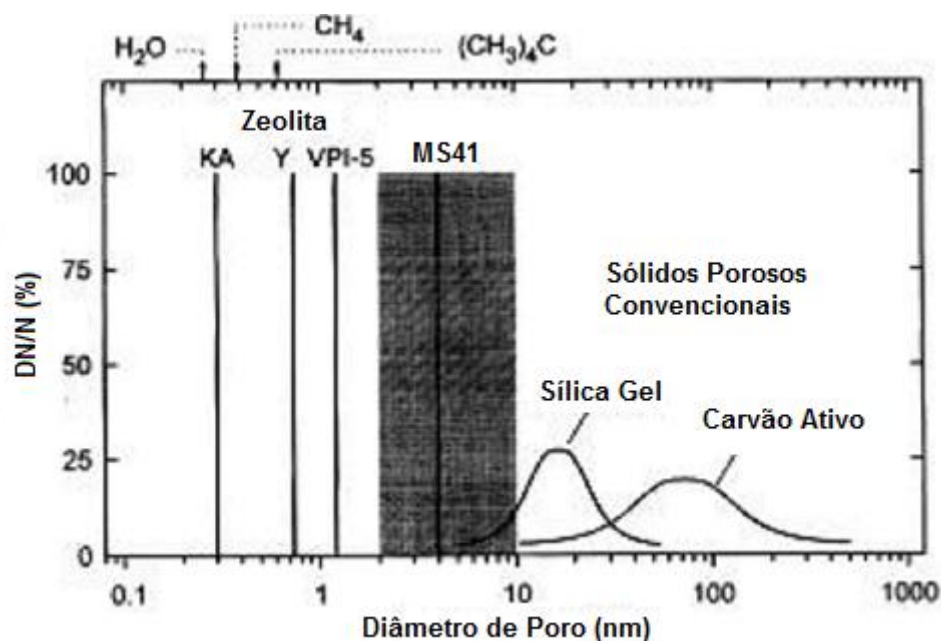


Figura 2.5 – Distribuição de diâmetro de poros de sólidos porosos (Adaptado de Gomes, 2005).

Grande parte dos sólidos porosos comuns tem sua faixa de diâmetro de poro acima de 10 nm, o que por algum tempo deixou uma lacuna na faixa inferior dos mesoporos. Esta lacuna foi preenchida com a descoberta dos mesoporosos da família M14S (família de materiais mesoporosos que agrega MCM-41 – *Mobil Compositon of Matter of Number 41*, MCM-48 e MCM-50) e correlatos. Nesta família os materiais apresentam arranjo regular de mesoporos com diâmetros uniformes (Gomes, 2005).

Este material apresenta algumas propriedades peculiares:

- Alta capacidade de adsorção, variando as propriedades de adsorção entre altamente hidrofóbica e altamente hidrofílica e alta área superficial;
- Estrutura que facilita a criação de sítios ativos como sítios ácidos ou básicos;
- Dimensões de canais e cavidades compatíveis com grande parte das matérias-primas utilizadas na indústrias;
- Complexas redes de canais, conferindo diferentes tipos de seleção: de forma, de reagentes, de produtos e de estado de transição (Luna; Schuchardt, 2001).

O uso das peneiras moleculares pode proporcionar um aumento na seletividade com relação à formação de produtos com menor diâmetro cinético, por conta das limitações históricas e disfuncionais dos poros do catalisador. Um bom exemplo deste efeito é chamado

de seletividade de forma, com a adição cíclica do dióxido de carbono em epóxidos, gerando um produto que apresenta grande variedade de aplicações, o que desperta o interesse industrial (Martins e Cardoso, 2007).

Exemplos de seletividade por forma podem ser observados nas Figuras 2.6, 2.7 e 2.8, onde estas seletividades permitem aos reagentes uma difusão para o interior dos poros presentes no material, como por exemplo, as zeólitas. Portanto, conduzem a reação catalítica na direção do produto esperado, evitando reações paralelas indesejadas (Luna; Schuchardt, 2001).

a) Seletividade com relação ao reagente: quando ocorrem limitações de acesso de reagentes aos sítios catalíticos presentes no interior das zeólitas, como pode ser observado na Figura 2.6.

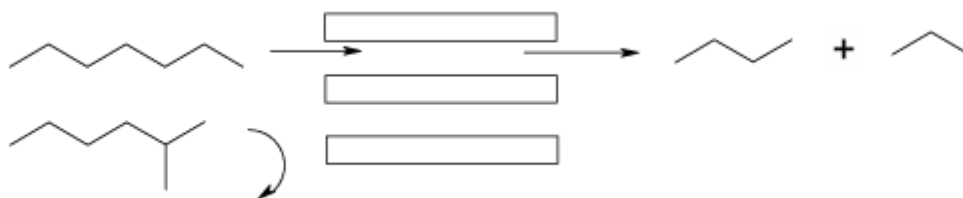


Figura 2.6 – Seletividade com relação aos reagentes (Adaptado de Luna; Schuchardt, 2001).

b) Seletividade com relação aos produtos: ocorrem quando os produtos formados no interior dos canais sofrem algum tipo de restrição para saírem, como o exemplo ilustrado na Figura 2.7.

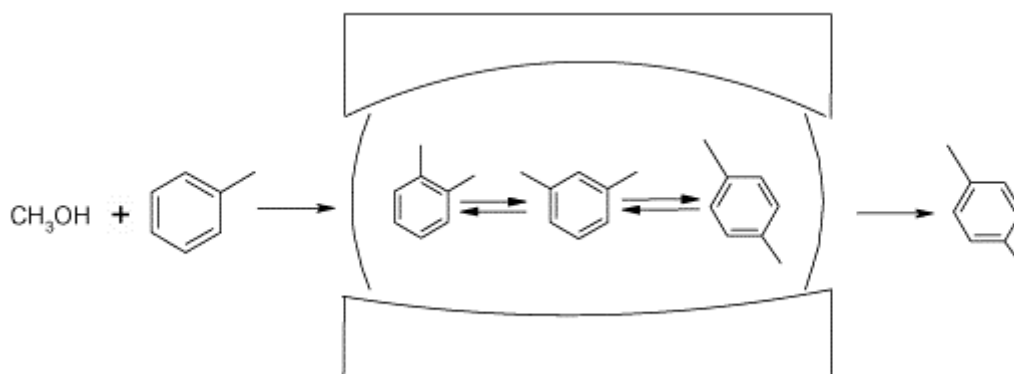


Figura 2.7 – Seletividade com relação ao produto (Adaptado de Luna; Schuchardt, 2001).

c) Seletividade com relação ao estado de transição: é identificada quando os sítios catalíticos ativos estão presentes em locais com pouco espaço, limitando assim, a formação do estado de

transição durante a reação. Ocorrem principalmente em reações que envolvem rearranjo molecular ou em reações bimoleculares, como pode-se observar na Figura 2.8.

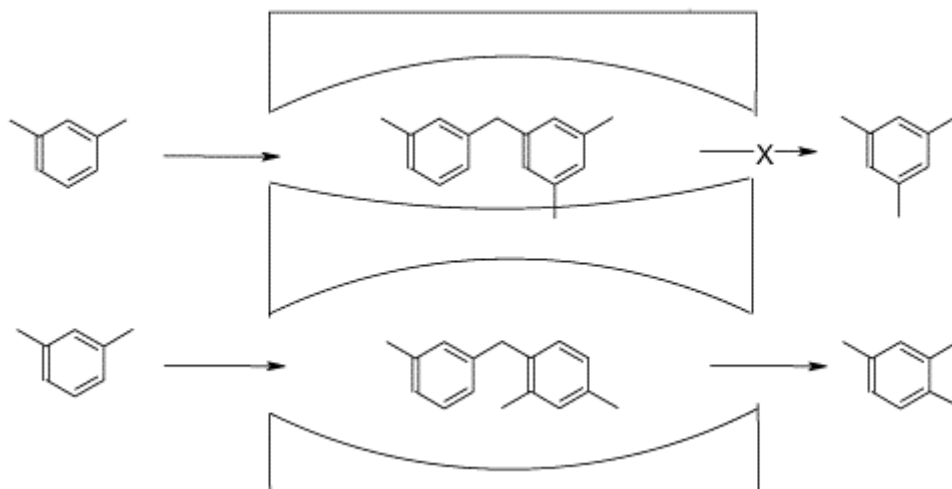


Figura 2.8 – Seletividade com relação ao estado de transição (Adaptado de Luna; Schuchardt, 2001).

2.5.2 – Materiais Mesoporosos

Muitos são os trabalhos publicados na literatura sobre a síntese e aplicação de sílicas mesoporosas dos tipos MCM-41 ou SBA-15 (Fig. 2.9). A maioria das aplicações concentraram-se em catálise, mas recentemente uma expansão para outras áreas levou à sua utilização em materiais encapsuladores de droga e em camadas com baixa carga dielétricas em microeletrônica. Aplicações ambientais de mesosílica também têm sido desenvolvidas para uso em uma gama diversificada de aplicações em biossensores para dispositivos óticos.

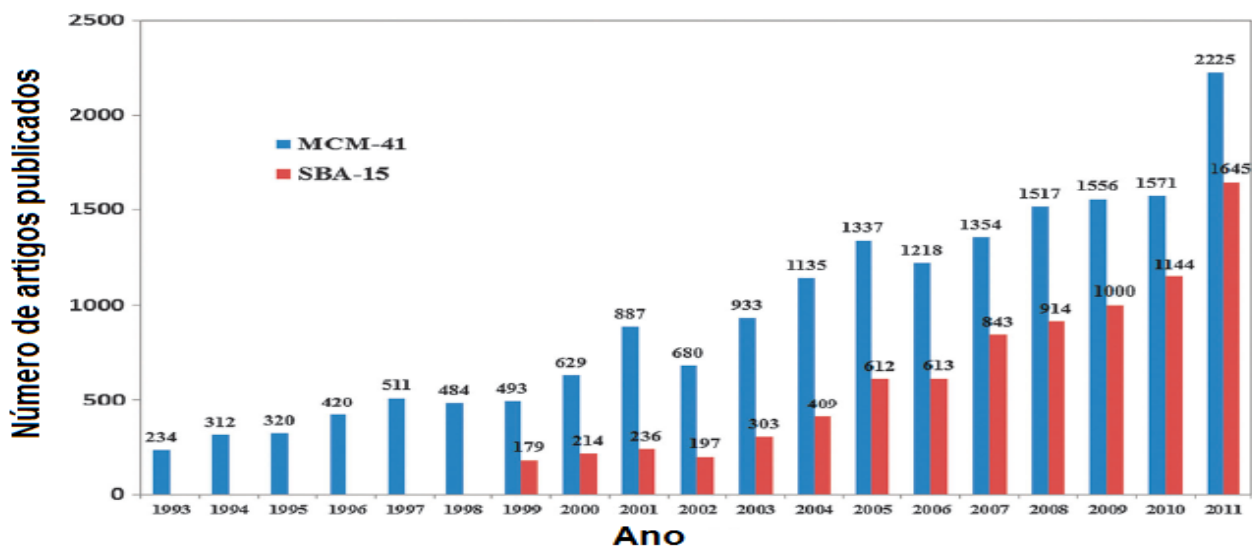


Figura 2.9 – Artigos publicados relacionados a síntese ou uso de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 ou SBA-15 (Adaptado de Gibson, 2014).

A superfície destas sílicas apresenta vários grupos hidroxila, chamados silanois (Si-OH), como pode ser visto na Figura 2.10 as diferentes estruturas presentes nesta superfície, sendo Q₂, Q₃ e Q₄ as estruturas dos grupos SiO₂(OH)₂, SiO₃(OH) e SiO₄, respectivamente (Yao et al., 2015). Estes grupos não apresentam uma distribuição regular, gerando uma diferença na densidade eletrônica, o que leva a um comportamento de ácido de Bronsted da superfície da sílica. Esse comportamento tem uma função importante nos processos relacionados à superfície (Iler, 1979). Os grupos siloxanos (Si₂O) são considerados relativamente hidrofóbicos, enquanto os grupos silanol (SiOH) são hidrofílicos.

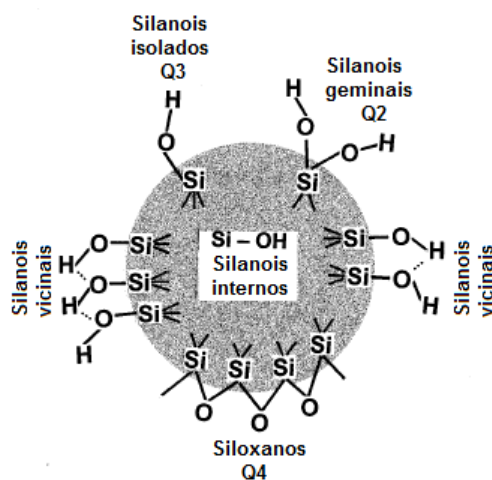


Figura 2.10 – Exemplo de grupos encontrados na superfície de uma sílica e suas respectivas estruturas (Adaptado de Zhuravlev, 2000)

Os grupos silanois são considerados âncoras de adsorção, conferindo propriedades polares à sílica. Os poros presentes na sílica juntamente com os grupos silanois transformam estes materiais em poderosos adsorventes, incorporando um extenso número de espécies químicas, tais como grandes moléculas orgânicas (Xiao et al., 2014), metais (Wang et al., 2015), surfactantes (Zargartalebi et al., 2015) e polímeros (Ponnapati et al., 2011). O grupo silanol é anfotérico, podendo atuar tanto como base quanto ácido. Assim, quando a sílica está em contato com uma solução, a carga da superfície é determinada pela densidade de grupos silanois na superfície, pela força iônica da solução e o seu pH (Stålgren, 2002), sendo o ponto isoelétrico da sílica, também conhecido como ponto de carga zero, próximo de pH 2 e a carga torna-se negativa entre pH 6 e 11 (Paria e Khilar, 2004).

2.5.2.1 – Família de Materiais Mesoporosos: M41S

Os pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* publicaram, em 1992, a síntese de uma família de materiais mesoporosos, chamada M41S, constituída pelos seguintes materiais:

- MCM-41, uma sílica com estrutura hexagonal e sistema unidimensional de poros;
- MCM-48 com estrutura cúbica e sistema tridimensional de poros interconectados;
- MCM-50 apresentando uma estrutura lamelar e sistema bidimensional de camada de sílicas alternativas por camadas duplas de surfactantes.

Na Figura 2.11 pode-se observar melhor as diferenças estruturais apresentadas por estes materiais.

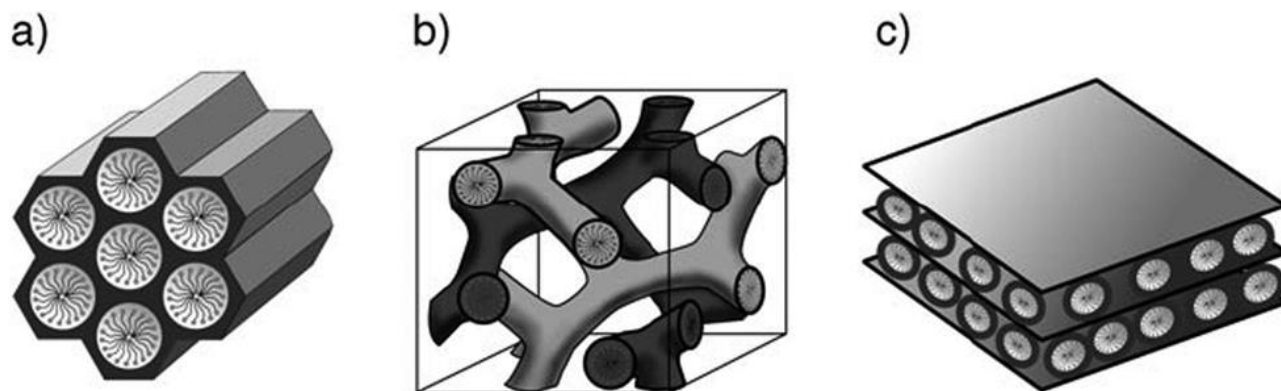


Figura 2.11 – Esquema representativo dos diferentes tipos de MCM (Adaptado de Gibson, 2014).

As zeólitas podem ser aplicadas como catalisadores industriais e geralmente apresentam poros menores que 2 nm, ou seja, na faixa de microporo, os quais não permitem o processamento de moléculas de grandes diâmetros, tais como as moléculas de óleos e gorduras

para a transesterificação, e assim, para a produção do biodiesel. Para viabilizar o processamento dessas moléculas pode-se empregar sílicas mesoporosas como peneiras moleculares com diâmetros entre 2 e 50 nm. Dentre estas sílicas destaca-se a MCM-41, que tem despertado grande interesse no campo científico e tem sido bastante estudada devido às suas possibilidades de aplicabilidade em processos químicos. Por exemplo:

- Seletividade na adsorção de grandes moléculas em efluentes;
- Separação de proteínas;
- Destilação dos óleos crus, principalmente como adsorventes e catalisadores.

A diferença entre esses materiais da mesma família é determinada pela reação surfactante/silício e nota-se que: MCM-41 forma-se quando essa relação (surfactante/silício) é < 1 . A estrutura cúbica (MCM-48) forma-se quando se utiliza uma razão surf/Si entre 1 e 2 e a estrutura lamelar (MCM-50) quando surf/Si > 2 .

Os difratogramas da MCM-41 conforme apresentados na Figura 2.12 apresentam dois picos principais (planos 100 e 110) e picos secundários (planos 200 e 210). Os planos secundários são um indicativo que a fase além de formada está muito bem estruturada (Beck et al., 1992).

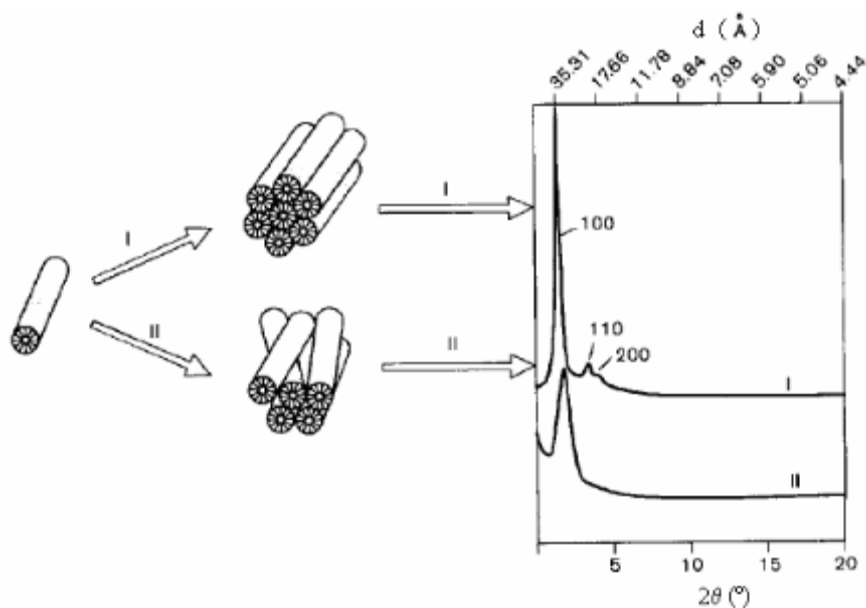


Figura 2.12 – Difratograma típico da MCM-41 comparado a um difratograma de uma peneira com os canais desordenados (Adaptado de Brinker, 1996).

Na ilustração presente na Figura 2.12 pode-se observar a estrutura da MCM-41 com seus canais hexagonais direcionados ao longo do eixo. A figura mostra também os

difratogramas que podem ser obtidos dependendo do ordenamento da estrutura hexagonal (Brinker, 1996):

- Nota-se em I os canais bem organizados, num acoplamento com uma ótima simetria dos canais, produzindo um difratograma com picos nítidos e bem definidos, podendo apresentar inclusive os picos secundários;
- Em II a estrutura hexagonal não se encontra organizada, obtendo-se obviamente, um difratograma com menor definição; o pico principal apresenta-se menos intenso e mais alargado, sem a presença de picos secundários.

As principais características da MCM-41 (calcinaadas a 500 °C) são:

- Elevada área superficial específica, acima de 700 m².g⁻¹;
- Alta capacidade de adsorção de hidrocarbonetos, em torno de 0,77 cm³.g⁻¹;
- Diâmetro de poros entre 1,5 e 10 nm e uma pequena distribuição de tamanhos.

Segundo Martins e Cardoso (2006), vale mencionar que os materiais M41S são muito diferentes das zeólitas, já que os átomos que constituem a parede inorgânica da sílica não apresentam uma distribuição regular no espaço, possuindo, portanto, paredes amorfas. A ordenação do material é devido ao arranjo dos poros, como pode ser observado na Figura 2.13.

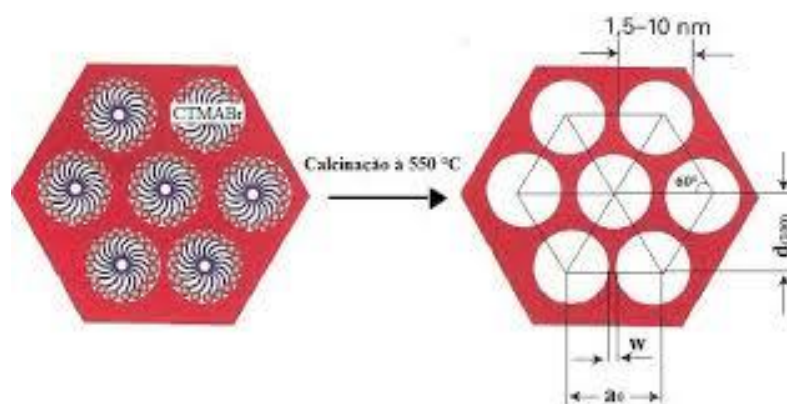


Figura 2.13 – Representação esquemática do arranjo mesoporoso da sílica MCM-41 antes e após calcinação. Onde w é a espessura da parede de sílica, a_0 é o parâmetro de arranjo hexagonal e $d_{(100)}$ - distância interplanar relativa ao plano 100 (Adaptado de Shriver & Atkins, 2008).

2.5.2.2 – SBA-15

Os estudos iniciais nas M41S levaram a pedidos de novos materiais de sílica mesoporosa alternativa e em 1998, o grupo de pesquisa liderado por Stucky na UC-Santa Barbara produziu a SBA-15; derivado do nome *Santa Barbara Amorphous* (Zhao et al., 1998). Assim como a MCM-41, este material recebeu muita atenção na última década devido a propriedades

singulares, tais como tamanho dos poros variável, alta estabilidade térmica e morfologia das partículas. A topologia do poro é composta por uma rede mesoporosa bidimensional, a qual é formada por paredes microporosas e mesoporosas regularmente espaçadas resultante de um arranjo de cristal líquido de micelas, utilizando um copolímero tribloco como *template* para a formação do material (Monnier et al., 1993).

Como se pode observar na Figura 2.14, a rede porosa da SBA-15 apresenta tanto poros de tamanhos micro como meso, reduzindo as limitações de difusão normalmente observadas nas aplicações de adsorção em materiais zeolíticos microporosos.

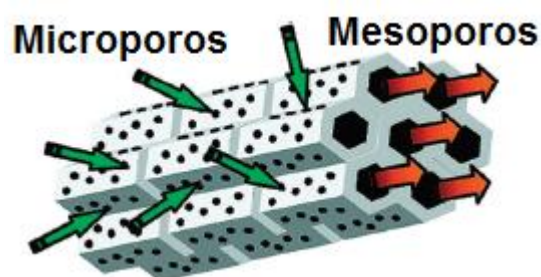


Figura 2.14 – Partícula de SBA-15 mostrando as paredes microporosas e os canais mesoporosos (Adaptado de Kosuge et al., 2007).

2.5.3 – Uso de Sílicas Mesoporosas na Liberação Controlada de Fármacos

As sílicas mesoporosas amorfas vêm sendo estudadas como suportes de fármacos devido à sua natureza atóxica, estrutura mesoporosa ordenada, diâmetros e volumes de poros ajustáveis e áreas superficiais altas, além da presença de muitos grupos silanóis (Si-OH) na superfície do poro. Essas características viabilizam a incorporação e/ou encapsulação de moléculas com atividade biológica nas estruturas, possibilitando a criação de caminhos para a sua difusão (Zhu et al., 2005).

Pesquisas anteriores sobre as propriedades de armazenamento e liberação de fármacos do MCM-41 e da SBA-15 nos mostram que o tamanho e o volume adequado dos poros desses materiais os tornam suportes promissores para a hospedagem e posteriormente a liberação de várias moléculas com atividade terapêutica (Zhu et al., 2005).

Recentemente a SBA-15 foi usada como adjuvante e transportador eficaz da proteína recombinante *Int1β* e das proteínas do veneno da cobra *Micrurus ibiboca* (cobra coral). Nesta pesquisa concluiu-se que esse tipo de sílica pode sim, vir a atuar como nanossistema para

liberação de vacinas (Mercuri et al., 2006). Nesta pesquisa as sílicas mesoporosas esféricas e a SBA 15 foram usadas na encapsulação do fármaco Rifampicina.

Considerando-se as aplicações de materiais nanoestruturados inorgânicos, um dos exemplos mais bem-sucedidos é a libertação controlada de fármacos a partir desses materiais. No final de 1980 e início de 1990, vários grupos de pesquisa iniciaram conceitos pioneiros para sintetizar estruturas mesoporosas usando estruturas de modelo moleculares, como pode ser visto no exemplo mais famoso de síntese de sílicas mesoporosas, que levou à MCM-41 (Sakata e Kunitake, 1989; Yanagisawa et al., 1990; Kresge et al., 1992). Esta estratégia sintética expandiu-se rapidamente para incluir preparação de sílicas mesoporosas com diferentes estruturas: carbonos mesoporosos (Jin et al., 2006), óxidos metálicos mesoporosos (Shrestha et al., 2013), metais mesoporosos (Gu e Schueth, 2014), organossilicato mesoporosos (Karthika et al., 2013), outros materiais inorgânicos mesoporosos (Inagaki et al., 1999), além tubos inorgânicos (van Bommel et al., 2003). Estes materiais podem ser modificados adicionando-se diferentes grupos orgânicos e levando à novas funcionalidades. Um exemplo de funcionalidade inovadora reside na introdução de *gating* (propriedades nas entradas de canais de mesoporos), o que permite o desenho de materiais mesoporosos com funções controladas para o armazenamento de drogas e liberação após aplicação de estímulos externos.

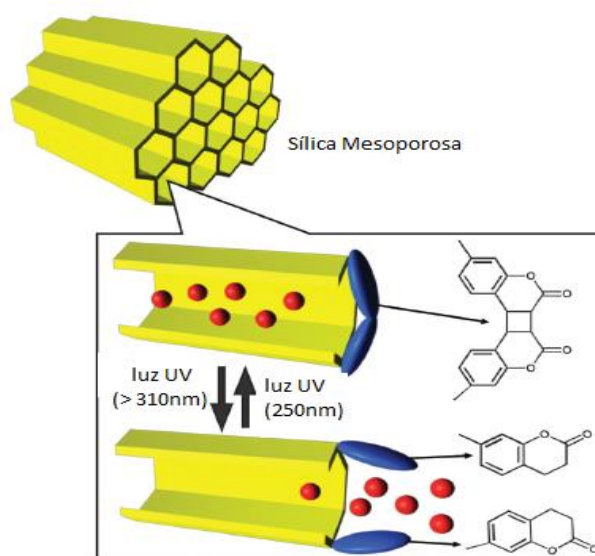


Figura 2.15 – Regulação de armazenamento de fármacos e liberação em sílica mesoporosa mediante foto-estímulos (Adaptado de Fujiwara e Tanaka, 2003).

Um bom exemplo de encapsulamento e liberação pode ser visto na Figura 2.15, a regulação do armazenamento e liberação de droga a partir de sílicas mesoporosas por estímulos por UV foi relatado por Fujiwara e Tanaka por meio da modificação de sílicas mesoporosas

MCM-41 com cumarina, obtendo a função fotoativa (Fujiwara e Tanaka, 2003). Esses grupos funcionais são, respectivamente, dimerizados e de-dimerizados após irradiação com luz UV em 431 nm e 250 nm, respectivamente. Estes processos fotoquímicos induzem o fechamento e abertura dos poros, resultando no encapsulamento da droga nos mesoporos ou na liberação da droga encapsulada.

Lai e colaboradores também sintetizaram um sistema de liberação controlada de fármacos utilizando sílica mesoporosa com capeamento coloidal, nas quais as esferas de sílica mesoporosa foram modificadas com grupos funcionais 2-(propil disulfonil)etilamina que covalentemente interceptam nanocristais de CdS carreadores do ácido tioglicólico solúvel em água. A clivagem das ligações de dissulfeto pode ser feita utilizando diferentes agentes redutores, tais como ditioneitol ou mercaptoetanol, permitindo a liberação por estímulos-reativos das moléculas de fármaco a partir dos canais mesoporosos (Lai et al., 2003).

Shen e colaboradores desenvolveram nanoesferas dendríticas de sílica mesoporosa com estruturas de poros hierárquicos (Fig. 2.16). Este material mesoporoso foi sintetizado utilizando um sistema heterogêneo com reação bifásica água-óleo, utilizando surfactantes para induzir o crescimento contínuo interfacial de nanoestruturas de sílica. Regulou-se o tamanho dos poros em cada etapa de crescimento (2,8 a 13 nm) variando o solvente hidrofóbico (fase de óleo) e a concentração da fonte de sílica na fase de óleo. Esta estrutura hierárquica é vantajosa para encapsular proteínas e depois liberar. Por exemplo, a capacidade máxima de encapsulamento de b-lactoglobulina bovina foi maior que 60 % e o processo de liberação da proteína encapsulada pode ser regulado entre 24 e 96 horas (Shen et al., 2014).

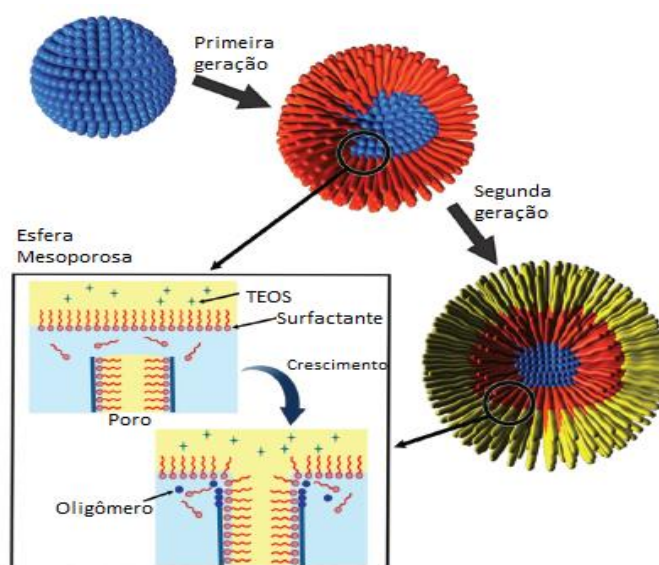


Figura 2.16 – Nanoesferas dendríticas de sílica mesoporosa com estrutura de poros hierárquicos (Adaptado de Shen et al., 2014).

Tang e colaboradores (2013) sintetizaram materiais mesoporosos de sílica com *gates* de DNA de cadeia simples que poderia ser reversivelmente controlados variando a temperatura. *Gates* de DNA com cadeia simples e carboxil modificado foram ligados de forma covalente a grupos amino à superfície das esferas de sílica mesoporosa. Cadeias de DNA negativamente carregadas aderiram à superfície positiva da superfície da sílica modificada com amina, resultando no fechamento dos mesoporos. Observou-se que a elevação da temperatura enfraquecia a interação entre as cadeias de DNA e a superfície da sílica abrindo os poros e liberando as drogas encapsuladas no interior da sílica mesoporosos. Mediante a diminuição da temperatura, o *gate* de DNA readsorve na superfície da sílica fechando os poros. Curiosamente, a temperatura crítica da libertação da droga pode ser sintonizada por variação do comprimento do DNA de cadeia simples (Yu et al., 2014).

Xiao e colaboradores desenvolveram nanopartículas de sílica mesoporosas modificadas com um *gate* de sistema dual responsivo para entrega seletiva de drogas anti-tumorais (Figura 2.17). Na síntese do sistema para entrega do fármaco, um fragmento de peptídeo foi ligado através de ligações dissulfureto redox-ativa e monometoxipolietilenoglicol (MPEG) e foi posteriormente imobilizada através de ligações benzóico-imina sensíveis ao pH. Quando estas nanopartículas modificadas se aproximam de um tumor, o ambiente ácido extracelular tumoral induz a clivagem das caudas MPEG expondo o fragmento do peptídeo. Após a entrada das nanopartículas nas células tumorais, ocorre subsequente clivagem das ligações dissulfureto por agentes de redução presentes nestas células, resultando na libertação de drogas antitumorais encapsuladas nos mesoporos. Além disso, as avaliações de citotoxicidade *in vitro* confirmaram a eliminação seletiva de células tumorais por este sistema.

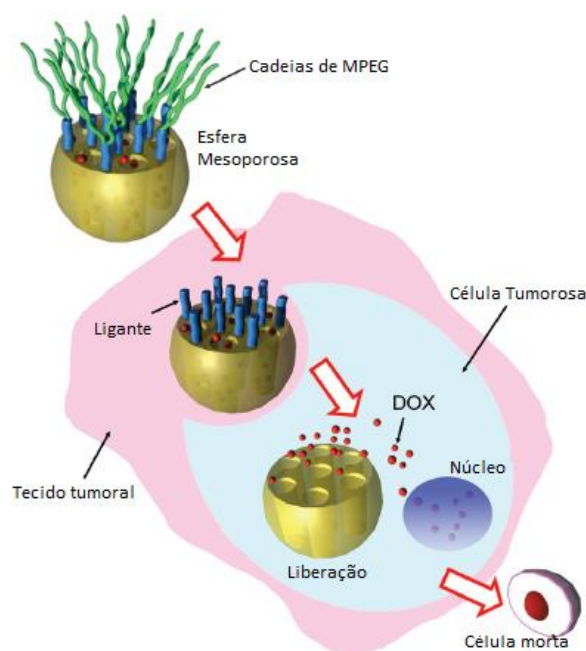


Figura 2.17 – Nanopartículas de sílica mesoporosas modificadas com um sistema de *gate* dual responsivo para entrega seletiva de drogas antitumorais (Adaptado de Xiao et al., 2014).

Além destes estudos de liberação de drogas, foram investigados nos sistemas de liberação controlada a partir de sílicas mesoporosas os seus mecanismos detalhados usando a análise de expressão gênica global (Li et al., 2014) ou rastreamento por imagem de quimioterapia *in vivo/in situ* (Wu et al., 2014). Estes rápidos desenvolvimentos podem ser entendidos considerando a semelhança conceitual entre os biosistemas e o design dos respectivos materiais mesoporosos. Os sistemas de liberação de drogas por materiais mesoporosos com *gate* podem ser considerados como nanossistemas bioinspirados em ciência de materiais (Ariga et al., 2014).

2.5.4 – Diferentes Usos de Nanopartículas de Sílica em EOR

Um método recente para recuperação terciária de petróleo é a injeção de nanopartículas em suspensão, também conhecida como injeção de nanofluidos em reservatórios. Já existem alguns estudos com diferentes tipos de nanopartículas compondo estes nanofluidos com o objetivo de aumentar a recuperação do petróleo (Zhang et al., 2010; Miranda et al., 2012; Hashem et al., 2013; Karimi et al., 2012; Giraldo et al., 2013).

Ponnapati et al., 2011 sintetizaram nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas com polímeros a base de óxido de etileno e as usaram dispersas em água a fim de melhorar a

eficiência de varrido da injeção de água. Eles observaram um aumento moderado da viscosidade para dispersões com concentrações de 0,5-2%, e sugerem que o uso de polímeros de maior massa molar pode levar a um aumento significativo da viscosidade. Também observaram que foi possível o transporte sem impedimento da nanopartícula híbrida através dos meios porosos e que elas se mostraram eficazes na retirada do óleo residual.

Ye et al., 2013 sintetizaram um copolímero contendo nano partículas de sílica, usando ácido acrílico e acrilamida para a polimerização. Eles observaram que o copolímero apresentando as nanopartículas foi mais eficiente no aumento da viscosidade do que o copolímero sem a sílica (18.6 mPa·s versus 8.7 mPa·s). Testou-se esse novo copolímero em tarugos de rocha a fim de se avaliar uma possível aplicação em EOR e observou-se um aumento de 20,1% da produção do óleo residual.

Hendraningrat et al., 2013a, 2013b, 2013c e 2013d estudaram o uso de nanopartículas de sílica hidrofílica em recuperação de petróleo usando nanofluidos com diferentes concentrações (0,01; 0,05 e 0,1% (m/m)) e diferentes tamanhos de partícula de sílica em salmoura sintética e observaram que houve uma diminuição da tensão interfacial com o aumento de concentração. Observaram também que o aumento da concentração de nanopartículas hidrofílicas leva a uma diminuição do ângulo de contato da fase aquosa, significando um aumento da molhabilidade à água, além de alterações da permeabilidade, indicando assim um potencial para aplicação em *EOR*.

Ju et al., 2002, 2006, 2009, estudaram o uso de nanopartículas hidrofílicas e hidrofóbicas contendo polisilicone (LHPNs), testando a capacidade de alterar a molhabilidade nas superfícies de arenitos. Analisaram o transporte destas partículas em meios porosos, tanto por meios experimentais quanto por modelos matemáticos, além de verificar a adsorção na superfície dos meios porosos. Eles concluíram que essas partículas se adsorvem às rochas alterando a molhabilidade, sendo, portanto, agentes eficientes para uso em injeção de água.

Nanopartículas também têm sido estudadas para uso EOR com o objetivo de estabilizar emulsões. Zhang et al., 2009, 2010, 2011 mostraram que é possível estabilizar emulsões utilizando dispersões de nanopartículas de sílica modificadas com polietilenoglicol. Eles utilizaram concentrações de sílica menores que 0,5% em massa e observaram que o transporte das partículas em meio poroso foi melhor do que o transporte de coloides e mostraram também que a estabilidade das emulsões durou vários meses. Eles também observaram que a molhabilidade da nanopartícula determina o tipo de emulsão formada. Eles também estudaram a retenção dessas partículas em diferentes meios porosos e verificaram que a retenção máxima

foi de 10% da concentração injetada, mesmo em rochas com baixa permeabilidade e utilizando grandes concentrações de partículas.

Son et al., 2014 prepararam emulsões utilizando n-decano e água e nanopartículas de sílica hidrofílica foram utilizadas com o intuito de estabilizar as emulsões. Eles utilizaram também um agente silanizante para modificar a sílica e álcool polivinílico. As emulsões sintetizadas foram injetadas em colunas com sílica (simulando arenito) a fim de verificar seu potencial em EOR e concluíram que as emulsões estabilizadas com nanopartículas aumentaram a taxa de recuperação terciária de petróleo em 11%. Estes resultados indicam que as emulsões estabilizadas com nanopartículas podem ser agentes eficazes em *EOR*.

Pei et al., 2015 investigaram a ocorrência de sinergismo entre nanopartículas de sílica hidrofílica e um surfactante catiônico (CTAB) na estabilidade de emulsões formadas entre petróleo pesado e água. Os estudos de estabilidade e de reologia mostram que a adição de nanopartículas melhorou a estabilidade da emulsão, como também aumentou consideravelmente a viscosidade da emulsão. As emulsões estabilizadas pelas nanopartículas/surfactantes foram testadas em EOR injetando-as em tarugos de rocha mostrando uma melhoria na recuperação de petróleo superior as emulsões estabilizadas somente com CTAB, comprovando a ocorrência de um sinergismo. A recuperação terciária foi superior 40% utilizando um petróleo bruto com a viscosidade de 350 mPa.s a 50 °C.

Zargartalebi et al., 2015 estudaram o efeito da injeção de água em meios não consolidados utilizando um de surfactante aniônico (SDS) juntamente com nanopartículas de sílica e mostraram que a perda por adsorção foi menor ao injetar a sílica conjuntamente com o surfactante. Eles supuseram que as partículas cobertas por uma grande quantidade de surfactante podem agir como agentes carreadores de surfactante, além de observar uma redução da tensão interfacial devido à libertação do surfactante a partir das partículas.

Assim, podemos concluir que o sistema surfactante/sílica apresenta um grande potencial para uso em recuperação avançada de petróleo, visto que ele pode alterar a molhabilidade da rocha, aumenta a permeabilidade das rochas, aumenta a viscosidade do fluido injetado, estabiliza emulsões, diminui a perda por adsorção, além de diminuir tensões interfaciais.

2.6 – Adsorção e Liberação Controlada de Surfactantes

2.6.1 – Mecanismo de adsorção de surfactantes em superfícies sólidas

Os surfactantes se adsorvem em superfícies sólidas, como por exemplo as rochas reservatório, a partir de soluções aquosas através de diferentes mecanismos (Paria e Khilar 2004):

1. Troca iônica: ocorre uma substituição dos contraíons adsorvidos na superfície das rochas pelos íons semelhantes presentes em uma solução surfactante.
2. Associação iônica: ocorre pela adsorção de surfactantes iônicos em solução por sítios de carga oposta ocupados por contraíons.
3. Interação hidrofóbica: a adsorção ocorre quando existe atração entre os grupos hidrofóbicos das moléculas já adsorvidas e as moléculas em solução.
4. Adsorção pela polarização de elétrons π : quando os surfactantes contêm núcleos aromáticos ricos em elétrons e o adsorvente sólido apresenta sítios carregados positivamente, ocorre uma atração entre os núcleos aromáticos ricos em elétrons π do adsorbato e os sítios positivos do adsorvente.
5. Adsorção por forças de dispersão: este tipo de adsorção ocorre através das forças de Van der Waals existente entre o adsorbato e adsorvente. Essa adsorção aumenta com o aumento do peso molecular do adsorbato.

Uma isoterma de adsorção típica para um surfactante iônico em contato com uma superfície com carga positiva é mostrada na Figura 2.18 Neste gráfico pode-se identificar 4 regiões com comportamentos diferentes:

- Na região 1, o surfactante adsorve principalmente por troca iônica sem interações com outras moléculas de surfactante.
- Na região 2, ocorre um aumento na adsorção com a neutralização da superfície e a inclinação acentuada é um indicativo do início de interações hidrofóbicas.
- Na região 3, a inclinação da curva é menor que na região 2 devido à repulsão eletrostática entre os grupos polares dos surfactantes.
- A transição entre as regiões 3 e 4 ocorre próxima ou na CMC. Portanto, a região 4 corresponde ao platô de adsorção, devido à formação de micelas em solução ser, termodinamicamente, mais favorável que a associação na interface. Esta região é caracterizada por ter uma inclinação próxima do zero.

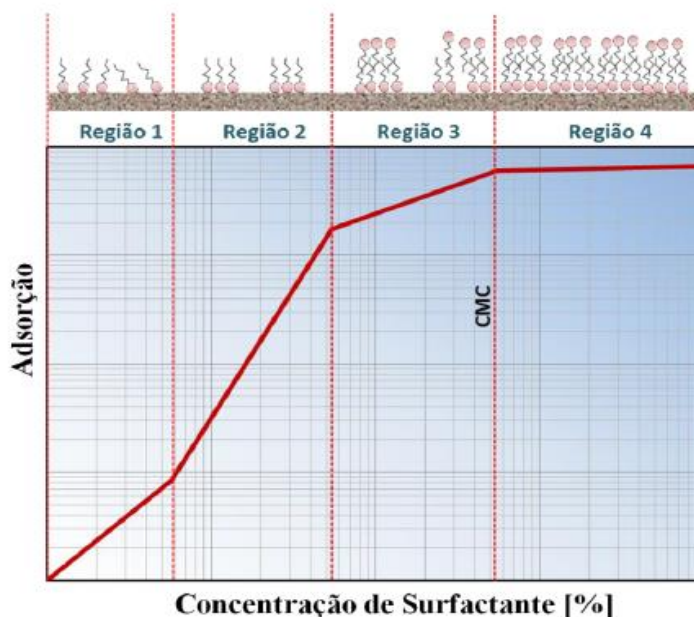


Figura 2.18 – Isoterma de adsorção para um surfactante (Adaptado de Curbelo, 2006).

Estas isotermas obtidas podem ser tratadas por modelos matemáticos dando informações valiosas, tornando possível verificar se a adsorção ocorre em várias camadas ou em monocamada, quantificar o calor de adsorção, determinar as forças de interação entre o adsorbato e adsorvente, caracterizando a natureza da interação como física ou química, entre outras.

2.6.2 – Modelos Isotérmicos de adsorção

a) Langmuir

Com a isoterma de Langmuir é possível se estimar a capacidade de adsorção do adsorvente, verificando se a adsorção ocorre sobre uma superfície homogênea por monocamada de sorção, sem interação entre as moléculas adsorvidas. Além disso, o modelo assume energias uniformes de adsorção na superfície, não existindo interação/transmigração de adsorbato (Nascimento et al., 2014). A equação linearizada para a isoterma de adsorção de Langmuir é representada pela equação 2.2.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato (em miligramas por litro), Q_e é a quantidade da substância adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (em miligramas por grama), Q_0 é a capacidade máxima de adsorção de monocamada (em miligramas por grama) e K_L é uma constante que relaciona a velocidade da reação (em litros) por miligrama. As constantes de

Langmuir, Q_0 e K_L podem ser avaliadas a partir da inclinação e interceptação da equação linear da reta.

Outra característica essencial do modelo de Langmuir pode ser expressa em termos do parâmetro de equilíbrio, R_L (Nascimento et al., 2014), calculado segundo a equação 2.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 2.3}$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorbato analisado (em miligramas por litro). Se $R_L = 0$, a isoterma é reversível, se R_L apresentar valores entre 0 e 1 a isoterma é favorável, se $R_L = 1$, a isoterma é linear e se $R_L < 1$, a isoterma é desfavorável (Nascimento et al., 2014).

b) Freundlich

A isoterma de Freundlich é a mais antiga relação que descreve a equação de adsorção. Este modelo propõe uma adsorção em multicamadas com uma heterogênea distribuição energética de sítios ativos, acompanhada por uma interação entre as moléculas adsorvidas. Sendo indicado quando a adsorção ocorre em várias camadas e dando indícios que as concentrações de adsorbato sobre o material aumentam conforme ocorre o aumento da concentração do adsorbato na solução (Nascimento et al., 2014). A equação linearizada de Freundlich é expressa na equação 2.4

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 2.4}$$

onde K_f representa a constante relacionada com a capacidade de adsorção de Freundlich ((em miligramas por grama)(em litros por miligrama)^(1/n)) e n representa o fator heterogêneo relacionado com a intensidade de adsorção. Os valores de K_f e n foram obtidos a partir da equação da reta, sendo eles os valores do coeficiente angular e linear, respectivamente

c) Temkin

O modelo de isoterma de Temkin contém um fator que leva em conta especificamente as interações adsorvente-adsorbato, por negligenciar os valores de concentração baixos e altos, e supõe-se que a queda do calor de adsorção é linear ao invés de logarítmica, implícita na equação de Freundlich (Nascimento et al., 2014). A equação linearizada de Temkin é expressa pela equação 2.5.

$$Q_e = \frac{RT}{b_t} \ln A_t + \frac{RT}{b_t} \ln C_e \quad \text{Equação 2.5}$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol/K), T é a temperatura absoluta (em Kelvin), b_t representa a constante isotérmica de Temkin relacionada ao calor de sorção (em joules por mol) e A_t representa a constante de equilíbrio de Temkin (em litros por grama). Os valores da b_t e A_t são determinados a partir da inclinação e do ponto de interseção obtidos por meio da curva entre Q_e e $\ln C_e$.

d) Dubinin–Radushkevich (DR)

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é geralmente utilizada para descrever o mecanismo de adsorção como uma distribuição de energia gaussiana em uma superfície heterogênea (Cestari et al., 2007; Nascimento et al., 2014). A forma linear para a isoterma de Dubinin-Radushkevich é expressa como:

$$\ln Q_e = \ln Q_D - B_D R^2 T^2 \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)^2 \quad \text{Equação 2.6}$$

onde B_D está relacionado com a energia livre de adsorção por mol do adsorbato, à medida que migra para a superfície do material adsorvente a partir de uma distância infinita na solução, e Q_D é a constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich relacionada ao grau de adsorção do adsorbato na superfície do adsorvente (em miligramas por grama).

O valor da energia de adsorção (E_{ads}) (em joules por mol) pode ser calculada a partir da equação 2.7.

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad \text{Equação 2.7}$$

2.6.3 – Adsorção de surfactantes em sílicas

O estudo de adsorção de surfactantes é importante para determinar a quantidade máxima adsorvida por unidade de área ou massa do adsorvente necessária e também para determinar a isoterma de adsorção, entendendo melhor o processo.

É possível encontrar na literatura muitos estudos de adsorção de surfactantes com diferentes aplicações, tais como, flotação para a indústria mineral (Huang et al., 2014; Wang,

L. et al., 2015), regeneração de carbono melhorada por surfactante (Ko et al., 2015), dispersão de herbicidas para agricultura (Liu, 2004), destintagem para o reciclo de papel e plásticos (Gecol et al., 2001), filtração de partículas ultrafinas (Kang e Shah, 1997), estabilidade de particulados em suspensão (Manilo et al., 2015), detergência, adsorvendo surfactantes em superfícies, diminuindo a atração entre elas (Paria et al., 2003), liberação controlada de fertilizantes (Azeem et al., 2014), entre outros.

Na literatura também existem vários artigos de adsorção de surfactantes em sílica, contudo a maioria está relacionada a estudos sobre adsorção de surfactantes iônicos e nessa revisão atentaremos somente a adsorção de surfactantes não-iônicos.

A interface sílica/água contém vários grupos silanol (Si-OH) que podem ser ionizados. O ponto de carga zero (PCZ) ou ponto isoeletrônico da sílica é a carga apresentada na superfície de acordo com o pH do meio em que se encontra a sílica. Normalmente o PCZ das sílicas são próximos de 2, onde pHs acima deste valor resulta em uma superfície negativamente carregada (Liu et al., 2001). Assim, esse PCZ facilita a adsorção de surfactantes catiônicos, enquanto soluções com pHs menores que 2 facilitam a adsorção de aniônicos. Contudo também existem estudo de adsorção para surfactantes não-iônicos:

Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção de surfactantes em sílicas foi estudada pela técnica de elipsometria, uma técnica de análise óptica de uma superfície plana, baseada na medida da mudança do estado de polarização da luz incidente, após reflexão sobre a superfície (Brinck et al., 1998a e 1998b, Tiberg et al., 1994 e 1996) e por absorção da luz na região do ultravioleta (Partyka et al., 1984). Todos eles estudaram a cinética de adsorção de surfactantes etoxilados na interface sílica/água e observaram que as taxas de adsorção inicial aumentam com o aumento da concentração de surfactante e consideraram que ocorrem três processos na solução: a difusão dos monômeros, a difusão das micelas e a dissociação micelar. Eles observaram que quanto maior o grau de etoxilação, menor foi a adsorção, visto que aumenta a cabeça polar, conseqüentemente aumenta solubilidade do surfactante e o espaço ocupado na superfície da sílica, levando a uma menor adsorção.

Isotermas de adsorção

Estudos de adsorção de surfactantes não-iônicos têm mostrado que o equilíbrio geralmente se adapta melhor as isotermas de Langmuir, como observaram Paria e Khilar, 2004. Eles também observaram que os não-iônicos normalmente são fisicamente adsorvidos em vez

de eletrostaticamente ou quimicamente. No entanto, esses surfactantes diferem muitos dos iônicos, os quais sofrem grandes mudanças com pequenas alterações de concentração, temperatura ou da estrutura molecular do adsorvente, levando a um grande efeito sobre a adsorção.

Efeito da Temperatura

Com relação ao efeito da temperatura, Corkill et al., 1966 e Partyka et al., 1984, observaram que a adsorção de surfactantes não-iônicos à superfície sólida geralmente é favorecida com o aumento da temperatura. Corkill e colaboradores sugeriram que o aumento da temperatura gradualmente diminui o grau de solvatação do grupo polar (cabeça), tornando-o menos hidrofílico e mais compacto e, levando a maiores valores de adsorção.

Influência do tamanho da cadeia apolar

Com o aumento do tamanho da cadeia apolar do surfactante, o monômero se tornar mais hidrofóbico, alterando em propriedades de volume da solução. Como regra geral, em meio aquoso, quanto maior for a diferença entre o surfactante e solvente, maior será o número de agregação (Paria e Khilar, 2004). Como resultado, os surfactantes com cadeias de hidrocarbonetos mais longas têm uma força motriz maior para a agregação e, portanto, uma menor CMC.

O Comprimento da cadeia também um fator importante na determinação do comportamento de adsorção dos surfactantes. Na literatura se pode encontrar vários estudos sobre a influência do comprimento da cadeia de surfactante na sua adsorção (Corkill et al., 1966; Portet et al., 1997; Wu e Pendleton, 2001).

Corkill et al., 1966 e Portet et al., 1997 estudaram séries de surfactante variando o tamanho das cadeias hidrofóbicas e observaram que o aumento da cadeia hidrofóbica dos surfactantes não-iônicos, leva a uma maior adsorção.

Presença de eletrólitos

Clunie et al., 1983 observaram que a presença de eletrólitos em solução pode alterar o comportamento dos surfactantes não-iônicos (solubilidade, atividade superficial, propriedades de agregação), afetando a adsorção na interface sólido/líquido.

Denoyel e Rouquerol, 1991 estudaram a adsorção de três surfactantes etoxilados em sílica e alumina e observaram que o NaCl causa o efeito de *salting-out* nestes surfactantes, concluindo que a presença desse eletrólito levou ao equilíbrio em concentrações menores, o que

também significa que houve uma diminuição na CMC. Eles também observaram que a presença do NaCl levou a maiores valores de adsorção. Esse aumento da adsorção na presença de eletrólitos, pode ser explicado pelo efeito proporcionado pelo aumento da interação lateral entre as cadeias polares, provocado pelo aumento da salinidade (Partyka et al, 1984; Denoyel e Rouquerol, 1991).

Denoyel e Rouquerol, 1991 também observaram o efeito do pH, onde quanto menor o pH, maior foi a adsorção dos surfactantes etoxilados na superfície com grupos hidroxila.

2.7 – Liberação Controlada de Surfactantes

Existem poucos dados na literatura referentes à liberação controlada de surfactantes. Os poucos existentes são adaptados de estudos feitos com liberação controlada de fármacos e visam a entrega seletiva dos surfactantes a fim de evitar perdas por adsorção.

Kanj et al., 2013 e Chang et al., 2014, através da SAUDI ARABIAN OIL COMPANY, patentearam a síntese de partículas nanométricas (50-100 nm) usando uma mistura de polímeros e sulfonatos de diferentes metais para utilização em *EOR*, nas quais estas partículas liberam controladamente os sulfonatos, mantendo a concentração de surfactantes na solução injetada no poço sempre próxima de 100 ppm, garantindo a diminuição das tensões em sistemas água/óleo de forma efetiva e, assim, retirando uma maior quantidade de petróleo.

Alhassawi e Romero-Zerón, 2015 desenvolveram um novo sistema para liberação controlada de surfactantes usando um complexo entre SDS e β -ciclodextrina (β -CD), o que diminuiu a adsorção do surfactante utilizado (SDS) em até 76% em diferentes adsorventes (arenito, xisto betuminoso, e caulinita) e a liberação total do surfactante foi observada em 72 horas em sistemas água/óleo, na qual as forças de interação entre o óleo e o surfactante sobrepuseram as forças de interação existentes no complexo, ocorrendo assim a liberação.

Na Figura 2.19 é possível observar como ocorre a formação do complexo através de interações hidrofóbicas entre a cauda do surfactante SDS e a β -CD.

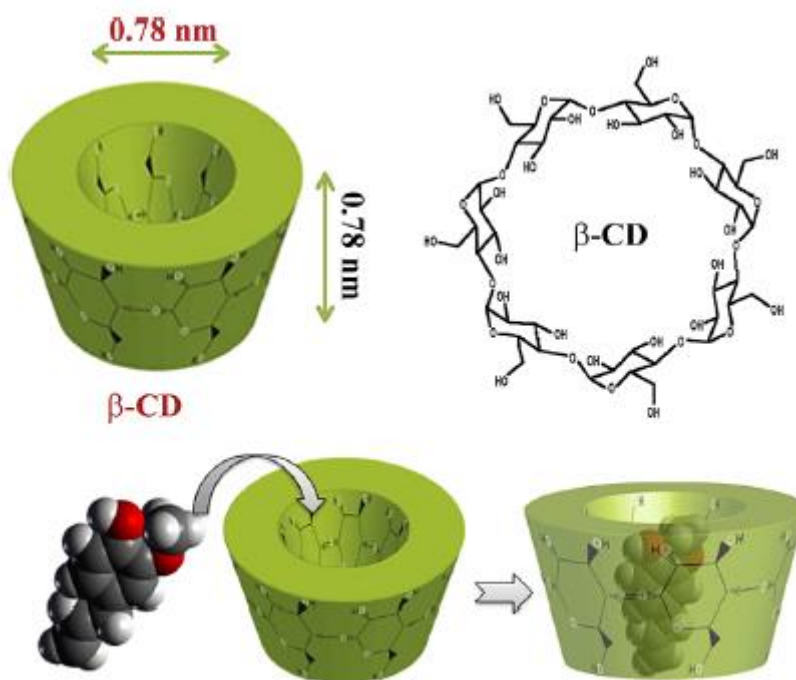


Figura 2.19 – Esquema da formação do complexo entre SDS e β -ciclodextrina (Adaptado de Alhassawi e Romero-Zerón, 2015).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Segundo o objetivo desse trabalho, sintetizou-se dietanolamidas graxas (DEAs) a partir das borras ácidas provenientes dos óleos de coco, mamona e soja. Sintetizou-se também sílicas mesoporosas, as quais foram usadas para adsorver os surfactantes (DEAs) e estudar a liberação controlada destes em sistemas água óleo.

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 resume o trabalho feito nesta tese.

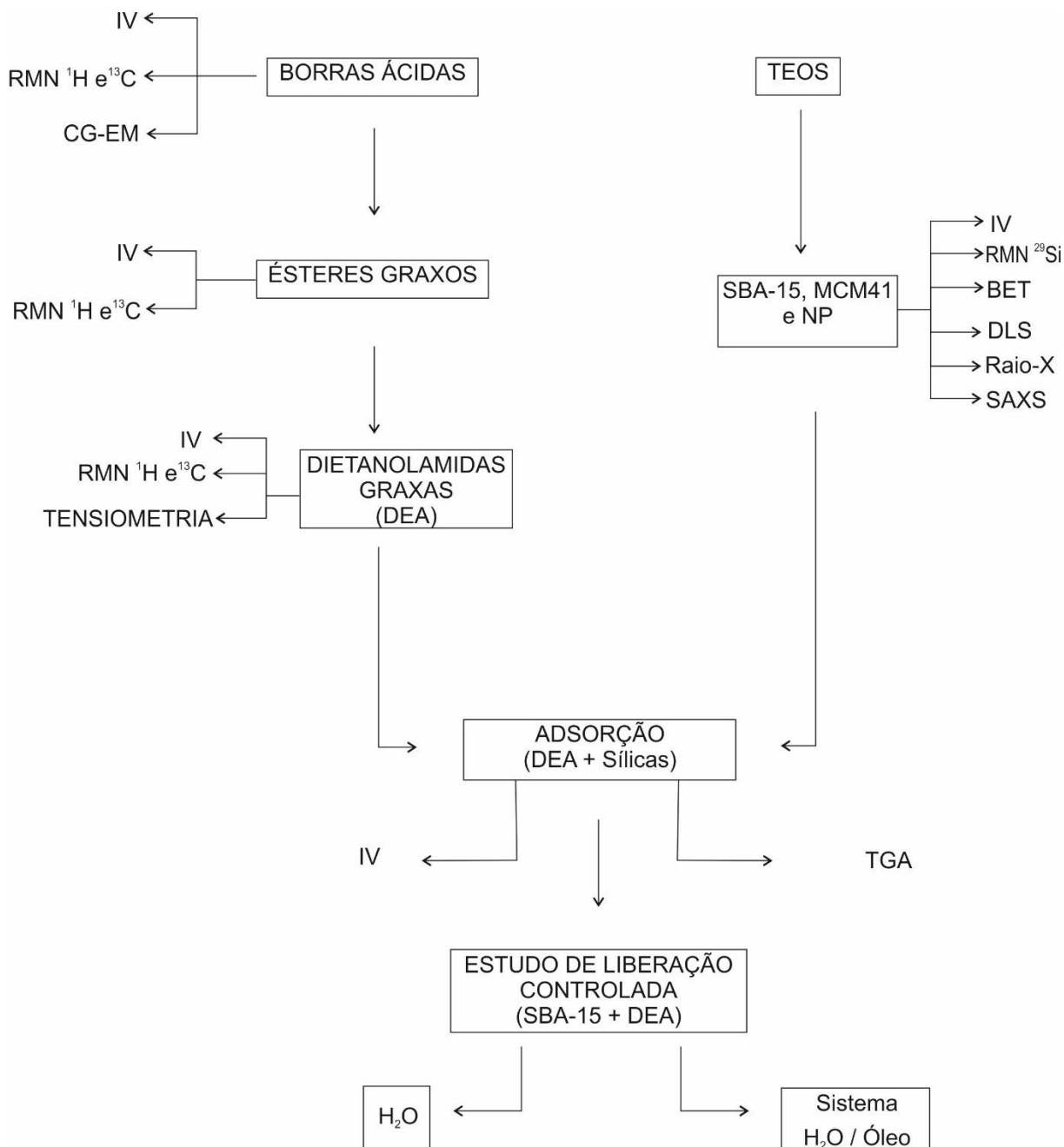


Figura 3.1 – Fluxograma resumindo o trabalho feito nesta tese.

3.1 – MATERIAIS

Os principais reagentes e solventes utilizados no presente trabalho se encontram relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes e solventes utilizados

| Material | Procedência |
|---------------------------------------|--------------------|
| Ácido clorídrico | Vetec |
| Ácido p-toluenosulfônico (APTS) | Vetec |
| Borra ácida de Coco | Miracema – Nuodex |
| Borra ácida de Mamona | Miracema – Nuodex |
| Borra ácida de Soja | Miracema – Nuodex |
| Carbonato de Potássio | Vetec |
| Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) | Vetec |
| Cloreto de potássio | Merck |
| Cloreto de sódio | Vetec |
| Dietanolamida graxa de coco (90 %) | Synth |
| Dietanolamina | Sigma-Aldrich |
| Dodecano-1,2-diol | Sigma-Aldrich |
| Etanol | Vetec |
| Éter etílico | Vetec |
| Levulinato de etila | Sigma-Aldrich |
| Heptadecanoato de metila | Sigma-Aldrich |
| Hidróxido de sódio | Vetec |
| Hidróxido de tetrametilamônio 25% | Sigma-Aldrich |
| Metanol | Vetec |
| Nanosílica comercial (12 nm) | Sigma-Aldrich |
| Óleo Mineral (Vaselina) | B'Herzog |
| Pluronic 123 | Sigma-Aldrich |
| Propan-2-ol | Sigma-Aldrich |
| Sulfato de sódio anidro | Synth |
| Ortosilicato de tetraetila (TEOS) | Sigma-Aldrich |
| Tolueno | Vetec |

3.2 – Métodos químicos e físicos de caracterização

3.2.1 – Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho (IV) dos reagentes e produtos foram obtidos em espectrômetros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, de fabricação Nicolet 740 FTIR, com detector DTGS KBr e Beamsplitter KBr. Foram empregadas as técnicas convencionais de preparação de pastilhas em KBr para sólidos ou de filme para líquidos. Os espectros foram adquiridos na região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans por amostra.

3.2.2 – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

Os espectros de RMN ^1H foram obtidos a 200 MHz em um espectrômetro Bruker, modelo Avance DPX-200, onde se utilizou o tetrametilsilano (TMS) como referência interna. As amostras das borras ácidas (cerca de 45 mg) foram solubilizadas em clorofórmio deuterado e transferidas para um tubo de RMN de 5 mm. Os valores de deslocamento químico (δ) foram referidos em partes por milhão (ppm) em relação ao TMS.

3.2.3 – Cromatografia gasosa (CG)

Para as análises por CG, primeiramente os ácidos graxos foram convertidos em ésteres metílicos:

Em um balão, pesou-se aproximadamente 5 gramas da borra ácida (coco, mamona ou soja). Em seguida adicionou-se 0,241 gramas do catalisador ácido p-toluenossulfônico (APTS) (5% molar) e 4,6 mL de metanol. A mistura reacional ficou sob agitação magnética e temperatura (75 °C) constantes por 8 horas. Alíquotas foram retiradas (de hora em hora) e o andamento da reação de esterificação foi avaliado pela utilização da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A quantificação dos ácidos graxos presentes em cada borra ácida foi feita através da análise dos ésteres metílicos correspondentes, por cromatografia gasosa de alta resolução. O cromatógrafo empregado nas análises foi da marca VARIAN, modelo 3800. Utilizou-se como padrão interno o heptadecanoato de metila conforme descrito na literatura (EN14103, 2003).

As condições de análise foram: Injetor 250 °C; Detector FID 280 °C; Coluna 150 a 250 °C (4 °C/min). A coluna cromatográfica empregada nas análises foi a DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

3.2.4 – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)

A identificação dos ácidos graxos foi feita por intermédio da análise dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (Quadrupolo). O equipamento empregado nas análises foi um CGMS-QP2010 Plus – SHIMADZU. As condições de análise foram: Injetor 250 °C; Detector FID 280 °C; Coluna 150 a 250 °C (4 °C/min). A coluna cromatográfica empregada nas análises foi a RTX-5MS (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

3.2.5 – Síntese das dietanolamidas graxas (DEA)

Com base em resultados anteriores (Freitas, 2011) e de caracterização das borras deste trabalho, sabe-se que as borras de coco, mamona e soja apresentam diferentes composições de ácidos graxos, sendo os de presença majoritária nas três borras diferentes entre si. Assim, com base em dados da literatura, onde Iglauer et al., 2011 utilizaram dietanolamidas como surfactante para utilização em EOR, resolveu-se sintetizar dietanolamidas a partir destes materiais, o que diminui o custo dos surfactantes.

3.2.5.1 – Esterificação das borras ácidas

Os ésteres graxos foram obtidos através da reação de esterificação dos ácidos graxos com metanol, como apresentado no esquema reacional da Figura 3.2.

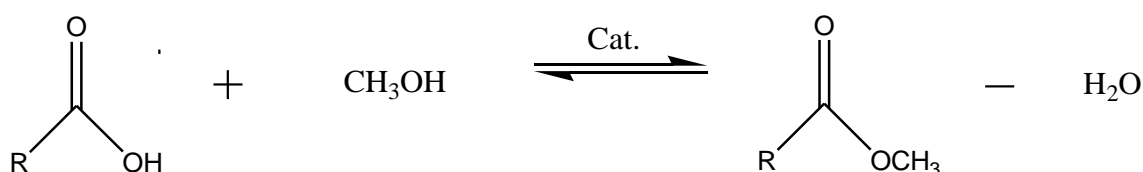


Figura 3.2 – Esquema reacional da esterificação das borras ácidas.

Pesou-se em um balão de capacidade 250 mL 30 g de borra ácida (coco, mamona ou soja). Em seguida, adicionou-se 2 % (m/m) do catalisador ácido p-toluenossulfônico (APTS) e metanol numa relação molar 1:10 (borra:metanol). O sistema reacional foi mantido em refluxo por 6 horas a 90 °C e sob agitação magnética. A mistura reacional foi neutralizada com uma solução NaOH 10% e purificou-se o produto utilizando extração por solvente (solução saturada de NaCl e éter etílico). Após a extração, utilizou-se sulfato de sódio anidro a fim de retirar traços de água, e, em seguida, evaporou-se a fase orgânica obtendo-se a mistura reacional de ésteres graxos. Os produtos obtidos foram analisados por IV e RMN ^1H .

3.2.5.2 – Amidação dos ésteres metílicos

As amidas graxas foram obtidas através da reação entre os ésteres metílicos e dietanolamina, como pode-se observar no esquema reacional (Figura 3.3).

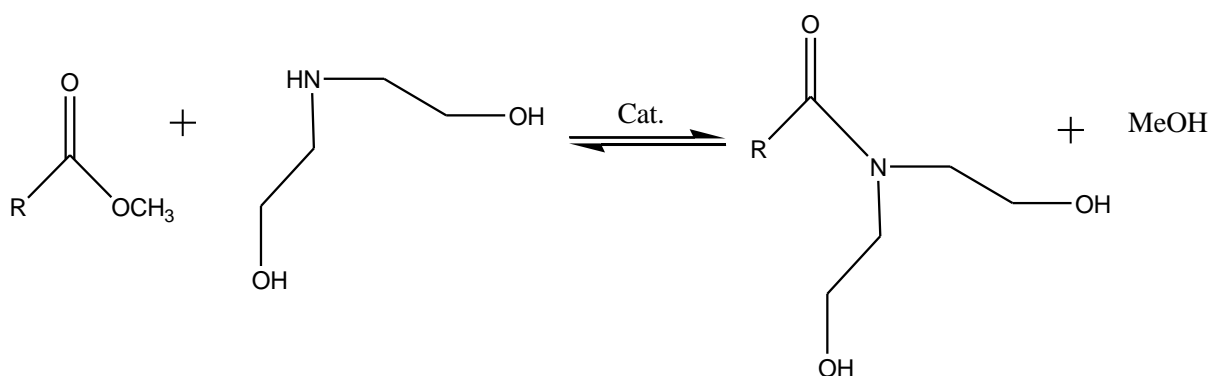


Figura 3.3 – Esquema reacional da amidação dos ésteres metílicos.

Em um balão de fundo redondo de 250 mL adicionou-se inicialmente a mistura reacional de ésteres graxos e a dietanolamina numa relação molar 1:3 (éster:amina). Em seguida, adicionou-se 5% (m/m) de catalisador (K_2CO_3). O sistema foi mantido em refluxo por 24 horas a 170 °C e sob agitação magnética constante.

A mistura reacional foi tratada utilizando-se extração por solvente (solução saturada de NaCl e éter etílico). Após a extração, utilizou-se sulfato de sódio anidro a fim de se retirar traços de água, e, em seguida, evaporou-se a fase orgânica obtendo-se a dietanolamida graxa (DEA). Os produtos obtidos foram então analisados por espectroscopia no infravermelho (IV), RMN ^1H e RMN ^{13}C .

3.3 – Medidas de Tensiometria

Fez-se medidas de tensão superficial para obter a concentração micelar crítica (CMC) de cada surfactante. Foram feitas também medidas de tensão interfacial para verificar a eficiência destes surfactantes em sistemas água/óleo.

3.3.1 – Concentração micelar crítica (CMC)

A concentração micelar crítica dos surfactantes provenientes das borras ácidas e também da DEA comercial foi medida por meio da análise de tensão superficial utilizando-se um tensiômetro Krüss, modelo K100 (Figura 3.4), e empregando-se a metodologia de placa de Wilhelmy.

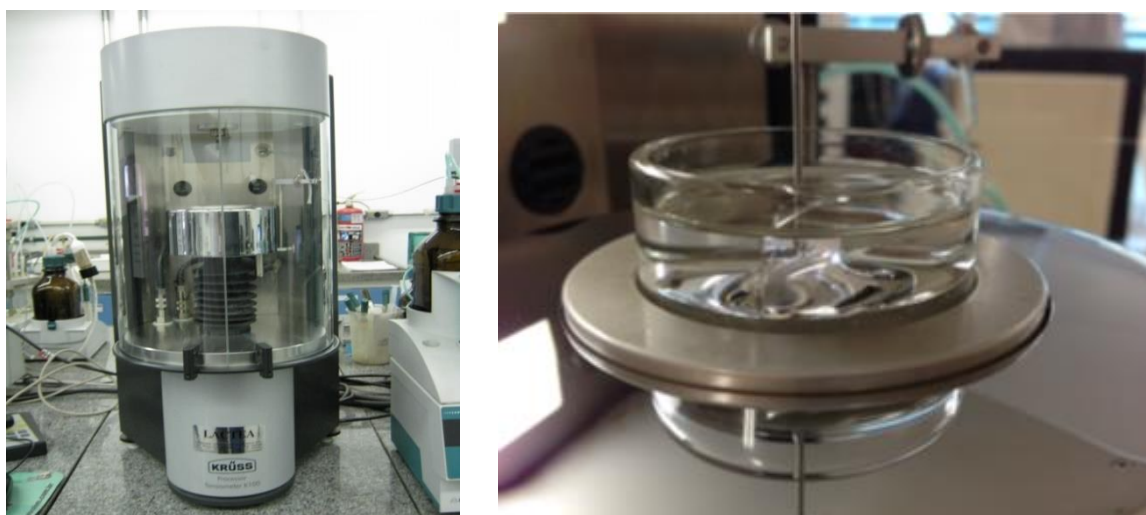


Figura 3.4 – Fotografia do tensiômetro Krüss, modelo K100 (Esquerda) e medida de tensão interfacial pelo método da placa de Wilhelm (direita).

Plotou-se os resultados obtidos para as medidas de tensão superficial *versus* a concentração do surfactante utilizada, obtendo-se as curvas, nas quais calculou-se as equações das retas das partes contínuas antes e depois da tensão constante, igualando-as e obtendo o ponto de interseção entre as duas, onde este ponto é o valor de CMC como apresentado na Figura 3.5.

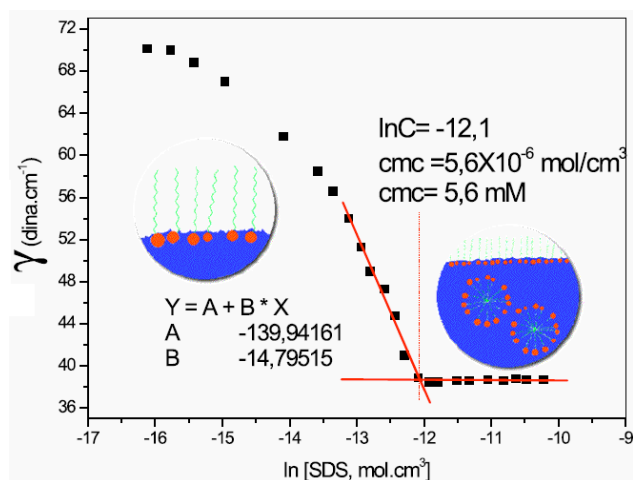


Figura 3.5 – Exemplo de interseção das retas antes e depois da CMC para o SDS (Adaptado de Minatti, e Zanette, 1996).

Pesou-se uma determinada massa de cada uma das dietanolamidas obtidas, dissolvendo-as em 6 mL de água deionizada e colocando-se estas soluções em uma cubeta. Foram feitas sucessíveis diluições, e as medidas foram realizadas após cada diluição até serem obtidas tensões próximas à tensão da água pura. Os resultados das medidas de tensão das soluções dos surfactantes sintetizados foram comparados com os obtidos com um surfactante comercial (dietanolamida graxa de coco 90%). As análises foram feitas em duplicata.

A tensão superficial pelo método da placa de Wilhelm é calculada usando-se a equação 3.1.

$$\sigma = F / (L * \cos \theta) \quad \text{Equação 3.1}$$

onde σ é a tensão superficial ou interfacial; F é a força que atua na balança; L é o comprimento da placa de platina e θ é o ângulo de contato. O termo $\cos \theta$ tem um valor aproximadamente igual a 1, como se observa na Figura 3.6.

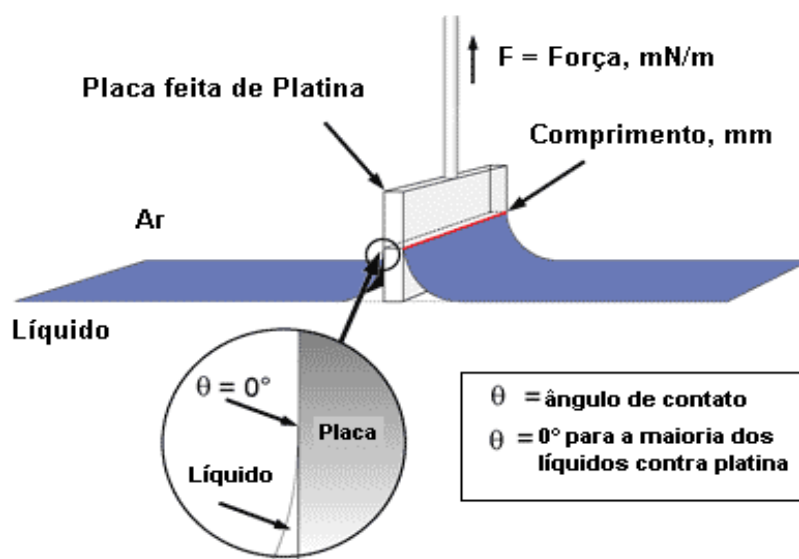


Figura 3.6 – Representação da análise de tensão superficial (Adaptado do manual do tensiômetro Krüss K100)

Como ocorre a adsorção dos surfactantes em interfaces líquido/ar e líquido/líquido, foi possível calcular a concentração em excesso de surfactante na interface líquido/ar (Γ (mol/1000m²)) através das medidas de tensão superficial utilizando a isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 3.2), a qual utiliza a inclinação das curvas obtidas nas análises de CMC (Rosen, 2004).

$$\Gamma = \frac{1}{2,303RT \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \right)} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, σ é a tensão superficial (em mN/m), e C é a concentração molar do surfactante. Com o resultado obtido da concentração em excesso de surfactante na interface líquido/ar (Γ), calculou-se também a área ocupada por molécula (a^S) utilizando a equação 3.3 (Rosen, 2004).

$$a^S = \frac{10^{23}}{\Gamma N_A} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde N_A é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$).

Também se calculou a efetividade (Π_{CMC}) para todos os surfactantes utilizados nesse trabalho através da equação 3.4.

$$\Pi_{CMC} = \gamma_{H_2O} - \gamma_{CMC} \quad \text{Equação 3.4}$$

onde γ_{H_2O} é a tensão superficial da água pura, neste trabalho encontraram-se valores sempre próximos de 72,2 mN/m, e γ_{CMC} é a tensão superficial na CMC. Essa propriedade é uma medida de eficiência do surfactante na redução da tensão superficial da água. Essa propriedade foi medida em relação à tensão da água e da solução 6% KCl

A energia de livre de micelização para os surfactantes utilizados neste trabalho foi calculada a fim de observar quais deles são mais termodinamicamente dispostos a formarem as micelas. Utilizou-se a equação 3.5 para obter este parâmetro termodinâmico (Santos et al., 2009).

$$\Delta G_{Mic.} = RT \cdot \ln CMC \quad \text{Equação 3.5}$$

onde $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $T = 298 \text{ K}$.

Calculou-se a energia livre de adsorção ΔG_{ads} através da equação 3.6, onde este parâmetro dará uma ideia aproximada da espontaneidade do processo de adsorção dos surfactantes à interface água/ar (Santos et al., 2009).

$$\Delta G_{ads} = RT \cdot \ln CMC - (0,6032 \cdot \Pi_{CMC} \cdot a^S) \quad \text{Equação 3.6}$$

3.3.2 – Tensão interfacial

As medidas de tensão interfacial em sistemas água/óleo, usando um óleo mineral com viscosidade = 21,09 mPas e densidade = 0,86 g/cm³ como fase óleo, foram feitas utilizando-se um tensiômetro Krüss K100 e com o emprego da metodologia chamada placa de Wilhelmy em tensões acima de 1 mN/m. Para tensões interfaciais menores que 1 mN/m utilizou-se o tensiômetro de gota giratória Krüss SITE 100, onde primeiramente preparou-se soluções com diferentes concentrações de DEAs (coco, mamona, soja e amida comercial) e preencheu-se o tubo giratório do sistema com essas soluções. Em seguida adicionou-se aproximadamente 3 μL de óleo mineral e mediu-se a tensão por 2 horas ou até a mesma atingir o equilíbrio. Utilizou-

se também o surfactante comercial TWEEN 80 (Polisorbato 80) por apresentar um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) similar ao das amidas graxas para comparar o efeito da redução interfacial com o tempo.

3.3.2.1 – Tensão interfacial em solução salina

As análises da tensão interfacial entre soluções salinas e o óleo mineral foram feitas segundo o procedimento descrito no item 3.3.2. Contudo, os surfactantes foram solubilizados em solução de KCl 6 % (m/m) em vez de serem solubilizados em água deionizada e utilizou-se óleo mineral (vaselina) como fase óleo.

3.3.2.2 – Medidas de tensão interfacial em tensiômetro de gota giratória

Como existe uma limitação no método da placa de Wilhelm, no qual somente podem ser analisadas tensões superiores a 1 mN/m, utilizou-se o método da gota giratória, sendo este muito mais sensível, podendo medir tensões menores que 10^{-5} mN/m.

Assim, foram preparadas soluções de 0,1 a 0,5 % (m/v) com as amidas graxas provenientes das borras de coco, mamona e soja e o desempenho das mesmas foi comparado com o de uma amida graxa de coco comercial. As amidas foram solubilizadas tanto em água deionizada como em solução de KCl 6% (m/m), a fim de se verificar o efeito do sal e também o comportamento do surfactante em meio altamente salino.

3.4 – Síntese das sílicas

Com o objetivo de se desenvolver nanocarreadores para liberação controlada de surfactantes em recuperação avançada de petróleo, utilizando-se diferentes métodos, sintetizou-se diferentes sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e MCM-41, já que as sílicas do tipo SBA tendem a apresentar poros maiores que as do tipo MCM. Os métodos empregados tendem a variar o tempo de tratamento hidrotérmico, as concentrações de reagentes, bem como os reagentes usados.

3.4.1 – SBA-15

O método usado na preparação da sílica SBA-15 foi similar ao utilizado por Fulvio et al., 2005. Primeiramente, dissolveu-se o copolímero tribloco Pluronic 123 (4,05 g) em 144 mL de HCl 1,7 M sob agitação por 4 horas a 40 °C. Em seguida, adicionou-se 8,6 mL de tetra-etil-orto-silicato (TEOS), agitando-se a solução por mais 2 horas a 40 °C. O tratamento hidrotérmico da mistura obtida foi realizado em autoclave por 48 horas a 100 °C. Finalmente a amostra foi filtrada, lavada várias vezes com água destilada até pH neutro e, em seguida, seca a 60 °C por 24 horas. Tratou-se a amostra por extração em soxhlet, lavando-se o material por 20 horas com uma mistura de etanol/HCl a fim de retirar a maior parte do copolímero antes da calcinação. Em seguida, secou-se o excesso de solvente presente na sílica, a qual foi calcinada (fluxo de ar), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e depois de alcançar o patamar (540 °C) manteve-se por 5 horas.

3.4.2 – MCM-41

A síntese da MCM-41 foi feita com base na metodologia de Huh et al., 2003 com algumas adaptações. Em um recipiente de teflon pesou-se 2,57 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e adicionou-se 50 mL de água destilada, mantendo-se sob agitação por 10 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 0,19 g de NaOH e 60 mL de etanol. Depois de 15 minutos, adicionou-se 5,7 mL de TEOS agitando-se por mais 2 horas. O tratamento hidrotérmico foi realizado em autoclave por 22 horas a 100 °C. A amostra foi filtrada, lavada várias vezes com água destilada e seca a 60 °C por 24 horas. Finalmente, calcinou-se em fluxo de ar o material a 530 °C por 5 horas depois a temperatura desejada, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.5 – Caracterização das sílicas

Com o intuito de se verificar a eficiência dos processos usados na síntese das sílicas e de se ter um maior conhecimento dos materiais sintetizados, esses foram caracterizados por diferentes técnicas, obtendo-se área específica, tamanho de partícula, diâmetro e tamanho de poro, e avaliando-se quais delas seriam as melhores candidatas a atuarem como nanocarreadoras de surfactantes na recuperação avançada de petróleo.

3.5.1 – Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros no infravermelho (IV) das sílicas sintetizadas e das nanopartículas de sílica comercial foram obtidos em espectrômetros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, de fabricação Perkin Elmer Spectrum One. Os espectros foram adquiridos na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no IQ-UFRJ.

3.5.2 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de silício (RMN ^{29}Si)

Com o objetivo de caracterizar as sílicas porosas obtidas e elucidar os tipos de ligações presente nas sílicas, fez-se análises de RMN ^{29}Si . As análises foram feitas no IQ-UFRJ e os espectros de RMN ^{29}Si foram adquiridos a em um espectrômetro BRUKER DRX300, operando em 59.6 MHz, e equipado com uma probe Bruker de 4 mm. As amostras foram centrifugadas a 5 KHz em rotores de ZrO_2 de 4 mm, usando caulinita (-91.5 ppm) como referência secundária. Utilizou-se uma sequência de pulsos com tempos de repetição de 60 segundos para medições quantitativas dos distintos sítios de Si (Barros et al., 2013). As medidas foram realizadas no Laboratório de RMN do IQ-UFRJ.

3.5.3 – Adsorção e dessorção de nitrogênio

Para caracterização dos materiais mesoporosos e quantificação da área superficial, diâmetro de poro e volume de poro de todas as sílicas sintetizadas e também das nanopartículas de sílica comercial foi utilizado o método de adsorção e dessorção de nitrogênio. As isotermas foram obtidas utilizando o instrumento Quantachrome Novawin a -196 °C. As amostras foram pré-tratadas por 5 horas em vácuo a 180 °C. As áreas específicas foram obtidas através do método BET (Brunauer et al., 1938) e o volume e diâmetro dos poros pelo método BJH (Barrett et al., 1951).

3.5.4 – Difractometria de raios X (DRX)

As sílicas foram caracterizadas por DRX com o intuito de se verificar suas características amorfas ou cristalinas nas sílicas. Os difratogramas de raio-X foram obtidos no IQ/UFRJ a temperatura ambiente utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com

gerador de raios-X de alta frequência (3kw), tubos de raio-X de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), foco normal (2 kW), goniômetro Universal Theta-2Theta com raio de 185 mm, fendas fixas e filtro k-beta de níquel, com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As amostras de sílica foram auto-suportadas em porta amostras de vidro e utilizou-se faixas de $10^\circ < 2\Theta < 80^\circ$, com passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 10 segundos.

3.5.5 – SAXS

A identificação de arranjo simétrico hexagonal das matrizes mesoporosas foi feita por meio do SAXS (espalhamento de raios-X em baixos ângulos). As medidas foram realizadas na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Esta linha é equipada com um monocromador de silício (111) produzindo um feixe de raios x ($\lambda=1,608 \text{ \AA}$) colimado e focalizado horizontalmente. A intensidade do feixe espalhado $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q foi determinada com um detector linear sensível à posição (PSD) e um analisador multicanal. Cada espectro foi coletado por 300s.

3.5.6 – Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Utilizou-se o equipamento Malvern Zetasizer, modelo Nano-size. Foram preparadas suspensões em água com diferentes concentrações de sílica, e utilizou-se também CTAB em baixas concentrações com o objetivo de evitar a aglomeração das partículas de sílica. Também foi medido o tamanho das partículas antes e depois dos estudos de adsorção, a fim de se observar se as amidas graxas sintetizadas também seriam capazes de evitar o fenômeno de aglomeração. As medidas foram realizadas no Laboratório de Reologia do Pólo de Xistoquímica.

3.6 – Estudo de adsorção

3.6.1 – Estudo de adsorção dos surfactantes em sílicas

Primeiramente fez-se o estudo de adsorção utilizando-se a dietanolamida comercial de coco. Foram preparadas soluções em diversas concentrações, a fim de se construir as isotermas de adsorção e entender melhor os mecanismos de adsorção entre as sílicas e a dietanolamida comercial de coco (DEA comercial). Foram preparadas soluções com 50, 100, 200, 400, 600,

800 e 1000 ppm de DEA de coco em água mili-Q e foi analisada a concentração real destas soluções pela quantificação do teor de carbono total utilizando-se analisador de carbono orgânico total (TOC) da Shimadzu TOC-L. Em seguida, adicionou-se 30 mL destas soluções em diferentes Erlenmeyers de 150 mL, pesando-se em cada um deles 30 mg de sílica SBA e deixando sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. A sílica foi separada da solução sobrenadante por centrifugação e mediu-se novamente o teor de carbono na solução, calculando-se, pela diferença de concentração (antes e depois da adsorção), o teor de surfactante adsorvido nas sílicas. Repetiu-se o mesmo processo para a sílica MCM e para a nanosílica comercial, e os estudos foram feitos em duplicata. Quando não ocorreu concordância entre os resultados, fez-se triplicata.

A capacidade de adsorção (Q_e) foi calculada com base na equação 3.7.

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad \text{equação 3.7}$$

onde C_i e C_e são as concentração inicial e de equilíbrio (mg/L), m é a massa de adsorvente (g) utilizada e V o volume da solução (L).

Para o percentual de adsorção dos surfactantes, utilizou-se a equação 3.8, descrita a seguir.

$$(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times 100 \quad \text{equação 3.8}$$

onde C_i e C_e são as concentração inicial e de equilíbrio (mg/L).

Com os resultados desta análise foram construídas isotermas e tratadas pelos modelos matemáticos de adsorção propostos por Langmuir (equação 2.2) obtendo a capacidade máxima de adsorção de monocamada (Q_0), além do fator de separação (R_L) que indica se o fenômeno de adsorção é favorável ou não. Também se utilizou o modelo matemático proposto por Freundlich (equação 2.4), obtendo valores de K_f , constante relacionada com a capacidade de adsorção de Freundlich e n , fator heterogêneo relacionado à intensidade de adsorção. Utilizando a equação 2.5, obteve-se os parâmetros para a isoterma de Temkin (b_t , constante isotérmica de Temkin relacionada ao calor de adsorção (J/mol) e A_t , constante de equilíbrio Temkin (em litros por grama) e por último, utilizou-se o modelo de Dubinin-Radushkevich (equações 2.6) calculando os valores de B_D , parâmetro relacionado com a energia livre de adsorção, e Q_D , constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich relacionada ao grau de adsorção e pela equação 2.7 calculou-se a energia de adsorção dos surfactantes às sílicas.

Depois do processo de adsorção, as sílicas foram lavadas com água para retirar o excesso de surfactante e secas em estufa a 60 °C. Com a finalidade de comprovar a presença dos surfactantes nas sílicas mesmo após lavagem, as sílicas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e por termogravimetria.

Com o objetivo de simular o surfactante perdido por adsorção nas rochas reservatório, repetiu-se a metodologia empregada no item 3.6.1, contudo substituiu-se as sílicas por areia (simulando rochas de arenito) ou mármore triturado (simulando rochas de calcário), onde as partículas de areia e mármore foram lavadas e peneiradas para obter tamanhos entre 80 e 100 mesh. Fez-se dois estudos com essas amostras: um utilizando 30 mg de cada e outro utilizando 100 mg. Nesta análise, não se lavou os adsorventes, como na análise com as sílicas, pois os objetivos eram diferentes. Os testes feitos em duplicata a temperatura ambiente.

Com os dados desta análise observou-se a adaptabilidade do processo de adsorção às isotermas de adsorção de Langmuir, Freudlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich.

3.6.2 – Termogravimetria (TGA)

Esta análise foi feita para se verificar a temperatura de degradação dos surfactantes adsorvidos às sílicas e também para a quantificação da massa de surfactante adsorvida. Os surfactantes provenientes das borras de coco, mamona e soja foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA), e determinou-se a perda de massa entre 0 e 800 °C em atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas em uma cápsula de alumina utilizando-se aproximadamente 15 mg do material, o qual foi submetido a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min entre 0 e 800 °C, em um instrumento SHIMATZU, modelo TGA – 51, sob o fluxo de 20 mL/min de nitrogênio. As medidas foram realizadas no laboratório de análises térmicas do Pólo de Xistoquímica.

3.7 – Estudo da liberação controlada dos surfactantes adsorvidos

Com a finalidade de se verificar o potencial das sílicas mesoporosas como nanocarreadoras de surfactantes e observar se ocorre uma liberação controlada das amidas sintetizadas, fez-se medidas de tensão superficial e interfacial utilizando-se os sistemas surfactante/sílicas.

3.7.1 – Estudo da liberação em água

Preparou-se suspensões com diferentes concentrações de sílica/surfactante (sílica lavada depois dos estudos de adsorção) e, utilizando-se 20 mL de cada suspensão fez-se medidas de tensão superficial pelo método da placa de Wilhelm, verificando-se a ocorrência ou não da liberação dos surfactantes adsorvidos pela redução da tensão.

3.7.2 – Estudo da liberação de surfactante em sistemas água/óleo

Em sistemas água/óleo adicionou-se diferentes massas de sílica/surfactante e agitou-se por 1 minuto utilizando agitação magnética com a finalidade de garantir o contato da sílica com as duas fases. Esperou-se até que ocorresse a quebra das emulsões formadas na interface e mediu-se a tensão interfacial de hora em hora utilizando o método Du Nouy, também conhecido como método do anel.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização das borras ácidas

Na indústria, depois de obtidas as borras pela purificação dos óleos vegetais, elas são destiladas, separando-se os ácidos graxos de compostos indesejáveis, obtendo-se as borras ácidas. As borras ácidas foram cedidas pela empresa MIRACEMA NUODEX e a natureza e composição das borras ácidas foram caracterizadas utilizando-se análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, cromatografia a gás (FID) para quantificar os ácidos graxos, e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas para identificação dos compostos.

4.1.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As borras ácidas de coco, mamona e soja foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os resultados obtidos para as três borras ácidas estão apresentados na Figura 4.1.

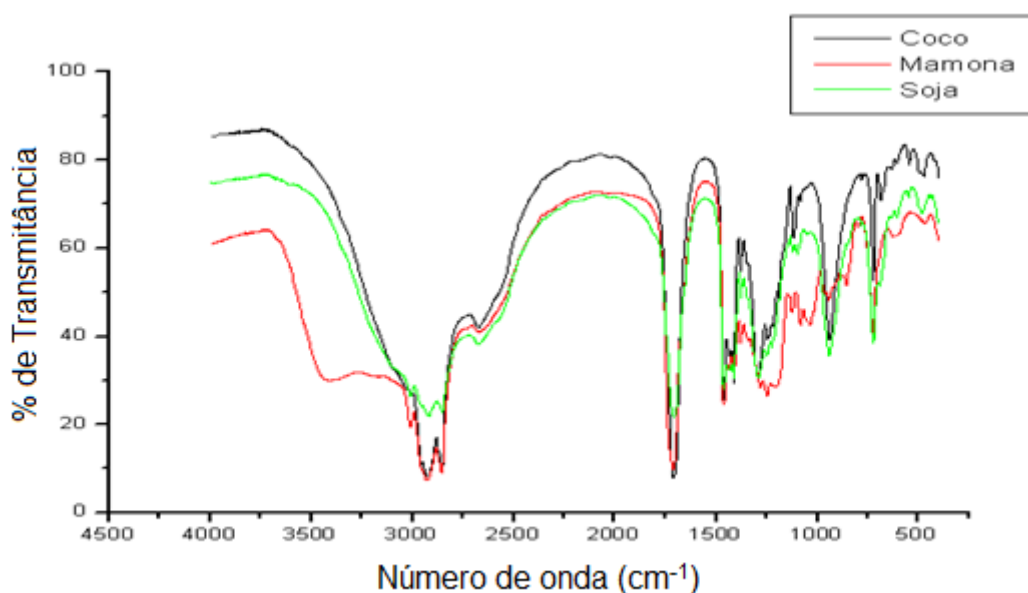


Figura 4.1 – Espectro vibracional na região do infravermelho das borras ácidas de coco, mamona e soja

Os espectros de infravermelho expostos na Figura 4.1 confirmam a presença de ácidos graxos, onde se pode observar as bandas de absorção em 1708 cm^{-1} , referente à deformação axial do grupo C=O de carboxila de ácidos graxos livres e em 941 cm^{-1} , referente à banda de deformação angular da hidroxila de ácidos carboxílicos (O-H).

A borra ácida de coco não apresentou as bandas de absorção características de ácidos graxo insaturados em $3003\text{--}3009\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento assimétrico da ligação C-H do grupo C=C-H. Os espectros vibracionais das borras ácidas de mamona e soja apresentaram uma banda em 3000 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações C=C e somente a borra de mamona apresentou a banda referente ao estiramento da ligação O-H em 3500 cm^{-1} , as quais não estão presentes nos espectros das borras de coco.

4.1.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

Na Figura 4.2 exibe-se o espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio da borra de coco e a estrutura do ácido láurico, que é um dos componentes desta borra (Reis et al., 2015).

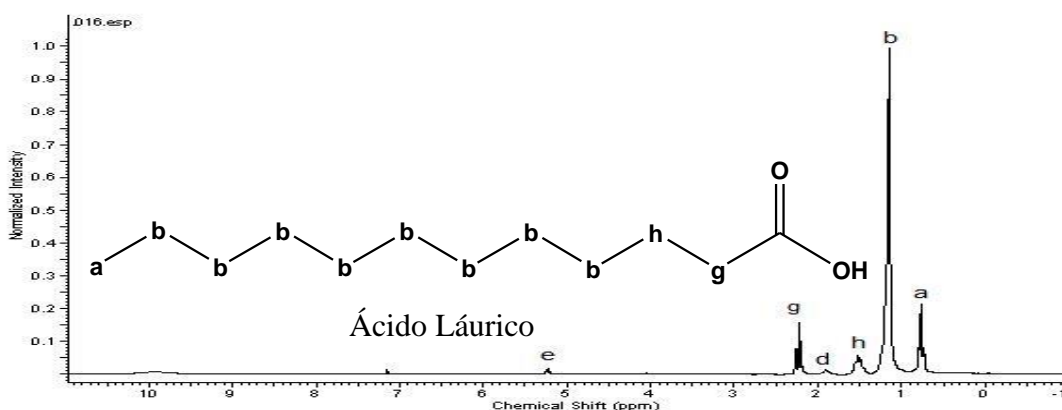


Figura 4.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da borra de Coco e estrutura do ácido láurico

No espectro de RMN ^1H da borra ácida de coco observa-se a presença majoritária de hidrogênios ligados a carbono sp^3 (1,15 ppm), comprovando a presença dos ácidos graxos saturados. Próximo a 5 ppm observa-se a presença minoritária de hidrogênios ligados a carbonos insaturados (carbonos sp^2).

Na Figura 4.3 está representado o espectro de RMN ^1H da borra ácida de mamona.

Com base nos dados da literatura, sabe-se que o ácido graxo majoritário nos óleos de mamona é o ácido ricinoleico (Reis et al., 2015), o qual tem sua estrutura apresentada na Figura 4.3.

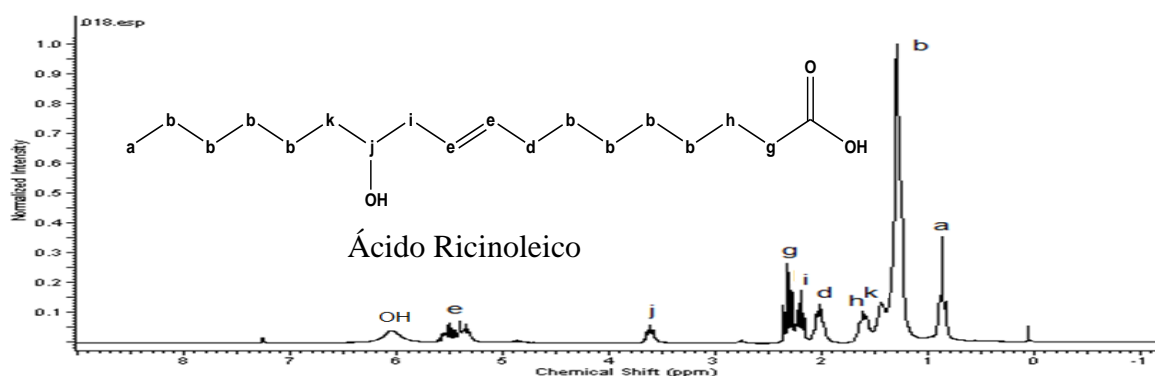


Figura 4.3 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da borra de mamona

Pode-se observar a presença de sinais referentes ao CH_2 α à insaturação e β à OH (i), ao grupo CH α à OH (j) e ao grupo CH_2 β à OH (k). Observa-se também a presença de hidrogênios ligados a carbonos sp^2 (5,2–5,6 ppm).

Na Figura 4.4 está representado o espectro de RMN ^1H da borra ácida de soja.

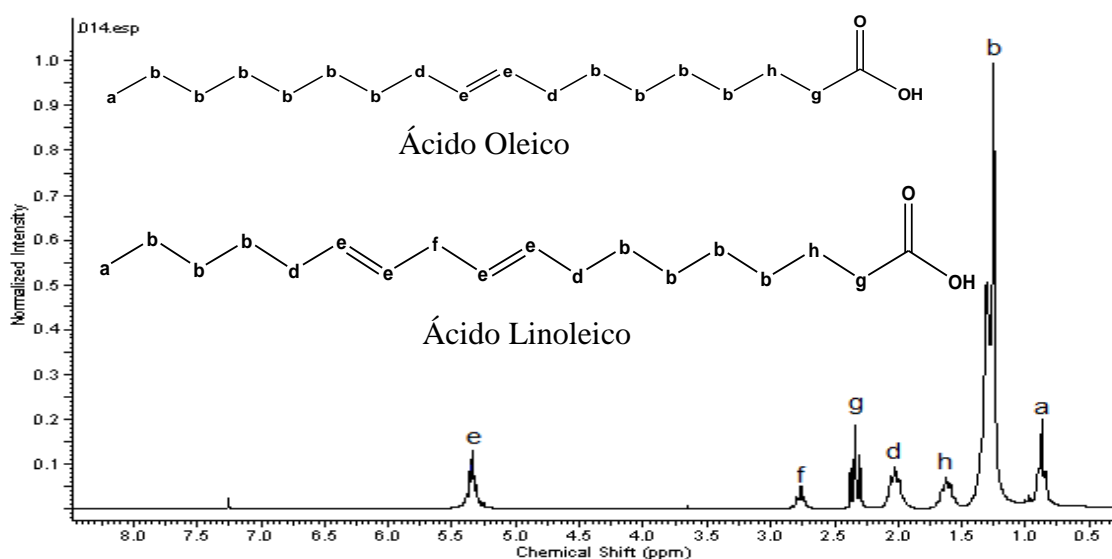


Figura 4.4 – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio da borra de soja

O espectro de RMN ^1H da borra ácida de soja apresenta sinal característico de H ligados a C sp^2 em 5,3 ppm. Esses mesmo ácidos são vistos como principais constituintes tanto do óleo de soja (Caprioli et al., 2016) como da borra ácida de soja (Serres et al., 2015).

Nos espectros de RMN ^1H das três borras, observou-se a ausência de sinais característicos de hidrogênios da porção triglicéridica de triglicérides, geralmente presentes entre 3,5 e 5,0

ppm, confirmando que a composição das borras é predominante de uma mistura de ácidos graxos livres (Reis et al., 2015).

Com base na integração da área referente aos hidrogênios ligados a carbonos insaturados, as análises de RMN ^1H também permitiram verificar que a borra de soja apresenta maior teor de ácidos graxos insaturados, seguido pela borra de mamona e, por último, a borra de coco.

4.1.3 – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Após a análise dos espectros de IV e RMN ^1H , que evidenciou a presença de ácidos carboxílicos, foi feita a derivatização (transformação em éster metílico) das borras para posterior análise por cromatografia com fase gasosa. A derivatização foi feita com o objetivo de se sintetizar compostos mais voláteis, diminuir o tempo de análise e proteger a coluna cromatográfica.

Por meio da análise CG-EM foi possível identificar os ácidos graxos presentes nas borras e pela análise cromatográfica utilizando padrão interno (heptadecanoato de metila) foi possível determinar a composição dos ácidos graxos presentes nas três borras, os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Para a borra de coco, o número de átomos de carbono nos ácidos graxos variou de 8 a 18. Encontrou-se na borra ácida de coco um percentual majoritário de ácidos graxos com 12 átomos de carbono (ácido láurico). Pode-se observar também uma presença minoritária de compostos insaturados, os quais foram identificados como oleico e linoleico, sendo que, por intermédio da análise CG-EM, foi possível identificar todos os ácidos graxos presentes na borra e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1. Para efeito de comparação são também apresentados na Tabela 4.1 resultados relatados na literatura e os dados da MIRACEMA-NUODEX (Fornecedor das borras ácidas).

Tabela 4.1 – Comparação entre os resultados de percentual de ácidos graxos presentes em borras de coco de diferentes origens.

| Ácidos Graxos | Miracema* | Ledo, 2004 | Este Trabalho |
|-------------------|-----------|------------|---------------|
| Caprílico (C8) | 3-7 | 5 -10 | 5,9 |
| Cáprico (C10) | 4,8 | - | 4,3 |
| Láurico (C12) | 40-50 | 43 – 53 | 43,2 |
| Mirístico (C14) | 16-20 | 15 – 21 | 17,5 |
| Palmítico (C16) | 8 -12 | 7 – 11 | 9,3 |
| Esteárico (C18) | 2-6 | 2 – 4 | 2,2 |
| Oleico (C18:1) | 8-16 | 6 – 8 | 15,5 |
| Linoleico (C18:2) | 1,3 | 1 – 3 | 2,1 |

*Dados do fornecedor.

Os resultados obtidos permitem constatar que os ácidos graxos presentes nos dois estudos apresentam distribuições muito semelhantes. Ao se comparar os resultados obtidos com os resultados cedidos pela empresa MIRACEMA-NUODEX, observa-se total concordância.

Na Tabela 4.2 é possível observar os resultados obtidos para a borra de mamona.

Tabela 4.2 – Comparação entre os resultados de percentual de ácidos graxos presentes em borras ácidas de mamona de diferentes origens.

| Ácidos Graxos | Miracema* | Maleki et al., 2013 | Este Trabalho |
|------------------------|-----------|---------------------|---------------|
| Mirístico (C14) | - | - | 11,4 |
| Palmitoleico (C16:1) | - | 3,0 | 7,3 |
| Palmítico (C16) | 2 – 4 | 1,2 | 2,3 |
| Esteárico (C18) | 2 – 4 | 1,2 | 2,7 |
| Oleico (C18:1) | 2 – 7 | 3,4 | 4,2 |
| Ricinoleico (C18:1 OH) | 82 – 90 | 89,6 | 65,1 |
| Linoleico (C18:2) | 2 – 8 | 4,1 | 7,0 |

* Dados do fornecedor

Os resultados expostos na Tabela 4.2 mostram a presença majoritária do ácido ricinoleico, onde este apresentou um percentual em torno de 65%. Outros ácidos insaturados

também estão presentes, tais como linoleico e oleico, que somados apresentam mais de 11% da borra. Ou seja, mais de 76% dos ácidos graxos presentes na borra de mamona são insaturados.

Na Tabela 4.3 é possível observar os resultados obtidos para a borra de soja.

Tabela 4.3 – Comparação entre os resultados de percentual de ácidos graxos presentes em borras de soja de diferentes origens.

| Ácidos Graxos | Miracema* (%) | Park, 2010 | Este Trabalho |
|--------------------|---------------|------------|---------------|
| Mirístico (C14) | 0-2 | 0,1 | 0,4 |
| Palmítico (C16) | 13-23 | 14,6 | 19,9 |
| Esteárico (C18) | 2-8 | 4,1 | 3,9 |
| Oleico (C18:1) | 24-34 | 21,8 | 25,0 |
| Linoleico (C18:2) | 38-50 | 52,4 | 43,5 |
| Linolênico (C18:3) | 2-6 | 6,2 | 2,8 |
| Behênico (C22) | - | 0,4 | 0,4 |
| Outros | - | - | 4,1 |

* Dados do Fornecedor

Na Tabela 4.3, ao se comparar os resultados obtidos na caracterização da borra de soja com os dados da literatura, verifica-se que existe uma boa semelhança entre eles. Park e colaboradores, em 2010, sintetizaram ésteres metílicos a partir da borra ácida de soja para a obtenção de biodiesel e obtiveram uma distribuição dos ácidos graxos livres semelhante ao encontrado no presente trabalho.

Seres et al., 2015 também caracterizaram borras ácidas provenientes do refino do óleo de soja. Eles derivatizaram o material, transformando-o em ésteres etílicos com 92% de conversão e determinando a composição dos ésteres sintetizados por cromatografia a gás, observando percentuais similares para os ácidos majoritários encontrados: palmítico, esteárico, oleico e linoleico. Neste trabalho as conversões em ésteres metílicos foram acima de 95%, as quais foram observadas por RMN ¹H.

A composição apresentada pelas borras, de acordo com os perfis cromatográficos encontrados nos anexos, mostrou-se muito semelhante à composição dos seus respectivos óleos. No entanto, as percentagens dos ácidos graxos apresentam variações, como é de se esperar, visto que a composição dependerá do local de cultivo, do tipo de solo e da estação do ano em que a planta foi cultivada. Como as plantas absorverem elementos químicos presentes no solo,

sendo a constituição química do solo diferente, elas apresentarão percentuais de ácidos graxos distintos (Freire, 2009).

4.2 – Caracterização das Dietanolamidas Graxas (DEA)

Foram sintetizadas dietanolamidas graxas (DEA) a partir de borras ácidas de coco, mamona e soja utilizando-se processos de esterificação, seguida por amidação (Lopes et al., 2010). Para a caracterização das DEAs utilizou-se as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

4.2.1 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho e RMN ^1H

4.2.1.1 – Caracterização dos ésteres metílicos

Primeiramente, caracterizou-se os ésteres metílicos a fim de se confirmar se a completa transformação dos ácidos graxos em ésteres metílicos havia ocorrido. A Figura 4.5 mostram os espectros referentes ao éster metílico provenientes das borras ácidas de coco, mamona e soja.

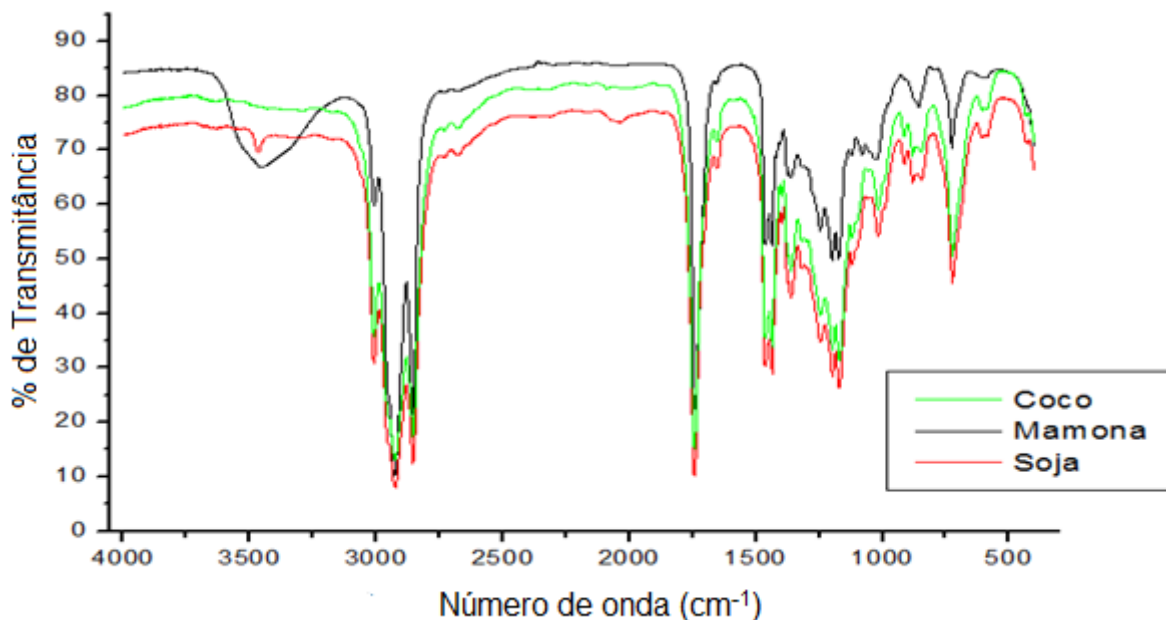


Figura 4.5 – Espectro vibracional na região do infravermelho para os ésteres metílicos sintetizados a partir das borras ácidas de coco, mamona e soja.

Os espectros na região do infravermelho confirmam a eficiência da síntese dos ésteres metílicos, onde se observou principalmente o desaparecimento da banda em 1710 cm^{-1} referente

a ligação C=O de ácidos carboxílicos e o aparecimento da banda em 1750 cm^{-1} , característica de banda de C=O de éster. Observou-se as bandas referente às ligações de carbonila do éster (1740 cm^{-1}), C-O do éster (1172 cm^{-1}) e C=C (1659 cm^{-1}) e também do OH proveniente no ácido ricinoleico (3414 cm^{-1}), estando estas de acordo com os resultados da caracterização dos ésteres metílicos sintetizados por Lopes et al., 2010. Eles sintetizaram ésteres metílicos a partir dos ácidos graxos palmítico, esteárico e oleico e também a partir transesterificação do óleo de mamona e observaram as mesmas bandas ao caracterizarem os ésteres por IV.

Os ésteres metílicos também foram caracterizados por RMN ^1H . A Figura 4.6 mostra o espectro de RMN ^1H obtido para os ésteres metílicos provenientes da borra de coco.



Figura 4.6 – Espectro de RMN ^1H dos ésteres metílicos provenientes da borra de coco.

Como comprovado em análises anteriores e também em resultados da literatura (Freitas, 2011 e Reis, et al., 2015), o ácido graxo majoritário na borra de coco é o ácido láurico. Assim, o produto majoritário obtido nesta esterificação foi o laurato de metila (Estrutura representada na Figura 4.6). Todos os picos presentes no espectro são indicados na estrutura molecular do laurato de metila, com exceção dos picos presentes em 3,5 e 5,4 ppm, referentes a hidrogênios α a carbonos sp^2 e hidrogênios diretamente ligados a carbonos sp^2 , respectivamente, confirmando a presença de cadeias com carbonos insaturados. Como observado na Tabela 4.1, mais de 17 % da borra de coco são ácidos graxos insaturados. Os mesmos picos foram observados nos ésteres metílicos provenientes das borras de mamona e soja, assim apresentando uma ordem referente a presença de insaturados constituintes igual a soja > mamona > coco, (espectros de RMN ^1H e ^{13}C em ANEXOS).

A conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos foi calculada com base na integração dos picos, onde dividiu-se o valor da integração do pico presente em 3,6 ppm pelo

da integração do pico em 0,9 ppm, obtendo o percentual de conversão, segundo procedimento descrito na literatura (Reis et al., 2015). Só foram considerados candidatos para serem submetidos à reação de amidação os produtos apresentaram percentuais de conversão acima de 90 % em ésteres metílicos.

4.2.1.2 – Caracterização das amidas graxas

Inicialmente, analisou-se por espectroscopia vibracional na região do infravermelho uma dietanolamida graxa de coco comercial para comparação com as amidas sintetizadas, e seu espectro está apresentado na Figura 4.7.

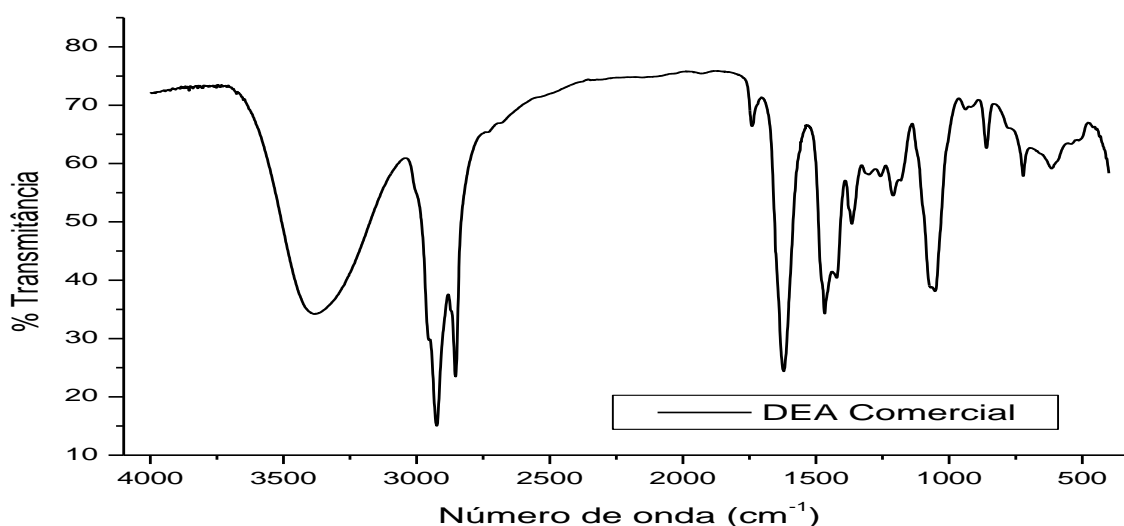


Figura 4.7 – Espectro vibracional na região do infravermelho da dietanolamida graxa comercial.

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 4.7 confirma a presença de bandas características da dietanolamida, onde se podem observar as bandas de absorção em 1621 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo C=O de carboxila da amida terciária, em 2854 e 2924 cm^{-1} estão representadas bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação C-H de CH_3 e CH_2 , respectivamente. Em 2953 cm^{-1} observa-se uma pequena banda de absorção referente ao estiramento assimétrico da ligação C-H de insaturados. Em 3400 cm^{-1} , observa-se a banda referente ao estiramento de OH da dietanolamida. Em 1740 cm^{-1} pode-se observar uma banda referente ao estiramento da carbonila de ésteres, mostrando a dificuldade em se obter 100% de conversão dos ácidos graxos, que compõem o óleo de coco, em amidas.

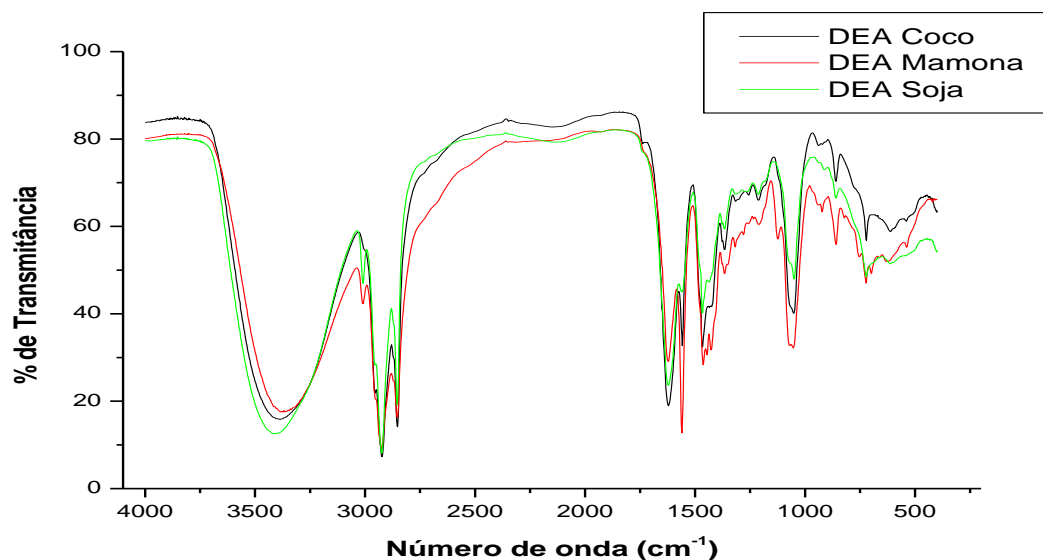


Figura 4.8 – Espectros vibracionais na região do infravermelho das dietanolamidas graxas sintetizadas.

Nos espectros de infravermelho das amidas graxas sintetizadas, contidos na Figura 4.8, pode-se observar uma banda larga em 3350 cm^{-1} , característica de grupos OH, e uma banda em 1065 cm^{-1} proveniente da ligação C–O de álcoois primários. As vibrações de estiramento da carbonila da amida também são observadas em 1614 cm^{-1} e do estiramento da ligação C–N em 1465 cm^{-1} . Estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C–H dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia longa são observados em 2926 e 2866 cm^{-1} , respectivamente. A ausência da banda em 1539 cm^{-1} , referente à deformação angular N–H da amina, comprova a eficiente purificação do produto, já que a dietanolamina foi utilizada em excesso. Normalmente essa ligação é comprovada pelo aparecimento de uma banda estreita entre $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, contudo a mesma está sobreposta pela banda larga característica do estiramento dos grupos OH dos dietanois, também presente na molécula.

Rajput et al., 2014 sintetizaram amidas graxas usando dietanolamina e ácido oleico como reagentes, e metóxido de sódio como catalisador. Eles caracterizaram os produtos obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e observaram as mesmas bandas encontradas neste trabalho. Eles também encontraram dificuldades na obtenção de amidas com um alto grau de pureza, onde notaram a presença de ésteres por meio da banda de menor intensidade em 1732 cm^{-1} , o que indica que não só os grupos amina reagiram com o ácido oleico, mas também os álcoois em menor âmbito, assim como se verificou no espectro de infravermelho adquirido para a amida comercial. Estas mesmas bandas foram observadas por

Dutta e Karak, 2005, que sintetizaram amidas a partir do óleo da semente de Nahar (*Mesua ferrea sp*), também utilizando metóxido de sódio como catalisador, para posterior síntese de resinas de poliuretanoamida. Espectros na região do infravermelho muito similares aos obtidos neste trabalho também foram encontrados por Adewuyi, 2014, que utilizou o óleo das sementes de *Baphia nitida* como material de partida para a síntese de dietanolamidas.

No que diz respeito a caracterização das amidas graxas sintetizadas e da DEA comercial de coco por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), é possível observar, primeiramente para a DEA comercial, na Figura 4.9 a presença de sinais referentes ao CH_3 (0,8 ppm), CH_2 da cadeia do ácido graxo em 1,2 ppm. Em 1,4 ppm e 2,0 ppm pode-se verificar os sinais referentes aos hidrogênios β e α à carbonila da amida, respectivamente. Os sinais em 3,5 e 3,8 ppm são sinais concernentes aos hidrogênios ligados ao carbono α ao N da amida e α ao OH, respectivamente. Em 5,4 ppm constata-se o sinal referente aos hidrogênios ligados à carbonos insaturados, assim como também os pequenos picos em 2,0 e 2,7 ppm, referente aos hidrogênios α às insaturações. Sabe-se que o óleo de coco possui um pequeno percentual de ácidos graxos insaturados, assim, sendo essa dietanolamida proveniente do óleo de coco, apresenta um pequeno percentual de insaturações.

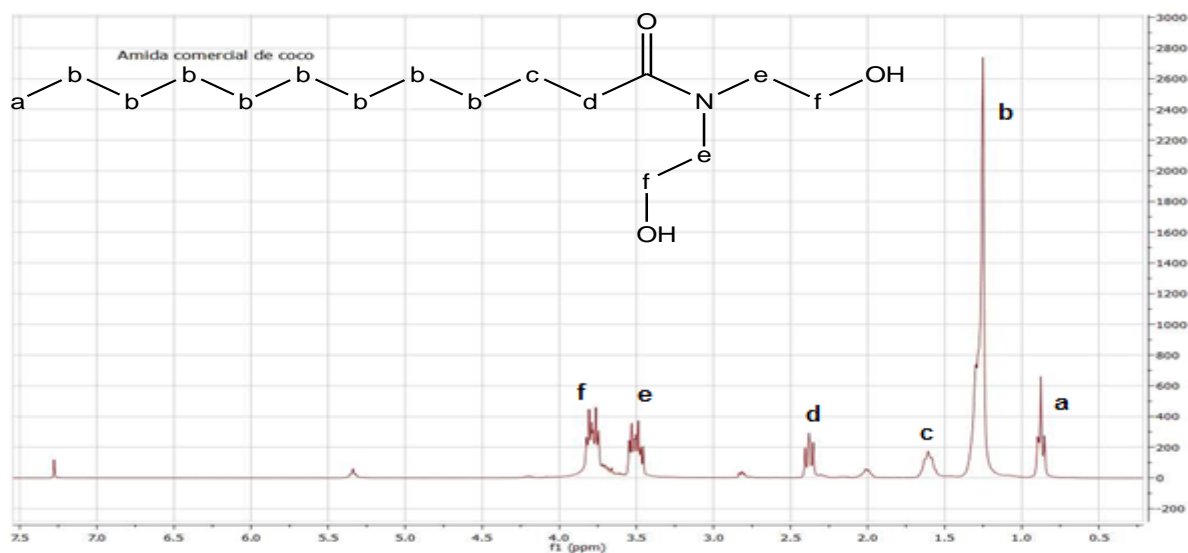


Figura 4.9 – Espectro de RMN de hidrogênio da dietanolamida graxa comercial proveniente do óleo de coco.

Com relação à caracterização pela espectroscopia de RMN ^1H da amida graxa sintetizada a partir da borra ácida de soja, pode-se observar na Figura 4.10 os mesmos sinais presentes na Figura 4.9, tendo uma maior intensidade de insaturados (5,4 ppm) visto que a borra

de soja apresenta um grande percentual de ácidos graxos insaturados. Em 4,2 ppm verifica-se um sinal proveniente dos hidrogênios das hidroxilas do dietanol adicionado à cadeia graxa, mostrando que a reação foi eficiente. Não se observa os dois picos entre 3,0 e 3,5 ppm, provenientes dos hidrogênios da dietanolamina, confirmando que o produto foi purificado com eficiência, já que esse reagente foi utilizado em excesso. Os mesmos sinais foram apresentados pelas amidas provenientes das borras de coco e mamona e podem ser visto nos anexos.

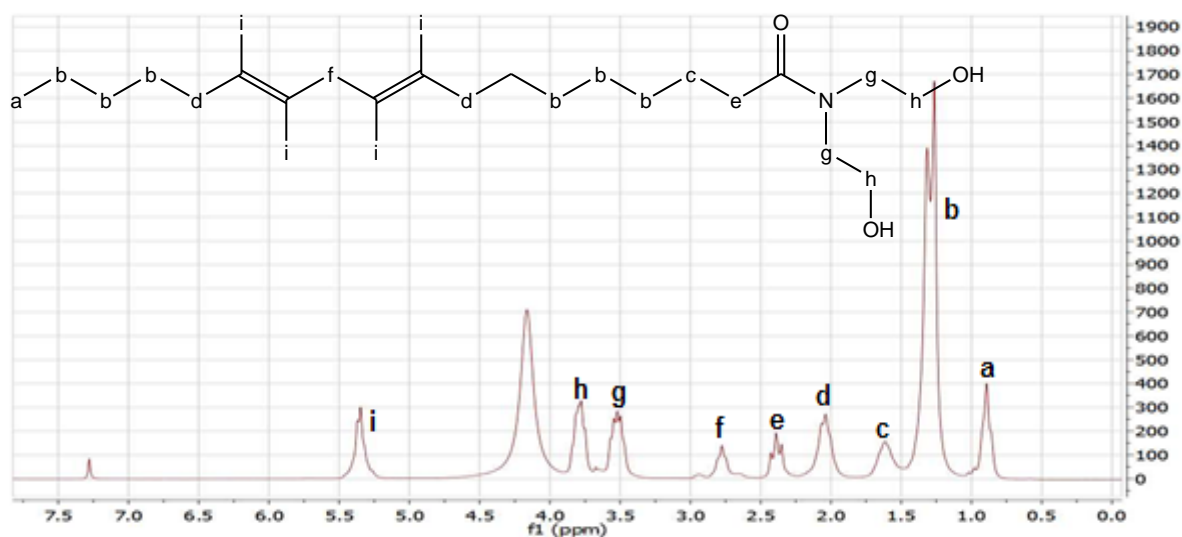


Figura 4.10 – Espectro de RMN ^1H da dietanolamida proveniente da borra de soja.

Dutta e Karak, 2005 e Rajput et al., 2014 sintetizaram amidas graxas a partir do óleo de Nahar e do ácido oleico, respectivamente e caracterizaram os compostos obtidos por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, sendo observados resultados semelhantes aos encontrados no espectro de RMN ^1H das amidas graxas sintetizadas neste trabalho. Adewuyi, 2014 sintetizou dietanolamidas graxas a partir do óleo das sementes de *Baphia nítida* e caracterizou os compostos obtidos por RMN ^1H , nos quais os espectros obtidos são muito similares ao apresentado na Figura 4.10 (amida graxa de soja). Kamalakar et al., 2014, sintetizaram dietanolamidas graxas a partir dos óleos de maçã-amarga (*Citrullus colocynthis*) e de mamona e caracterizaram por RMN ^1H , obtendo espectros muito similares aos das amidas graxas provenientes das borras ácidas.

4.3 – Caracterização das Sílicas

As sílicas dos tipos SBA-15 e MCM-41 e também a nanopartícula de sílica comercial foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização para este tipo de material, tais como espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética de silício,

espalhamento dinâmico de luz, difratometria de raios X e difratometria de raios X em baixo ângulo (SAXS).

4.3.1 – Espectroscopia na região do infravermelho

As sílicas sintetizadas e também as nanopartículas de sílica comercial foram inicialmente caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 4.11).

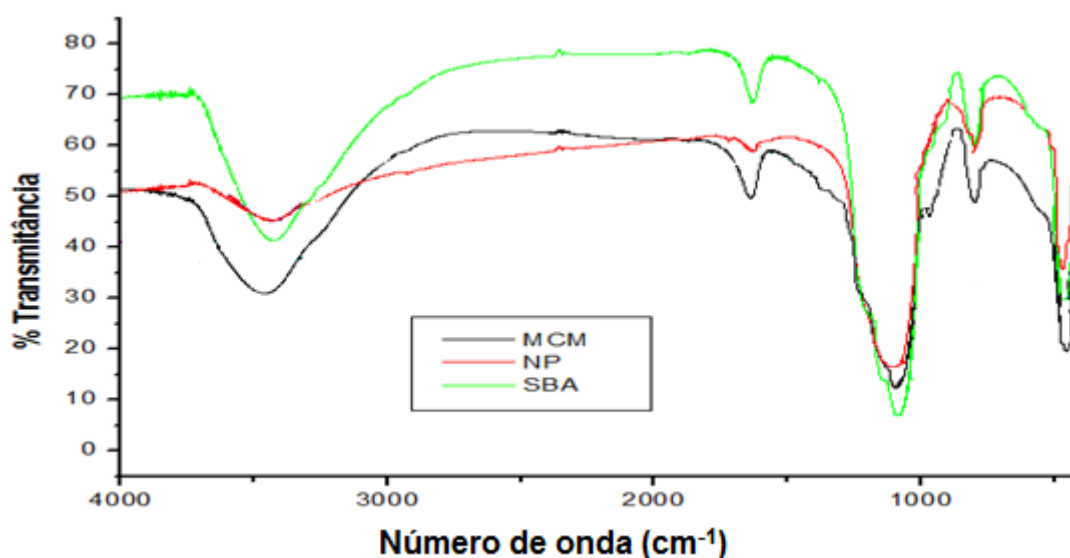


Figura 4.11 – Espectro vibracional na região do infravermelho das sílicas sintetizadas

Observando-se os espectros apresentados na Figura 4.11, pode-se concluir que todas as sílicas sintetizadas neste trabalho e também a comercial apresentam bandas típicas das ligações Si-O-Si, tanto a banda referente ao estiramento assimétrico presente em 1097 cm^{-1} quanto a banda referente ao estiramento simétrico apresentada em 805 cm^{-1} . A banda larga presente em torno de 3500 cm^{-1} está relacionada a grupos hidroxila da água adsorvida ao material e a também aos grupos silanóis (Kukunesoski et al., 2010). Em 1638 cm^{-1} pode-se constatar uma banda característica da deformação angular fora do plano de grupos OH de água adsorvida na superfície do material. A banda presente em 497 cm^{-1} é referente à vibração de deformação O-Si-O e em 960 cm^{-1} uma fraca banda referente as ligações Si-OH. Na Figura 4.11 observa-se também a ausência de bandas relacionadas ao copolímero P123 e ao surfactante CTAB, o que comprova a eficiência do processo de remoção dos compostos orgânicos ao se utilizar a lavagem em soxhlet e também a calcinação.

Kokunesoski et al., 2010 sintetizaram sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 usando pluronic 123 como *template* e também utilizaram espectroscopia vibracional na região do

infravermelho para caracterizá-las. Eles observaram as seguintes bandas: 1082 e 800 cm^{-1} pertencentes às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas, respectivamente, das ligações Si-O-Si. Uma banda intensa em 3456 cm^{-1} e uma banda fraca em 965 cm^{-1} referentes aos estiramentos e deformações angulares das ligações Si-OH, respectivamente. Contudo, eles observaram bandas de absorção referentes ao estiramento da ligação C-H (2852 e 2926 cm^{-1}) e da deformação angular (1384 cm^{-1}) provenientes do copolímero utilizado e a banda em 1636 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-O, sugerindo ainda a presença do surfactante utilizado, mesmo depois da calcinação.

Yao et al., 2015 sintetizaram sílicas esféricas e cilíndricas por meio do processo sol-gel a fim de fazer modificações no material e testá-lo como catalisador. Eles observaram as mesmas bandas vibracionais características destes materiais: 1080 cm^{-1} (Si-O-Si), 940 cm^{-1} (Si-OH), 800 cm^{-1} (Si-O) e 460 cm^{-1} (Si-O).

4.3.2 – Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN ^{29}Si)

Caracterizou-se o material utilizando a técnica RMN ^{29}Si com o objetivo de se observar os tipos de estrutura formados no material e também de quantificar o percentual de cada uma delas, obtidos através das integrações dos picos presentes nos espectros de RMN de silício, onde Q^2 , Q^3 , e Q^4 , são $Q^2 = [\text{SiO}_2(\text{OH})_2]$, $Q^3 = [\text{SiO}_3(\text{OH})]$ e $Q^4 = [\text{SiO}_4]$, respectivamente.

Na Figura 4.12, pode-se perceber que a sílica MCM-41 apresentou sinais característicos de estruturas do tipo Q^2 (-89 a -96 ppm), Q^3 (-102 a -105 ppm) e Q^4 (-106 a -116 ppm), com as seguintes intensidades: 5,30; 30,63 e 64,07%; respectivamente, ou seja, em torno de 36% dos sítios presentes são grupos Si-OH, importantes grupos de ancoragem para adsorção por meio de ligações hidrogênio.

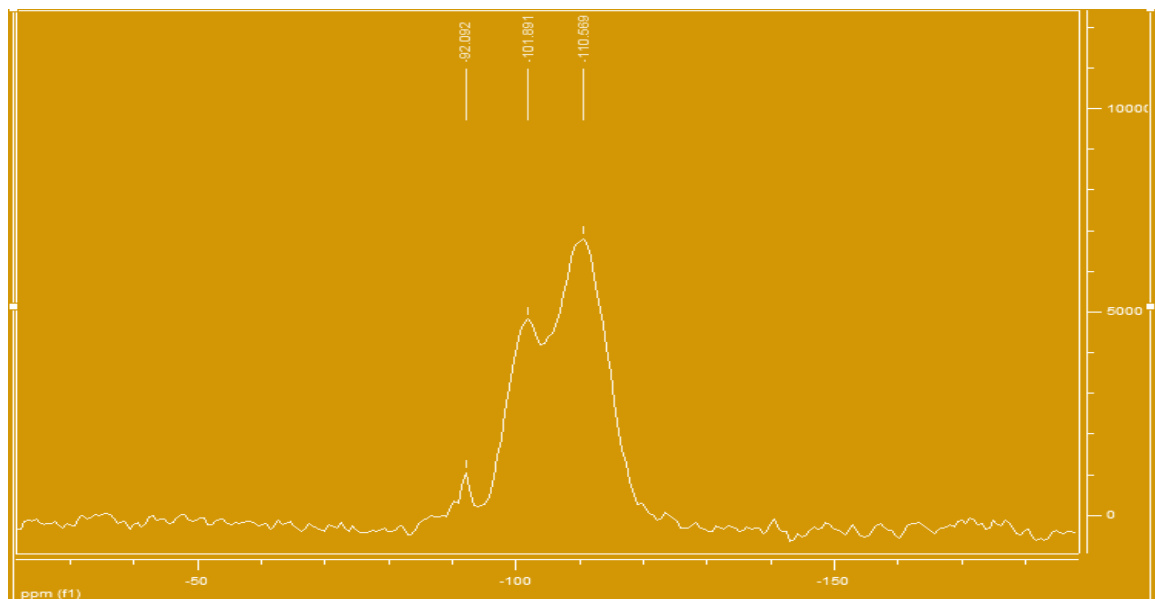


Figura 4.12 – Espectro de ressonância magnética nuclear de silício da sílica MCM-41

As unidades estruturais Q^4 representam tetraedros de SiO_4 interligados no interior das paredes dos mesoporos, ao passo que as unidades Q^2 e Q^3 são unidades estruturais associadas com grupos silanóis presentes na superfície do material (Kadib et al., 2009). Estas unidades podem ser observadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Principais estruturas encontradas nas sílicas, seus nomes e deslocamentos químicos obtidos em RMN ^{29}Si (Adaptado de Bendjeriou-Sedjerari et al., 2012*)

| Espécies de Si | Estruturas / Nomes | Intervalo de deslocamento químico esperado em RMN ^{29}Si (ppm)* |
|----------------|---|---|
| | SiO_4 (Q^4) / Siloxanos | -106 a -116 |
| | $\text{SiO}_3(\text{OH})$ (Q^3) / Silanol isolado | -101 a -105 |
| | $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ (Q^2) / Silanol geminal | -89 a -96 |

As integrações para todas as unidades estruturais das sílicas foram feitas e podem ser observadas na Tabela 4.5, sendo Q^2 e Q^3 de grande importância para este trabalho, visto que eles apresentam grupos silanóis que são relevantes sítios de adsorção de substâncias através de ligações hidrogênio. Pela análise de RMN ^{29}Si pode-se observar que a sílica MCM-41 apresentou o maior percentual de grupos silanóis, contudo a SBA-15 apresentou o dobro de Q^2 em relação a MCM-41, sendo que na estrutura Q^2 estão presentes duas hidroxilas. Já a nanosílica comercial (NP) apresentou os menores percentuais de Si-OH (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Percentual de intensidade das unidades estruturais Q₂, Q₃ e Q₄ para as sílicas sintetizadas e comercial

| SÍLICAS | Q ₂ (%) | Q ₃ (%) | Q ₄ (%) | Q ₄ /Q ₃ | Sí-OH (%) |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-----------|
| SBA-15 | 11,97 | 25,04 | 62,99 | 2,51 | 37,01 |
| MCM-41 | 6,02 | 40,75 | 53,23 | 1,30 | 46,77 |
| NP | 4,50 | 19,7 | 75,8 | 3,85 | 24,20 |

A razão Q^4/Q^3 é conhecida como o grau de policondensação e, alguns autores sugerem que quanto menor for este grau de condensação, mais rápida será a degradação da sílica por solubilização em água (Varache et al., 2015). Das sílicas sintetizadas, a SBA-15 foi a que apresentou a maior razão Q^4/Q^3 , e, assim, possivelmente mais resistente a solubilização em água. Entretanto a sílica comercial apresentou uma maior razão de policondensação. Essa alta razão provavelmente é obtida pelo processo de síntese, o qual facilita a condensação do TEOS por ser uma partícula não porosa.

Varache et al, 2015 sintetizaram sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 utilizando TEOS como precursor de sílica e NaOH na presença de ar e em atmosfera de nitrogênio. Nas duas situações, observou-se um baixo grau de condensação (Q^4/Q^3): 0,86 e 1,61, sendo a sílica sintetizada em atmosfera de N₂ a de menor grau de condensação. Com os baixos valores obtidos, eles fizeram uma síntese diminuindo o pH de 10 para 7,5, obtendo um melhor grau de condensação em atmosfera de N₂ ($Q_4/Q_3 = 1,58$). Comparando-se os percentuais das unidades estruturais obtidos por Varache et al., 2015 com os resultados obtidos para a MCM-41 nesta tese, os percentuais obtidos por eles na presença de ar foram de 6, 36 e 58 % para Q², Q³ e Q⁴, respectivamente. Esses percentuais foram próximos aos encontrados na caracterização da MCM-41 sintetizada no presente trabalho.

Andrade et al., 2012 sintetizaram sílicas mesoporosas do tipo SBA-16 que apresenta uma estrutura diferente, pois o surfactante empregado forma micelas do tipo cúbico, diferente da SBA-15 que é hexagonal. Contudo elas apresentam os mesmos tipos de ligação, visto que se trata do mesmo material, podendo-se, assim, fazer uma analogia. Eles caracterizaram o material sintetizado por RMN ²⁹Si, observando os mesmos picos apresentados na figura 4.12, um pico intenso em 110 ppm, referente a Q⁴, com dois ombros em 101 e 91 ppm, referentes a Q³ e Q², respectivamente.

4.3.3 – Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Para avaliar a efetividade dos processos de síntese dos materiais mesoporosos e também quantificar a área específica, o volume e o tamanho dos poros das sílicas obtidas, foram feitas medidas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A nanopartícula comercial também foi avaliada, afim de se fazer uma comparação entre os dados obtidos. As isotermas de adsorção/dessorção, bem como a distribuição de diâmetro de poro estão apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14 para a SBA-15 e a MCM-41, respectivamente.

A Figura 4.13 mostra uma isoterma de adsorção/dessorção para a sílica SBA-15 do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (Belmoujahid et al., 2015), na qual consta uma histerese do tipo H1, característica de materiais porosos compostos por aglomerados rígidos de esferas quase uniformes com estreita distribuição de poros ou material com poros arranjados hexagonalmente como as sílicas do tipo SBA-15. A parte inicial da isoterma representa adsorções mono e multicamada e as curvas de histerese estão associadas à condensação capilar que ocorre nos mesoporoso na adsorção e a evaporação capilar na dessorção (Silva, 2003).

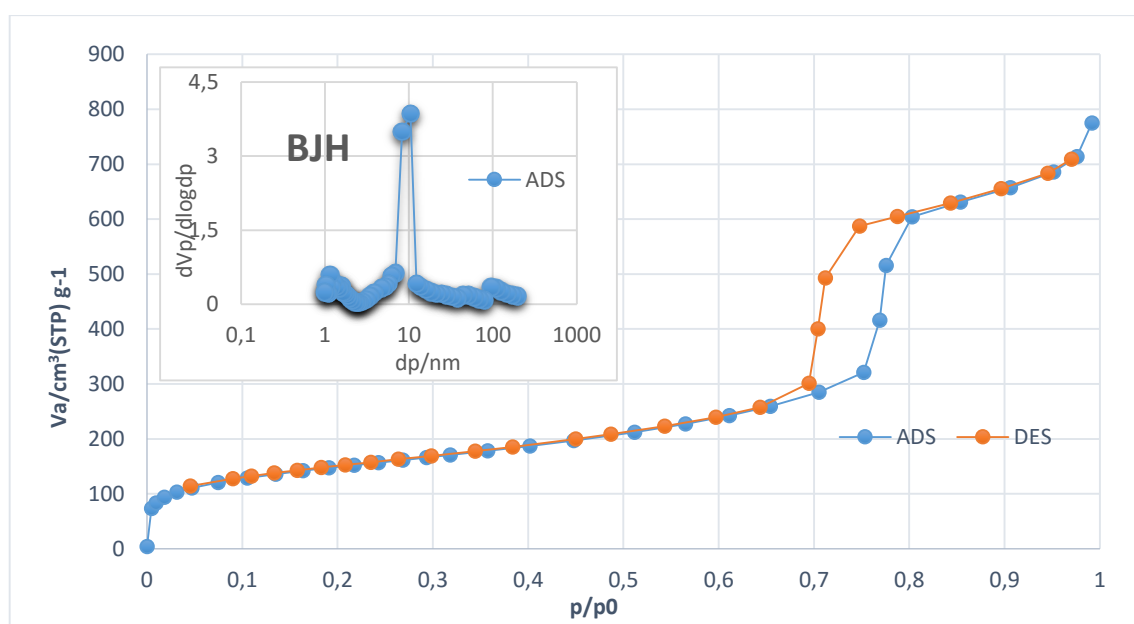


Figura 4.13 – Isoterma de adsorção/dessorção SBA-15 sintetizada

O aumento no volume adsorvido na região de alta pressão ($P/P_0 \approx 0,7$) na isoterma indica a presença de mesoporos (2 – 50 nm) (Belmoujahid et al., 2015). A presença de mesoporos também foi confirmada pelo método de distribuição de tamanho de poro BJH, obtendo-se a curva da distribuição de poros da SBA-15, também apresentada na Figura 4.13, e que se mostrou bastante uniforme, apresentando uma estreita distribuição de tamanho de poros em aproximadamente 10 nm.

Fulvio et al., 2005 sintetizaram sílicas do tipo SBA-15 utilizando duas diferentes fontes de sílica (metasilicato de sódio e ortosilicato de tetraetila) e foram caracterizadas por adsorção/dessorção de N_2 e, para as duas diferentes sílicas, observaram isotermas do tipo IV com histerese característica de materiais mesoporosos. Eles também observaram uma estreita distribuição de tamanhos de poros, sendo o maior percentual de poros encontrados próximo de 10 nm, assim como neste trabalho.

Kokunesoski et al, 2010 também encontraram resultados similares ao sintetizar sílicas mesoporosas com envelhecimento em diferentes temperaturas. Entretanto, eles encontraram uma distribuição de tamanhos de poros menor do que Fulvio et al., 2005 e também menor do que a encontrada neste trabalho. Os autores encontraram uma estreita distribuição de poros quando a sílica SBA-15 foi envelhecida a 80 °C. Os valores encontrados para a distribuição de poros ficaram entre 2 e 6 nm para a SBA-15, e para a sílica envelhecida a 100 °C, uma larga distribuição foi encontrada, com valores entre 2 e 25 nm.

Belmoujahid et al., 2015 investigaram a influência da temperatura de calcinação sobre a estrutura, a textura e a condutividade térmica de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15. As sílicas foram também caracterizadas por adsorção e dessorção de N_2 e as isotermas se apresentaram similares as encontradas neste trabalho. Eles confirmaram que as sílicas tratadas a 300 °C apresentaram uma estreita distribuição de tamanho de poros, em torno de 8 nm.

A MCM-41 sintetizada no presente trabalho apresentou a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 apresentada na Figura 4.14, a qual foi também considerada como sendo do tipo IV. Contudo não apresentou uma histerese bem definida, visto que esta etapa está associada ao enchimento dos mesoporos pela condensação capilar do N_2 , (Magalhães, 2011). Como a MCM-41 apresenta um tamanho de poro menor do que o apresentado pela sílica SBA-15, obteve-se uma menor histerese, já que a dessorção é facilitada pelo menor tamanho do poro.

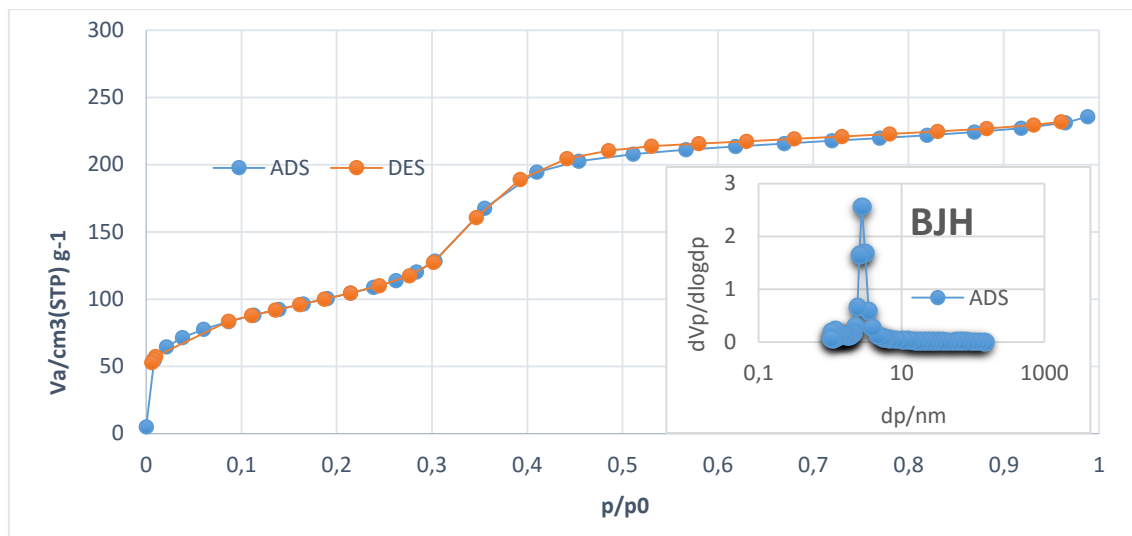


Figura 4.14 – Isotherma de adsorção/dessorção MCM-41 sintetizada

Tanto Varache et al., 2015 como Krasucka et al., 2016 sintetizaram sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e eles observaram uma isoterma de adsorção similar àquela observada na figura 4.14, mostrando também uma condensação capilar entre 0,3 e 0,4 P/P0.

Com relação à distribuição do tamanho de poros, Zhao et al, 1998 sintetizaram sílicas do tipo MCM-41 utilizando silicatos e aluminosilicatos. Eles caracterizaram os materiais obtidos através de adsorção e dessorção de N_2 e observaram uma estreita distribuição do tamanho dos poros, sendo esta próxima de 2,7 nm, similar à distribuição de tamanho de poros para a MCM-41 obtida no presente trabalho. Varache et al., 2015 também encontraram valores entre 2,5 e 3,0 nm, similares aos encontrados neste trabalho.

Os resultados desta análise obtidos pelos métodos BET, para a obtenção da área específica, e BJH, para a obtenção do volume dos poros, estão listados resumidamente na Tabela 4.6, onde se compara os resultados das sílicas mesoporosas sintetizadas com os da sílica comercial (NP).

Os resultados da Tabela 4.6 indicam que as sílicas que apresentaram maiores áreas específicas foram a SBA-15 e a MCM41. A área da MCM-41 foi maior do que das outras duas sílicas.

Tabela 4.6 – Resultados das análises morfológicas obtidos para as sílicas sintetizadas e para a sílica comercial (NP)

| Sílicas | Área específica (m ² /g) | Diâmetro de poro (nm) | Volume de poro (cm ³ /g) |
|---------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| SBA-15 | 526,79 | 10,41 | 1,2267 |
| MCM-41 | 794,01 | 2,42 | 0,6756 |
| NP | 176 | - | - |

As sílicas SBA-15 e MCM-41 sintetizadas apresentaram uma faixa de diâmetro de poro própria de mesoporos. Varache et al., 2015 sintetizaram sílicas do tipo MCM-41 na presença de ar e de N₂ e através do método BET mediram diferentes áreas específicas, que variaram de 730 a 1284 m²/g.

Assim, pela caracterização morfológica destes materiais é possível concluir que tanto a SBA-15 quanto a MCM-41 apresentaram estruturas mesoporosas bem definidas e alta área específica, além de altos percentuais de grupos silanol, fatores esses de grande importância para a adsorção de compostos na superfície de partículas de sílica.

4.3.4 – DRX

As sílicas foram submetidas à análise de DRX de alto ângulo com o intuito de se verificar a presença de regiões amorfas ou cristalinas nas mesmas. A Figura 4.15 ilustra os difratogramas de DRX para as sílicas sintetizadas e para as nanopartículas de sílica comercial (NP).

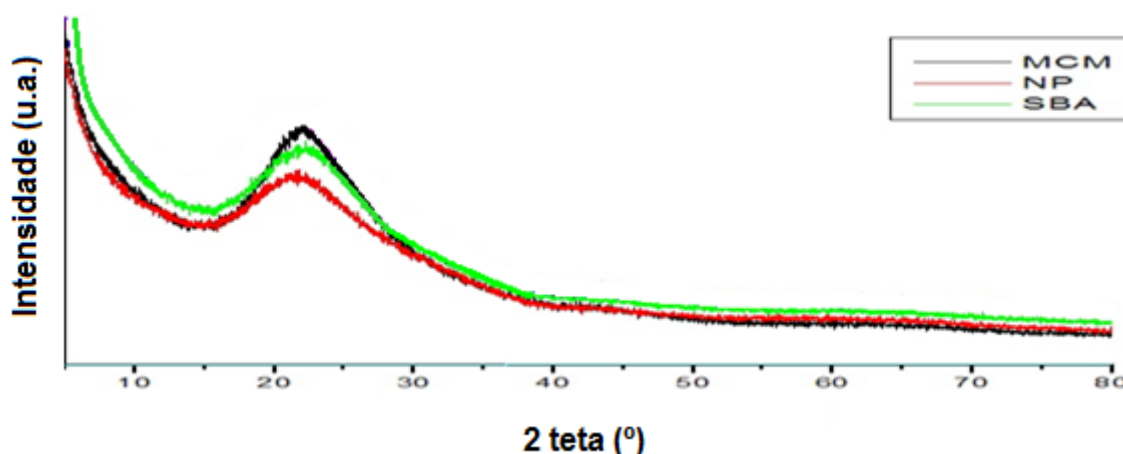


Figura 4.15 – Difratogramas de raios X das sílicas sintetizadas (MCM-41 e SBA-15) e comercial (NP).

É possível observar na Figura 4.15 que não ocorreu nenhum padrão de difração característico de fases semicristalinas em alto ângulo. O perfil de difração apresentado é característico de materiais de baixa cristalinidade. Os resultados estão de acordo com dados da literatura (Zhang et al., 2012).

4.3.5 – SAXS (Baixo Ângulo)

A identificação de arranjo simétrico hexagonal das matrizes mesoporosas foi feita por meio do SAXS (Espalhamento de raios X a baixos ângulos) e o resultado pode ser observado na Figura 4.16.

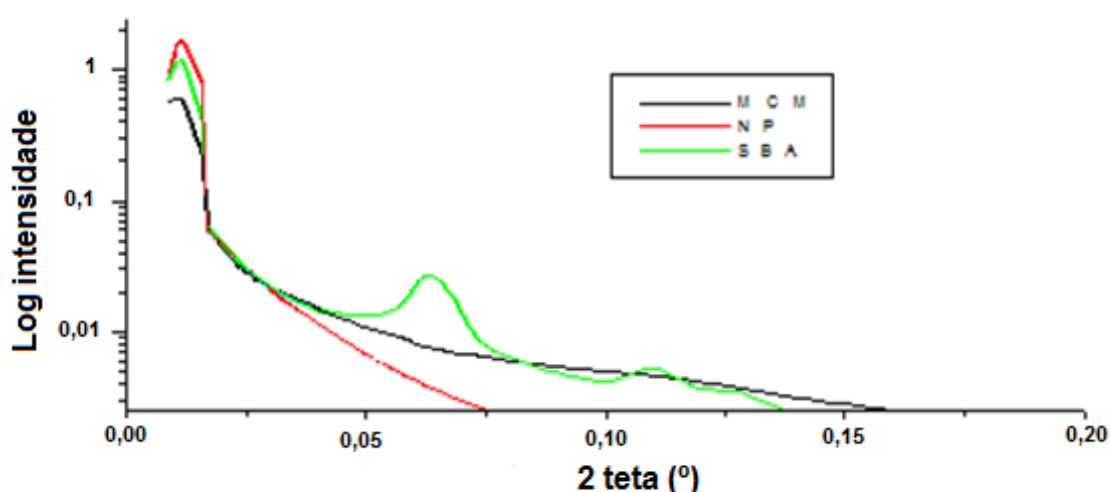


Figura 4.16 – Espalhamento de raios X de baixo ângulo das sílicas sintetizadas e comercial (NP).

A Figura 4.16 mostra que somente a sílica do tipo SBA-15 apresentou picos característicos de estrutura hexagonal em $0,01$, $0,06$, e $0,11^\circ$ atribuídos às reflexões (100), (110) e (200), respectivamente. Além dos três picos mais intensos, a SBA-15 apresentou dois picos menores adicionais em torno de $2\theta = 0,125^\circ$ indicando que a estrutura da matriz de sílica SBA tem alto grau de organização mesoscópica. Todos os outros só apresentaram um pico em $0,01^\circ$.

4.3.6 – Espalhamento Dinâmico de Luz (*Dynamic Light Scattering* – DLS)

Foram realizados estudos de espalhamento dinâmico de luz (DLS) a fim de se medir o tamanho das partículas, já que para a aplicação em recuperação avançada é necessário saber o tamanho de partícula para que seja possível a permeação das partículas através dos poros da

rocha reservatório, já que a média do tamanho da “garganta de poro” para arenitos está entre 100 a 1000 nm (Nelson, 2009). Foram preparadas suspensões com as sílicas selecionadas (SBA e MCM) para serem avaliadas como adsorventes utilizando-se uma solução 0,1 M de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente dispersante. O sistema foi submetido a ultrassom por um minuto, e, em seguida, a análise de DLS, tendo como resultado os valores presentes na Tabela 4.7, onde considerou-se que os menores tamanhos encontrados para cada amostra seriam de uma única partícula sem aglomeração.

Tabela 4.7 – Tamanho de partícula das sílicas sintetizadas e da sílica comercial medidos por DLS.

| Sílicas | Tamanho de Partícula (nm) |
|---------|---------------------------|
| SBA-15 | 18,93 |
| MCM-41 | 22,03 |
| NP | 22,70 |

Na Figura 4.17 é apresentado o resultado da análise para a sílica do tipo SBA-15, no qual se observa que mesmo utilizando-se um agente dispersante, ainda se registram picos referentes a diferentes tamanhos de partícula provavelmente decorrentes de aglomeração. O tamanho da nanosílica comercial (NP) foi descrita pelo fabricante como tendo um tamanho entre 10 e 12 nm. Os dados obtidos confirmam sobre uma possível aglomeração desta sílica. Todos os valores mostraram-se menores que 100 nm. Os resultados obtidos para as outras sílicas encontram-se nos anexos.

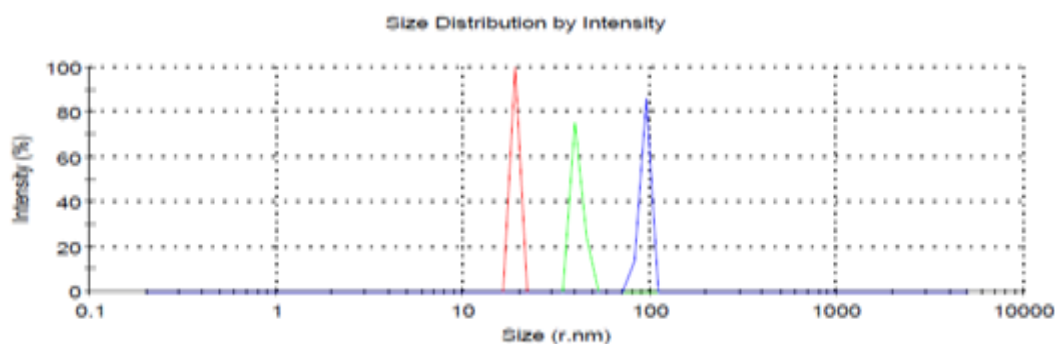


Figura 4.17 – Resultados da análise de DLS para a sílica SBA-15

Como exposto anteriormente, os menores valores encontrados para cada material foram atribuídos ao tamanho de partículas unitárias já que a suspensão era composta apenas de água, sílica e surfactantes e a micela formada pelo CTAB tem diâmetro em torno de 3 nm (Chamieh et al., 2015).

Ao se observar os resultados obtidos nesta análise, confirma-se que tanto as sílicas sintetizadas neste trabalho como a comercial apresentaram um tamanho menor que os valores máximos para utilização em *EOR*, que são 100 nm para poros de arenito.

4.4 – Estudos de Tensiometria

Foi utilizada a técnica de tensiometria a fim de se determinar a concentração micelar crítica (CMC), tanto das amidas graxas sintetizadas como também da amida comercial de coco.

4.4.1 – Tensão Superficial

Utilizando-se o método da placa de Wilhelmy, fez-se medidas de tensão superficial em água e em solução de KCl 6% a fim de se quantificar a CMC dos surfactantes e também verificar o efeito da presença de sal na formação das micelas. Na Figura 4.18 está apresentado o gráfico para a DEA comercial de coco (em duplicata) em água.

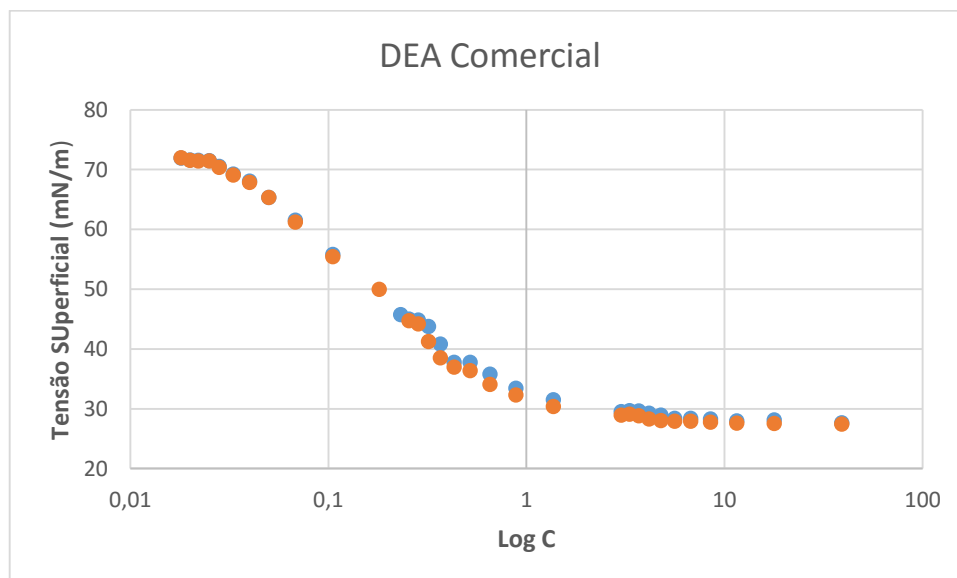


Figura 4.18 – Resultados em duplicata das medidas de tensão superficial da DEA comercial de coco em água

Ao se observar os resultados apresentados na Figura 4.18 para as medidas de tensão superficial do surfactante DEA comercial, conclui-se que ocorreu pouca variação entre as medidas de cada duplicata. Os gráficos para todas as medidas de tensão encontram-se nos anexos. As medidas foram feitas em duplicata e os valores do erro de medida estão apresentados na Tabela 4.8, onde estão apresentados os valores obtidos das CMCs, a tensão superficial na CMC (γ_{CMC}), os coeficientes angulares da porção linear antes da CMC ($\partial\gamma/\partial\log C$), a concentração de surfactante adsorvido na interface água/ar (Γ), calculada com base na isoterma de adsorção de Gibbs (equação 3.2), a área ocupada por uma molécula de surfactante (a^S) (equação 3.3) e a efetividade dos surfactantes (Π_{CMC}), com base na equação 3.4. Essas equações estão mostradas na seção 3.3.1 – Concentração Micelar Crítica, no capítulo Materiais e Métodos.

Tabela 4.8 – Resultados obtidos através das medidas de tensão superficial para as amidas graxas sintetizadas no presente trabalho e a DEA de coco comercial

| Surfac./Meio | CMC (mmol/L) ^a | γ_{CMC} (mN/m) | $\partial\gamma/\partial\log C$ () | Γ (mol/1000m ²) | a^S (Å ²) | Π_{CMC} (mN/m) |
|--------------------------------|------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| DEA Coco/H ₂ O | 0,18 | 27 | -11.473 | 0,0020 | 83 | 45 |
| DEA Coco/KCl | 0,11 | 28 | -13.851 | 0,0024 | 69 | 44 |
| DEA Mamona/H ₂ O | 0,22 | 33 | -7.6903 | 0,0014 | 119 | 39 |
| DEA Mamona/KCl | 0,20 | 33 | -8.1373 | 0,0014 | 119 | 39 |
| DEA Soja/H ₂ O | 0,068 | 28 | -12.254 | 0,0022 | 75 | 44 |
| DEA Soja/KCl | 0,023 | 30 | -13.57 | 0,0024 | 69 | 42 |
| DEA comercial/H ₂ O | 0,15 | 28 | -10.057 | 0,0018 | 92 | 44 |
| DEA comercial/KCl | 0,14 | 28 | -10.566 | 0,0018 | 92 | 44 |

^a Erro nas medidas de CMC: $\pm 0,02$ mmol/L

Discussão dos resultados de CMC e efetividade (II)

A CMC é uma ferramenta útil na seleção de surfactantes para uma determinada aplicação ou propriedade específica. Por exemplo, os surfactantes com menor CMC são menos irritantes para a pele do que aqueles com alta CMC (Macián et al., 1996; Mandavi, 2011). Normalmente, os valores de CMC a temperatura ambiente se situam entre 10^{-3} e 10^{-2} M para

surfactantes aniônicos, 10^{-3} a 10^{-1} M para surfactantes anfóteros e catiônicos e entre 10^{-5} e 10^{-4} M para os não-iônicos (Rosen, 2004).

Como é possível observar na Tabela 4.8, a DEA graxa de soja foi a que apresentou a menor CMC (0,068 mM) o que pode ser explicado pelo tamanho da cadeia apolar dos surfactantes provenientes da borra de soja (vide Tabela 4.3). Aproximadamente 70 % das amidas graxas de soja apresentem cadeias com 18 átomos de carbono. Isso torna o produto menos solúvel em água, fazendo com que as moléculas migrem mais rapidamente para a superfície, evitando o contato da cadeia graxa com o meio aquoso (polar). A CMC da DEA de mamona foi a que apresentou o maior valor, embora tendo uma composição de aproximadamente 79% de ácidos graxos com cadeia apolar formada por 18 átomos de carbono, dos quais 65% são compostos pela 12-hidroxi-N,N-bis(2-hidroxietil)octadeca-9-neamida. A presença da hidroxila na cadeia apolar desta dietanolamida poderia aumentar a interação da mesma com a água através de ligações de hidrogênio, o que aumentaria o tempo de migração das moléculas para a superfície. Já a amida de coco sintetizada apresentou valores de CMC próximos dos valores obtidos para a amida de coco comercial, sendo esses maiores que os apresentados pela amida de soja. Neste caso, pode-se fazer uma comparação levando-se em consideração o tamanho da cadeia apolar, uma vez que a amida graxa majoritária no coco é a laurilamida (12 átomos de carbono) enquanto que na DEA de soja é a linoleilamida (18 átomos de carbono). Assim, o fato da laurilamida ser mais solúvel faz com que seja necessária uma concentração maior para o preenchimento da superfície. Santos et al., 2009 observaram que o aumento de um dos segmentos da molécula, seja ele polar ou apolar, aumenta o raio e a superfície da micela gerada, favorecendo a micelização em concentrações menores, o que explicaria a formação de micelas numa concentração menor para a DEA de soja, ao se comparar com o desempenho da DEA de coco. Angarska et al., 2004 investigaram a CMC de misturas de surfactantes (lauril dietanolamida, SDS e dodecanol) por tensão superficial pelo método da placa de Wilhelm. O valor da CMC encontrado para a dietanolamida (0,15 mM) foi similar aos valores encontrados de CMCs para as DEAs de coco utilizadas neste trabalho, tanto a comercial como a sintetizada. Kamalakar et al., 2014, sintetizaram dietanolamidas a partir dos óleos de maçã-amarga (*Citrullus colocynthis*) e de mamona. A composição do óleo de maçã-amarga é muito semelhante a composição apresentada pela borra ácida de soja e a DEA proveniente deste óleo apresentou uma CMC igual a 0,041 mM, valor bem próximo ao encontrado neste trabalho. Já a DEA de mamona sintetizada por eles apresentou uma concentração micelar menor (0,053 mM) do que a encontrada nesta tese (0,22 mM), o que pode ser explicado tanto pelos diferentes percentuais de ácidos graxos, já que o óleo utilizado por eles apresentou mais de 99% de ácidos

graxos com cadeias graxas de 18 carbonos, como pela presença de ésteres no produto. Mhaskar e Lakshminarayana, 1992, sintetizaram lauril dietanolamidas a partir de diferentes dipeptídeos, tais como glicina, leucina, fenilalanina, prolina e cisteína e, ao medirem as CMCs para estas amidas, encontraram valores muito próximos aos das CMCs encontrados nesse trabalho para a DEA de coco. Eles também observaram que quanto maior a parte hidrofóbica do surfactante, menor o valor encontrado para a CMC. Quando os peptídeos apresentavam grupos tióis, grupos que tornam o surfactante mais solúvel, a CMC aumentava. Esse mesmo efeito foi observado quando a estrutura apresentava um maior número de grupos OH, como é o caso da ricinoleiamida, amida majoritária na DEA de mamona, que apresenta três grupos hidroxila, levando a uma maior solubilidade quando comparada à da linoleilamida presente na DEA de soja. Hayes et al., 1980 sintetizaram alcanoamidas com diferentes tamanhos de cadeias e mediram a CMC destes surfactantes pelo método da gota giratória. Eles compararam os resultados obtidos para os surfactantes sintetizados com os resultados obtidos para uma amida de coco comercial, variando a temperatura entre 35 e 75 °C. Eles observaram que quanto maior a cadeia hidrofóbica, menor é a CMC, o que é de se esperar, pois as interações indesejadas entre a parte hidrofóbica e o meio polar força o surfactante a migrar mais rapidamente para a superfície a fim de evitar tais interações, como observaram Rahimov et al., 2013. Hayes e seus colaboradores, 1980 também observaram um comportamento incomum das dietanolamidas analisadas, onde em alguns casos a CMC diminuiu com o aumento da temperatura e em outros obteve-se uma CMC mínima a 45°C, em seguida a CMC passou a aumentar com o aumento da temperatura. Eles concluíram que o efeito da temperatura sobre o desempenho das DEAs é muito menor do que o apresentado sobre o comportamento de surfactantes etoxilados, sendo o parâmetro temperatura de grande importância para o uso destes aditivos em *EOR*, visto que os poços de petróleo normalmente apresentam temperaturas superiores a 60 °C e, normalmente, com o aumento da temperatura, aumenta-se também a adsorção dos surfactantes não-iônicos em superfícies sólidas, como observaram Partyka et al., 1984 e Corkill et al., 1966. Eles sugeriram que o aumento da temperatura diminui o grau de solvatação da parte hidrofílica, tornando-a mais hidrofóbica e mais compacta, o que ajudaria no processo de adsorção.

Com relação à efetividade (II), calculada de acordo com a equação 3.4, sabe-se que quanto maior for a redução da tensão superficial da água pura, mais eficiente é o surfactante (El-Sukkary et al., 2012). No presente trabalho os valores da efetividade dos surfactantes sintetizados permaneceram próximos a 44 mN/m, com exceção da DEA de mamona que apresentou um valor inferior (39 mN/m), provavelmente por ter apresentado uma menor concentração de surfactantes na interface. Hayes et al., 1980, sintetizaram diferentes

dietanolamidas e obtiveram as CMCs de todas elas pelo método da gota giratória e observaram que a efetividade diminuiu com o aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica, assim como foi observado no presente trabalho. Toliwal e Patel, 2007 sintetizaram dietanolamidas a partir de proteínas extraídas de rejeitos provenientes dos óleos de arroz, soja e canola e fizeram medidas de tensão superficial, apresentando uma eficácia igual a 37 mN/m ao utilizarem soluções aquosa com 0,5% m/v das amidas sintetizadas. Adewuyi, 2014 sintetizou amidas a partir do óleo de *Baphia nitida* e depois epoxidou as insaturações, visto que este óleo apresentou mais de 50 % de ácido linoleico. Ele realizou medidas de tensão superficial, comparou o desempenho dos surfactantes obtidos com o do SDS e obteve tensões próximas a 30 mN/m, assim como as encontradas neste trabalho, portanto, apresentando eficácias similares. Hayes et al., 1980, encontraram resultados similares de efetividade para as amidas sintetizadas. Esses resultados mostram a eficácia das DEAs graxas em reduzir as tensões superficiais.

Discussão sobre a adsorção (Γ) na interface água/ar e a área ocupada (a^S) pelas moléculas do surfactante

Como é possível observar na Tabela 4.8, os surfactantes graxos sintetizados a partir das borras de coco e soja e também o surfactante comercial de coco apresentaram concentrações de adsorção na interface (Γ) semelhantes, sendo que as DEAs de coco e soja apresentaram um pequeno aumento na concentração adsorvida à interface quando se utilizou solução salina, o que provavelmente foi causado pela maior polaridade produzida pela presença do KCl dissociado, que teria feito com que uma maior concentração de surfactante migrasse para a interface. A DEA de mamona apresentou uma menor concentração na interface água/ar, em consequência do fato dela apresentar uma maior área ocupada por molécula (a^S) (vide Tabela 4.8). Este fato provavelmente é decorrente da presença da hidroxila na cadeia hidrofóbica, fazendo com que tanto a cabeça polar do surfactante como a hidroxila presente na cauda interajam com a fase aquosa, como pode-se observar a na Figura 4.19.

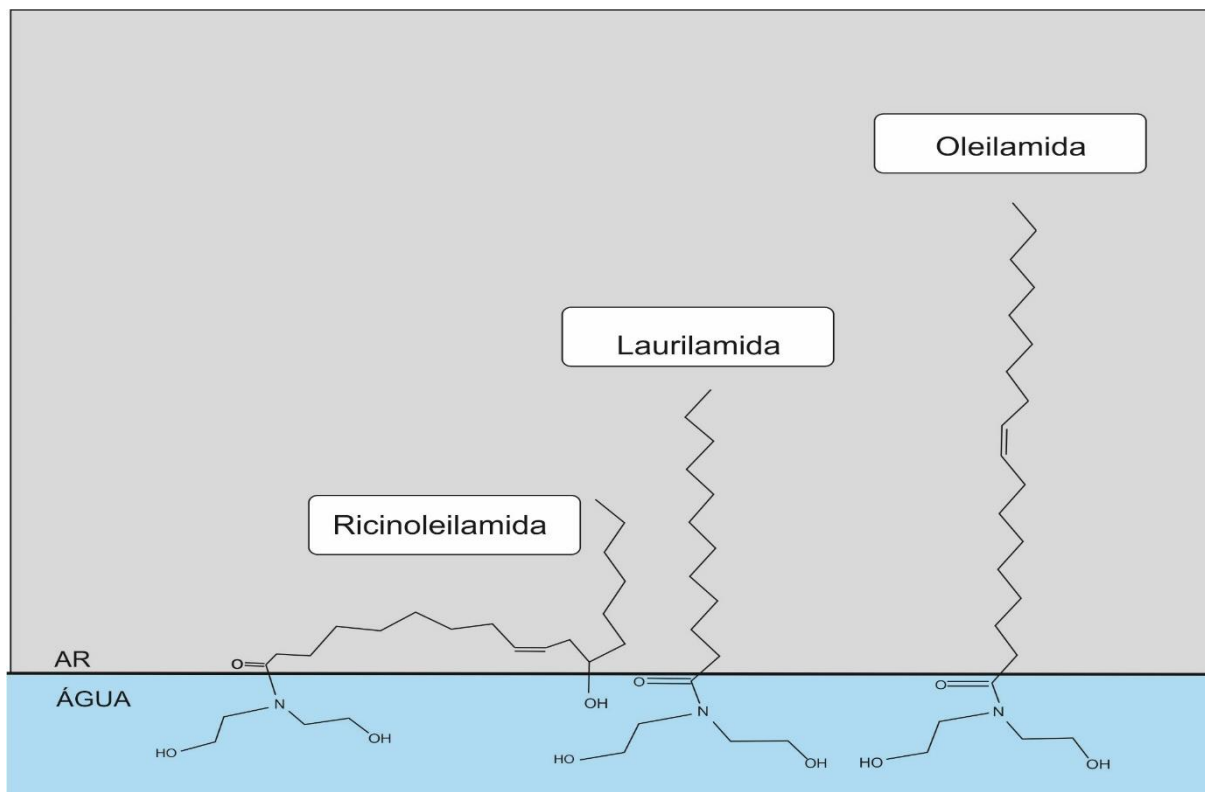


Figura 4.19 – Modelo de adsorção das amidas graxas na interface água/ar para os principais surfactantes encontrados nas amidas graxas de mamona, coco e soja.

O modelo sugerido para justificar esses resultados é apresentado na Figura 4.19, o qual explicaria tanto a concentração de surfactante adsorvida à interface quanto a área ocupada pelas diferentes moléculas na interface água/ar. Todos os surfactantes apresentam a mesma cabeça polar, assim, se somente esta parte hidrofílica interagisse com a água, as áreas ocupadas por todos os surfactantes deveriam ser semelhantes. Contudo, a área ocupada pela DEA de mamona, composta majoritariamente pela ricinoleilamida, foi muito superior aos valores encontrados para as amidas graxas provenientes das borras ácidas de coco e soja. Segundo Lide, 2010, uma ligação simples (sp^3) entre carbonos tem um comprimento igual a $1,53 \text{ \AA}$. As ligações C-O e C-N têm comprimentos iguais a $1,43$ e $1,47 \text{ \AA}$, respectivamente. Assim, somando-se os comprimentos das ligações entre os átomos da cabeça polar, obteve-se um valor de aproximadamente 8 \AA para a cabeça do surfactante. Considerando a unidade dos valores obtidos para este parâmetro (angstroms ao quadrado), tem-se um valor de área ocupada somente pela cabeça igual a 64 \AA^2 , próximo dos valores obtidos para as DEAs de coco e soja (69 \AA^2). Esse valor foi muito menor do que o encontrado para a área ocupada por uma molécula da DEA de mamona (119 \AA^2), obtida pela equação 3.3. Este fato sugere que não é somente a cabeça polar do surfactante que está ocupando o espaço na interface água/ar. Farag et al., 2012, sintetizaram

três novos surfactantes, sendo eles oleilamidas etoxiladas, com grau de etoxilação variando (5, 20 e 40) e observaram que quanto maior a parte hidrofílica, maior foi a área ocupada.

Discussão do efeito salino

Com relação ao efeito salino, como se pode observar na Tabela 4.8, ao ser adicionado o KCl ao meio aquoso, não foi constatada uma grande variação da CMC das amidas graxas, mesmo utilizando-se um percentual de sal relativamente alto. Todavia, percebeu-se uma pequena redução nas CMCs causada pelo aumento da polaridade do meio. Isto também foi confirmado por Malik e Chand, 1966, que mostraram que as CMCs obtidas por diferentes métodos foram bem semelhantes e também não foi observada uma intensa variação da CMC da DEA analisada na presença de diferentes eletrólitos, tais como geralmente acontece com os surfactantes iônicos.

Para a DEA comercial, avaliou-se a influência do KCl em concentrações de 1% e 6% (m/m) e não se observou grandes diferença nas CMCs, visto que as curvas de tensão *versus* concentração foram muito similares (Figura 4.20).

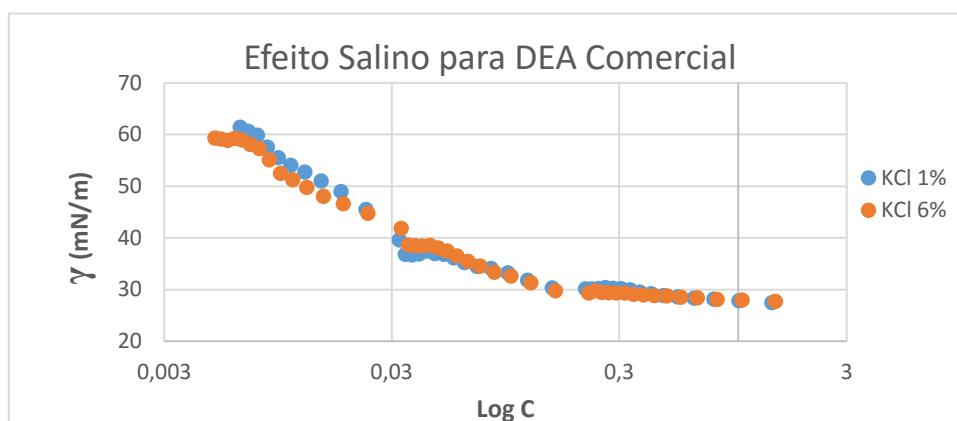


Figura 4.20 – Efeito salino na CMC da DEA comercial utilizando-se diferentes concentrações de KCl.

Malik e Chand, 1966, mediram a CMC da laurilamida na presença de diferentes eletrólitos, entre eles o KCl, e fizeram uma comparação entre os resultados obtidos com métodos espectrofotométricos e polarimétricos. Eles encontraram valores de CMC com total concordância com os do presente trabalho, 0,1 mM pelos dois métodos. Santos et al., 2009 também verificaram o efeito salino sobre o desempenho de surfactantes não-iônico. Os autores fizeram medidas de CMC dos surfactantes nonifenol 20 EO e nonilfenol 100 EO em soluções com diferentes concentrações de KCl (1, 2, 4 e 8 % m/v) utilizando tensiometria pelo método da máxima pressão da bolha. Assim como neste trabalho, eles constataram que a presença do

sal em diferentes concentrações quase não alterou a CMC, e apresentando uma pequena diminuição da CMC com o aumento da concentração do KCl, com uma variação máxima de 0,05 e 0,09 mM para os surfactantes nonifenol 20 e 100, respectivamente. Quando eles analisaram a CMC dos carboxilatos de sódio do óleo de coco (surfactantes iônicos) o efeito salino na CMC foi muito maior que o apresentado sobre os surfactantes não-iônicos, uma vez que a CMC em água foi de 8,1 mM e em 8% de KCl diminuiu para 4,3 mM. Normalmente os surfactantes iônicos são mais solúveis, o que leva à uma maior CMC e quando na presença de eletrólitos, o meio fica mais polar, aumentando as repulsões entre o meio e a cabeça polar, fazendo com que a molécula migre mais rapidamente para a superfície. Este efeito de repulsão não se observa nos tensoativos não iônicos. Li et al., 2005 também mostraram que a presença de sais inorgânicos tem um fraco efeito sobre a CMC de surfactantes não iônicos.

No caso dos surfactantes iônicos, a adição de sal comprime a dupla camada elétrica da cabeça polar do surfactante, também conhecida como camada de Stern, diminuindo a repulsão eletrostática entre as cabeças polares da vizinhança, favorecendo o processo de agregação em concentrações inferiores de surfactante (Bae et al., 1999; Zhai et al, 2006).

Como a alteração da salinidade não afetou os resultados das medidas de tensão superficial para estes surfactantes (Figura 4.20), passou-se a utilizar, nas análises posteriores, a concentração de 6% (m/m) para o KCl, simulando um poço com água conata de alta salinidade, e as curvas obtidas nesta concentração, para todos os surfactantes, estão apresentadas na Figura 4.21.

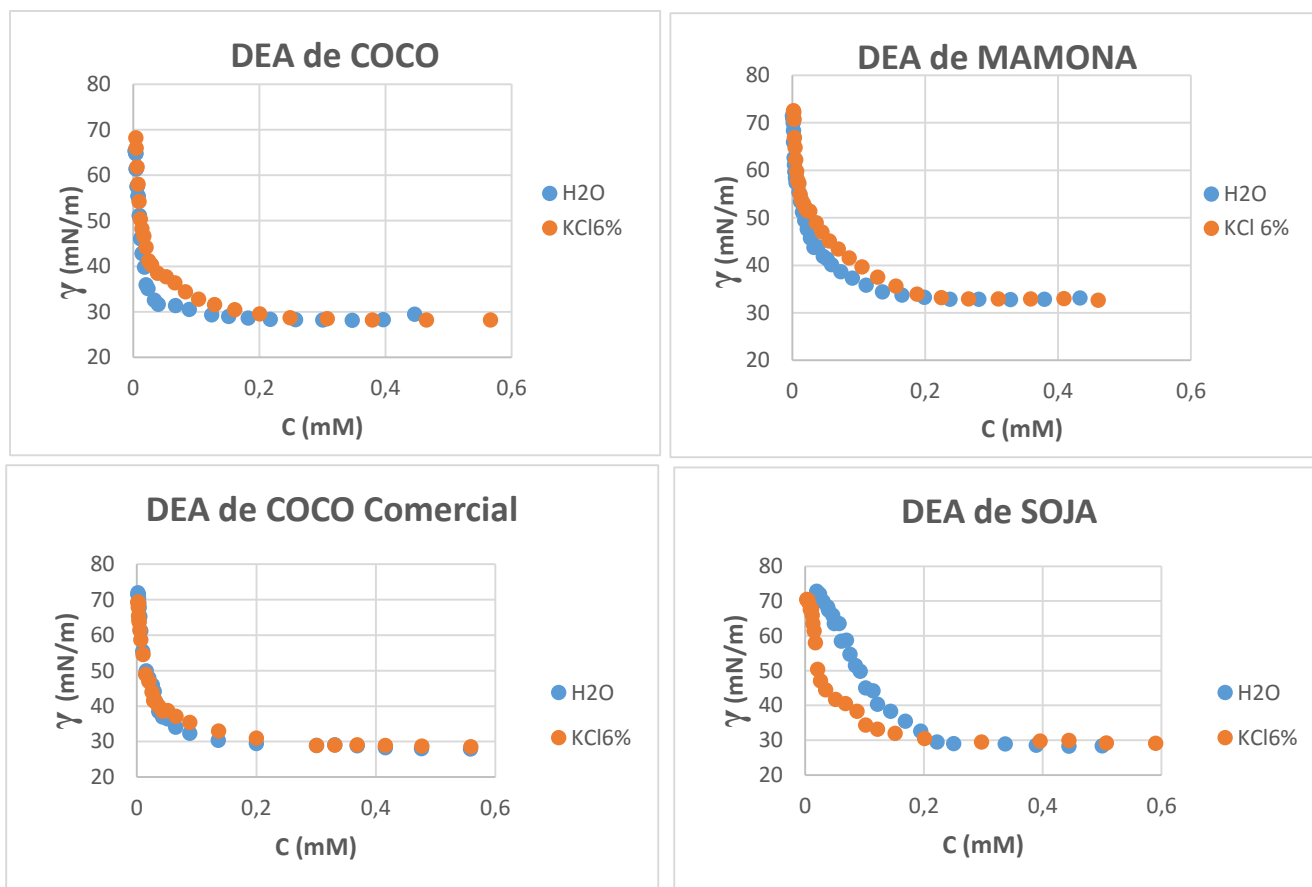


Figura 4.21 – Curvas obtidas nas análises de tensão superficial pelo método da placa de Wilhelm em água e em solução KCl 6% para as DEAs sintetizadas e para a DEA comercial

Neste trabalho não se utilizou outros sais. Entretanto, Kamalakar et al., 2014 sintetizaram surfactantes aniônicos e não-iônicos usando diferentes óleos e testaram a tolerância das dietanolamidas ao cálcio e observaram que a dietanolamida proveniente do óleo de mamona apresentou uma tolerância muito alta (>1000 ppm de Ca^{2+}) enquanto o SDS, um dos surfactantes aniônicos mais utilizados, apresentou uma tolerância a cálcio igual a 42 ppm. A presença de cálcio é um parâmetro de grande importância, visto que muitos poços de petróleo apresentam água conata com alta concentração de íons Ca^{2+} . Assim, para utilizar um surfactante com alta eficiência em EOR é necessário que ele não sofra alterações na presença de diferentes íons.

Discussão dos parâmetros termodinâmicos

Na Tabela 4.9 é possível observar os resultados obtidos para os cálculos de variação da energia livre de micelização (ΔG^0_{mic}) e variação da energia livre de adsorção (ΔG^0_{ads}) para os

surfactantes sintetizados neste trabalho e para a DEA de coco comercial. Calculou-se a ΔG_{mic}^0 e a ΔG_{ads}^0 utilizando as equações 3.5 e 3.6, respectivamente. Como todos os valores encontrados para a variação da energia livre foram negativos, conclui-se que tanto o processo de adsorção na interface água/ar quanto o processo de micelização, para todos os surfactantes estudados, são processos espontâneos, ou seja, termodinamicamente favoráveis (Atkins, 1999).

Tabela 4.9 – Cálculo dos parâmetros termodinâmicos da variação da energia livre de micelização e da energia livre de adsorção para os surfactantes em meio salino e em água a 25 °C

| Surfactante/Meio | $-\Delta G_{mic}$ (kJ/mol) | $-\Delta G_{ads}$ (kJ/mol) |
|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| DEA Coco/H ₂ O | 21,35 | 22,71 |
| DEA Coco/KCl | 22,57 | 18,51 |
| DEA Mamona/H ₂ O | 20,86 | 28,16 |
| DEA Mamona/KCl | 21,09 | 28,16 |
| DEA Soja/H ₂ O | 23,76 | 20,11 |
| DEA Soja/KCl | 26,44 | 17,72 |
| DEA comercial/H ₂ O | 21,80 | 24,16 |
| DEA comercial/KCl | 21,98 | 24,16 |

Ao se observar os resultados da Tabela 4,9, é possível constatar a seguinte ordem de valores para a variação da energia livre de micelização em água para as DEAs sintetizadas: SOJA>COCO>MAMONA. A DEA proveniente da borra ácida de coco apresenta majoritariamente surfactantes com cadeia hidrofóbica composta por C12, enquanto que a DEA proveniente da borra ácida de soja apresenta um número maior de cadeias com C18, assim as micelas formadas pela DEA de soja devem apresentar um raio maior, o que favoreceria o processo de micelização, como também foi observado por Santos et al., 2009. Também pode-se observar nos resultados da Tabela 4.9 que a presença do sal no meio favoreceu a formação das micelas, visto que a ΔG_{mic} aumentou ligeiramente para todos os surfactantes quando na presença do KCl. Ren, 2015 observou que quanto maior a concentração de sais inorgânicos em uma solução, mais forte serão as interações entre os grupos hidrofóbicos, favorecendo a formação das micelas e observou também que quanto maior a concentração de diferentes sais inorgânicos, maior foi o ΔG de micelização, ou seja, o processo foi favorecido. El-Sukkary et al., 2012 sintetizaram surfactantes com diferentes funções orgânicas numa mesma molécula, tais como grupos éter, amida e carboxilatos, e variaram tanto o comprimento da cadeia hidrofóbica, de C12 a C18, como também variaram o número das insaturações, usando estearatos, oleatos e linoleatos. Eles observaram que o aumento da cadeia hidrofóbica levou a uma maior variação na energia livre de micelização, o que também foi observado nesta tese ao

se comparar os resultados obtidos para as DEAs de coco e soja. Hayes et al., 1980 também observaram um aumento da energia livre de micelização tanto com o aumento da cadeia hidrofóbica das dietanolamidas, como com o aumento da temperatura, visto que o aumento da temperatura eleva a entropia do sistema, favorecendo o processo de micelização.

Os resultados da variação da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}), também apresentados na Tabela 4.9, mostram que os menores valores de ΔG_{ads} para a DEA de soja reforça a ideia de que o fenômeno de micelização para esse surfactante é preferível ao fenômeno de adsorção na interface água/ar. Assim, teríamos uma maior variação da energia de adsorção para as DEAs graxa de mamona e também para a DEA de coco comercial, confirmando que as moléculas destes surfactantes preferencialmente se adsorverem na interface água/ar ao invés de formarem micelas. Já na presença de sal, os valores de ΔG_{ads} foram menores para todos os surfactantes quando comparados aos resultados obtidos em H_2O , com exceção da DEA comercial de coco que apresentou valores iguais. Assim, a presença do sal mostra que um meio mais polar favorece o processo de micelização. El-Sukkary et al., 2012, analisou uma série de surfactantes, nos quais variou-se o tamanho da cadeia hidrofóbica, e eles constataram que quanto maior o segmento hidrofóbico, menor foi o ΔG_{ads} , o que também foi observado no presente trabalho ao se comparar coco e soja. Eles também observaram que a presença de insaturações na cadeia também contribuem para a diminuição dos valores de ΔG_{ads} .

4.4.2 – Tensão Interfacial

Esse parâmetro é de grande importância para a utilização de um surfactante em EOR, visto que quanto menor a tensão interfacial, maior será a capilaridade (vide equação 2.1) e, assim, maior será também a recuperação do petróleo.

Neste trabalho verificou-se a capacidade das DEAs sintetizadas, DEA comercial e do surfactante comercial TWEEN 80 na redução da tensão interfacial de sistemas água/óleo mineral e solução KCl 6% /óleo mineral, tanto pelo método da placa de Wilhelm, quanto pelo método da gota giratória. Utilizou-se o método da gota giratória somente em casos onde obteve-se valores de tensão interfacial próximos ao limite do equipamento, 1 mN/m, para o método da placa. O motivo do uso do surfactante TWEEN 80 é por este surfactante comercial ter um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) (Escala utilizada para escolha de surfactantes estando o 15 dentro da faixa de emulsificantes óleo/água) próximo de 15, assim como as amidas sintetizadas (Flick, 1993; Dinarvand et al., 2005).

O óleo mineral utilizado para os estudos de tensão interfacial foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 4.22). Observou-se bandas características de

estiramento e vibração angular da ligação C-H em grupos CH₂ e CH₃, confirmando a existência de estruturas parafínicas.

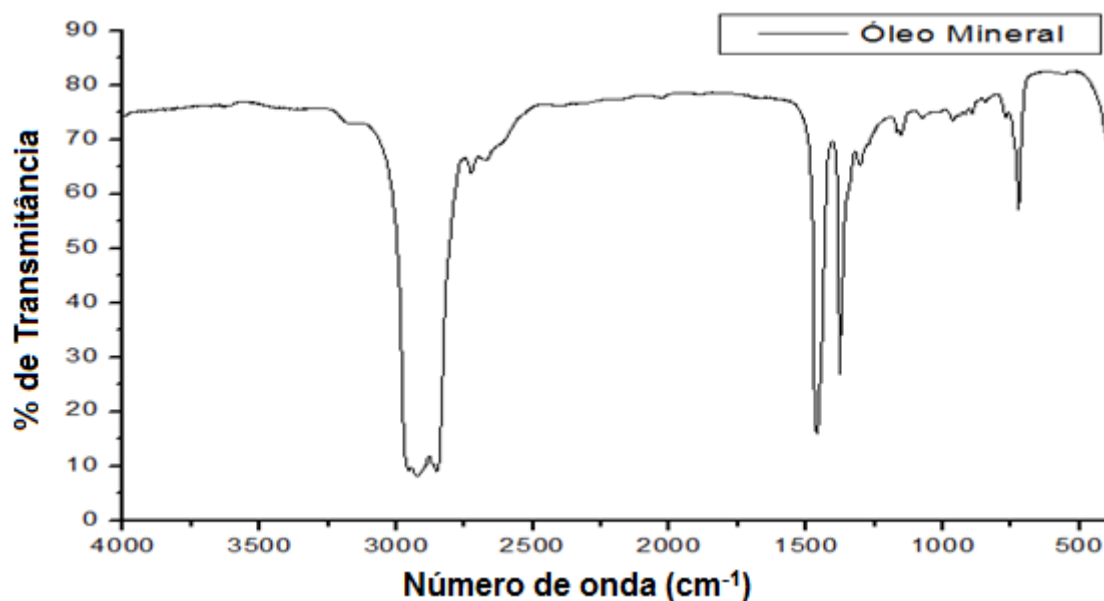


Figura 4.22 – Espectro vibracional na região do infravermelho do óleo mineral.

Método da placa de Wilhelm

Na Figura 4.23 pode-se observar o efeito da redução da tensão interfacial dos sistemas H₂O/óleo mineral e solução KCl 6%/óleo mineral com o aumento da concentração da DEA comercial de coco, onde o tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 60 minutos.

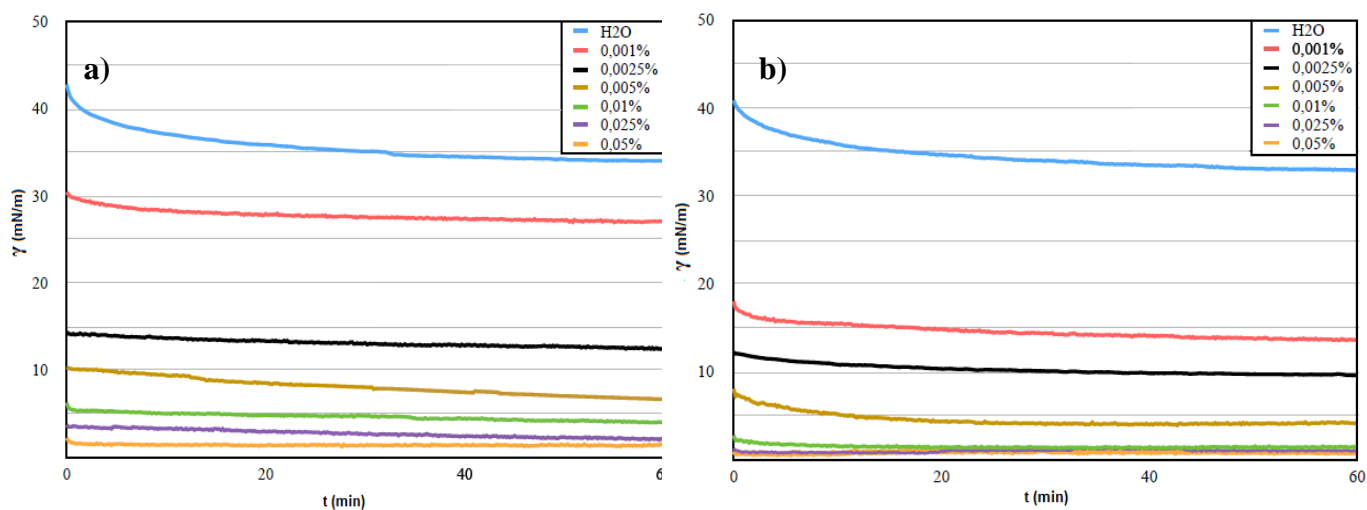


Figura 4.23 – Variação da tensão interfacial com o tempo pelo método da placa de Wilhelm para os sistemas a) H₂O/óleo e b) solução KCl 6%/óleo, a diferentes concentrações da DEA comercial de coco

Na Figura 4.23 é possível observar que, como seria de esperar, quanto maior a concentração do surfactante, maior é a redução da tensão interfacial dos sistemas. O valor para a tensão interfacial do branco no equilíbrio foi de aproximadamente 33 mN/m para os dois sistemas. É possível também observar na Figura 4.24 o efeito da presença do KCl, onde a maior polaridade do meio causada pela presença do sal provavelmente faz com que um maior número de moléculas do surfactante migre para a interface água/óleo, reduzindo mais a tensão entre os dois líquidos. A redução mais acentuada foi observada ao se utilizar 0,001% deste surfactante, onde em sistema água/óleo reduziu-se a tensão de 33 para 27 mN/m, enquanto que utilizando a mesma concentração de surfactante em solução de KCl, a tensão interfacial foi de 13,7 mN/m. Com uma concentração de 0,05% desta DEA, encontrou-se uma tensão igual a 1,4 mN/m, próximo do limite do equipamento. Essa mesma tensão já foi obtida em uma concentração cinco vezes menor para o sistema solução KCl 6%/óleo.

Os valores obtidos de tensão interfacial no equilíbrio para todos os surfactantes estudados podem ser observados na Tabela 4.10. Os valores em vermelho são valores próximos ao limite de detecção do equipamento.

Tabela 4.10 – Efeito da concentração do surfactante e da salinidade do meio para as medidas de tensão interfacial (mN/m) obtidos pelo método da placa de Wilhelm para todos os sistemas.

| Conc. % (m/v) | DEA Com. | | Coco | | Mamona | | Soja | | Tween 80 | |
|---------------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|------------------|------|
| | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl | H ₂ O | KCl |
| 0,0001 | 33,0 | 32,9 | 33,0 | 32,9 | 33,0 | 32,9 | 33,0 | 32,9 | 33,0 | 32,8 |
| 0,001 | 27,1 | 13,7 | 21,0 | 17,3 | 18,2 | 13,0 | 17,7 | 16,1 | 13,9 | 13,4 |
| 0,005 | 6,7 | 4,2 | 6,6 | 2,5 | 4,5 | 1,4 | 8,2 | 3,8 | 11,8 | 11,4 |
| 0,01 | 4,0 | 1,4 | 3,1 | 1,4 | 3,4 | 1,4 | 3,5 | 1,3 | 10,6 | 10,7 |
| 0,05 | 1,4 | <1 | 1,2 | <1 | 2,1 | 1,3 | 1,5 | <1 | 8,4 | 8,0 |

Erro: $\pm 0,2$ mN/m

Na Tabela 4.10 é possível observar que mesmo em baixas concentrações (0,05%) os surfactantes sintetizados diminuem a tensão interfacial para valores próximos a 1 mN/m (limite de detecção do equipamento que utiliza o método da placa de Wilhelm), com exceção da DEA

de mamona em H₂O. Comparou-se os resultados obtidos pelas DEAs com os obtidos pelo surfactante comercial TWEEN 80, também conhecido como monooleato de sorbitan etoxilado 20 EO, o qual apresenta um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) próximo de 15 (Flick, 1993; Dinarvand et al., 2005). O HLB é uma escala empírica utilizada para definir os surfactantes como anti-espumante (HLB entre 1 e 3), emulsificante (para emulsões de óleo em água (O/A) quando apresentam um valor de HLB entre 8 – 18 e para emulsão de água em óleo (A/O) quando apresentam um HLB entre 3–6), umectante (7-9), detergente (13-16) ou agentes solubilizantes (>15) (Dinarvand et al., 2005). Assim, os surfactantes utilizados neste trabalho podem ser classificados como detergentes e também como emulsificantes para emulsões O/A. Pode-se observar também na Tabela 4.10 que a presença do KCl na solução aquosa foi positiva para todos os surfactantes. Provavelmente isso ocorre pelo aumento da força iônica da solução, que aumenta as repulsões entre o meio polar e a cauda apolar, levando a um maior número de moléculas na interface e reduzindo ainda mais a tensão interfacial. Esta redução foi mais eficiente quando se utilizou os surfactantes DEA, em comparação com o efeito obtido com TWEEN 80, o que pode ser explicado pelo tamanho do grupo hidrofílico (cabeça) do TWEEN 80, o qual é muito maior do que o grupo hidrofílico das amidas, portanto muito mais solúvel em água. Além disso, o TWEEN 80 apresenta maior impedimento estérico na interface água/óleo, dificultando a adsorção de um maior número de moléculas à interface. Este mesmo comportamento foi observado por Li et al., 2007, quando avaliaram surfactantes não-iônicos (Tween 80 e Triton X-100). Verificaram a ocorrência de sinergismos entre os não-iônicos e o aniônico (dodecilbenzeno sulfonato de sódio) e, ao compararem as reduções da tensão interfacial promovida pelos não-iônicos, observaram que o Triton X-100 foi superior por apresentar uma menor cabeça polar.

Com os dados da Tabela 4.10, obteve-se os gráficos presentes na Figura 4.24 a fim de facilitar a observação do efeito salino para todos os surfactantes.

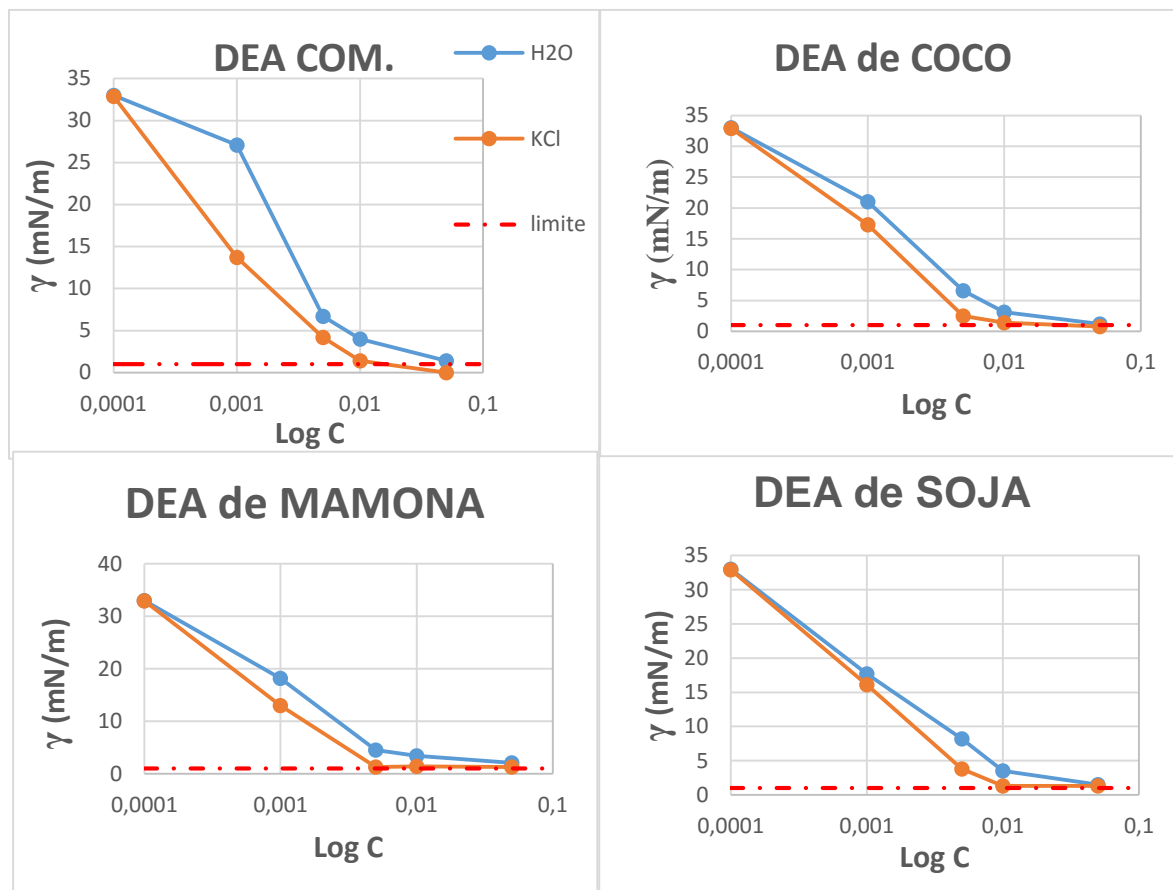


Figura 4.24 – Variação da tensão interfacial com a concentração de surfactante para os sistemas água/óleo e solução KCl 6%/óleo

Como pode-se observar na Figura 4.24, a redução da tensão interfacial na presença do sal foi maior do que sem sal, mostrando mais uma vez que o KCl favorece o processo. Como mencionado anteriormente, os sistemas com maiores concentrações de surfactante apresentaram valores de tensão interfacial próximos ao do limite do equipamento, apontando para uma necessidade de usar um equipamento mais sensível.

Assim, escolheu-se o método da gota giratória ou girante por ter uma maior sensibilidade, e pode medir tensões interfaciais na ordem de 10^{-6} mN/m. Para este método utilizou-se soluções de surfactante com concentrações superiores às utilizadas no método da placa de Wilhelm. Na Tabela 4.11 é possível observar os resultados obtidos para as medidas de tensão interfacial água/óleo.

Tabela 4.11 – Efeito da concentração de surfactante na tensão interfacial (γ) (mN/m) água/óleo para as DEAs sintetizadas a partir das borras ácidas de coco, mamona e soja e também para a DEA comercial de coco pelo método da gota giratória

| % Surfactante (m/v) | γ DEA Com. | γ DEA de Coco | γ DEA de Mamona | γ DEA de Soja | γ Branco |
|---------------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|
| 0 | - | - | - | - | 33,2 |
| 0,025 | 1,00 | 0,14 | 1,48 | 0,03 | |
| 0,05 | 0,89 | 0,21 | 1,36 | 0,04 | |
| 0,1 | 0,52 | 0,19 | 1,22 | 0,11 | |
| 0,2 | 0,42 | 0,27 | -- | 0,16 | |
| 0,3 | 0,44 | 0,28 | -- | 0,18 | |
| 0,4 | 0,47 | 0,29 | -- | 0,20 | |

Erro: $\pm 0,04$ mN/m.

Comparando-se os resultados das medidas de tensão interfacial quando se utilizou a DEA de coco sintetizada e a DEA de coco comercial, presentes na Tabela 4.11, pode-se observar que a sintetizada neste trabalho foi levemente superior, isto é, mais eficiente na redução da tensão interfacial e para todas as concentrações analisadas, a tensão interfacial apresentada foi sempre na ordem de 2×10^{-1} mN/m. A DEA de soja levou a uma redução maior da tensão interfacial, provavelmente por ter uma composição com alto percentual de surfactantes com cadeia hidrofóbica maior. Já a DEA de mamona só teve sua tensão interfacial medida em concentrações inferiores a 0,1%, visto que em concentrações maiores não foi possível analisar a tensão interfacial do sistema água/óleo mineral, pois a solução ficava turva, provavelmente pela baixa solubilidade do surfactante, o que dificultou a detecção da interface pelo equipamento. Esse comportamento não era esperado, visto que a dietanolamida de mamona apresenta uma alta composição de surfactantes com 3 hidroxilas (2 na cabeça polar e uma na cauda apolar), o que deveria ocasionar uma maior solubilidade. Contudo esta maior tensão para a DEA de mamona pode ser explicada pela interação indesejada entre a hidroxila localizada na cauda apolar e a fase aquosa, o que possivelmente leva à ocorrência de uma mudança conformacional da cauda. Essa tensão interfacial também pode ser explicada pelas observações encontradas na tensão superficial para a DEA de mamona, onde esta apresentou uma maior área ocupada por molécula (a^S), levando, conseqüentemente, à uma menor concentração de molécula adsorvidas na interface (Γ).

No gráfico apresentado na Figura 4.25 é possível observar a concentração ótima para os surfactantes utilizados, com exceção da DEA de mamona, para o sistema água/óleo.

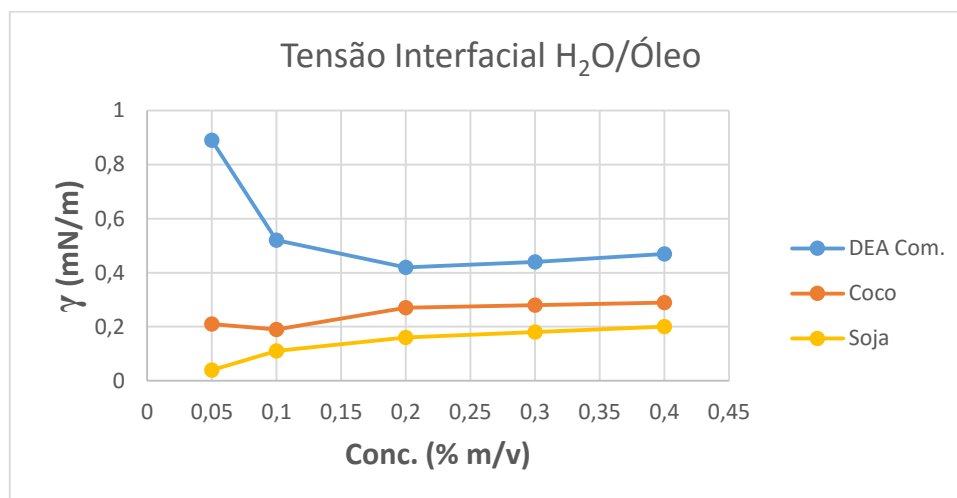


Figura 4.25 – Variação da tensão interfacial com a concentração de surfactante em sistemas água/óleo pelo método da gota giratória.

Através das curvas presentes na Figura 4.25 é possível observar as concentrações ótimas para os surfactantes sintetizados da borra de coco e soja e para a DEA comercial, as quais são 0,2; 0,1 e 0,05% para as DEAs comercial, de coco e soja, respectivamente. A DEA de coco sintetizada apresentou uma concentração ótima menor do que a da comercial, o que pode ser explicado pelos diferentes percentuais de ácidos graxos nos materiais utilizados para a síntese de ambos e, provavelmente pela presença de impurezas (óleo de coco, dietanolamina, ésteres ou ácidos graxos) na DEA comercial. A DEA comercial é descrita pelo fabricante como contendo 90 % de amidas, embora não seja elucidada a composição completa. É possível observar também que acima de determinadas concentrações, o aumento das mesmas levou a um aumento da tensão interfacial. Esse comportamento é melhor observado na curva obtida para a DEA de soja, onde a menor concentração de surfactante testada levou à uma menor tensão interfacial encontrada para o sistema. Isso possivelmente foi ocasionado pela baixa solubilidade deste surfactante.

Para as medidas de tensão interfacial em sistemas de solução KCl 6%/óleo obteve-se os resultados apresentados na Tabela 4.12

Tabela 4.12 – Tensão interfacial (γ) (mN/m) em função da concentração de surfactante para as DEAs sintetizadas a partir das borras ácidas de coco, mamona e soja e também da DEA comercial de coco pelo método da gota giratória em sistemas solução KCl 6%/óleo

| % Surfactante (m/v) | γ DEA de Coco Comercial | γ DEA de Coco | γ DEA de Soja | γ Branco |
|------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| 0 | - | - | - | 33,4 |
| 0,025 | 0,09 | 0,07 | 0,09 | |
| 0,05 | 0,05 | 0,10 | 0,08 | |
| 0,1 | 0,05 | 0,14 | 0,02 | |
| 0,2 | 0,06 | 0,15 | 0,0049 | |
| 0,3 | 0,06 | ND* | ND* | |

Erro \pm 0,01 mN/m. ND = Não houve detecção

Comparando-se os resultados de tensão interfacial obtidos para as DEAs de coco sintetizada e comercial em sistemas KCl/óleo, é possível observar que a DEA de coco apresentou valores de tensão interfacial levemente maiores, o que poderia ser explicada pela energia livre de adsorção neste sistema (Tabela 4.9), onde o valor encontrado foi de -18,51 e -24,16 kJ.mol⁻¹ para a DEA de coco e para a DEA de coco comercial, respectivamente, mostrando que o surfactante comercial apresenta uma energia termodinamicamente mais favorável a adsorção à interface, levando a um número maior de moléculas na interface, portanto reduzindo mais a tensão interfacial. Na Tabela 4.12 também é possível observar que não foi possível detectar a interface da gota girante quando se utilizou concentrações superiores a 0,2% (m/v) para as DEAs de coco e soja, visto que na presença de KCl houve um considerável aumento da força iônica do meio, o que provavelmente levou ao fenômeno de "salting-out". Normalmente, sais inorgânicos afetam muito pouco os surfactantes não-iônicos. Contudo, alguns sais apresentam um efeito considerável sobre a água, o que altera as propriedades da solução, e assim, levam ao efeito conhecido como *salting-out* (Li et al., 2007; Ren, 2015). Li et al., 2007 analisaram o efeito da concentração do NaCl sobre o surfactante não-iônicos Triton X-100 e observaram que quanto maior a concentração de sal no meio, maior foi a desidratação da cadeia etoxilada dos surfactantes, pois os íons dissociados são fortemente hidratáveis e diminuem o número das ligações hidrogênio entre os grupos óxido de etileno e água. Assim, eles sugeriram que a adição dos sais aumentaria a repulsão entre os grupos óxido de etileno, já que estaria aumentando a interação água-íons. Eles também observaram que em concentrações maiores que 2% de NaCl ocorreu o efeito de *salting out* para uma concentração de 0,3% do surfactante iônico dodecilbenzeno sulfonato de sódio. O mesmo efeito ocorreu neste trabalho, contudo em uma concentração de sal muito superior (6%). O melhor resultado para a redução

das tensões interfaciais foi observado quando se utilizou 0,2% ou 2.000 ppm da DEA de soja obtendo-se tensões interfaciais ultrabaixas ($4,9 \times 10^{-3}$ mN/m). Babu et al., 2015 sintetizaram um surfactante polimérico a partir do óleo de mamona e fizeram medidas de tensão interfacial utilizando o método da gota girante para diferentes sistemas e obtiveram tensões próximas às obtidas neste trabalho para sistemas água/óleo, entretanto eles utilizaram concentrações superiores a 5.000 ppm. Esses autores também variaram a concentração de sal utilizando concentrações entre 1 e 5% obtendo as menores tensões na presença de 4% de NaCl.

Ao se comparar os resultados de tensão interfacial obtidos para os sistemas H₂O/óleo (Tabela 4.11) com os obtidos para os sistemas solução KCl 6%/óleo (Tabela 4.12), observa-se claramente um efeito sinérgico da adição do sal, onde as tensões foram reduzidas de 10^{-1} para 10^{-2} mN/m para a maioria dos casos, e de 10^{-1} a 10^{-3} mN/m no caso da DEA de soja, valores esses que já são apropriados para a utilização em EOR.

Por meio dos resultados de tensão é possível concluir que a DEA de soja apresentou os melhores resultados de redução da tensão interfacial, atingindo tensões ultrabaixas (10^{-3} mN/m), sendo que uma diminuição da tensão na ordem de 10^{-2} a 10^{-1} já será suficiente para diminuir as forças que mantêm as gotas de óleo aprisionadas às rochas (Hah e Schechter, 1977).

4.5 – Ensaio de Adsorção

4.5.1 – Adsorção da DEA comercial de coco nas sílicas (SBA-15, MCM-41 e NP)

A capacidade de uma sílica de atuar como adsorvente é determinada pela atividade química da superfície das partículas, onde essa atividade depende da concentração e distribuição dos diferentes grupos Si-OH (silanol), e da presença de pontes de siloxanos. Além disso dependerá também da estrutura dos poros presentes na superfície da sílica (Zhuravlev, 2000). As sílicas sintetizadas SBA-15, MCM-41 e a sílica comercial NP foram utilizadas como adsorventes para a obtenção de isotermas de adsorção, onde primeiramente fez-se o estudo de adsorção utilizando somente a DEA de coco comercial como adsorvato, obtendo-se as isotermas expostas na Figura 4.26.

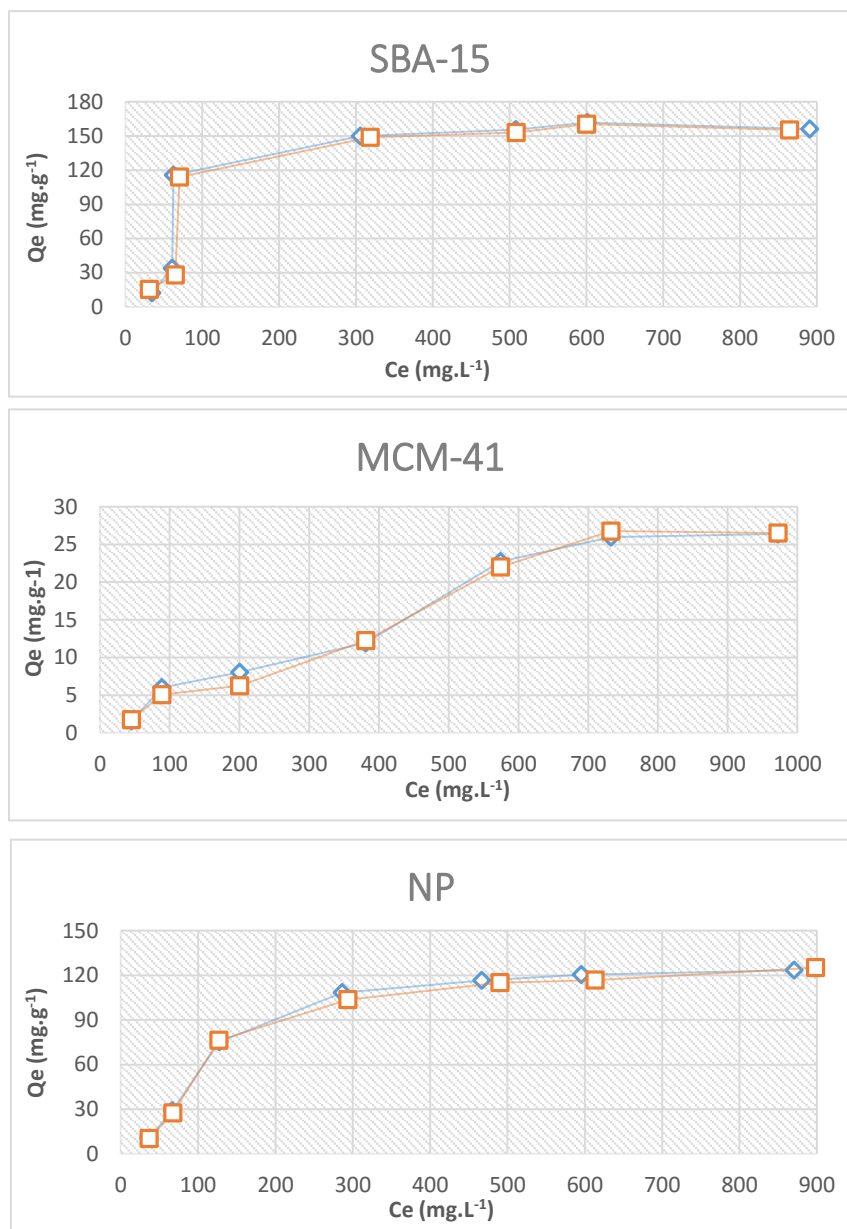


Figura 4.26 – Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial nas diferentes nanopartículas mesoporosas de sílica SBA-15, MCM-41 e nanopartícula comercial (NP).

Ao se observar as isotermas apresentadas na Figura 4.26, é possível constatar a existência de diferentes regiões de adsorção, como as quatro regiões características de adsorção em sólidos mostradas nas curvas da Figura 4.27.

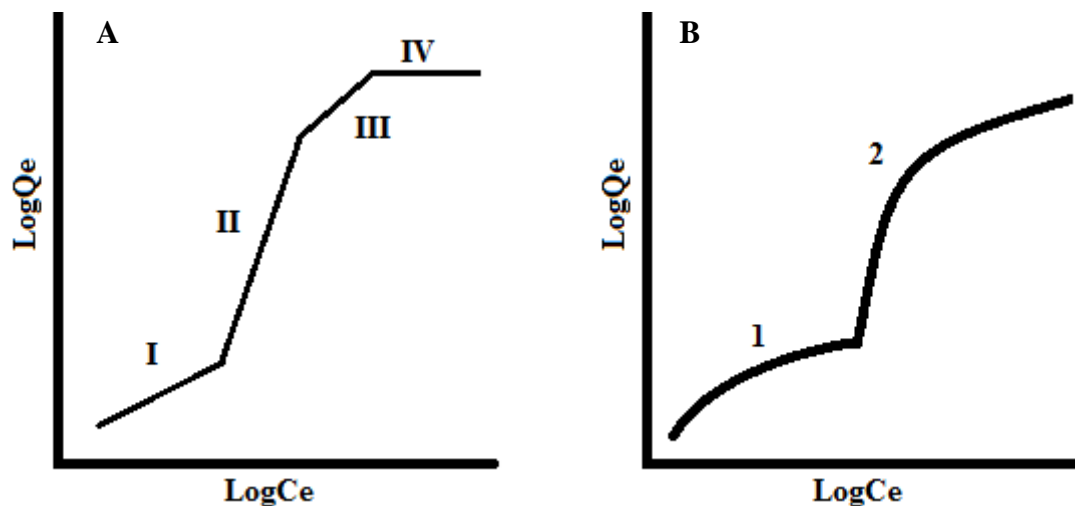


Figura 4.27 – Regiões características da adsorção de surfactantes em sólidos pelo A) Modelo da orientação reversa e B) Modelo da dupla camada (adaptado de Dobias, 1993 e Somasundaran, 2006).

As sílicas SBA-15 e NP parecem se adaptar melhor ao modelo apresentado na Figura 4.27A, na qual na região I, tem-se que, em concentrações menores, ocorre primeiramente uma interação entre a cabeça polar do surfactante e os sítios de adsorção do sólido, onde a adsorção dos surfactantes à superfície da sílica ocorre na forma de monômeros. Esses monômeros adsorvidos mantêm uma certa distância uns dos outros, não havendo associação e, portanto, não ocorrendo a formação de agregados micelares. Na transição da região I para II tem-se o início da formação dos agregados, causado pelo efeito mútuo das interações hidrofóbicas entre as cadeias apolares do surfactante, e que é caracterizado pelo aumento da inclinação da curva. Esses agregados bidimensionais também são chamados de hemi-micelas e se caracterizam pela adsorção em uma camada com interações hidrofóbicas laterais. Forma-se então uma primeira camada, onde esse processo é similar ao processo tridimensional de micelização no meio aquoso. Na região III a inclinação da curva é menor, o que provavelmente é causado pelas repulsões entre as cabeças dos surfactantes. É nesta região que se inicia o crescimento dos agregados já formados na região II, até se formar a segunda camada de surfactante (transição entre as regiões III e IV). O processo de adsorção termina na região IV (platô), onde possivelmente toda a superfície do sólido adsorvente encontra-se coberta por uma dupla camada de surfactante (Dobias, 1993; Somasundaran, 2006). O processo de adsorção na MCM-41 parece se adaptar melhor ao modelo da bicamada (4.26B). Esse modelo apresenta uma pequena diferença com relação ao modelo da orientação reversa, não apresentando a região na qual se formam as hemi-micelas. Esse processo de adsorção se dá em dois passos: primeiro ocorre a

adsorção dos monômeros do surfactante na superfície do sólido e, em seguida, com o aumento da concentração, tem início a formação da dupla camada, observada na Figura 4.28A (Somasundaran, 2006). Contudo, Lugo et al., 2009 e Farrow et al., 2013 analisaram a adsorção de surfactantes não-iônicos em partículas de sílica pelas técnicas de espalhamento de nêutrons - SANS (do inglês Small-Angle Neutron Scattering) e por modelagem molecular, respectivamente, e observaram que há uma tendência dos surfactantes de formarem pequenos agregados na superfície da sílica em consequência do elevado grau de curvatura da superfície das nanopartículas, dificultando o empacotamento eficaz das moléculas do surfactante, o que leva a formação de uma dupla camada. Assim, esses agregados formados levariam ao modelo das partículas de “sílicas decoradas por micelas”, como apresentado na Figura 4.28B, que apresenta um empacotamento eficiente das caudas hidrofóbicas. Esse mesmo modelo também foi proposto por Despert e Oberdisse, 2003.

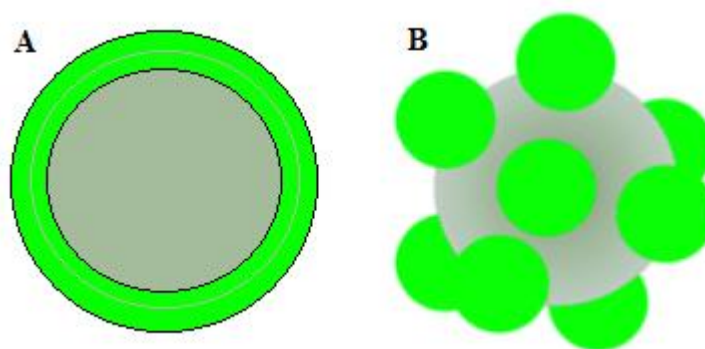


Figura 4.28 – Modelos de adsorção dos surfactantes nas sílicas: A) Modelo da dupla camada e B) Modelo de partículas de “sílicas decoradas por micelas” (Adaptado de Lugo et al., 2009)

Os dois modelos são promovidos sobretudo pela formação das ligações hidrogênio entre as hidroxilas presentes na cabeça polar do surfactante e as hidroxilas dos grupos silanol presentes na superfície da sílica. Jonsson et al., 1998 também propôs que o mecanismo de adsorção de surfactantes não-iônicos em superfícies hidrofílicas de sólidos seja dirigido principalmente por ligações hidrogênio, assim como nesse trabalho.

Tiberg, 1994, Tiberg et al., 1996. Brinck et al., 1998a e 1998b desenvolveram um modelo de cinética de adsorção de surfactantes não-iônicos em uma superfície plana de sílica hidrofílica. Eles consideraram que ocorrem três processos na solução: difusão dos monômeros, difusão micelar e dissociação micelar, supondo que as micelas não adsorviam na superfície hidrofóbica. O modelo pode ser observado na Figura 4.29.

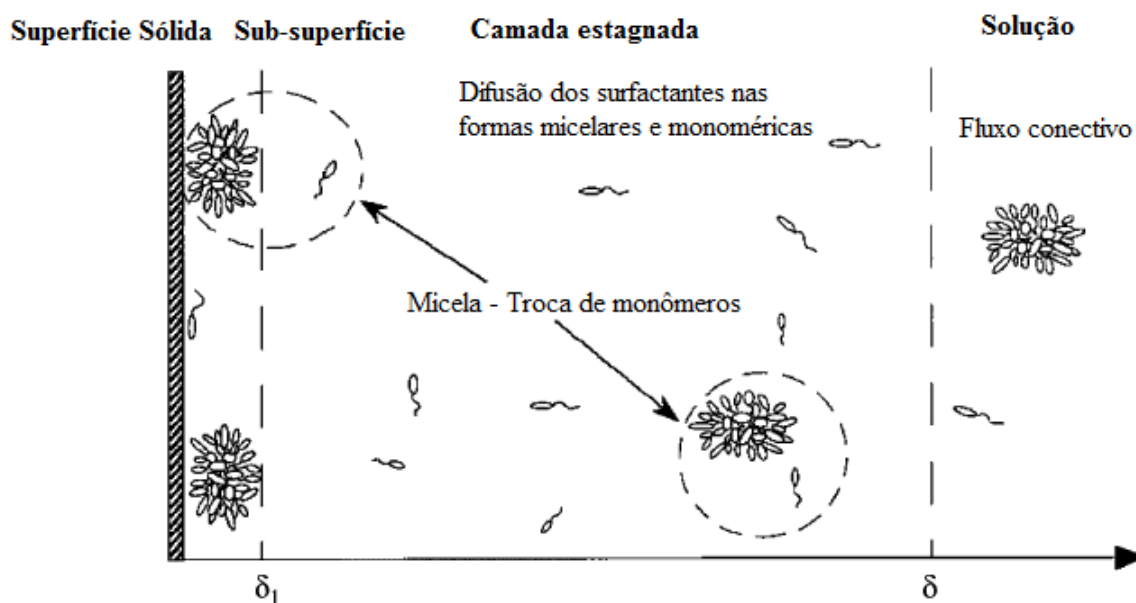


Figura 4.29 - Representação do comportamento da solução fora da superfície da sílica (Adaptado de Brinck et al., 1998A)

A Figura 4.29 representa um esquema do processo que ocorre antes da adsorção do surfactante na superfície da sílica. A adsorção foi descrita como um processo em duas etapas, onde primeiramente ocorre a difusão do surfactante presente na solução migrando para a sub-superfície, e na segunda etapa, observa-se o transporte dos surfactantes da sub-superfície para a superfície, ocorrendo a adsorção simultaneamente. Eles assumiram a existência de uma camada estagnante finita fora da superfície, devido à convecção causada por agitação durante as medições. Eles também observaram que a adsorção foi controlada pela difusão e que as micelas contribuíram para a adsorção apenas pela libertação dos monômeros durante o transporte difusivo e não por adsorção direta.

Ao se observar as isotermas obtidas para a adsorção da DEA de coco comercial nas três sílicas (SBA-15, MCM-41 e NP), mostradas na Figura 4.26, pode-se notar no eixo y dos gráficos a capacidade de adsorção (Q_e) em miligramas de surfactante por grama de sílica (mg.g^{-1}). Os resultados comprovam que a adsorção da DEA comercial na nanosílica SBA-15 sintetizada foi superior à ocorrida nas outras duas. A ordem da capacidade de adsorção das sílicas foi: SBA-15 > NP > MCM-41. Comparando-se o Q_e apresentado pela MCM-41 com os das outras duas sílicas, observa-se a superioridade das outras duas, visto que a MCM-41 apresentou um $Q_{e_{\max}}$ igual a $26,78 \text{ mg.g}^{-1}$, enquanto a SBA-15 e NP apresentaram um $Q_{e_{\max}}$ igual a $160,11$ e $125,17 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Os maiores percentuais de adsorção foram observados para as sílicas SBA-15 e NP, onde ao se utilizar soluções com concentração igual a

200 ppm, adsorveu-se $67,57 \pm 1,93$ % de adsorção para a SBA-15 e $60,69 \pm 0,25$ % para a NP. Jurado et al., 2015 estudaram a adsorção de dois surfactantes não-iônicos (álcool graxo etoxilado e alquilpoliglucosídeo) em sílicas hidrofílicas comerciais (Sipernat 50, Aerosil 200 Aerosil 380) de tamanhos nano e micro, variando a quantidade de adsorvente entre 0 e 1 grama por litro de solução. Eles observaram que a adsorção do alquilpoliglucosídeo foi muito baixa ($\sim 10\%$), mesmo utilizando 1 g/L de sílica, enquanto o maior percentual de adsorção (aproximadamente 35%) ocorreu ao se utilizar o surfactante etoxilado e a sílica Sipernat 50 (micrométrica). Eles atribuíram esse maior percentual de adsorção à grande área superficial apresentada por esta sílica ($500 \text{ m}^2/\text{g}$).

Foram feitas medidas por DLS dos tamanhos de partícula das sílicas antes e depois dos estudos de adsorção, a fim de se observar a ocorrência de aglomeração entre as nanopartículas de sílica e os resultados destas análises podem ser observados na Figura 4.30.

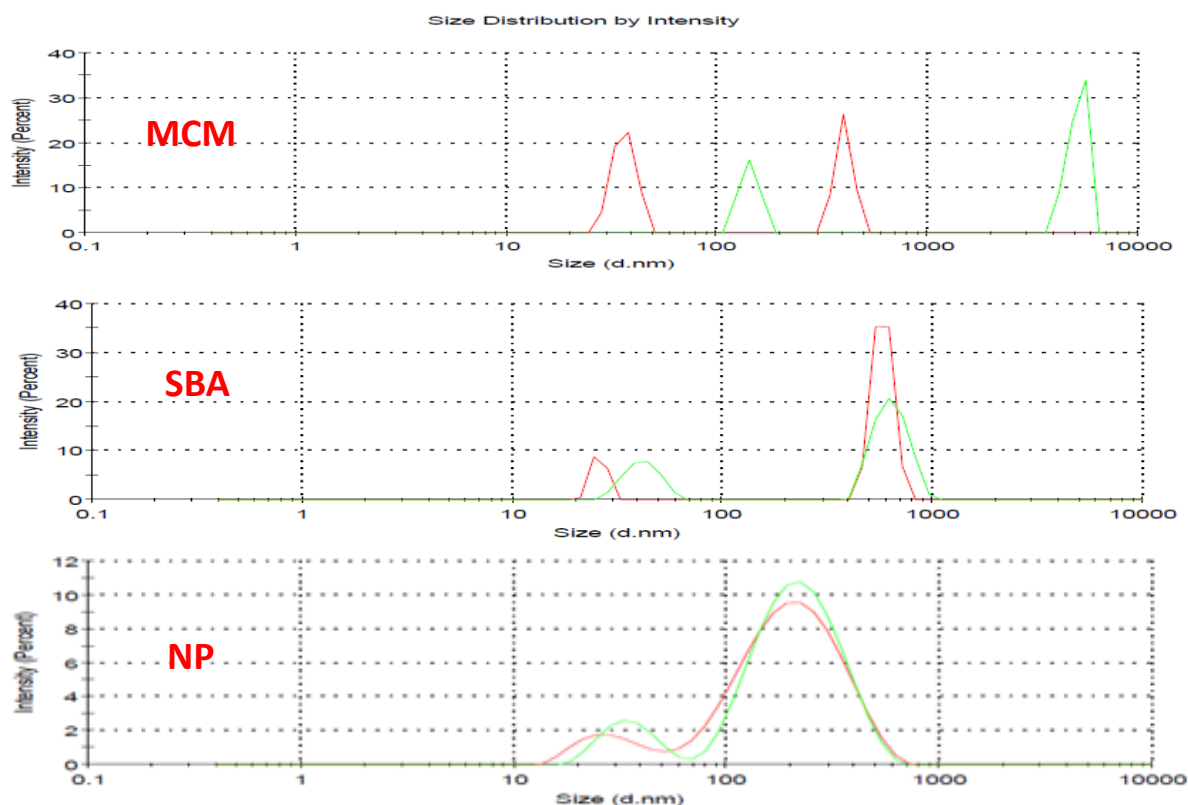


Figura 4.30 – Análise de tamanho de partícula (DLS) das sílicas antes (vermelho) e depois (verde) da adsorção da DEA de coco comercial

Ao se observar os resultados mostrados na Figura 4.30, pode-se constatar que ocorreu uma maior aglomeração das partículas de sílica MCM-41 do que para as outras duas sílicas, pois observa-se um deslocamento na posição da mediana na distribuição do tamanho de partícula de 400 nm para aproximadamente 5000 nm, enquanto que para as outras sílicas o

tamanho das partículas de sílica permaneceu praticamente o mesmo, confirmando que o fenômeno de aglomeração para a MCM-41 é muito mais intenso. Provavelmente esse fenômeno é causado pelo maior percentual de hidroxilas presentes nesta sílica, levando à duas hipóteses: 1 – Tendo como efeito primário uma rápida adsorção do surfactante na sílica e como efeito secundário uma interação hidrofóbica entre as caudas por forças coercivas fracas de Van der Waals, deixando a cabeça hidrofílica para fora, a partícula de sílica terminaria se ligando a outra partícula de sílica ou 2 – ocorre uma aglomeração das sílica, conseqüentemente diminuindo a área superficial, levando a uma menor adsorção. Kumar et al., 2012 estudaram a interação de diferentes surfactantes com sílica, variando o tamanho das partículas de sílica (8, 16 e 26 nm). Os autores observaram que a percentagem de micelas do surfactante não-iônico adsorvidas sobre as nanopartículas diminuiu com o aumento do tamanho das nanopartículas. Eles também observaram a formação de grandes agregados provenientes das fortes interações dos surfactantes com a sílica, levando à formação de uma rede entre as micelas e as nanopartículas. Oliveira et al., 2000 observaram que partículas de dimensões coloidais, apresentam uma forte tendência à aglomeração, se unindo através de interações eletrostáticas. Quando imersas em água, a elevada área específica aumenta a atuação dessas interações, afetando diretamente o estado de dispersão das partículas. Assim, para impedir a aglomeração das partículas, se faz necessário que as forças de repulsão superem as forças de atração. Estas forças de repulsão podem ser criadas, basicamente, por meio do desenvolvimento de cargas elétricas nas partículas - devido à interação entre sua superfície e o meio líquido, formando a dupla camada elétrica (estabilização eletrostática) ou pela adsorção de polímeros ou surfactantes que impeçam mecanicamente a aproximação das partículas (estabilização estérica). As soluções de DEAs utilizadas nos estudos de adsorção apresentaram pH próximo de 8. Assim, de acordo com o ponto isoelétrico das sílicas, as superfícies das sílicas estudadas devem apresentar uma carga superficial negativa, sendo que a densidade eletrônica na MCM-41, possivelmente é maior do que nas outras sílicas, visto que apresentou um maior percentual de grupos silanol. Assim, se esperaria que ocorresse uma maior repulsão entre as partículas de sílicas e também esperaria que as DEAs adsorvidas impedissem estericamente a atração entre as partículas.

Os baixos valores de adsorção obtidos para a MCM-41 também podem ser devido à baixa policondensação (razão Q^4/Q^3 obtida pelas integrações do RMN ^{29}Si), já que quanto menor for este grau de condensação, maiores serão os efeitos da água sobre a sílica, levando a formação de um gel sobre a superfície ou degradação da sílica (Varache et al., 2015). He et al., 2010 revisaram os estudos de vários pesquisadores sobre a dissolução de matrizes de sílica

provenientes do processo sol-gel, e concluíram que essa dissolução se passa em duas etapas: erosão da superfície seguida pela lenta degradação do material. Aparentemente, as sílicas mesoporosas mostram taxas de degradação da ordem de dias a meses (He et al. 2011). Essa degradação lenta da sílica não seria um fator ruim para a aplicação em EOR, visto que a total degradação da sílica, levaria a completa liberação do surfactante.

Para se comprovar a baixa adsorção para a MCM-41, deve-se fazer um estudo variando-se a concentração da sílica e concentração do surfactante a fim de elucidar a ocorrência de aglomeração das nanopartículas ou se ocorre a formação da rede entre as partículas e o surfactante.

Utilizando-se as equações de 2.2 a 2.7, modelos matemáticos para isotermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich, calculou-se o quadrado do coeficiente linear (R^2) das isotermas a fim de se observar à qual delas o processo de adsorção entre as três sílicas utilizadas e a DEA comercial se ajustava melhor. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.13. As isotermas estão nos ANEXOS.

Tabela 4.13 – Resultados de adsorção obtidos através dos modelos matemáticos para as isotermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich

| Modelos isotérmicos | Parâmetros | SBA | MCM | NP |
|--|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Q_e (mg.g ⁻¹) | 160,11±5,37 | 26,78±4,82 | 125,17±1,80 |
| Langmuir | Q_o (mg.g ⁻¹) | 153,84 | 29,24 | 175,44 |
| $\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{Qo \cdot b} + \frac{Ce}{Qo}$ | K_L (L.mg ⁻¹) | 5,13x10 ⁻² | 3,63x10 ⁻² | 3,11x10 ⁻² |
| | $R_{L(Cmin \text{ e } Cmax)}$ | 0,28– 0,02 | 0,36–0,03 | 0,39–0,03 |
| | R^2 | 0,84 | 0,61 | 0,75 |
| Freundlich | $K_f [(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}]$ | 4,40 | 4,80 | 1,21 |
| $\ln Qe = \ln Kf + \frac{1}{n} \ln Ce$ | n (g.L ⁻¹) | 1,94 | 1,55 | 1,14 |
| | R^2 | 0,95 | 0,77 | 0,97 |
| Temkin | A_t (L.mg ⁻¹) | 0,12 | 5894,49 | 0,04 |
| $Qe = \frac{RT}{bt} \ln At + \frac{RT}{bt} \ln Ce$ | b_t (J.mol ⁻¹) | 87,14 | 583,61 | 63,52 |
| | R^2 | 0,51 | 0,04 | 0,86 |
| Dubinin-Radushkevich (D-R) | B_d (mol ² /kJ ²) | 5 x 10 ⁻⁶ | 8 x 10 ⁻⁶ | 9 x 10 ⁻⁶ |
| $\ln Qe = \ln Q_D - B_d R^2 T^2 \ln \left(1 + \frac{1}{Ce}\right)^2$ | Q_D (mg.g ⁻¹) | 126,52 | 14,70 | 343,43 |
| | E (kJ.mol ⁻¹) | 316,22 | 250,0 | 235,70 |
| | R^2 | 0,71 | 0,74 | 0,95 |

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 4.13 e observando primeiramente todos os parâmetros obtidos a partir da equação linearizada da isoterma de Langmuir, é possível observar que os valores para a capacidade de adsorção (Q_e) e para a adsorção máxima na monocamada (Q_0) para a SBA e para a MCM foram muito próximos. Contudo, o valor de Q_0 para a nanosílica comercial (NP) mostrou-se superior, o que não foi observado experimentalmente, sugerindo assim que esse modelo não apresente um bom ajuste para a NP. O parâmetro K_L está relacionado com a variação da energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente (Nascimento et al., 2014). As sílicas MCM-41 e NP apresentaram valores de K_L muito próximos, enquanto que a SBA-15 apresentou um valor superior. Assim teríamos que essa variação da energia de adsorção seria superior para a SBA-15. Os valores de R_L para as concentrações máxima e mínima utilizadas na construção da isoterma foram todos entre 0 e 1, característicos de uma adsorção favorável, mostrando que a adsorção foi favorável para os três tipos de sílica. Quando os valores de R_L são superiores a 1, tem-se um indicativo que o adsorbato interage muito mais com a fase líquida do que com o adsorvente (Nascimento et al., 2014), o que não se observou neste trabalho. Por Langmuir, conclui-se que a SBA-15 foi um melhor adsorvente.

Analisando-se os parâmetros obtidos (Tabela 4.13) através da equação linearizada de Freundlich, a qual assume uma adsorção em uma superfície heterogênea, através de um processo de adsorção em multicamadas, primeiramente tem-se a constante de Freundlich (K_f), que é relacionada a capacidade de adsorção (Nascimento et al., 2014). Por este parâmetro observa-se que a capacidade de adsorção das sílicas mesoporosas SBA-15 e MCM-41 foi aproximadamente quatro vezes maior do que a da nanopartícula comercial (NP). Provavelmente este fato está relacionado às diferenças estruturais apresentadas pelas partículas de sílicas, visto que as sílicas MCM-41 e SBA-15 são mesoporosas, apresentaram áreas superficiais muito superiores à área da NP (Tabela 4.6) e um alto percentual de grupos silanois dos tipos Q^2 e Q^3 (Tabela 4.5). O segundo parâmetro obtido pela isoterma de Freundlich é a constante de intensidade de adsorção (n), onde este parâmetro é utilizado para determinar se o processo de adsorção é ou não favorável. Quando se tem valores entre 1 e 10, o processo é considerado favorável, no qual quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente (Nascimento et al., 2014). A SBA-15 apresentou um valor de n próximo de 2, sendo SBA-15 > MCM-41 > NP a ordem para este parâmetro. Por Freundlich também se confirma que a sílica SBA-15 foi um melhor adsorvente do que as outras duas sílicas.

A terceira isoterma utilizada foi a isoterma de Temkin, onde a equação linearizada leva em consideração as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação (Foo e Hameed, 2010). Ao se analisar os dados obtidos através desta isoterma (Tabela 4.13), é possível obter informações sobre A_t , a constante de Temkin relacionada à energia da ligação e b_t , uma constante relacionada ao calor de adsorção, onde o valor de A_t para a NP foi três vezes menor do que o valor encontrado para a SBA. Contudo, com base no coeficiente de correlação (R^2) encontrados, conclui-se que as sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15 não se ajustaram a este modelo tão bem quanto a sílica comercial NP. Os valores de calor de adsorção (b_t) apresentado pela adsorção às sílicas SBA-15 e NP foram próximos, e o valor calculado para a MCM não foi considerado, visto o baixo coeficiente de correlação para essa sílica obtido para este modelo.

O modelo de Dubinin-Radushkevich foi originalmente desenvolvido para processos de adsorção baseados no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores subcríticos e, normalmente, é utilizado na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (Dabrowski, 2001). Ao se analisar os resultados obtidos por esse modelo, pode se observar os parâmetros: B_d , constante relacionada à energia de adsorção, Q_D , capacidade teórica de saturação e E , energia aparente de adsorção. Os baixos valores de B_d estão relacionados à heterogeneidade da superfície causada pela alta porosidade, onde o menor valor para a SBA-15 está diretamente relacionado com o tamanho dos poros, visto que para este tipo de sílica é utilizado um polímero para a formação do *template*, consequentemente definindo um maior tamanho dos poros (~10 nm). Já a MCM-41 tem um tamanho de poro menor (~2 nm), quando comparado com a SBA-51. A NP é considerada microporosa e, assim, apresentando um maior valor para este parâmetro. Para a capacidade teórica de saturação (Q_D) observa-se a mesma ordem apresentada pela adsorção máxima (Q_0) calculada pela isoterma de Langmuir: NP>SBA-15>MCM-41, sendo a SBA-15 a única a apresentar uma boa concordância entre a capacidade máxima de adsorção (Q_e) e a capacidade teórica (Q_D) obtida por este modelo, mostrando que das três sílicas, a SBA foi a que melhor se ajustou à isoterma de D-R. A ordem inversa foi observada para a energia de adsorção (E). Através deste fator, é possível ter uma ideia sobre o tipo de adsorção, sendo que se considera adsorção física quando se tem energias menores que 8 kJ.mol^{-1} , o que não foi observado para nenhuma das sílicas analisadas neste trabalho. Os dois parâmetros de energia de adsorção (b_t , por Temkin e E por D-R), mostram que a adsorção em SBA-15 apresenta um maior calor de adsorção que as outras duas sílicas.

Com base no coeficiente de determinação (R^2) de todos os modelos analisados, é possível observar que o processo de adsorção apresentado pelas três sílicas se adaptou melhor ao modelo de Freundlich, o que confirma que o processo de adsorção ocorre em mais de uma camada, corroborando os resultados apresentados com base nas regiões características de adsorção, onde possivelmente ocorre a formação da dupla camada.

4.5.2 – Adsorção das DEAs sintetizadas em sílica SBA-15

Com base na área específica obtida, percentual de grupos silanol e capacidade de adsorção obtidos anteriormente, fez-se estudos de adsorção utilizando-se somente a sílica do tipo SBA-15 em soluções de surfactantes (DEAs) provenientes das borras ácidas de coco, mamona e soja, tendo como resultado as isotermas em duplicatas apresentadas na Figura 4.31.

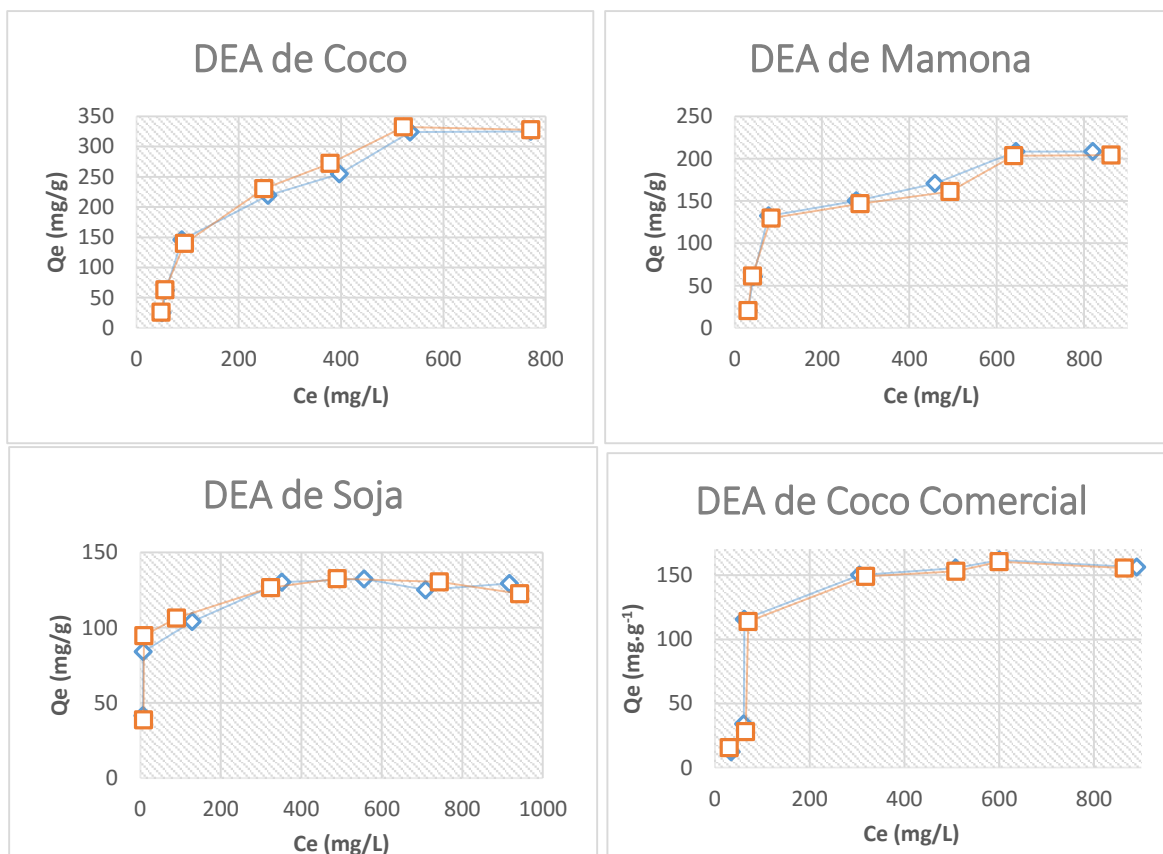


Figura 4.31 – Isotermas de adsorção dos surfactantes sintetizados (DEAs) em sílica SBA-15.

Na Figura 4.31, onde estão apresentadas as isotermas de adsorção das amidas sintetizadas na SBA-15, é possível observar que a capacidade de adsorção (Q_e) para as diferentes DEAs, segue a seguinte ordem de Q_e COCO > MAMONA > COMERCIAL > SOJA. A capacidade de adsorção para a DEA de coco ($328,30 \pm 4,35$ mg/g) foi praticamente o dobro da

encontrada para a DEA de coco comercial ($160,11 \pm 5,37$), o que pode ser explicado por possíveis contaminações presentes na amida comercial. Para a DEA de soja é possível ver a ocorrência de intensa adsorção já a partir de baixas concentrações, adsorvendo em torno de 94% do surfactante ao se utilizar uma solução 100 ppm (segundo ponto da isoterma), sendo o percentual máximo de adsorção para a DEA de coco igual a 63% e para a DEA de mamona 64%. Isso possivelmente está relacionado ao tamanho da cadeia hidrofóbica dos surfactantes presentes na DEA de soja, o que torna o surfactante menos solúvel, levando a uma adsorção mais rápida. Diferentemente da DEA de mamona, que só alcança o platô acima de 600 ppm. Provavelmente esse comportamento é consequência da sua maior solubilidade causada pela presença da hidroxila na cadeia hidrofóbica. A maior adsorção da DEA de mamona em relação às DEAs de soja e de coco comercial também pode ser explicada pela presença dessa hidroxila, o que poderia levar à uma maior interação desse surfactante com a sílica, visto que a principal força de interação entre os surfactantes e a sílica são as ligações hidrogênio.

Com base nos valores de quantidade adsorvida (Q_e) e da concentração de equilíbrio do sobrenadante (C_e), aplicou-se os valores às equações linearizadas de Langmuir, Freudlich, Temkin e Dubinin- Radushkevich a fim de se determinar a qual modelo melhor se ajusta o processo de adsorção das DEAs sintetizadas à sílica SBA-15, sendo possível observar os resultados na Tabela 4.14 e as isotermas nos ANEXOS.

Tabela 4.14 – Resultados obtidos através dos modelos matemáticos para as isotermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich para a adsorção das amidas sintetizadas em SBA-15

| Modelos isotérmicos | Parâmetros | DEA coco | DEA mam | DEA soja |
|---|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | Q_e (mg.g ⁻¹) | 328,30±4,35 | 206,30±1,95 | 132,53±0,07 |
| Langmuir $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_o \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_o}$ | Q_o (mg.g ⁻¹) | 666,67 | 256,41 | 129,87 |
| | K_L (L.mg ⁻¹) | 1,51x10 ⁻³ | 5x10 ⁻³ | 1,01x10 ⁻¹ |
| | $R_{L(Cmin e Cmax)}$ R^2 | 0,93-0,40 0,44 | 0,80–0,17 0,93 | 0,16–0,01 0,99 |
| Freundlich $\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ | $K_f(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ | 2,22 | 1,72 | 1,19 |
| | n (g.L ⁻¹) | 1,28 | 0,54 | 2,66x10 ⁻⁵ |
| | R^2 | 0,84 | 0,77 | 0,69 |
| Temkin $Q_e = \frac{RT}{bt} \ln At + \frac{RT}{bt} \ln C_e$ | At (L.mg ⁻¹) | 0,03 | 0,08 | 11,63 |
| | b_t (J.mol ⁻¹) | 22,80 | 49,72 | 170,40 |
| | R^2 | 0,97 | 0,92 | 0,79 |
| Dubinin-Radushkevich (D-R) $\ln Q_e = \ln Q_D - B_d R^2 T^2 \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)^2$ | B_d (mol ² /kJ ²) | 1x10 ⁻⁵ | 5x10 ⁻⁶ | 5x10 ⁻⁷ |
| | Q_D (mg.g ⁻¹) | 396,23 | 220,87 | 127,01 |
| | E (kJ.mol ⁻¹) | 224 | 316 | 1000 |
| | R^2 | 0,95 | 0,93 | 0,72 |

Através dos resultados obtidos pela isoterma de Langmuir, é possível observar que a capacidade de adsorção experimental (Q_e) da DEA de coco apresentou um valor muito distante do valor da capacidade máxima de adsorção na monocamada (Q_o) obtida pela isoterma, mostrando que o processo de adsorção deste surfactante não se ajusta a esse modelo isotérmico, o que também é confirmado pelo baixo coeficiente de determinação (R^2). Já para as DEAs de mamona e soja, os valores de Q_e e Q_o foram próximos, o que indica que o processo de adsorção destes surfactantes se ajusta melhor a esse modelo isotérmico, principalmente para a DEA de soja, a qual apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,998. Com relação ao parâmetro K_L , constante de equilíbrio de adsorção, tem-se que a DEA de soja teria uma maior interação com a sílica SBA do que as outras DEAs, atingindo o equilíbrio mais rápido. Com base na constante R_L , pode-se concluir que a adsorção para todos os sistemas analisados é favorável, visto que apresentou valores entre 0 e 1. Assim, por conta do melhor ajuste a este

modelo, conclui-se que há um forte indício que as DEAs de mamona e soja se adsorvam na superfície da sílica SBA formando monocamadas.

Analisando-se os resultados obtidos pela isoterma de Freundlich mostrados na Tabela 4.14, primeiramente se observa que o valor de K_f (capacidade de adsorção de Freundlich), que apresentou um valor igual a $2,22 \text{ L.mg}^{-1}$ para a DEA de coco, foi superior aos valores de K_f obtidos para as DEAs de mamona e soja. Esses resultados mostram que o processo de adsorção da DEA de coco se ajusta melhor a esse modelo matemático, visto que por este modelo a DEA de coco apresentou uma capacidade de adsorção e um maior coeficiente de determinação (R^2), o que leva à suposição que a adsorção para este surfactante ocorre em mais de uma camada, diferentemente das outras duas DEAs que provavelmente se adsorvem em monocamada. Para o parâmetro n , é possível observar que somente o processo de adsorção da DEA de coco é favorável por este método, visto que apresentou um valor entre 1 e 10.

Para a isoterma de Temkin, também é possível observar na Tabela 4.14 os parâmetros A_t e b_t , constantes relacionadas à energia da ligação e ao calor de adsorção, respectivamente. Tanto os valores de A_t quanto os de b_t apresentaram a seguinte ordem para os surfactantes: SOJA>MAMONA>COCO, o que indica que as interações entre o surfactante e a sílica seriam maiores ao se utilizar a DEA de soja.

Para o modelo proposto por Dubinin-Radushkevich, é possível observar uma boa adaptação dos processos de adsorção das três DEAs sintetizadas, visto que ocorreu uma boa concordância entre a capacidade máxima de adsorção (Q_e) obtida experimentalmente e a capacidade máxima obtida pelo modelo de DR (Q_D). Este modelo também apresenta parâmetros relacionados à energia de adsorção (B_d e E), onde os baixos valores de B_d estão relacionados à heterogeneidade da superfície causada pela alta porosidade apresentada pela SBA-15 sintetizada. Para os valores de energia de adsorção, é possível concluir que ocorreu uma forte interação entre o adsorbato e o adsorvente nos três processos de adsorção, visto que o menor valor de energia foi 224 kJ.mol^{-1} , sendo este valor muito superior aos valores de energia provenientes de uma adsorção física (8 kJ.mol^{-1}).

Ahmadi et al., 2012 estudaram o processo de adsorção de um novo surfactante não-iônico (*Glycrihiza Glabra*) em rochas carbonáceas e Ahmadi e Shadizadeh, 2012 investigaram o efeito da presença de uma nanosílica sobre o processo de adsorção do surfactante produzido a partir do extrato de *Zyziphus spina christi* também sobre carbonatos. Ahmadi et al., 2012 concluíram que a adsorção se ajustou melhor ao modelo isotérmico de Langmuir. Por outro lado, quando eles utilizaram a nanosílica, os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e

Temkin não mostraram uma boa correlação para prever a adsorção do surfactante, como o modelo de Freundlich, o qual mostrou uma boa concordância com os dados obtidos experimentalmente. Paria et al., 2005 estudou o processo de adsorção de surfactantes com caráter aniônico (NaDBS), catiônico (CTAB) e não-iônico (Triton x-100) em uma superfície celulósica na presença e ausência de eletrolitos. Eles concluíram que a presença dos cátions K^+ e Ca^{2+} teve um efeito positivo na adsorção dos surfactantes iônicos, visto que diminuiu a repulsão entre as cabeças polares carregadas negativamente. Por outro lado, a presença de sal não influenciou no processo de adsorção do surfactante não-iônico na interface celulose/água. Como a superfície do material é carregada negativamente em meio aquoso, a adsorção foi maior para o surfactante catiônico, enquanto que o surfactante não-iônico adsorveu mais do que o aniônico.

Assim, conclui-se que das sílicas utilizadas no presente trabalho, a SBA-15 apresentou a maior capacidade de adsorção para as amidas graxas, sendo essa adsorção maior para a DEA de coco.

4.5.3 – Caracterização do sistema sílica-surfactante (SBA-DEAs)

A fim de se caracterizar a adsorção dos surfactantes à sílica SBA e também confirmar se eles continuaram adsorvidos mesmo após lavagem com água, visto que estes surfactantes poderiam vir a desorver ao serem injetados no reservatório de petróleo, foram feitas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e de termogravimetria.

4.5.3.1 – Espectroscopia na região do Infravermelho dos sistemas sílica-surfactante

A Figura 4.32 mostra os espectros vibracionais obtidos na região do infravermelho para a sílica SBA-15 pura e para o sistema SBA-DEA, o qual foi obtido pela adsorção do surfactante (DEA de coco) na sílica SBA-15 e lavado com água para retirar o possível excesso de surfactante proveniente de adsorção física.

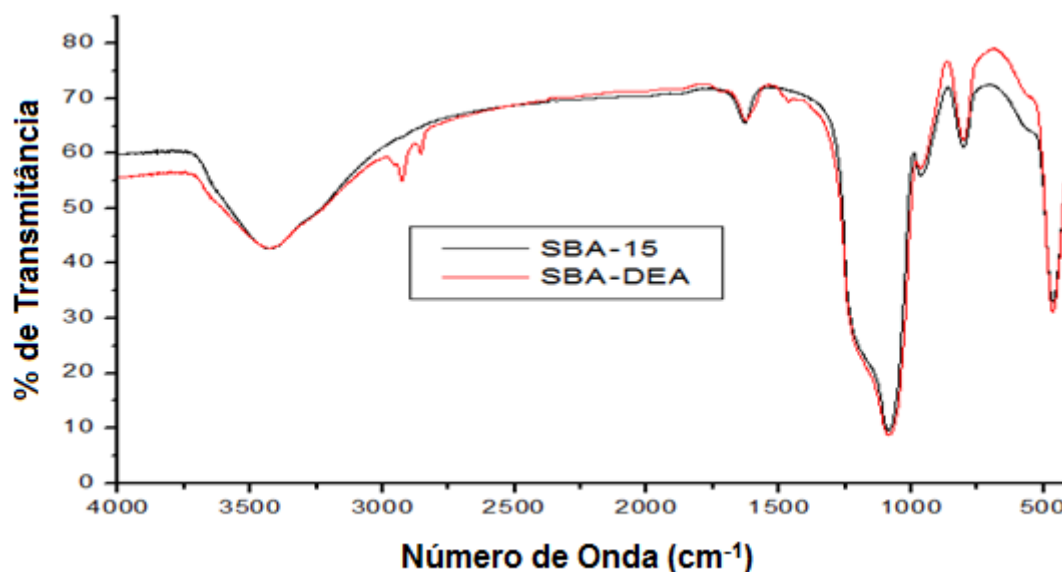


Figura 4.32 – Espectro vibracional na região do infravermelho para a sílica SBA-15 e para o sistema SBA-DEA após lavagem.

Ao se observar os espectros da Figura 4.32 é possível fazer uma comparação entre os espectros da sílica SBA-15 antes e depois do processo de adsorção, onde o espectro da SBA-15 antes da adsorção apresentou as bandas características de sílicas já descritas anteriormente, e para o sistema sílica-surfactante (SBA-DEA) se observa em 2854 e 2924 cm^{-1} as bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação C-H em grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, presentes na cadeia hidrocarbônica dos surfactantes, confirmando que mesmo depois da lavagem com H_2O o surfactante permaneceu adsorvido a sílica. O mesmo comportamento foi observado para os outros sistemas SBA-DEA.

4.5.3.2 – Termogravimetria

A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de se confirmar a presença do surfactante adsorvido à sílica SBA-15 mesmo após a lavagem do sistema e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.33.

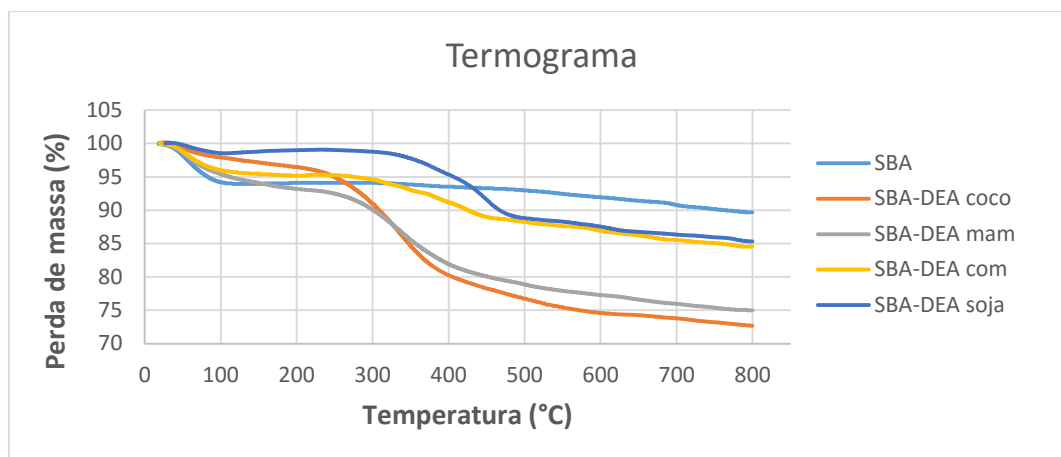


Figura 4.33 – Curvas termogravimétricas obtidos em atmosfera de N_2 dos sistemas SBA-DEAs obtidos nos estudos de adsorção.

Através das curvas de TGA observadas na Figura 4.33 é possível verificar que, com o aumento da temperatura, ocorre uma perda de massa para todos os sistemas, sendo esta perda mais acentuada para os sistemas SBA-DEA de coco e mamona. Essa perda mais acentuada mostra que estes surfactantes se adsorvem em uma maior quantidade do que as outras DEAs, o que corrobora os resultados das isotermas de adsorção. Os resultados obtidos através desta análise termogravimétrica também confirmam a ocorrência de uma forte interação entre os surfactantes e a sílica, visto que os sistemas SBA-DEAs foram lavados e mesmo após essa lavagem os surfactantes permaneceram adsorvidos à superfície da sílica. A temperatura onde ocorrem uma maior velocidade de perda de massa, obtidos pela DTG (derivada do TG), e o percentual de perda de massa total podem ser observadas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Resultados obtidos através de análise termogravimétrica dos sistemas SBA-DEA

| Sistemas | Temperatura da DTG (°C) | Perda de massa total (%) | Massa de Surfactante (%) |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| SBA | 54 / 697 | -10,23 | 0 |
| SBA-DEA de coco | 53 / 338 / 637 | -27,46 | 21,85 |
| SBA-DEA com. | 47 / 339 / 716 | -15,35 | 6,64 |
| SBA-DEA de mam | 54 / 379 / 449 / 614 | -25,04 | 15,71 |
| SBA-DEA de soja | 54 / 346 / 422 / 672 | -14,74 | 12,75 |

Na tabela 4.15 é possível observar as temperaturas onde os surfactantes tiveram maior velocidade de degradação. As menores temperaturas são provenientes da perda de H_2O (~50

°C) e as maiores temperaturas (> 600 °C) são provenientes da perda dos grupos OH presentes na superfície do material adsorvente (Owoseni et al., 2016). As perdas de massa que ocorrem entre 330 – 380 e 422 – 449 °C provavelmente foram provenientes da degradação térmica dos surfactantes adsorvidos à sílica. Através da análise termogravimétrica também foi possível quantificar a massa dos surfactantes adsorvidos à SBA-15, onde apresentaram a seguinte ordem de massa adsorvida: COCO>MAM>SOJA>DEA COM.

4.5.4 – Adsorção da DEA de coco comercial em areia e calcário

Também foram feitos estudos de adsorção em areia e calcário, simulando rochas de arenito e carbonáceas, respectivamente, a fim de se verificar a quantidade de surfactante que se perderia por adsorção a estas rochas. As isotermas de adsorção para a DEA de coco comercial em areia e calcário podem ser observadas na Figura 4.34.

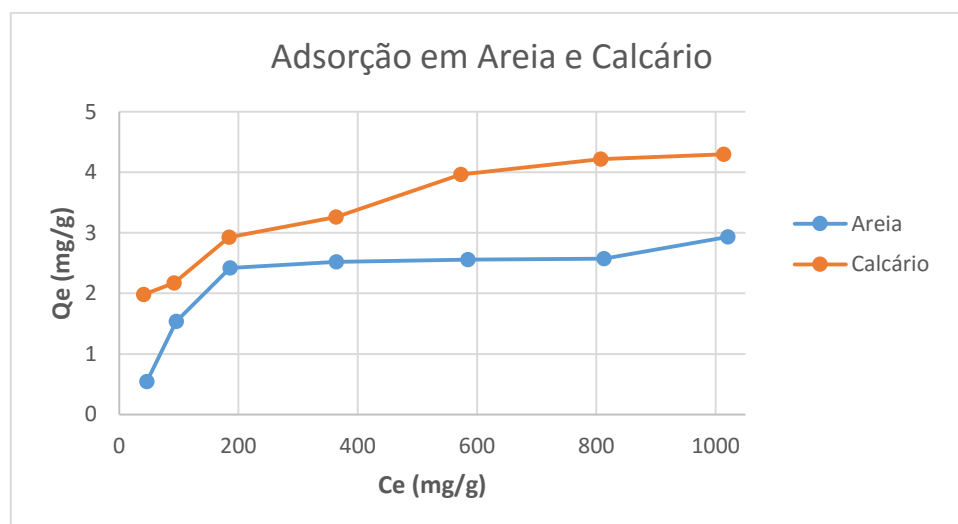


Figura 4.34 – Isotermas de adsorção para a DEA de coco comercial em areia e calcário

Através das isotermas apresentadas na Figura 4.34, é possível observar uma maior capacidade de adsorção no calcário, provavelmente por conta de interações mais fortes entre o surfactante e esse material rochoso. Este fato se deve possivelmente as interações entre os pares de elétrons desemparelhados presentes nos oxigênios dos grupos OH e C=O e o cálcio positivamente carregado presente no CaCO_3 .

Ajustando-se os resultados encontrados nos ensaios de adsorção com areia e calcário aos modelos isotérmicos, obteve-se os resultados mostrados na Tabela 4.16

Tabela 4.16 – Resultados obtidos através dos modelos matemáticos para as isotermas de Langmuir, Freundlich, Tenkim e Dubinin–Radushkevich para a adsorção da DEA comercial

| Modelos isotérmicos | Parâmetros | Areia | Calcário |
|--|---|-----------------------|-----------------------|
| | Q_e (mg.g ⁻¹) | 2,93±0,71 | 4,29±0,74 |
| Langmuir | Q_0 (mg.g ⁻¹) | 3,05 | 4,51 |
| $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_0}$ | K_L (L.mg ⁻¹) | 1,08x10 ⁻² | 1,39x10 ⁻² |
| | $R_{L(C_{min} \text{ e } C_{máx})}$ | 0,64-0,08 | 0,59-0,07 |
| | R^2 | 0,97 | 0,99 |
| Freundlich | $K_f(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n_f}$ | 1,56 | 0,77 |
| $\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ | n (g.L ⁻¹) | 0,54 | 3,02 |
| | R^2 | 0,75 | 0,98 |
| Temkin | A_t (L.mg ⁻¹) | 9,41 | 3,70 |
| $Q_e = \frac{RT}{bt} \ln A_t + \frac{RT}{bt} \ln C_e$ | b_t (J.mol ⁻¹) | 1930 | 2015 |
| | R^2 | 0,85 | 0,97 |
| Dubinin-Radushkevich (D-R) | B_d (mol ² /kJ ²) | 6x10 ⁻⁶ | 3x10 ⁻⁶ |
| $\ln Q_e = \ln Q_D - B_d R^2 T^2 \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)^2$ | Q_D (mg.g ⁻¹) | 3,15 | 3,91 |
| | E (kJ.mol ⁻¹) | 288 | 408 |
| | R^2 | 0,97 | 0,79 |

Analisando-se os resultados de ajuste para os modelos isotérmicos mostrados na Tabela 4.16, verifica-se ser possível um bom ajuste para todas as isotermas, já que foram obtidos altos coeficientes de determinação (R^2) para todas elas. Outro fator que mostra o bom ajuste para as isotermas é a similaridade entre os valores da capacidade de adsorção experimental (Q_e) e das capacidades de adsorção Q_0 e Q_D , as quais foram obtidas pelas isotermas de Langmuir e D-R, respectivamente. Com relação ao calor de adsorção, é possível observar os parâmetros b_t e E , onde os dois apresentaram maior valor para a adsorção em calcário, o que confirmaria uma interação mais forte entre o surfactante e o calcário do que entre o surfactante e os grãos de areia. Pela isoterma de Freundlich é possível observar que os valores obtidos para o parâmetro n indicam que uma adsorção em mais de uma camada para o processo de adsorção em areia seria desfavorável, visto que o valor obtido não ficou dentro da faixa 1-10. Apesar desse modelo ter apresentado valores altos para R^2 , os valores de K_f invalidam o ajuste a este método, visto que experimentalmente obteve-se uma capacidade de adsorção maior quando se utilizou o calcário como adsorvente. Assim, conclui-se que o processo de adsorção nestes materiais seria em monocamada pela concordância entre os valores encontrados experimentalmente e pelo

modelo de Langmuir. Bera et al., 2013 analisaram o processo de adsorção de surfactantes catiônicos, aniônicos e não-iônicos em areia e observaram uma maior capacidade de adsorção para o surfactante catiônico do que para o aniônico e não-iônico, o que seria explicado pela superfície carregada negativamente. O processo de adsorção foi tido como favorável para os três tipos de surfactante, encontrando valores de R_L entre 0,04 e 0,35. Eles mostraram que a adsorção destes surfactantes se ajustava melhor à isoterma de Langmuir, encontrando uma capacidade de adsorção (Q_0) para o surfactante não-iônico igual a 0,82 mg/g, bem inferior aos valores encontrados na presente tese. Somasundaran e Huang, 2000 estudaram a agregação de surfactantes e suas misturas durante o processo de adsorção em superfícies. Eles observaram que rochas reservatório de arenito tendem a adsorver surfactantes catiônicos, enquanto as rochas carbonáceas tendem a adsorver os aniônicos. Isso ocorre porque normalmente os arenitos apresentam uma superfície carregada negativamente quando em água com pH próximo ao neutro, enquanto as rochas carbonatadas apresentam carga positiva nas suas superfícies. Assim, a perda de surfactantes devido às suas interações com as rochas reservatório seria um dos fatores importantes para poder determinar a eficácia de um processo de inundação ou injeção. Curbelo et al., 2007 também observou a adsorção de surfactantes não-iônicos em meio poroso. Eles testaram a adsorção de dois surfactantes etoxilados (ENP95 com grau de etoxilação 9.5 e ENP150 com grau de etoxilação 15) e observaram que a adsorção está diretamente ligada ao tamanho da cabeça hidrofílica, onde o surfactante com menor grau de etoxilação, isto é, com menor cabeça polar, se adsorveu mais no meio poroso, visto que a maior cabeça ocupa uma maior área na superfície e também é mais solúvel em água.

Assim, é possível concluir que se a DEA comercial de coco fosse utilizada para injeção em EOR, seria preferível utilizá-lo em rochas arenosos a rochas carbonáceas. Contudo, apesar dos valores de surfactante adsorvidos parecerem baixos (2,93 e 4,29 mg/g), esses resultados, como a própria unidade denota, são valores para um grama de adsorvente. Em se tratando de poços de petróleo, esses surfactantes iriam interagir com toneladas de rochas, o que elevaria drasticamente essa perda do surfactante por adsorção, tornando extremamente útil o uso de um mecanismo que evite a interação entre o surfactante e as rochas reservatório, como por exemplo, o uso de um suporte para liberação controlada, em desenvolvimento na presente tese.

4.6 – Estudos de liberação do surfactante

Na literatura existem vários artigos que relatam o emprego de partículas de sílica para uso em recuperação avançada de petróleo (Ju et al., 2002, 2006, 2009; Zhang et al., 2009, 2010,

2011; Ponnepati et al., 2011; Karimi et al., 2012; Miranda et al., 2012; Hashem et al., 2013; Giraldo et al., 2013; Ye et al., 2013; Hendraningrat et al., 2013a, 2013b, 2013c e 2013d; Son et al., 2014; Pei et al., 2015; Zargartalebi et al., 2015), mas não se encontrou nenhum estudo sobre o uso de sílicas para liberação controlada de surfactantes em *EOR*.

A fim de verificar a liberação controlada dos surfactantes presentes no sistema SBA-DEA e também verificar o possível uso da sílica sintetizada do tipo SBA-15 como nanocarreadora, fez-se medidas de tensão superficial e interfacial pelo método da placa de Wilhelm. Os sistemas ficaram em contato com água e com água/óleo e medidas de tensões foram feitas até se atingir o equilíbrio.

4.6.1 – Estudos de liberação do surfactante em água

Preparou-se as suspensões dos sistemas SBA-DEA em água de forma que todos apresentassem uma concentração aproximada de surfactante adsorvido e fez-se as medidas de tensão superficial. Na Figura 4.35, é possível observar os resultados obtidos pelas medidas de tensão superficial pelo método da placa.

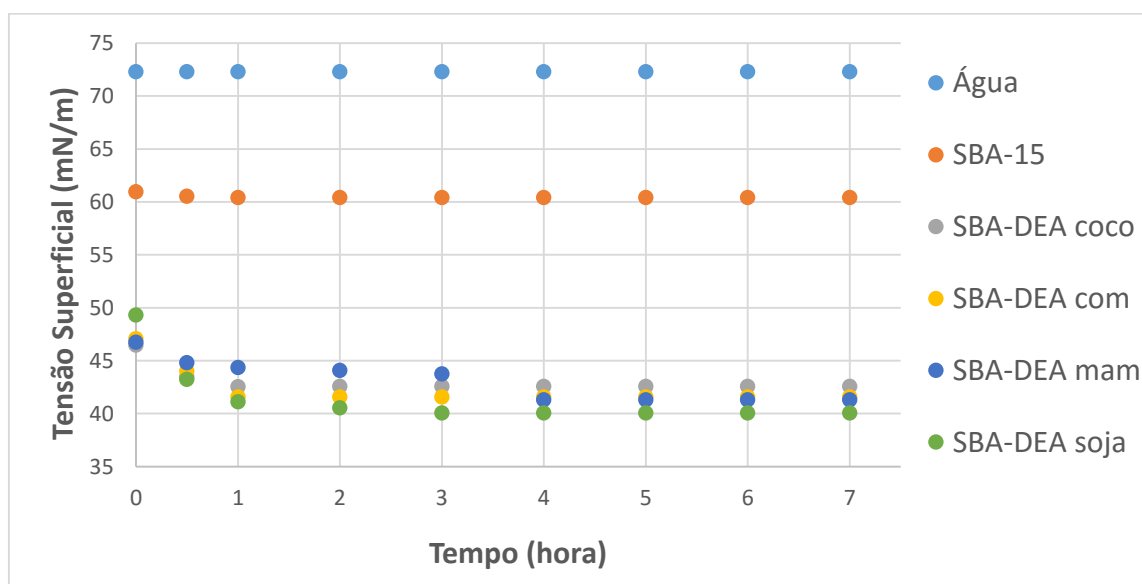


Figura 4.35 – Variação da tensão superficial com o tempo pelo método da placa de Wilhelm para os diferentes sistemas analisados

Observando a Figura 4.35, é possível constatar a redução da tensão superficial da água (72,2 mN/m) tanto com a presença da sílica SBA-15 sem surfactante adsorvido, quanto utilizando os sistemas com o surfactante adsorvido (SBA-DEA), os quais foram mais eficientes na redução da tensão superficial, alcançando o equilíbrio depois de 4 horas de análises, e se

obteve valores próximos a 40 mN/m. Dos sistemas utilizados, o SBA-DEA soja foi o que apresentou os menores valores de tensão.

Depois das análises de tensão superficial, centrifugou-se o sistema a fim de separar a sílica da água utilizada e quantificar o teor de carbono total presente na água e não se observou alterações do teor de carbono na água analisada, indicando que não ocorreu a liberação do surfactante neste solvente ou os teores de surfactante liberados encontravam-se menores que o limite de detecção do equipamento. Assim, se pode concluir que esses sistemas podem ser utilizados para liberação controlada, visto que provavelmente não ocorreu a liberação dos surfactantes em água em um tempo de 7 horas de contato entre o sistema SBA-DEA e a água.

Furst et al. 1996, estudaram a cinética de adsorção/dessorção do surfactante catiônico CTAB em sílica. Eles observaram que adsorção do surfactante atingiu um patamar dentro entre 10 e 20 minutos ao utilizar uma mistura CTABr 0,20 mM/ KBr 10 mM, sendo a CMC de CTAB nesta mistura 0,18 mM. Eles observaram também que, na ausência do KBr, a dessorção do CTAB foi rápida, mostrando que os contra-íons diminuem a repulsão entre as cabeças polares, melhorando o empacotamento dos surfactantes na superfície da sílica, além de deixar o meio mais polar, fazendo com que o surfactante permanecesse adsorvido. Eskilsson e Yaminsky, 1998 e Velegol et al., 2000 também estudaram a dessorção do CTAB, utilizando solução abaixo e acima da CMC. Eles observaram que a adsorção do CTAB rapidamente atingiu o patamar (~2 min) quando as concentrações usadas foram próximas ou acima da CMC, mostrando que o processo de adsorção é controlado pela difusão do surfactante no meio aquoso. Eles também observaram que a dessorção do surfactante adsorvido à sílica foi completa em poucos segundos após lavagem do material com água. Liu et al., 2001 pesquisaram sobre a adsorção de surfactantes catiônicos e polímeros em sílica e observaram que quando os surfactantes causam uma reversão da carga superficial, dessorvem com facilidade. As moléculas que neutralizam as cargas superficiais levam mais tempo para dessorverem. As moléculas adsorvidas por forças eletrostáticas demoram mais tempo para dessorver do que as moléculas adsorvidas por interações hidrofóbicas fracas (provinda de uma camada externa). Eles também compararam o processo de dessorção de acordo com o tempo de contato da sílica com as soluções (20 min e 20 h) e observaram que o processo de adsorção com um tempo maior, gera uma ligação mais forte, aumentando a barreira para cinética de dessorção, tornando o processo mais longo. Assim, quanto mais tempo o surfactante se encontrou em contato com o sólido, maior foi a dificuldade encontrada na remoção da camada interna de surfactante. Eles também observaram que o tempo de dessorção do PDADMAC foi muito maior do que o do surfactante. Eles explicaram que o polímero interage com diferentes sítios da sílica através dos monômeros. Para a molécula inteira

dessorver da superfície da sílica, é necessário que todos os monômeros se dessorvam ao mesmo tempo, o que tem uma probabilidade muito baixa. O que poderia explicar a permanência das DEAs adsorvidas às sílicas quando em contato com a água, visto que o tempo de adsorção foi de 24 horas e a molécula apresenta três possíveis pontos de adsorção (duas hidroxilas e a carbonila) o que dificultaria essa dessorção em água.

4.6.2 – Estudos de liberação do surfactante na interface água/óleo

Com o intuito de verificar a liberação controlada do surfactante em sistemas óleo/água, fez-se medidas de tensão interfacial pelo método do anel (método de Du Nouy), utilizando óleo mineral como fase óleo. Com o objetivo de obter soluções com concentrações 0,01% de surfactante em meio aquoso, utilizou-se diferentes concentrações de sílica com base nas capacidades de adsorção máxima (Q_e) dos sistemas estudados e se considerando que todo o surfactante adsorvido seria liberado.

Inicialmente se observou que as sílicas sem surfactante adsorvido decantaram depois de 24 horas de análise, mostrando que esta apresentou pouca ou nenhuma interação com a interface água/óleo. Diferentemente, os sistemas SBA-DEA não decantaram completamente, onde a maior parte permaneceu na interface água óleo, como se pode observar nas Figuras 4.36 e 4.37.



Figuras 4.36 – Imagens dos sistemas água/óleo mineral durante as medidas de tensão interfacial. Da esquerda para a direita: Branco (SBA-15), DEA (SBA-DEA comercial) e MAM (SBA-DEA mamona).

Na Figura 4.37 é possível observar a completa decantação da SBA-15, não permanecendo na interface água/óleo. Já os outros sistemas apresentam uma concentração maior de sílica na interface. Em uma imagem aproximada, é possível verificar melhor este efeito (Figura 4.37).



Figura 4.37 – Imagem aproximada a fim de uma melhor visualização das interfaces água/óleo. Esquerda: SBA-DEA soja; Direita: SBA-15 (Branco).

É possível observar que uma parte da sílica com surfactante adsorvido decanta, ocorrendo esse efeito provavelmente após a liberação do surfactante adsorvido. Outra parte das nanopartículas de sílica parecem permanecer hidrofobizadas, o que seria justificada pela dissociação das micelas adsorvida à sílica, onde parte dos monômeros migrariam para interface água/óleo diminuindo a tensão interfacial e outra a parte permanece adsorvida com a cauda hidrofóbica interagindo com a fase óleo e a cabeça hidrofílica adsorvida ao sólido.

Esse comportamento interfacial de surfactante na presença de nanopartículas de sílica foi explicado por Ravera et al., 2006 e Ahualli et al, 2011: quando na ausência ou em baixas concentrações de surfactante, as nanopartículas utilizadas são completamente molháveis pela água, visto que são hidrofílicas. Assim, elas permaneçam na solução aquosa, não tendo preferência pela interface, justificando o ocorrido ao utilizar a SBA-15 sem surfactante adsorvido. O aumento da concentração do surfactante implica um aumento da adsorção dos monômeros à superfície das nanopartículas de sílica e, conseqüentemente, uma maior afinidade das partículas pela interface (Ravera et al., 2006), levando a um maior número de partículas na interface, à medida que aumenta concentração do surfactante. Paunov et al.,

2002 utilizaram modelos termodinâmicos baseados na formação da dupla camada elétrica e da energia livre das partículas em interfaces água/ar e água/óleo. Eles observaram que a presença de nanopartículas na interface líquida é termodinamicamente favorável, resultando na redução da tensão. Assim, a adsorção na interface seria um processo espontânea, diminuindo a energia do sistema.

Com os valores das medidas de tensão interfacial obtidos pelo método do anel, fez-se o gráfico tensão vs. tempo para melhor observação da redução da tensão interfacial pelos sistemas SBA-DEA, sendo que a tensão do sistema sem surfactante foi de 33 mN/m. As curvas para as medidas de tensão podem ser observadas na Figura 4.38.

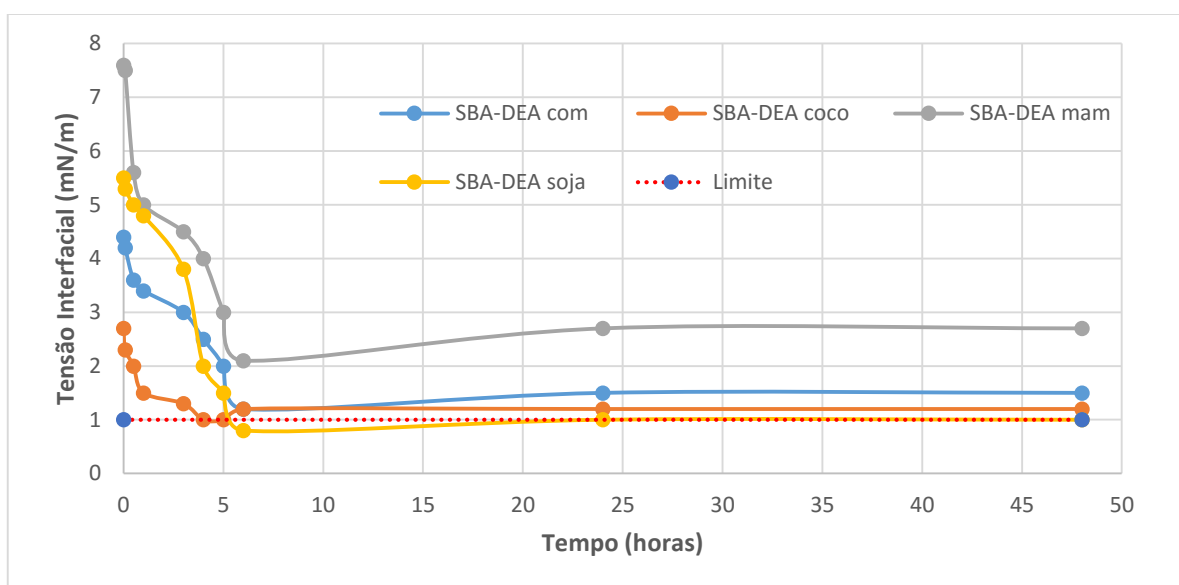


Figura 4.38 – Resultados obtidos para o estudo de liberação dos surfactantes adsorvidos à sílica SBA-15

Como se pode observar nas curvas presentes na Figura 4.38, ocorreu a redução da tensão interfacial ao se utilizar os sistemas SBA-DEA para todos eles, sendo o efeito de redução da tensão interfacial mais pronunciado para os sistemas composto pelas DEAs de soja e coco. É possível observar também que os sistemas utilizando SBA-DEA coco e SBA-DEA comercial apresentaram uma menor tensão inicial (primeiros minutos), provavelmente pela dissociação mais fácil das micelas formadas pelos respectivos surfactantes. Por terem uma cadeia menor, existiriam menos interações hidrofóbicas entre as moléculas, o que facilitaria esta dissociação. O sistema SBA-DEA mamona foi o que apresentou uma menor eficiência, possivelmente pela maior interação com a sílica, dificultando a liberação do surfactante. Este surfactante apresenta majoritariamente o ricinoleilamida, o qual é composto por um grupo hidroxila na cauda apolar. Assim, provavelmente ele apresenta uma maior dificuldade na liberação do surfactante poder

interagir com 3 diferentes pontos de ancoragem na superfície, levando em consideração o número de hidroxilas presente. Para ocorrer a liberação, se faz necessário com que todos os 3 grupos adsorvidos desorvam simultaneamente, como observou Liu et al., 2001.

Com relação ao tempo de equilíbrio dos sistemas, é possível observar que eles permaneceram praticamente inalterados depois de 6 horas, mostrando que esse sistema precisou de tempo maior para atingir o equilíbrio, diferentemente de quando se utilizou somente o surfactante, onde em 1 hora de análise quase todos os sistemas atingiram o equilíbrio. Esse maior tempo para atingir o equilíbrio possivelmente é ocasionado pela liberação dos surfactantes adsorvidos, além de uma possível competição entre os surfactantes liberados e as sílicas parcialmente hidrofobizadas pelos surfactantes não desorvidos.

É possível observar também que as tensões interfaciais medidas no tempo de 24 e 48 horas são ligeiramente superiores àquelas obtidas em 6 horas de análise. Esse mesmo comportamento foi observado por Dong e Johnson, 2003 e por Zargartalebi et al., 2014. Eles explicaram que quanto maior a concentração de surfactante no sistema, maior será o número de nanopartículas de sílica na interface. Assim, quando estas partículas estão presentes na interface, ou elas flutuam livremente na interface ou estão parcialmente mergulhadas em uma das duas camadas de líquido. Para ambas as situações, forças capilares laterais são formadas. Com o aumento de partículas na interface, ocorre a aproximação entre elas, levando ao aumento desta força capilar, sendo praticamente uniforme por toda a interface. A alta força de capilaridade resiste à deformação da interface elevando a tensão interfacial do sistema.

Com base nas concentrações de surfactante utilizado nos sistemas (0,05%) e ao se comparar as tensões obtidas nesta análise com os valores obtidos para a tensão interfacial presentes na Tabela 4.10, é possível observar um sinergismo ao se utilizar os sistemas SBA-DEA. Ocorrendo ou não a liberação completa dos surfactantes, todas as tensões interfaciais ao se utilizar as nanopartículas SBA-15 foram menores do que os sistemas usando somente os surfactantes. Esmaeilzadeh et al., 2014 utilizaram nanopartículas de ZrO_2 e surfactantes para redução de tensões interfaciais óleo/água. Eles observaram que, em sistemas n-heptano/água, as tensões interfaciais são sempre menores ao se utilizar uma mistura surfactante/sílica do que utilizando somente o surfactante e essas tensões tendem a diminuir até a CMC. O mesmo foi observado por Zargartalebi et al., 2014, onde eles observaram o mesmo comportamento ao utilizar dois tipos de nanopartículas de sílica (hidrofílicas e levemente hidrofóbicas) e um surfactante aniônico em sistemas água/querosene, concluindo a existência de um efeito sinérgico ao utilizar o sistema surfactante/nanopartículas de sílica.

O uso de nanopartículas de sílica não se resume a bons resultados na redução das tensões interfaciais. Zargartalebi et al., 2014 e 2015 mostraram também que o uso das nanopartículas de sílica diminuiu a perda por adsorção dos surfactantes nas rochas. Contudo eles não estudaram o processo de adsorção dos surfactantes nas partículas de sílica, para posterior liberação.

Pichot et al., 2012 observaram que partículas de sílica utilizadas em conjunto com surfactantes com HLB entre 3 e 6 (A/O), não apresentaram qualquer efeito sobre a tensão interfacial, a qual foi ditada pela concentração de surfactante usado, enquanto a combinação com surfactantes com alto HLB (O/A) afeta fortemente a tensão interfacial. Eles observaram também que em baixas concentrações do surfactante O/A, a sílica e o surfactante são adsorvidos na interface água/óleo, modificando a estrutura da interface. Em concentrações mais elevadas, a tensão interfacial só é ditada pela ação do surfactante. As DEAs utilizadas nesta tese apresentam um HLB próximo de 15, portanto elas podem ser utilizadas com as nanopartículas de sílica a fim de obter um sinergismo na redução da tensão interfacial, a qual foi observada para as concentrações utilizadas neste trabalho.

5 – CONCLUSÕES

O desempenho de dietanolamidas graxas (DEAs) obtidas a partir de rejeitos industriais de óleos vegetais (borras ácidas de coco, mamona e soja) como surfactantes foi avaliado com o objetivo de reduzir o custo dos surfactantes, além de usar matérias-primas renováveis.

Todas as DEAs sintetizadas mostraram uma boa eficiência na redução da tensão superficial da água, reduzindo essa propriedade de 72 para valores próximos de 28 mN/m (61%). Através das CMCs obtidas, calculou-se a área ocupada por molécula (a^S) dos diferentes surfactantes sintetizados e observou-se que as moléculas da DEA de mamona ocuparam uma área maior (119 Å) do que as das outras amidas, provavelmente pelo fato daquelas apresentarem uma hidroxila na cadeia hidrocarbônica, o que levaria a dois pontos de interação com a fase aquosa, aumentando a área ocupada.

A redução das tensões interfaciais dos surfactantes sintetizados foi comparada com a dos surfactantes comerciais (amida de coco e TWEEN 80). Observou-se que a amida graxa de soja apresentou os melhores resultados e reduziu a tensão interfacial de 33 para $4,9 \times 10^{-3}$ mN/m (redução de 99,98%) provavelmente devido ao maior tamanho da cadeia hidrocarbônica. Observou-se também que a presença do KCl contribuiu para a redução das tensões interfaciais em todos os sistemas, já que aumenta a polaridade da fase aquosa, aumentando o número de moléculas presentes na interface água/óleo, conseqüentemente, levando a uma maior redução da tensão interfacial.

A sílica SBA-15 sintetizada neste trabalho mostrou uma maior capacidade de adsorção da DEA de coco comercial ao se comparar com as outras sílicas avaliadas neste trabalho e a capacidade máxima de adsorção foi de 161 mg/g. Este fato se deve à sua alta área específica, ao seu percentual de grupos silanóis presentes na superfície e ao maior tamanho de poros da nanopartícula. O processo de adsorção das DEAs de coco comercial e sintetizada na sílica SBA-15 se ajustou melhor ao modelo isotérmico de Freundlich (multicamadas). No caso das DEAs de mamona e soja o processo de adsorção se ajustou melhor ao modelo de Langmuir (monocamada).

A adsorção da DEA comercial de coco em areia e calcário mostrou que haverá perdas por adsorção deste surfactante ao utilizá-lo em recuperação avançada e os processos de adsorção em areia e calcário se adaptaram melhor ao modelo de Langmuir (monocamada), provavelmente pela menor área superficial dos materiais utilizados.

As análises na região do infravermelho, bem como por TGA mostraram que as DEAs sintetizadas continuaram adsorvidos na sílica SBA-15 após lavagem com água, indicando uma forte interação adsorvente/adsorvato.

Os sistemas SBA-DEAs (surfactante adsorvido a sílica) também apresentaram uma redução da tensão superficial da água, reduzindo esta propriedade de 72 para valores próximos a 40 mN/m. Apesar de ocorrer a redução da tensão, por medidas de teor de carbono não se constatou a liberação dos surfactantes em água, indicando que a sílica é hidrofobizada.

Por tensiometria observou-se que os sistemas SBA-DEAs apresentaram liberação do surfactante quando em contato com a fase óleo. Com exceção da DEA de mamona, todos os surfactantes reduziram 97 % da tensão interfacial depois de 6 horas de análise, sendo que a DEA de coco apresentou uma liberação inicial mais rápida do que os outros surfactantes, provavelmente por apresentar uma cadeia menor e, conseqüentemente, uma menor interação hidrofóbica. Entretanto a DEA de soja mostrou-se mais eficiente, levando a tensões interfaciais menores que 1mN/m.

Um novo sistema de liberação controlada de surfactantes foi desenvolvido nesta tese, mostrando que a sílica SBA-15 sintetizada pode ser utilizada como nanocarreadora de surfactantes, liberando-os somente quando em contato com o óleo e, assim, evitando a perda dos surfactantes por adsorção nas rochas reservatórios.

6 – REFERÊNCIAS

www.abiove.com.br acessado em 03/07/15;

<http://www.biodieselbr.com/forum/discussao/21/a-mamona-e-uma-boa-opcao-de-negocio-ou-nao/> acessado em 07/07/15.

ADEWUYI, A. Synthesis and surface-active property of diethanolamide and epoxidised diethanolamide surfactant from the seed oil of *Baphia nitida*. **Arabian Journal of Chemistry**, Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214002330>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

AHMADI, M. A.; ZENDEHBOUDI, S.; SHAFIEI, A.; JAMES, L. Nonionic surfactant for enhanced oil recovery from carbonates: adsorption kinetics and equilibrium, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 51 (2012) 9894–9905.

AHMADI, M. A.; SHADIZADEH, S. R. Adsorption of novel nonionic surfactant and particles mixture in carbonates: enhanced oil recovery implication, **Energy Fuels**, 26 (2012) 4655–4663.

AHUALLI, S.; G. IGLESIAS, R.; WACHTER, W.; DULLE, M.; MINAMI, D.; GLATTER, O. Adsorption of anionic and cationic surfactants on anionic colloids: supercharging and destabilization. **Langmuir**, 27 (2011) 9182–9192.

AKHTER, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 121 (1997) 103-109.

ALHASSAWI, H., ROMERO-ZERÓN, L. New Surfactant Delivery System for Controlling Surfactant Adsorption onto Solid Surfaces. Part I: Static Adsorption Tests. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 93 (2015) 1188-1193.

ALVES, M. O.; SOBRINHO, J. N.; CARVALHO, J. M. M. Possibilidades da mamona como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel no nordeste brasileiro, **Série Documentos do ETENE N° 1**, Banco do Brasil, Fortaleza, 2004.

ALVES, R. **Estudo termoanalítico e de compatibilidade fármaco-excipiente de Rifampicina e alguns medicamentos utilizados na terapêutica da tuberculose**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo.

ALVES, R.; REIS, T.V.S., SILVA, L. C. C., STORPÍRTS, S.; MERCURI, L.P.; MATOS, J.R. Thermal behavior and decomposition kinetics of rifampicin polymorphs under isothermal and non-isothermal conditions. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 46 (2010) 343-351.

ANDERSON, J.; ROSENHOLM, J.; AREVA, S.; LINDEN, M. Influences of material characteristics on ibuprofen drug loading and release profiles from ordered micro- and mesoporous silica matrices. **Chem. Mater.**, 21 (2004) 4160-4167.

ANDRADE, G. F.; SOARES, D. C. F.; ALMEIDA, R. K. S.; SOUSA, E. M. B. Mesoporous Silica SBA-16 Functionalized with Alkoxysilane Groups: Preparation, characterization, and release profile study. **Journal of Nanomaterials**, 2012 (2012) Article ID 816496, 10 páginas.

ANGARSKA, J. K.; TACHEV, K. D.; DENKOV, N. D. Composition of mixed adsorption layers and micelles in solutions of sodium dodecyl sulfate and dodecyl acid diethanol amide. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 233 (2004) 193–201.

ARIGA, K.; MORI, T.; ISHIHARA, S.; KAWAKAMI, K.; HILL, J. P. Bridging the difference to the billionth-of-a-meter length scale: how to operate nanoscopic machines and nanomaterials by using macroscopic actions. **Chem. Mater.**, 26 (2014) 519-532.

AZEEM, B.; KUSHAARI, K.; MAN, Z. B.; BASIT, A.; THANH, T. H. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, 181 (2014) 11-21.

AUGHENBAUGH, W.; RADIN, S.; DUCHEYNE, P. Silica sol-gel for the controlled release of antibiotics. II. The effect of synthesis parameters on the in vitro release kinetics of vancomycin, *J. Biomed. Mater. Res.*, 57 (2001) 321-326.

BABU, K.; PAL, N.; BERA, A.; SAXENA, V. K.; MANDAL, AJAY. Studies on interfacial tension and contact angle of synthesized surfactant and polymeric from castor oil for enhanced oil recovery. **Applied Surface Science**, 353 (2015) 1126–1136.

BAE, S.; WANTKE, K.; MOTSCHMANN, H. On the factor in Gibbs equation for ionic surfactants, **The Journal of Physical Chemistry B**, 103 (1999) 1045–1050.

BANAT, I. M. Biosurfactants, more in demand than ever. **Biofutur**, 198 (2000) 44-47.

BARROS, S. D. T.; COELHO, A. V.; LACHTER, E. R.; SAN GIL, R. A. S.; DAHMOUCHE, K. PAIS DA SILVA, M. I.; SOUZA, A. L. F. Esterification of lauric acid with butanol over mesoporous materials. **Renewable Energy**, 50 (2013) 585-589.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. J.; HALEN, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. The volume and area distributions in porous substances. **J. Am. Chem. Soc.**, 73 (1951) 373-380.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; CHMITT, K. D.; CHU, C. T.-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, 114 (1992) 10834-10843.

BEDNARSKI, W.; ADAMCZAK, M.; TOMASIK, J.; PLASZCZYK, M. Application of oil refinery waste in the biosynthesis of glycolipids by yeast. **Bioresource Technology**, 95 (2004) 15–18.

BELMOUJAHID, Y.; BONNE, M.; SCUDELLER, Y.; SCHLEICH, D.; GROHENS, Y.; LEBEAU B. Thermal conductivity of monolithic assemblies of SBA-15 ordered mesoporous silica particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, 201 (2015) 124-133.

BELTRÃO, N. E. M. **A cadeia da mamona no Brasil, com ênfase para o segmento p&d: estado da arte, demandas de pesquisa e ações necessárias para o desenvolvimento**, Embrapa Algodão, Campina Grande - PB, 2004.

BENDJERIOU-SEDJERARI, A.; PELLETIER, J. D. A.; ABOU-HAMAD, E.; EMSLEY, L.; BASSET, J-M. A well-defined mesoporous amine silica surface via selective ammoniation of SBA-15. **Chem Commun.**, 48 (2012) 3067-3069.

BENINCASA, M.; CONTIERO, J.; MANRESA, M. A.; MORAES, I. O. Rhamnolipid production by *Pseudomonas aeruginosa* LBI growing on soapstock as the sole carbon source. **Journal of Food Engineering**, 54 (2002) 283–288.

BERA, A.; KUMAR, T.; OJHA, K.; MANDAL, A. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, 284 (2013) 87– 99.

BERGER, P. D. e LEE, C. H. Improved ASP process using organic alkali. SPE 99581, SPE/DOE **Symposium on Improved Oil Recovery**, Tulsa, Oklahom, Abril 24–26, 2006.

BHOSLE, B. M.; SUBRAMANIAN, R. – New approaches in deacidification of edible oils – a review. **Journal of Food Engineering**, 69 (2005) 481.

BRASIL, Ministério de Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RESOLUÇÃO RDC nº306 de 23 de dezembro, 2003. **Regulamento Técnico sobre rotulagem de alimentos embalados**. Diário Oficial da Federativa República do Brasil, Brasília, 26 de dezembro de 2003. Seção I, p. 33-34b.

BRINKER, C.J. Porous inorganic materials. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, 1 (1996) 798 – 805.

BRINCK, J.; JÖNSSON, B.; TIBERG, F. Kinetics of nonionic surfactant adsorption and desorption at the silica–water interface: One component. **Langmuir**, 14 (1998) 1058-1071.

BRINCK, J.; JÖNSSON, B.; TIBERG, F. Kinetics of nonionic surfactant adsorption and desorption at the silica–water interface: Binary Systems. **Langmuir**, 14 (1998) 5863.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, 60 (1938) 309-319.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**, 3.ed. São Paulo, Livraria Varela, 2003, p. 238.

CARMONA, T.; PINEIRO, M.; MONTEIRO, C. J. P.; PEREIRA, M. M.; VALENTE, A. J. M. Interactions between cationic surfactants and 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin tetrasodium salt as seen by electric conductometry and spectroscopic techniques. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 481 (2015) 288–296.

CAPRIOLI, G.; GIUSTI, F.; BALLINI, R.; SAGRATINIA, G.; VILA-DONAT, P.; VITTORI, S.; FIORINI, D. Lipid nutritional value of legumes: Evaluation of different extraction methods and determination of fatty acid composition. **Food Chemistry**, 192 (2016) 965-971.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; ALMEIDA, L. E. Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, 309 (2007) 402–411.

CHAMIEH, J.; DAVANIER, F.; JANNIN, V.; DEMARNE, F.; COTTET, H. Size characterization of commercial micelles and microemulsions by Taylor dispersion analysis. **International Journal of Pharmaceutics**, 492 (1–2) (2015) 46-54.

CAREY, F.A., **Organic Chemistry**, McGraw Hill, New York, 1992, 1015.

CLUNIE, S. J.; INGRAM, B. T.; IN: PARFITT, G. D.; ROCHESTER, C. H. (Eds.), **Adsorption from solution at the solid/liquid interface**, Academic Press, New York, 1983, p. 105, Capítulo 3.

CORKILL, J. M.; GOODMAN, F. F.; TATE, J. R. Adsorption of non-ionic surface-active agents at the Graphon/solution interface. **Trans. Faraday Soc.**, 62 (1966) 979.

CURBELO, F. D. S., **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2006.

- CURBELO, F. D. S.; SANTANNA, V. V.; BARROS NETO, E. L.; DUTRA JR., T. V.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; GARNICA, A. I. C. Adsorption of nonionic surfactants in sandstones. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 293 (2007) 1-4.
- CVENGROS, J. Physical refining of edible oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 72 (1995) 1193–1196.
- DABROWSKI, A. Adsorption-from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, 93 (2001) 135-224.
- DELGADO, M. A.; VALENCIA, C.; SANCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M.; GALLEGOS, C. Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating greases. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 45 (2006) 1902–1910.
- DEMIRBAS, A.; ALSULAMI, H. E.; HASSANEIN, W. S. Utilization of Surfactant Flooding Processes for Enhanced Oil Recovery (EOR). **Petroleum Science and Technology**, 33 (2015) 1331–1339.
- DENOYEL, R.; ROUQUEROL, J. Thermodynamic (including microcalorimetry) study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants onto silica, kaolin, and alumina. **J. Colloid Interface Sci.**, 143 (1991) 555-572.
- DESPERT, G. e OBERDISSE, J. Formation of micelle-decorated colloidal silica by adsorption of nonionic surfactant. **Langmuir**, 19 (2003) 7604–7610.
- DHAINAUT, J.; DACQUIM, J. P.; LEE, A. F.; WILSON, K. Hierarchical macroporous–mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis. **Green Chemistry**, 12 (2010) 296-303.

DINARVAND, R.; MOGHADAM, S. H.; SHEIKHI, A.; ATYABI, F. Effect of surfactant HLB and different formulation variables on the properties of poly-D,L-lactide microspheres of naltrexone prepared by double emulsion technique. **Journal of Microencapsulation**, 22 (2005) 139–151.

DOBIAS, B. **Coagulation and Flocculation: Theory and Applications**. Surfactant Science Series, Vol. 47, 1993.

DUMONT, M. J. e NARINE, S. S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. **Food Research International**, 40 (2007) 957–974.

DUTTA, S. e KARAK, N. Synthesis, characterization of poly(urethane amide) resins from Nahar seed oil for surface coating applications. **Progress in Organic Coatings**, 53 (2005) 147–152.

EL KADIB, A.; HESEMANN, P.; MOLVINGER, K.; BRANDNER, J.; BIOLLEY, C.; GAVEAU, P.; MOREAU, J. J. E.; BRUNEL, D. Hybrid materials and periodic mesoporous organosilicas containing covalency bonded organic anion and cation featuring MCM-41 and SBA-15 structure. **Journal of the American Chemical Society**, 131 (2009) 2882–2892.

ELRAIES, K. A.; TAN, I. M.; FATHADDIN, M. T.; ABO-JABAL, A. Development of a new polymeric surfactant for chemical enhanced oil recovery. **Pet. Sci. Technol.**, 29 (2011) 1521–1528.

EL-SUKKARY, M. M. A.; SHAKER, N. O.; ISMAIL, D. A.; AHMED, S. M.; ZAKI, M. F.; AWAD, A. I. Surface parameters, biodegradability and antimicrobial activity of some amide ether carboxylates surfactants. **Egyptian Journal of Petroleum**, 21 (2012), 37–43.

EN14103, 2003. Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents, **European Committee for Standardization**: Brussels, 2003.

ESKILSSON, K.; YAMINSKY, V. V. Deposition of monolayers by retraction from solution: ellipsometric study of cetyltrimethylammonium bromide adsorption at silica–air and silica–water interfaces. **Langmuir**, 14 (1998) 2444-2450.

ESMAEILZADEH, P.; HOSSEINPOUR, N.; BAHRAMIAN, A.; FAKHROUEIAN, Z.; ARYA, S. Effect of ZrO₂ nanoparticles on the interfacial behavior of surfactant solutions at air–water and n-heptane–water interfaces. **Fluid Phase Equilib.**, 361 (2014) 289–295.

EWIN, J. **O lado sadio das gorduras: ácidos graxos essenciais para uma vida e uma aparência saudáveis**. Rio de Janeiro: Campus, 1997, p. 17-44.

FAMEAU, A. L.; HOUSSOU, B. H.; VENTUREIRA, J. L.; NAVAILLES, L.; NALLET, F.; NOVALES, B.; DOULIEZ, J. P. Self-assembly, foaming, and emulsifying properties of sodium alkyl carboxylate/guanidine hydrochloride aqueous mixtures. **Langmuir**, 27 (2011) 4505–4513;

FERNANDO, S. H. C.; JHA, S. NO_x reduction from biodiesel fuels. **Energy & Fuels**, 20 (2006) 376–382.

FINEA, K. E. e COLEA, J. C. Effect of cottonseed meal with or without soapstock, canola meal, or urea on soil fertility and growth of marigold and redbud. **Journal of Plant Nutrition**, 36 (2013) 1982-1995.

- FLICK, E. W. **Industrial surfactants. An industrial guide.** 2ª Edição. Ed. Elsevier Science, 1993.
- FRÉ, N. C. **Acidulação de Borra de Neutralização de Óleo de Soja.** Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- FREIRE, L. M. S. **Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos.** Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- FREITAS, F. A. **Estudo de surfactantes obtidos a partir de borras ácidas provenientes do refino de óleos vegetais.** Dissertação de mestrado. IQ-UFRJ, 2011.
- FONTES, H. R., **Novos Cenários para a cultura do coqueiro gigante no Brasil.** Publicado em 21/12/2009 – EMBRAPA.
- FOO, K. Y. e HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 156 (2010) 2-10.
- FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Short-time synthesis of SBA-15 using various silica sources. **J Colloid Interface Sci.**, 287 (2005)717-20.
- FURST, E. M.; PAPAC, E. S.; TILTON, R. D. Coadsorption of polylysine and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide on silica. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35 (1996) 1566-1574.

GECOL, H.; SCAMEHORN, J. F.; CHRISTIAN, S. D.; GRADY, B. P.; RIDDELL, F. Use of surfactants to remove water based inks from plastic films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 189 (2001) 55-64.

GIBSON, L.T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chem. Soc. Rev.**, 43 (2014) 5163-5172.

GIRALDO, J.; BENJUMEA, P.; LOPERA, S.; CORTES, F. B.; RUIZ, M. A. Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids. **Energy Fuels**, 27 (2013) 3659–3665.

GOYAL, P. S.; DASANNACHARYA, B. A.; KELKAR, V. K.; MANOHAR, C.; SRINIVASA, RAO, K.; VALAULIKAR, B. S. Shapes and sizes of micelles in CTAB solutions. **Physica B**, 174 (1991) 196-199.

GOMES, E. L., **Síntese de peneiras moleculares contendo nióbio ou titânio e aplicação em epoxidação catalítica**. Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

GU, D e SCHUETH, F. Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides. **Chem. Soc. Rev.**, 43 (2014) 313-344.

HAH, D. O. e SCHECHTER, R. S. **Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding**. Academic, (1977) New York.

HARTLEY, G. S. **Aqueous solutions of paraffin chain salts**; Hermann e Cie: Paris, 1936.

HARTMAN, L. Deacidification of edible oils by short path distillation. **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, 55 (1978) 191–192.

HASHEM, R.; NASSAR, N. N.; ALMA, P. P. Enhanced heavy oil recovery by in situ prepared ultradispersed multimetallic nanoparticles: A study of hot fluid flooding for Athabasca bitumen recovery. **Energy Fuels**, 27 (2013) 2194–2201.

HAYES, M. E.; EL-EMARY, M.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. Surface tension and selected micellar solution thermodynamic properties of some N,N-bis-(2-hydroxyethyl) amides. **Journal of dispersion science and technology**, 1 (1980) 297-321.

HAZRA, C.; KUNDU, D.; CHAUDHARI, A. Lipopeptide biosurfactant from *Bacillus clausii* BS02 using sunflower oil soapstock: evaluation of high throughput screening methods, production, purification. **RSC Adv.**, 5 (2015) 2974-2982.

HE, Q.; SHI, J.; ZHU, M.; CHEN, Y.; CHEN, F. The three-stage in vitro degradation behavior of mesoporous silica in simulated body fluid. **Microporous Mesoporous Mater.**, 131 (2010) 314-320.

HE, Q.; ZHANG, Z.; GAO, F.; LI, Y.; SHI, J. In vivo biodistribution and urinary excretion of mesoporous silica nanoparticles: effects of particle size and PEGylation. **Small**, 7 (2011) 271-280.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. A. Coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery in low-medium permeability Berea sandstone. Proceedings of the 2013 SPE **International Symposium on Oil field Chemistry**; The Woodlands, TX, 8–10 de Abril de 2013.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. A core flood investigation of nanofluid enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111 (2013) 128–138.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. Effect of some parameters influencing enhanced oil recovery process using silica nanoparticles: An experimental investigation. **Proceedings of the SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition**; Beach Rotana Hotel, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 16 – 18 de setembro de 2013.

HENDRANINGRAT, L.; LI, S.; TORSÆTER, O. Enhancing oil recovery of low-permeability Berea sandstone through optimized nanofluids concentration. **Proceedings of the 2013 SPE Enhanced Oil Recovery Conference**; Kuala Lumpur, Malaysia, 2–4 de Julho de 2013.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Caderno de Altos Estudos: Brasília, 2004, 200.

HUANG, Z.; ZHONG, H.; WANG, S.; XIA, L.; ZHAO, G.; LIU, G. Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals. **Minerals Engineering**, 56 (2014) 145-154.

ILER, R.K., **The chemistry of silica**, John Wiley & Sons, New York, 1979.

IGLAUER, S.; WU, Y.; SHULER, P.; TANG, Y.; GODDARD, W. A. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. **Journal of Petroleum Science and Eng.**, 71 (2010) 23-29.

INAGAKI, S; GUAN, S; FUKUSHIMA, Y; OHSUNA, T.; TERASAKI, O. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks. **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (1999) 9611–9614.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. J. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Chem. Soc., Faraday Trans. II**, 72 (1976) 1525.

ISRAELACHVILI, J. N.; WERNNERSTRÖM, H. Hydration or steric forces between amphiphilic surfaces? **Langmuir**, 6 (1990) 873-876.

IUPAC, **Pure and Applied Chemistry, manual of symbols and terminology**, v. 31, p. 578, 1978.

JIN, H; Z. LIU, Z; OHSUNA, T; TERASAKI, O; INOUE, Y; SAKAMOTO, K; NAKANISHI, T; ARIGA, K.; CHE, S. Control of Morphology and Helicity of Chiral Mesoporous Silica. **Adv. Mater.**, 18 (2006) 593-596.

SERRES, J. D. S.; SOARES, D.; CORAZZA, M. L.; KRIEGER, N.; MITCHELL, D. A. Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for systems related to the production of ethyl esters of fatty acids from soybean soapstock acid oil. **Fuel**, 47 (2015) 147–154.

JONSSON, B.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; KORNBBER, B.; **Surfactants and Polymers in aqueous solutions**; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 1998.

JU, B.; FAN, T.; MA, M. Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles. **China Particuol.**, 4 (2006) 41–46.

JU, B.; FAN, T. Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media. **Powder Technol.**, 192 (2009) 195–202.

- JU, B.; DAI, S.; LUAN, Z.; ZHU, T.; SU, X.; QIU, X. Study of wettability and permeability change caused by adsorption of nanometer structured polysilicon on the surface of porous media. **Proceedings of the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition**; Melbourne, Victoria, Australia, 8 – 10 de outubro de 2002.
- JURADO, E.; HERRERA-MÁRQUEZ, O.; PLAZA-QUEVEDO, A.; VICARIA, J. M. Interaction between non-ionic surfactants and silica micro/nanoparticles. Influence on the cleaning of dried starch on steel surfaces. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 21 (2015) 1383–1388.
- KAMALAKAR, K.; SATYAVANI, K.; MOHINI, Y.; PRASAD, R. B. N.; KARUNA, M. S. L. Synthesis of thumba, castor and sal fatty ethanolamide-based anionic surfactants. **J. Surfact. Deterg.**, 17 (2014) 637–645.
- KANG, P. K.; SHAH, D. O. Filtration of Nanoparticles with Dimethyldioctadecylammonium Bromide Treated Microporous Polypropylene Filters. **Langmuir**, 13 (1997) 1820-1826.
- KAPPOR, M. P.; VINU, A.; FUJI, W.; KIMURA, T.; YANG, Q.; KASAMA, Y.; YANAGI, M.; JUNEJA, L. R. **Microporous Mesoporous Materials**, 128 (2010) 187-193.
- KARIMI, A.; FAKHROUEIAN, Z.; BAHRAMIAN, A.; KHIABANI, N. P.; DARABAD, J. B.; AZIN, R.; ARYA, S. Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications. **Energy Fuels**, 26 (2012) 1028–1036.
- KARTHIKA, P.; ATAEE-ESFAHANI, H.; DENG, Y.-H; WU, K.C.W; RAJALAKSHMI, N; DHATHATHREYAN, K. D; ARIVUOLI, D.; ARIGA, K.; YAMAUCHI, Y. Hard-templating Synthesis of Mesoporous Pt-Based Alloy Particles with Low Ni and Co Contents. **Chem. Lett.**, 42 (2013) 447.

- KHASANOV, N. M.; MAMADZHANOV, K.; BASH, S. M.; YUR'EVA, N.; KHUDOERBEKOVA, K.; KURBANOV, A. N. **Drilling Fluid**, SU 1406140, (1988).
- KO, J. H.; PARK, R-S.; JEON, J-K.; KIM, D. H.; JUNG, S-C.; KIM, S. C.; PARK, Y-K. Effect of surfactant, HCl and NH₃ treatments on the regeneration of waste activated carbon used in selective catalytic reduction unit. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, online 14 de agosto de 2015.
- KO, K. M.; CHON, B. H.; JANG, S. B.; JANG, H. Y. Surfactant flooding characteristics of dodecyl alkyl sulfate for enhanced oil recovery. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20 (2014) 228–233.
- KOKUNESOSKI, M.; GULICOVSKI, J.; MATOVIC, B.; LOGAR, M.; MILONJIC, S. K.; BABIC, B. Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. **Materials Chemistry and Physics**, 124 (2010) 1248–1252.
- KOSUGE, K.; KUBO, S.; KIKUKAWA, N.; TAKEMORI, M. Effect of pore structure in mesoporous silicas on VOC dynamic adsorption/desorption performance. **Langmuir**, 23 (2007) 3095-3102.
- KOVACIC, P. Mechanism of drug and toxic actions of gossypol: Focus on reactive oxygen species and electron transfer. **Current Medicinal Chemistry**, 10 (2003) 2711–2718;
- KRASUCKA, P.; STEFANIAK, W.; KIERYYS, A.; GOWOREK, J. One-pot synthesis of two different highly porous silica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, 221 (2016) 14-22.
- KRESGE, T. C.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, 359 (1992) 710-712.

- KUMAR, S.; ASWAL, V. K.; KOHLBRECHER, J. Size-Dependent Interaction of Silica Nanoparticles with Different Surfactants in Aqueous Solution. **Langmuir**, 28 (2012) 9288–9297.
- LAI, C.-YU.; TREWYN, B. G.; JEFTINIJA, D. M.; JEFTINIJA, K.; XU, S.; JEFTINIJA, S.; LIN, V. S.-Y. A mesoporous silica nanosphere-based carrier system with chemically removable CdS nanoparticle caps for stimuli-responsive controlled release of neurotransmitters and drug molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, 125 (2013) 4451-4459.
- LAI, S. K. J. Brief history of ETOX NOR flash memory. **Nanotechnol Nanosci.**, 12 (2012) 7597-7603.
- LEMARCHAND, C.; COUVREUR, P.; VAUTHIER, C.; COSTANTINI, D.; GREF, R. **International Journal of Pharmaceutics**, 254 (2003) 77–82.
- LEVITT, D. B.; POPE, G. A. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. **Proceedings of the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery**; Tulsa, OK, 20–23 de Abril de 2008.
- LI, Y.; HE, X.; CAO, X.; ZHAO, G.; TIAN, X.; CUI, X. Molecular behavior and synergistic effects between sodium dodecylbenzene sulfonate and Triton X-100 at oil/water interface,. **Journal of Colloid and Interface Science**, 307 (2007) 215–220.
- LI, Y.; ZHANG, P.; DONG, F. L.; CAO, X. L.; SONG, X. W.; CUI, X. H. **Journal of Colloid and Interface Science**, 290 (2005) 275–280.
- LI, X.; HE, Q.; SHI, J. Global gene expression analysis of cellular death mechanisms induced by mesoporous silica nanoparticle-based drug delivery system. **ACS Nano.**, 8 (2014) 1309-1320.

- LIDE, R. D. **Bond Lengths and Angles in Gas-Phase Molecules**, in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (Internet Version 2010), ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL; (http://www.hbcnetbase.com//articles/09_02_90.pdf, consultado em 08/11/2015).
- LIN, H.; QU, F.; WU, X.; XUE, M.; ZHU, G.; QIU, S. Mixed surfactants-directed the mesoporous silica materials with various morphologies and structures. **J. Solid State Chemistry**, 184 (2011) 1415-1420.
- LINDMAN, B.; WERNNERSTRÖM, H. Miceles. Amphiphile aggregation in aqueous solution. **Top. Current Chem.**, 87 (1980) 1-87.
- LIU, J. F.; MIN, G.; DUCKER, W. A. AFM study of adsorption of cationic surfactants and cationic polyelectrolytes at the silica-water interface. **Langmuir**, 17 (2001) 4895-4903.
- LIU, S. **Alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery process**. PhD thesis, Department of Chemical Engineering, Houston, TX: Rice University (2008).
- LIU, Z. Effects of surfactants on foliar uptake of herbicides – a complex scenario. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 35 (2004) 149-153.
- LOPES, C. R.; D'OCA, C. R. M.; DUARTE, R. C.; KURZ, M. H. S.; PRIMEL, E. G.; CLEMENTIN, R. M.; VILLARREYES, J. A. M.; D'OCA, M. G. M. Síntese de novas amidas graxas a partir da aminólise de ésteres metálicos. **Quím. Nova**, 33 (2010) 1335-1341.
- LOTFABAD, T. B.; EBADIPOUR, N.; ROOSTAAZAD, R. Evaluation of a recycling bioreactor for biosurfactant production by *Pseudomonas aeruginosa* MR01 using soybean oil waste. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, (2015). DOI: 10.1002/jctb.4733.

- LUGO, D.; OBERDISSE, J.; KARG, M.; SCHWEINS, R.; FINDENEKG, G. H. Surface aggregate structure of nonionic surfactants on silica nanoparticles. **Soft Matter**, 5 (2009) 2928-2936.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, 24 (2001) 885-892.
- MACIÁN, M.; SEGUER, J.; INFANTE, M. R.; SELVE, C.; VINARDELL, M. P. Preliminary studies of the toxic effects of derived from lysine non-ionic surfactants. **Toxicology**, 106 (1996) 1-9.
- MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente**. 2011. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- MAL, N. K.; FUJIWARA, M.; TANAKA, Y. Photocontrolled reversible release of guest molecules from coumarin-modified mesoporous silica. **Nature**, 421 (2003) 350-353.
- MALEKI, E.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. Castor oil — a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters. **Fuel Processing Technology**, 112 (2013) 129–132.
- MALIK, W. U e CHAND, P. Critical micelle concentration of lauric acid-diethanolamine condensate by polarographic and spectrophotometric methods: a comparative study. **The Journal of the American Oil Chemists' Society**, 43 (1966) 446-448.
- MANILO, M. V.; LEOVKA, N. I.; BARANY, S. Stability of multi-walled carbon nanotube + laponite hybrid particles in aqueous suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 481 (2015) 199-206.

- MANDAL, A. e KAR, S. A thermodynamic assessment of micellization for a mixture of sodium dodecyl benzene sulfonate and Tween 80 surfactants for ultralow interfacial tension. **Fluid Phase Equilibria**, 408 (2016) 212-222.
- MANDAVI, RASHMI. **Kinetic studies of some esters and amides in presence of micelles**. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química. Instituto de Tecnologia de Bhilai, Índia, 2011.
- MARTÍNEZ-AISPURO, M.; FIGUEROA-VELASCO, J.; L. ZAMORA-ZAMORA, V.; SÁNCHEZ-TORRES, M. T.; ORTEGA-CERRILLA, M. E.; CORDERO-MORA, J. L.; MARTINS, L.; CARDOSO, D., Influence of surfactant chain length on basic catalytic properties of Si-MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, 106 (2007) 8–16.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, 29 (2006) 358-364.
- MERCURI, L.P.; CARVALHO, L.V.; LIMA, A.F.; QUAYLE, C.; FANTINI, M.C.A.; TANAKA, G.S.; CABRERA, W.H.; FURTADO, M.F.D.; TAMBOURGI, D.V.; MATOS, J.R.; JARONIEC, M.; SANT'ANNA, O.A. Ordered mesoporous silica SBA15: a new effective adjuvant to induce antibody response. **Small**, 2 (2006) 254-256.
- MINATTI, E.; ZANETTE, D. Salt effects on the interaction of poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 113 (1996) 237-246.
- MIRANDA, C. R.; DE LARA, L.S.; TONETTO, B. C. Stability and mobility of functionalized silica nanoparticles for enhanced oil recovery application. **Soc. Pet. Eng. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition**, 12-14 de Junho, Noordwijk, the Netherlands (2012).

MIRONENKO, O. N.; KUKSOV, A. K.; PARPIEV, S. K.; MAKHMUDOV, T. M. **Lignin-containing agent for treating drilling muds and water-based buffer fluids**, SU 1530635, (1989).

MOLTEBERG, E. L.; VOGT, G.; NILSSON, A.; FROLICH, W. Effects of storage and heat processing on the content and composition of free fatty acids in oats. **Cereal Chem.**, 72 (1995) 88-93.

MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.; MAXWELL, R. S.; STUCKY, G. D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.; FIROUZI, A.; JANICKE, M.; CHMELKA, B. F. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. **Science**, 261 (1993) 1299-1303.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. **C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária – UFC, 2014.

NASKAR, B.; DEY, A.; MOULIK, S. P. Counter-ion effect on micellization of ionic surfactants: A comprehensive understanding with two representatives, sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB). **Journal of Surfactants and Detergents**, 16 (2013) 785-794.

NELSON, P.H. Pore throat sizes in sandstones, tight gas sandstones, and shales, **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, 93 (2009) 329-340.

NITSCHKE, M., PASTORE, G. M. "Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações." **Química Nova**, 25 (2002) 1-13.

NUNES, S. P. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil**. DESER – Departamento de Estudos Socioeconômicos Rurais, Nº 159. Junho de 2007.

O'BRIEN, R. D. – **Fats and oils formulating and processing for applications** (2nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, (2004) 68–69.

OLIVEIRA, R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas, princípios e aplicações em processamento cerâmico: Fazendo Arte Editorial**, São Paulo, 2000.

ÖZTÜRK, E. Performance, emissions, combustion and injection characteristics of a diesel engine fuelled with canola oil–hazelnut soapstock biodiesel mixture. **Fuel Processing Technology**, 129 (2015) 183–191.

OWOSENI, O.; NYANKSON, E.; ZHANG, Y.; ADAMS, D. J.; HE, J.; SPINU, L.; MCPHERSON, G. L.; BOSE, A.; GUPTA, R. B.; JOHN, V. T. Interfacial adsorption and surfactant release characteristics of magnetically functionalized halloysite nanotubes for responsive emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 463 (2016) 288–298.

PAL, A. e CHAUDHARY, S. Ionic liquids effect on critical micelle concentration of SDS: Conductivity, fluorescence and NMR studies. **Fluid Phase Equilibria**, 372 (2014) 100–104.

PARK, J-Y.; KIM, D-K.; LEE, J-S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, 101 (2010) S62–S65.

PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. Experimental studies on adsorption of surfactants onto cellulosic surface and its relevance to detergency. **Journal of the institution of engineers of Singapore**, 43 (2003) 34-44.

PARIA, S.; KHILAR, K. "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface." **Advances in Colloid and Interface Science**, 110 (2004) 75– 95.

- PARTYKA, S.; ZAINI, S.; LINDHEIMER, M.; BRUN, B. The adsorption of non-ionic surfactants on a silica gel. **Colloids Surf.**, 12 (1984) 255-270.
- PAUNOV, V. N.; BINKS, B. P.; ASHBY, N. P. Adsorption of charged colloid particles to charged liquid surfaces. **Langmuir**, 18 (2002) 6946–6955.
- PEI, H.; ZHANG, G.; GE, J.; ZHANG, J. ZHANG, Q. Investigation of synergy between nanoparticle and surfactant in stabilizing oil-in-water emulsions for improved heavy oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 484 (2015) 478-484.
- PEÑA, J. E. M.; VIEIRA, S. L.; BORSATTI, L.; PONTIN, C.; RIOS, H. V. Energy utilization of by-products from the soybean oil industry by broiler chickens: Acidulated soapstock, lecithin, glycerol and their mixture. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, 16 (2014) 437-442.
- PÉREZ-GRAMATGES, A.; MATHEUS, C. R. V.; LOPES, G.; SILVA, J. C.; NASCIMENTO, R. S. V. Surface and interfacial tension study of interactions between water-soluble cationic and hydrophobically modified chitosans and nonylphenol ethoxylate. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 418 (2013) 124–130.
- PICHOT, R.; SPYROPOULOS, F.; NORTON, I. T. Competitive adsorption of surfactants and hydrophilic silica particles at the oil–water interface: Interfacial tension and contact angle studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, 377 (2012) 396–405.
- PONNAPATI, R.; KARAZINCIR, O.; DAO, E.; NG, R.; MOHANTY, K. K.; KRISHNAMOORTI, R. Polymer-functionalized nanoparticles for improving waterflood sweep efficiency: Characterization and transport properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 50 (2011) 13030–13036.

- PORTET, F.; DESBÈNE, P. L.; TREINER, C. Adsorption isotherms at a silica/water interface of the oligomers of polydispersed nonionic surfactants of the alkylpolyoxyethylated series. **J. Colloid Interface Sci.**, 194 (1997) 379-391.
- PRESTON, W C. Some Correlating Principles of Detergent Action. **The Journal of Physical Chemistry**, Irondale, Ohio, USA, p. 84-97. jan. 1948.
- RADIN, S. DUCHEYNE P.; KAMPLAIN T.; TAN B. H. Silica sol-gel for the controlled release of antibiotics. I. Synthesis, characterization, and in vitro release. **J. Biomed. Mater. Res.**, 57 (2001) 313-320.
- RAHIMOV, R. A.; ASADOV, Z. H. Coconut oil fatty acid ammonium-type salts. **Journal of Molecular Liquids**, 182 (2013) 70–75.
- RAKESH, S.; MEETA, S. S.; SINHARAY, R. K. Malhotra. Jatropha – Palm biodiesel blends: Na optimum mix for Asia. **Fuel**, 86 (2007) 1365-1371.
- RAJPUT, S. D.; MAHULIKAR, P. P. GITE, V. V. Biobased dimer fatty acid containing two pack polyurethane for wood finished coatings. **Progress in Organic Coatings**, 77 (2014) 38–46.
- RAVERA, F.; SANTINI, E.; LOGLIO, G.; FERRARI, M.; LIGGIERI, L. J. Effect of nanoparticles on the interfacial properties of liquid/liquid and liquid/air surface layers. **Phys. Chem. B**, 110 (2006) 19543–19551.
- RAZAK, D. M.; SYAHRULLAIL, S.; SAPAWE, N.; AZLI, Y.; NURALIZA, N. A new approach using palm olein, palm kernel oil, and palm fatty acid distillate as alternative biolubricants: improving tribology in metal-on-metal contact. **Tribology Transactions**, 58 (2015) 511-517.
- REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; SAN GIL, R. A. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos

- provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, 38 (2015) 1307-1312.
- REN, Z. H. Mechanism of the salt effect on micellization of an aminosulfonate amphoteric surfactant. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 54 (2015) 9683–9688.
- RIOS, L.A., **Heterogeneously catalyzed reactions with vegetable oils: epoxidation and nucleophilic epoxid ring-opening with alcohols**. Tese de Doutorado, Technischen Hochschulen Aachen, 2003;
- RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. **Quím. Nova**, 32 (2009) 518-521.
- ROSEN, M.J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**, third ed., John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- RUIZ-FLORES, A.; GONZÁLEZ-MUÑOZ, S. S. Effect of fatty acids source on growth performance, carcass characteristics, plasma urea nitrogen concentration, and fatty acid profile in meat of pigs fed standard- or low-protein diets. **Spanish Journal of Agricultural Research**, 10 (2012) 993-1004.
- SAKATA, K. e KUNITAKE, T. Siloxane polymer films with varied microstructures. **Chem. Lett.**, 18 (1989) 2159-2162.
- SAMANTA, A.; OJHA, K.; SARKAR, A.; MANDAL, A. Surfactant and surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery. **Can. Pet. Explor. Dev.**, 2 (2001) 13–18.
- SAMPAIO, C. G.; FREITAS, F. A.; SOUZA, F. T. C.; BRITO, E. B.; BECKER, H.; TREVISAN, M. T. S. Characterization and Use of Noni (*Morinda citrifolia* L.) Seeds

- for the Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions. **International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS**, 15 (2015) 21-31.
- SANTOS, F. K. G.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 333 (2009) 156–162.
- SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (Dhahran (SA)). MAZEN KANJ E YUN CHEA CHANG. **Controlled release of surfactants for enhanced oil recovery**. US 2013/0023450 A1, 18 Jul. 2011, 24 Jan. 2013.
- SCHRAMM, L. L., Ed., **Emulsions, fundamentals and applications in the petroleum industry**; American Chemical Society: Washington, DC, 1992.
- SCHRAMM, L. L. Ed., **Foams, fundamentals and applications in the petroleum industry**; American Chemical Society: Washington, DC, 1994.
- SCHRAMM, L. L. **Surfactants – Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, first paperback edition, Cambridge University, New York, 2010, pp 6.
- SERRES, J. D. S.; SOARES, D.; CORAZZA, M. L.; KRIEGER, N.; MITCHELL, D. A. Liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling for systems related to the production of ethyl esters of fatty acids from soybean soapstock acid oil. **Fuel**, 147 (2015) 147-154.
- SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4 ed. Porto Alegre, Bookman, 2008.
- SILVA, L.C.C. **Síntese de sílica mesoestruturada empregando tratamento hidrotérmico em forno de micro-ondas**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYYA, D. K. – A comparative-study between biorefining combined with other processes and physical refining of high-acid mohua oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 69 (1992) 1146–1149.

SHEN, D.; YANG, J.; LI, X.; ZHOU, L.; ZHANG, R.; LI, W.; CHEN, L.; WANG, R.; ZHANG, F.; ZHAO, D. Biphasic stratification approach to three-dimensional dendritic biodegradable mesoporous silica nanospheres. **Nano Lett.**, 14 (2014) 923-932.

SHENG, J; **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice**, Gulf Professional Publishing, Burlington, MA 2011.

SHRESTHA, L. K.; YAMAUCHI, T.; HILL, J. P.; MIYAZAWA, K.; ARIGA, K. Fullerene crystals with bimodal pore architectures consisting of macropores and mesopores. **J. Am. Chem. Soc.**, 135 (2013) 586-589.

SLOWING, I.I.; TREWYN, B. G.; LIN, V. S.-Y. Mesoporous silica nanoparticles for intracellular delivery of membrane-impermeable proteins. **J. Am. Chem. Soc.**, 129 (2007) 8845-8849.

SOMASUNDARAN, P.; HUANG, U. L. Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid liquid interfaces, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 88 (2000) 179–208.

SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, Volume 1, 2nd Edition. CRC Press. Columbia University, New York, USA, 2006.

SON, H.; KIM, H.; LEE, G.; KIM, J.; SUNG, W. Enhanced oil recovery using nanoparticle-stabilized oil/water emulsions. **Korean J. Chem. Eng.**, 31 (2014) 338-342.

STÅLGREN, JOHAN J. R. **Adsorption of Surfactants at the Solid-Liquid Interface: A quartz crystal microbalance study**. Tese de Doutorado. Department of Chemistry, Surface Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2002.

STEVENS, C.E., **In kirk-othmer encyclopedia of chemical technology**, 2nd ed.; Wiley: New York. 19 (1969) 507-593;

STOLL, W. M.; AL SHUREQI, H.; FINOL, J.; AL-HARTHY, S. A. A.; OYEMADE, S.; KRUIJF, A.; VAN WUNNIK, J.; ARKESTEIJN, F.; BOUWMEESTER, R.; FABER, M.J. Alkaline-surfactant-polymer flood: from the laboratory to the field. In: **SPE EOR CONFERENCE AT OIL & GAS WEST ASIA, 2010**, Muscat, Oman. Anais. Muscat: Society of Petroleum Engineers (SPE), 11-13 Abril, 2010.

SU, E.; WEI, D. Improvement in biodiesel production from soapstock oil by one-stage lipase catalyzed methanolysis. **Energy Conversion and Management**, 88 (2014) 60–65.

SUN, Z.; DENG, Y.; WEI, J.; GU, D.; TU, B.; ZHAO, D. Hierarchically ordered macro-/mesoporous silica monolith: tuning macropore entrance size for size-selective adsorption of proteins. **Chem. Mater.**, 23 (2011) 2176-2184.

SWERN, D. **Refining and Bleaching**. In: SWERN, D. Bailey's Industrial Oil and fat products. 4 ed. New York: Wiley and Sons, 1982, v. 2, cap. 4, p. 253-314.

TANG, F; LI, L.; CHEN, D. Mesoporous Silica Nanoparticles: Synthesis, Biocompatibility and Drug Delivery. **Adv. Mater.**, 24 (2012) 1504-1534.

TATHE, S. D. e JAGTAP, R. N. Design novel polyhydroxyl fatty amide based on *Balanites roxburgii* oil and its application for coating. **Designed Monomers and Polymers**, 17 (2014) 717-725.

TEIXEIRA, S., **Modificações catalíticas de óleos vegetais para a produção de insumos químicos**, Tese de doutorado, UNICAMP – SP, 2006.

TEIXEIRENSE, M., **Conjuntura mensal da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB)**, março de 2011.

TIBERG, F.; JÖNSSON, B.; LINDMAN, B. Ellipsometry studies of the self-assembly of nonionic surfactants at the silica-water interface: Kinetic aspects. **Langmuir**, 10 (1994) 3714.

TIBERG, F. Physical characterization of non-ionic surfactant layers adsorbed at hydrophilic and hydrophobic solid surfaces by time-resolved ellipsometry. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 92 (1996) 531-538.

TIRAPEGUI, J. **Nutrição: Fundamentos e Aspectos Atuais**. São Paulo: Atheneu, 2002, p. 49-62.

TOLIWAL, S. D. e PATEL, K. Preparation and surfactante properties of diethanolamides of rice bran, soybean and rapessed proteins. **Journal of scientific & industrial research**, 66 (2007) 385-387.

TORRES, L.; MOCTEZUMA, A.; AVENDAÑO, J. R.; MUÑOZ, A.; GRACIDA, J. Comparison of bio- and synthetic for EOR. **Journal of petroleum science and engineering**, 76 (2011) 6-11.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.

USTA, N.; OZTURK, E.; CAN, O.; CONKUR, E. S.; NAS, S.; CON, A. H., et al. Combustion of biodiesel fuel produced from hazelnut soapstock/waste sunflower oil mixture in a Diesel engine. **Energy Conversion and Management**, 46 (2005) 741–755.

- VAN BOMMEL, K. J. C.; FRIGGERI, A.; SHINKAI, S. **Organic templates for the generation of inorganic materials.** *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42 (2003) 980-999.
- VARACHE, M.; BEZVERKHYY, I.; BOUYER, F.; CHASSAGNON, R.; BARAS, F.; BOUYER, F. Improving structural stability of water-dispersed MCM-41 silica nanoparticles through post-synthesis pH aging process. **Nanopart. Res.**, 17 (2015) 356.
- VALLET-REGI, M.; BALAS, F.; COLILLA, M.; MANZANO, M. Drug confinement and delivery in ceramic implants. **Drug. Metab. Lett.**, 1 (2007) 37-40.
- VELEGOL, B. S.; FLEMING, B. D.; BIGGS, S.; WANLESS, E. J.; TILTON, R. D. Counterion effects on hexadecyltrimethylammonium surfactant adsorption and self-assembly on silica. **Langmuir**, 16 (2000) 2548-2556.
- VIEIRA, S. L.; KINDLEIN, L.; STEFANELLO, C. SIMOES, C. T.; SANTIAGO G.O.; MACHADO, L.P. Energy utilization from various fat sources by broiler chickens at different ages. **International Journal of Poultry Science**, 14 (2015) 257-261.
- WANG, H., AND MILLER, B. Development of a new surfactant-polymer system and its implementation in Dagang oilfield. **J. Pet. Gas Eng.**, 4 (2013) 118–126.
- WANG, H.; CAO, X.; ZHANG, J.; AND ZHANG, A. Development and application of dilute surfactant–polymer flooding system for Shengli oilfield. **J. Pet. Sci. Eng.**, 65 (2009) 45–50.
- WANG, L.; HU, Y.; LIU, J.; SUN, Y.; SUN, W. Flotation and adsorption of muscovite using mixed cationic–nonionic surfactants as collector. **Powder Technology**, 276 (2015) 26-33.
- WANG, X.; PEI, Y.; LU, M.; LU, X.; DU, X. Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials. **J. Mater. Sci.**, 50 (2015) 2113–2121.

WU, S.; TSURUOKA, T.; TERABE, K.; HASEGAWA, T.; HILL, J.P.; ARIGA, K.; AONO, M. A polymer-electrolyte-based atomic switch. **Adv. Funct. Mater.**, 21 (2011) 93-99.

WU, S. H.; PENDLETON, P. Adsorption of anionic surfactant by activated carbon: effect of surface chemistry, ionic strength and hydrophobicity. **J. Colloid Interface Sci.**, 243 (2001) 306-315.

WU, Y.; SHULER, P.; BLANCO, M.; TANG, W.; GODDARD, W. A., **SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Dallas, Texas, USA, 9/10/2005.**

WU, Y.; MAHMOUDKHAHNI, A.; WATSON, P.; FENDERSON, T.; NAIR, M. Development of new polymers with better performance under conditions of high temperature and high salinity. **Proceedings of the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia**; Muscat, Oman, 16–18 de Abril de 2012.

WYATT, K.; PITTS, M. J. H.; SURKALO, “Economics of field proven chemical flooding technologies,” **SPE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers**, Tulsa, OK, 20–23 de Abril de 2008.

XIAO, D.; JIA, H.-Z.; ZHANG, J.; LIU, C.-W.; ZHUO, R.-X.; ZHANG, X.-Z. A dual-responsive mesoporous silica nanoparticle for tumor-triggered targeting drug delivery. **Small**, 10 (2014) 591-598.

YANAGISAWA, T.; SHIMIZU, T.; KURODA, K.; KATO, C. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 63 (1990) 988-992.

- YAO, D.; CHEN, Y.; JIN, R. Different dimensional silica materials prepared using shaped block copolymer nanoobjects as catalytic templates. **J. Mater. Chem. B**, 3 (2015) 5786-5794.
- YE, Z.; QIN, X.; LAI, N.; PENG, Q.; LI, X.; LI, C. Synthesis and performance of an acrylamide copolymer containing nano-SiO₂ as enhanced oil recovery chemical. **Journal of Chemistry**, 2013 (2013) 1-10.
- YOSHIMURA, T.; OHORI, R.; ESUMI, K. Solution properties of amphiphilic telomers with multiple sugar chains and terminal alkyl chain. **Journal of Oleo Science**, 62 (2013) 571-577.
- YU, Z.; LI, N.; ZHENG, P.; PAN, W.; TANG, B. Temperature-responsive DNA-gated nanocarriers for intracellular controlled release. **Chem. Commun.**, 50 (2014) 3494-3497.
- ZARGARTALEBI, M.; BARATI, N.; KHARRAT, R. Influences of hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles on anionic surfactant properties: Interfacial and adsorption behaviors. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 119 (2014) 36-43.
- ZARGARTALEBI, M.; KHARRAT, R.; BARATI, N. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles. **Fuel**, 143 (2015) 21-27.
- ZHAI, L.; TAN, X.; LI, T. CHEN, Y.; HUANG, X. Influence of salt and polymer on the critical vesicle concentration in aqueous mixture of zwitterionic/anionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 276 (2006) 28-33.
- ZHAO, X. S.; AUDSLEY, F.; LU, G. Q. Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature, **J. Phys. Chem. B**, 102 (1998) 4143-4146.

ZHANG, Q.-Q.; CAI, B.-X.; XU, W.-J.; GANG, H.-Z.; LIU, J.-F.; YANG, S.-Z.; MU, B.-Z. Novel zwitterionic surfactant derived from castor oil and its performance evaluation for oil recovery. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 483 (2015) 87-95.

ZHANG, T.; DAVIDSON, A.; BRYANT, S. L.; HUH, C. Nanoparticle-stabilized emulsions for applications in enhanced oil recovery. **Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium**; Tulsa, OK, 24–28 de Abril de 2010.

ZHANG, T.; DAVIDSON, D.; BRYANT, S. L.; HUH, C. Nanoparticle-stabilized emulsions for applications in enhanced oil recovery, in: **SPE 129885 Presented at SPE Improved Oil Recovery Symposium**, Tulsa, Oklahoma, USA, 24–28 de Abril de 2010.

ZHANG, T.; ESPINOSA, D.; YOON, K.Y.; RAHMANI, A.R.; YU, H.; CALDELAS, F.M.; CHUN, H. Engineered nanoparticles as harsh-condition emulsion and foam stabilizers and as novel sensors, in: **SPE 21212 Presented at the Offshore Technology Conference**, Houston, Texas, USA, 2–5 de Maio de 2011.

ZHANG, T.; ROBERTS, M. R.; BRYANT, S.; CHUN, H. Foams and emulsions stabilized with nanoparticles for potential conformance control applications, in: **SPE 12 1744 Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry**, Woodlands, Texas, USA, 20 –22 de Abril de 2009.

ZHANG, W.; WANG, R.; ZHANG, Q.; LI, J. Humidity sensitive properties of K-doped mesoporous sílica SBA-15. *J. Phys. Chem. Solids*, 73 (2012) 517-522.

ZHURAVLEV, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 173 (2000) 1–38.

ZHU, J.; SHI, J.; LI, Y.; CHEN, H.; SHEN, W.; DONG, X. Storage and release of ibuprofen drug molecules in hollow mesoporous silica spheres with modified pore surface. **Microporous and Mesoporous Materials**, 85 (2005) 75-81.

ZHU, J.; SHI, J.; SHEN, W.; CHEN, H.; DONG, X.; RUAN, M. Preparation of novel hollow mesoporous silica spheres and their sustained-release property. *Nanotechnology*, 16 (2005) 2633-2638.

7- ANEXOS

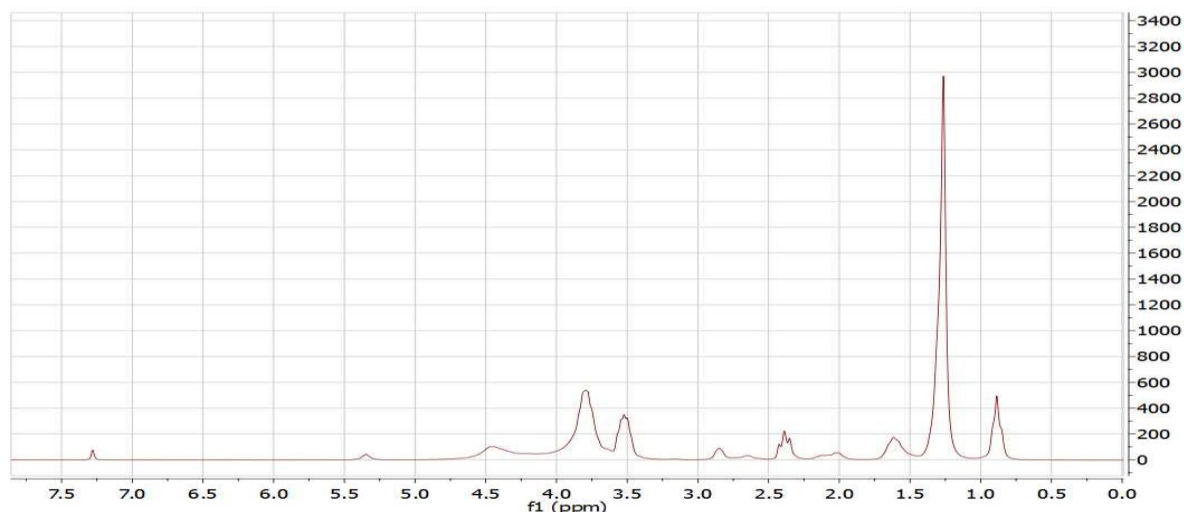


Figura 1. Espectro de RMN ^1H da amida graxa proveniente da borra de coco

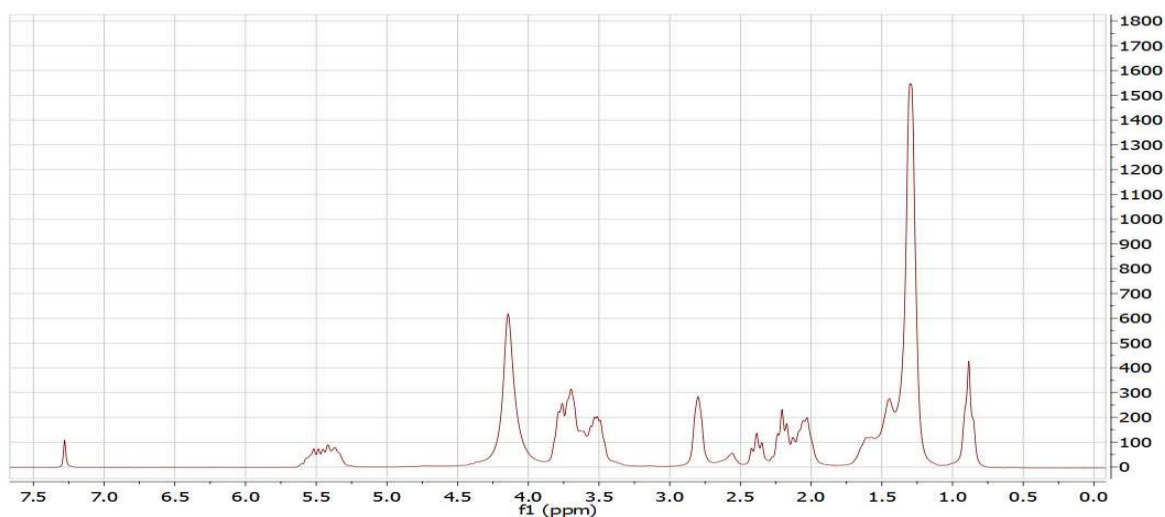


Figura 2. Espectro de RMN ^1H da amida graxa proveniente da borra de mamona

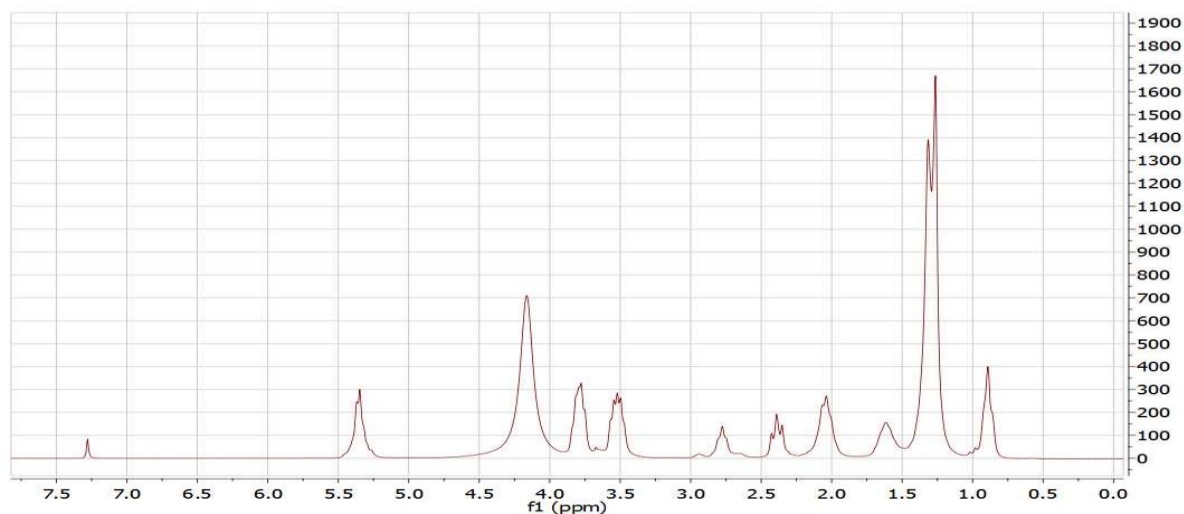


Figura 3. Espectro de RMN ¹H da amida graxa proveniente da borra de Soja

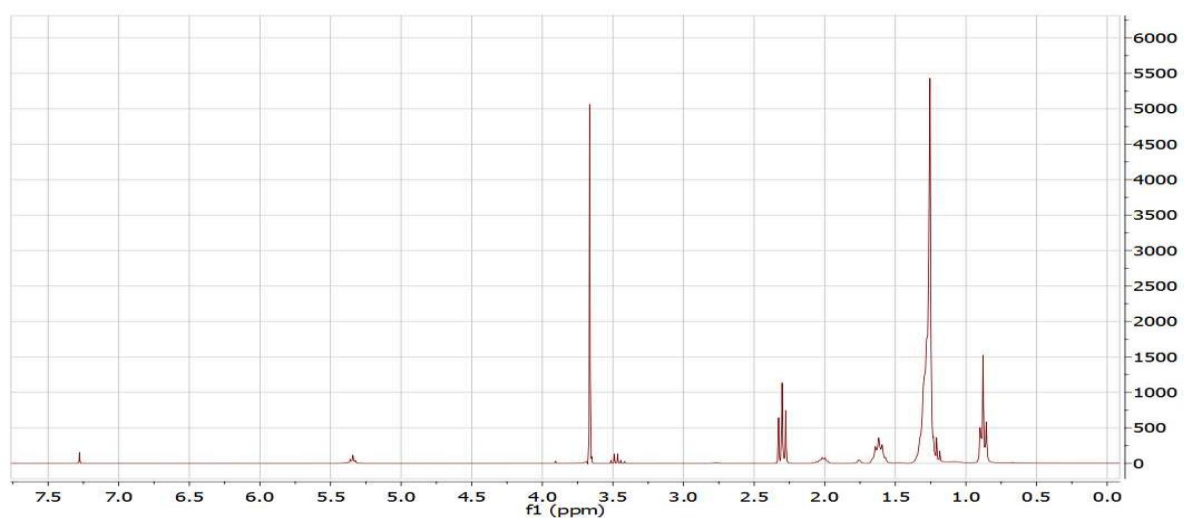


Figura 4. Espectro de RMN ¹H do éster metílico proveniente da borra de coco

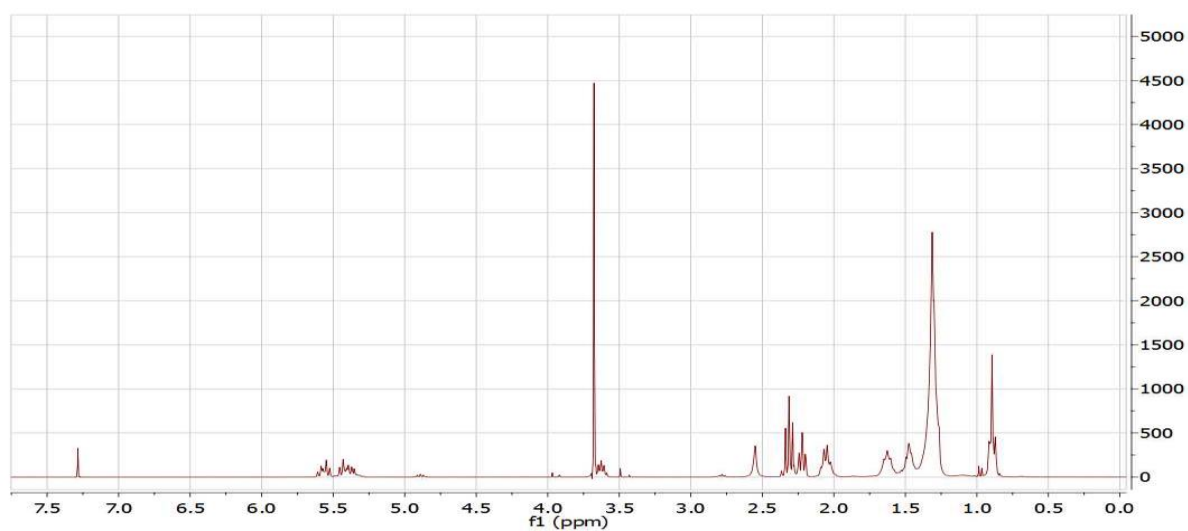


Figura 5. Espectro de RMN ¹H do éster metílico proveniente da borra de mamona

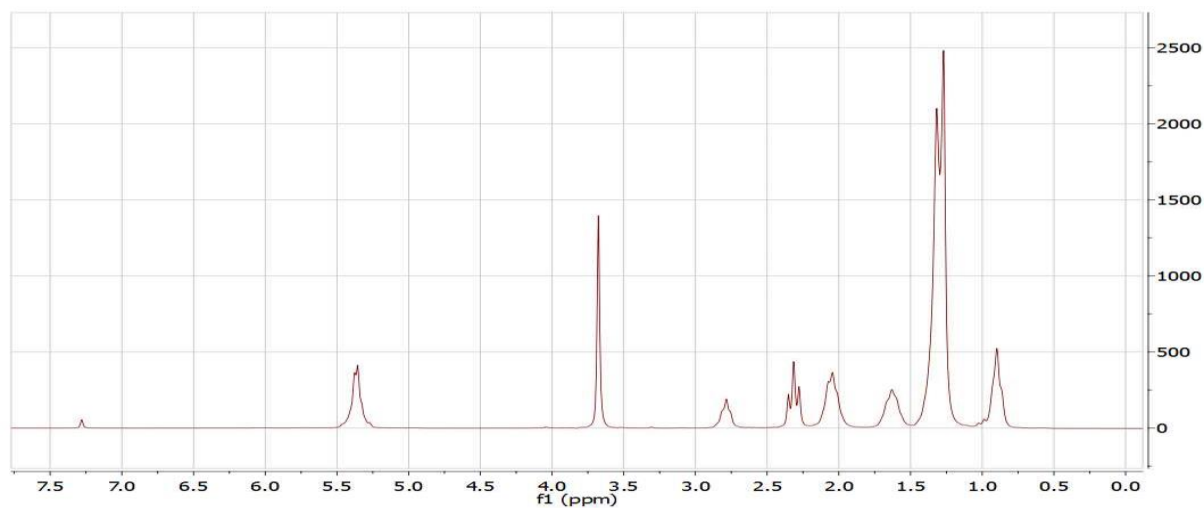


Figura 6. Espectro de RMN ^1H do éster metílico proveniente da borra de soja

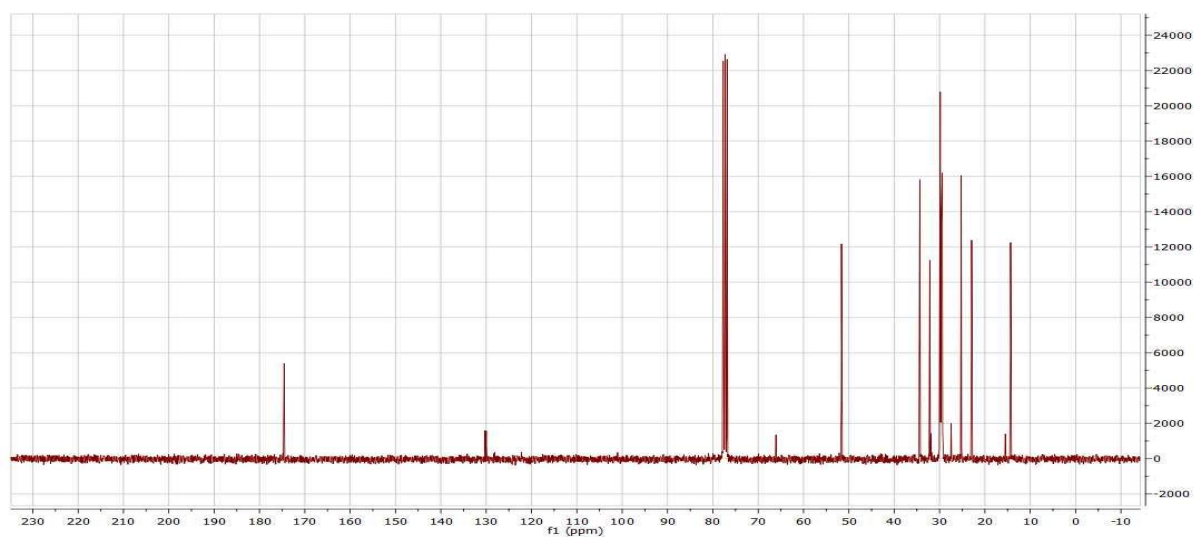


Figura 7. Espectro de RMN ^{13}C do éster metílico proveniente da borra de coco

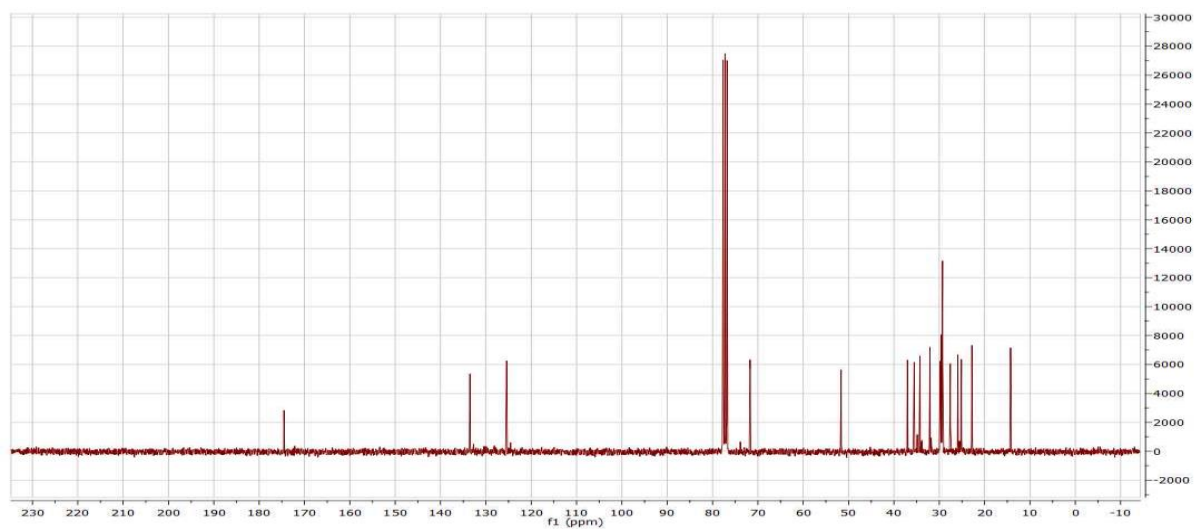


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do éster metílico proveniente da borra de mamona

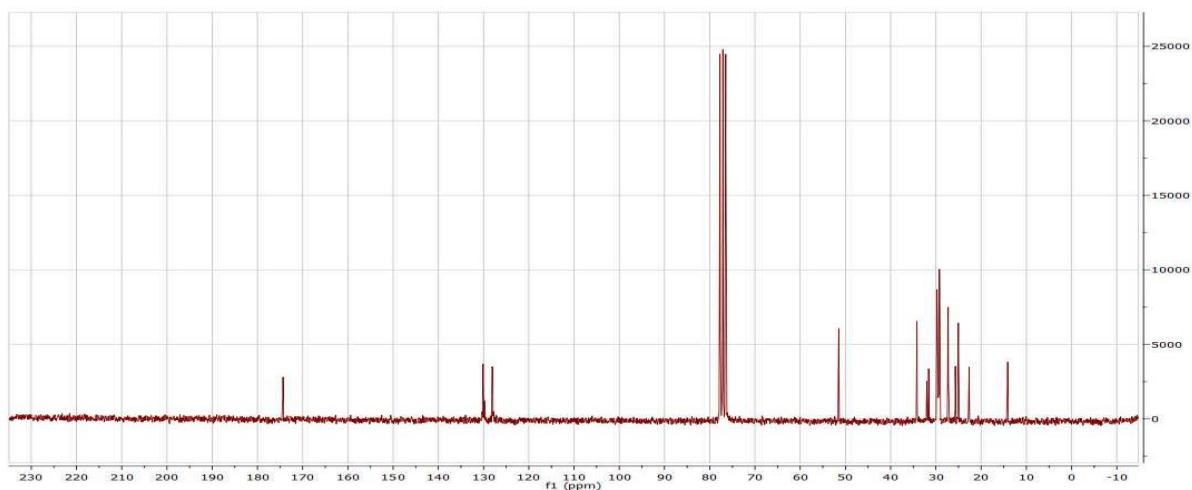


Figura 9. Espectro de RMN ^{13}C do éster metílico proveniente da borra de soja

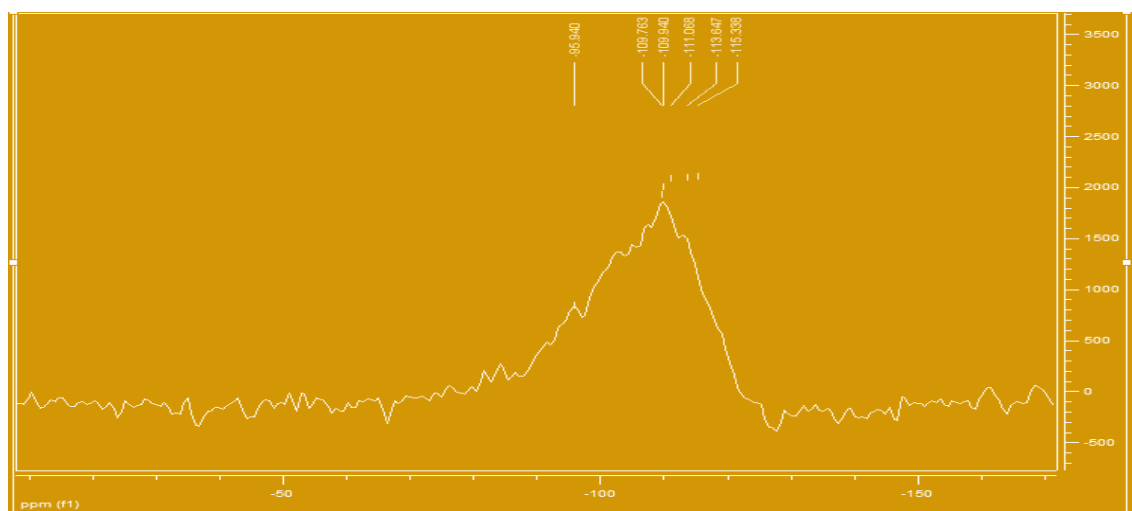


Figura 10. Ressonância Magnética Nuclear de Silício da sílica SBA-15

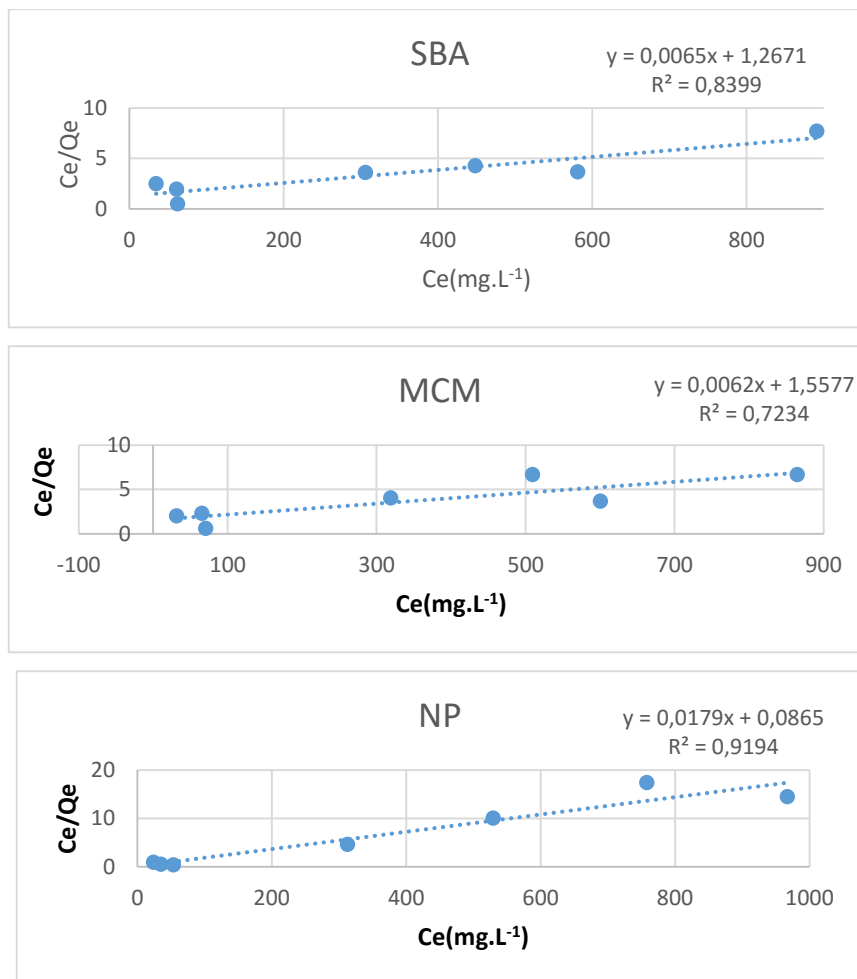


Figura 11. Isothermas de adsorção da DEA de coco comercial nas sílicas sintetizadas SBA-15, MCM-41 e na sílica comercial (NP) ajustadas ao modelo de Langmuir

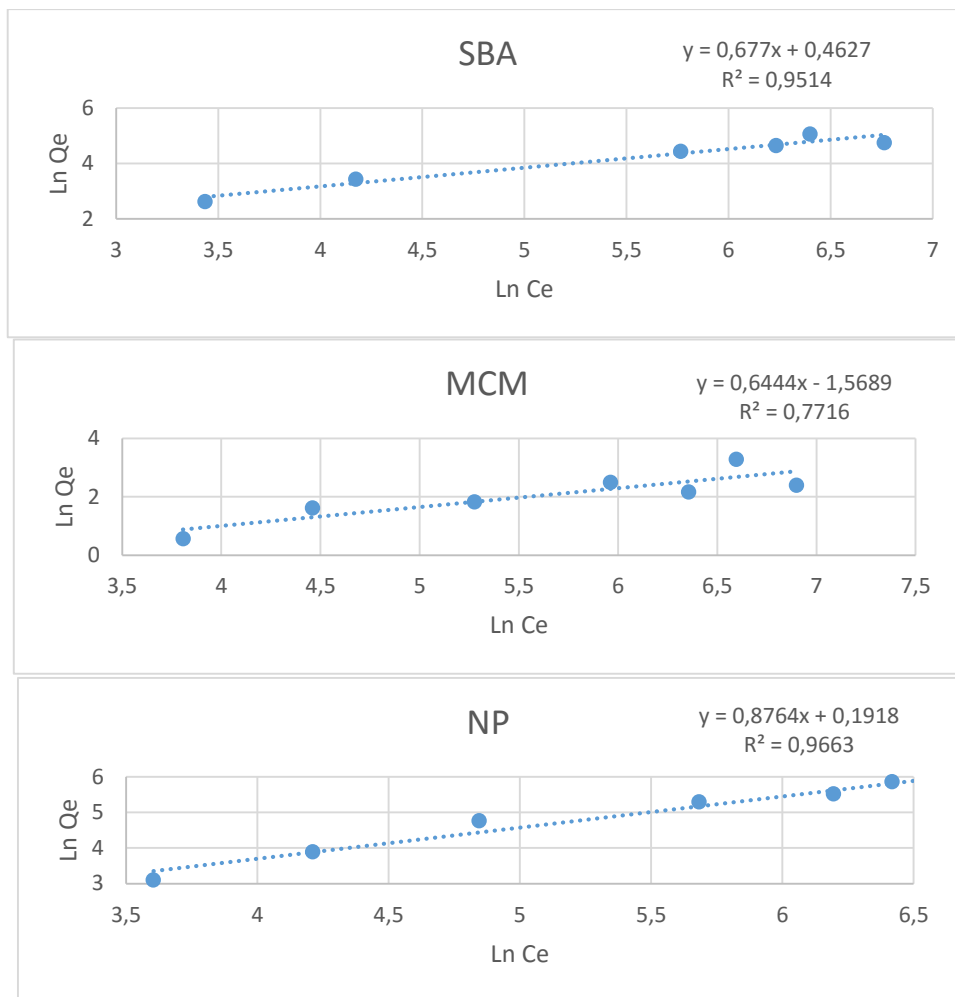


Figura 12. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial nas sílicas sintetizadas SBA-15, MCM-41 e na sílica comercial (NP) ajustadas ao modelo de Freundlich

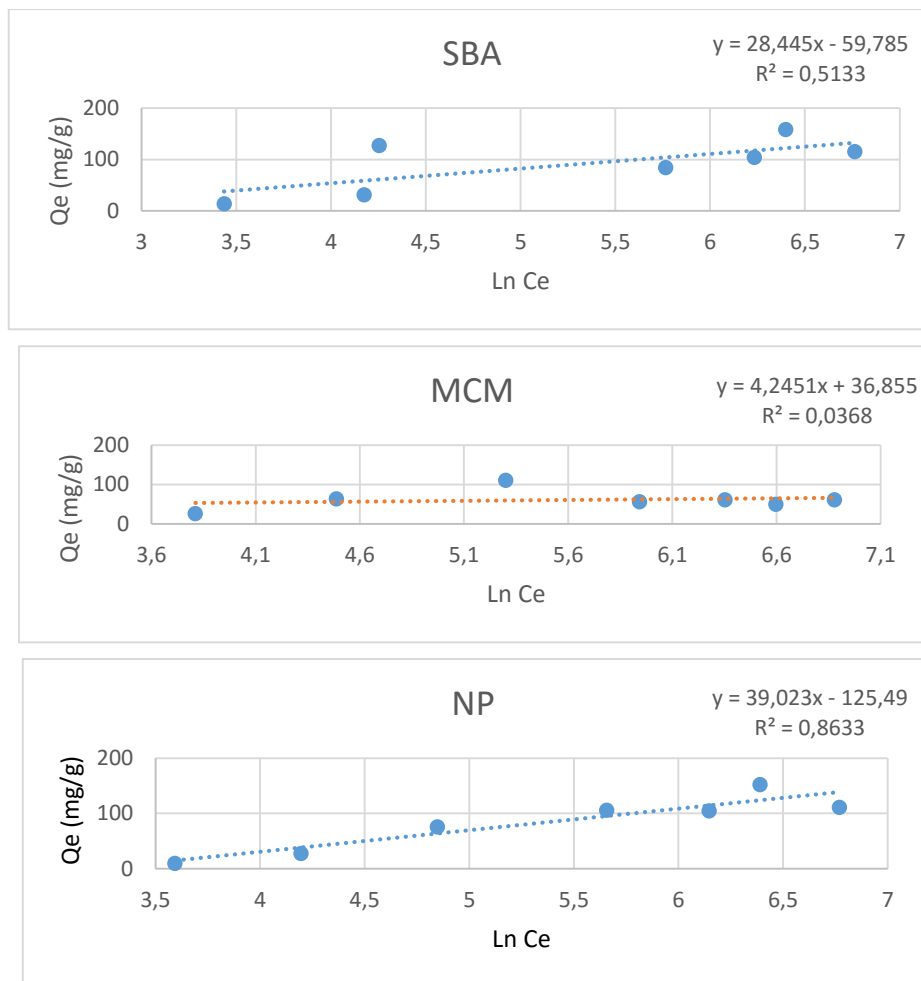


Figura 13. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial nas sílicas sintetizadas SBA-15, MCM-41 e na sílica comercial (NP) ajustadas ao modelo de Temkin

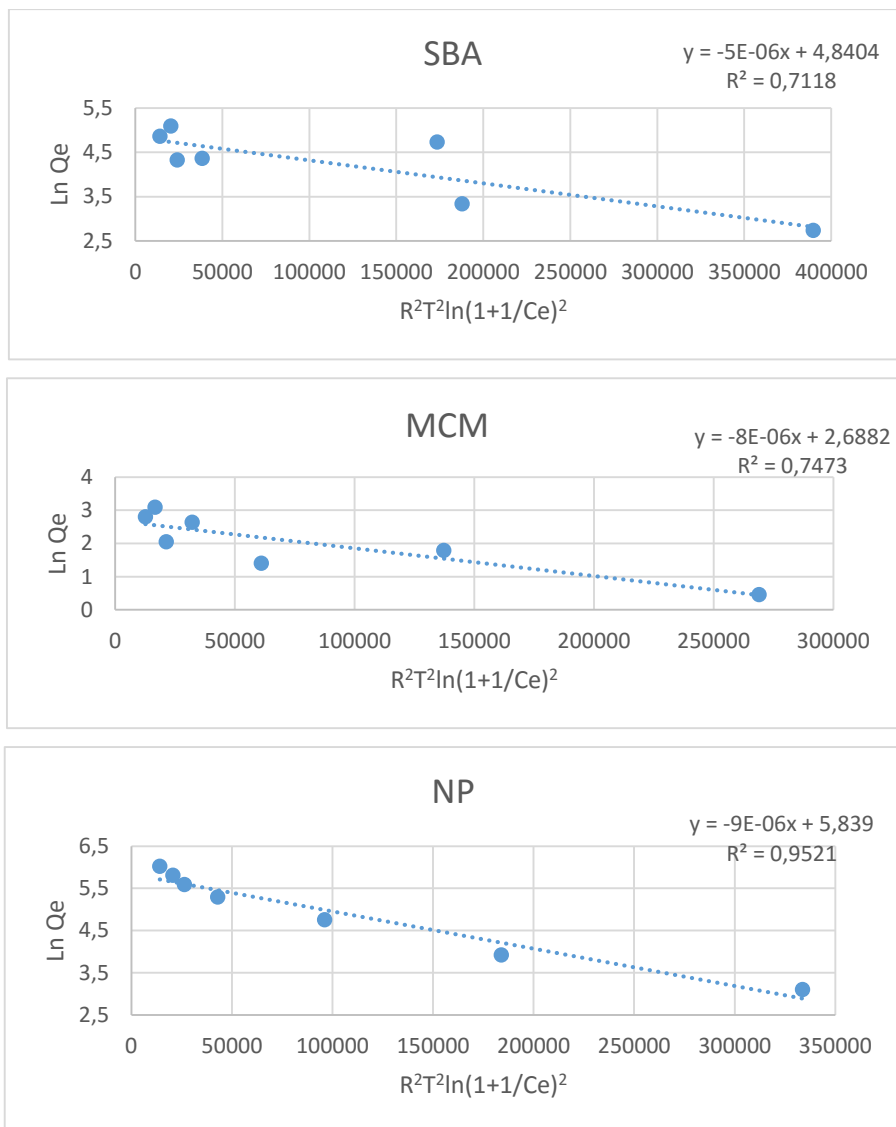


Figura 14. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial nas sílicas sintetizadas SBA-15, MCM-41 e na sílica comercial (NP) ajustadas ao modelo de D-R

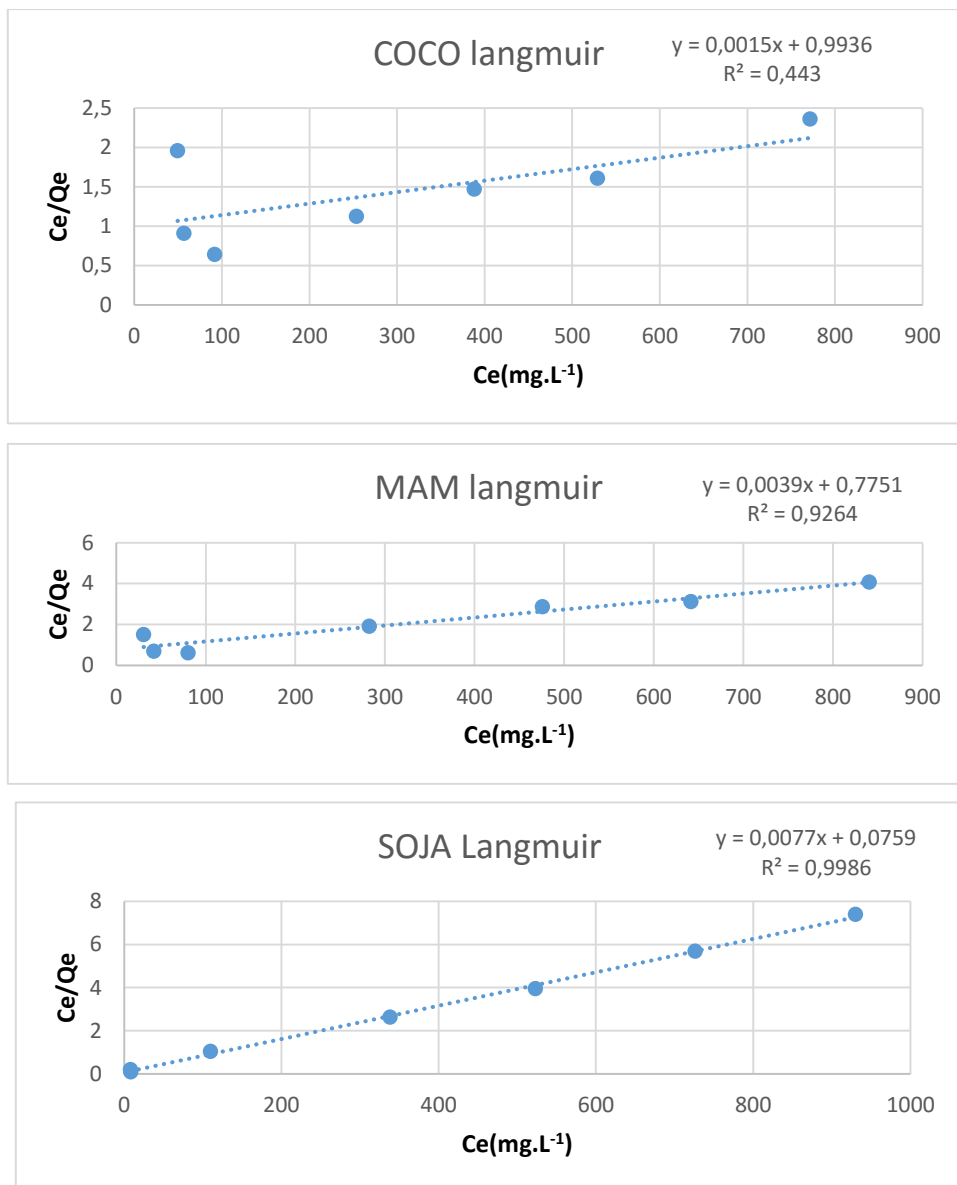


Figura 15. Isotermas de adsorção das DEAs sintetizadas em SBA-15 ajustadas ao modelo de Langmuir

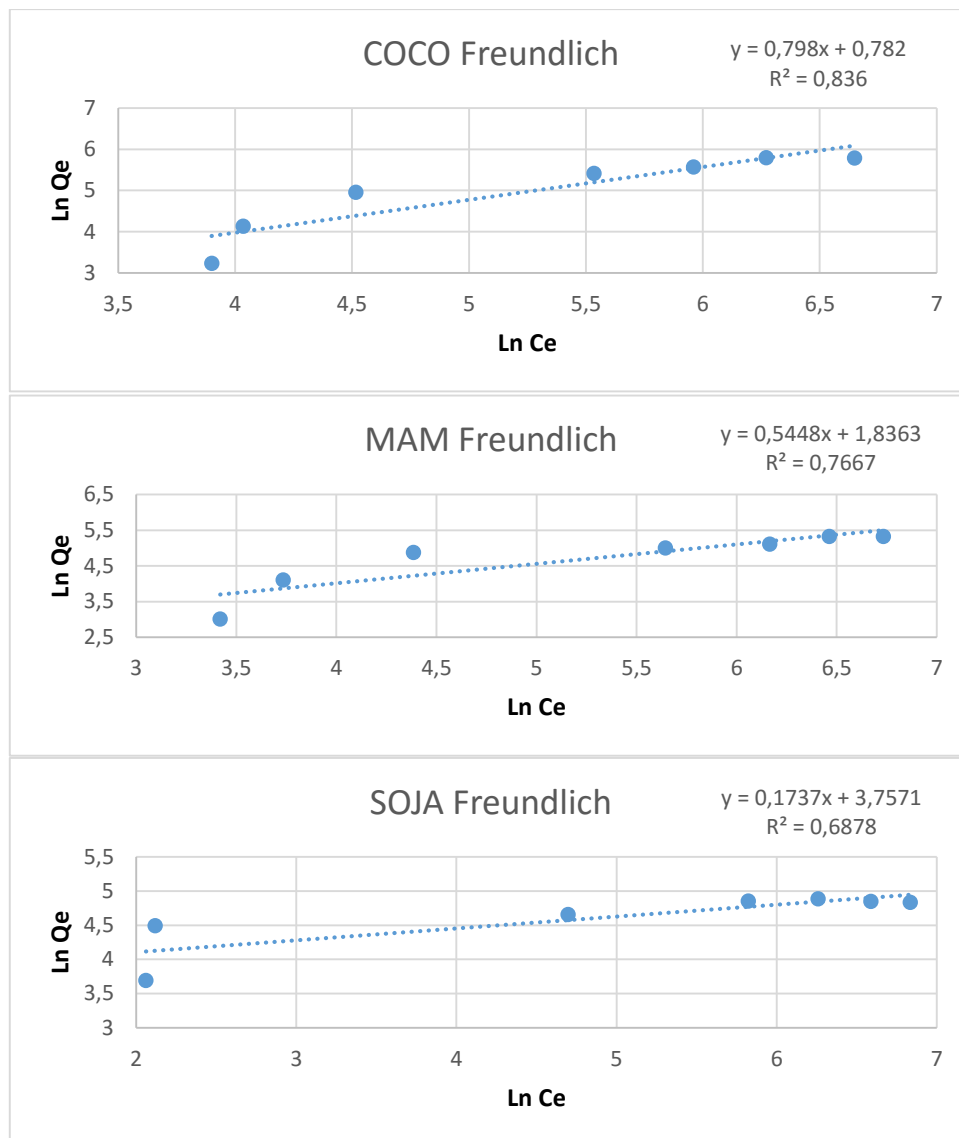


Figura 16. Isotermas de adsorção das DEAs sintetizadas em SBA-15 ajustadas ao modelo de Freundlich

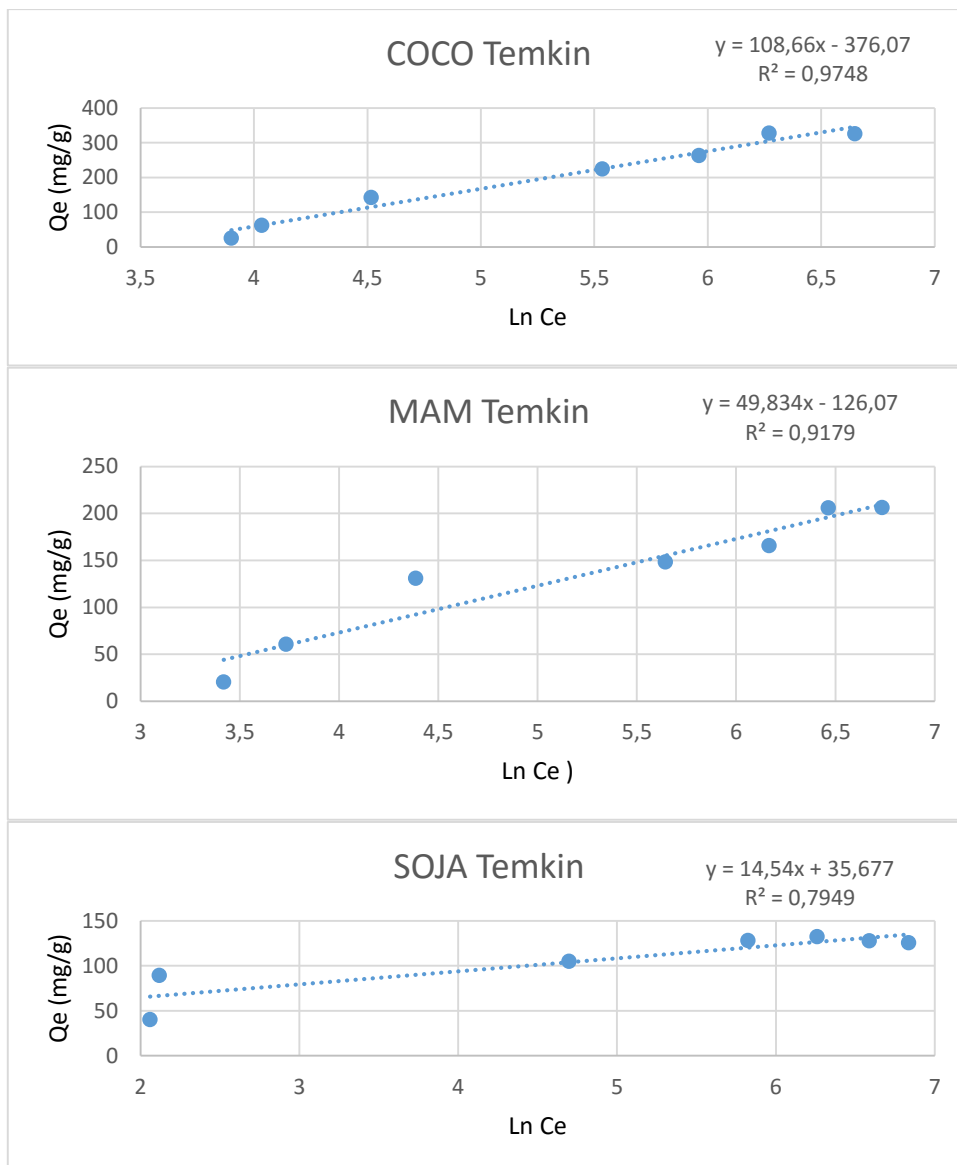


Figura 17. Isotermas de adsorção das DEAs sintetizadas em SBA-15 ajustadas ao modelo de Temkin

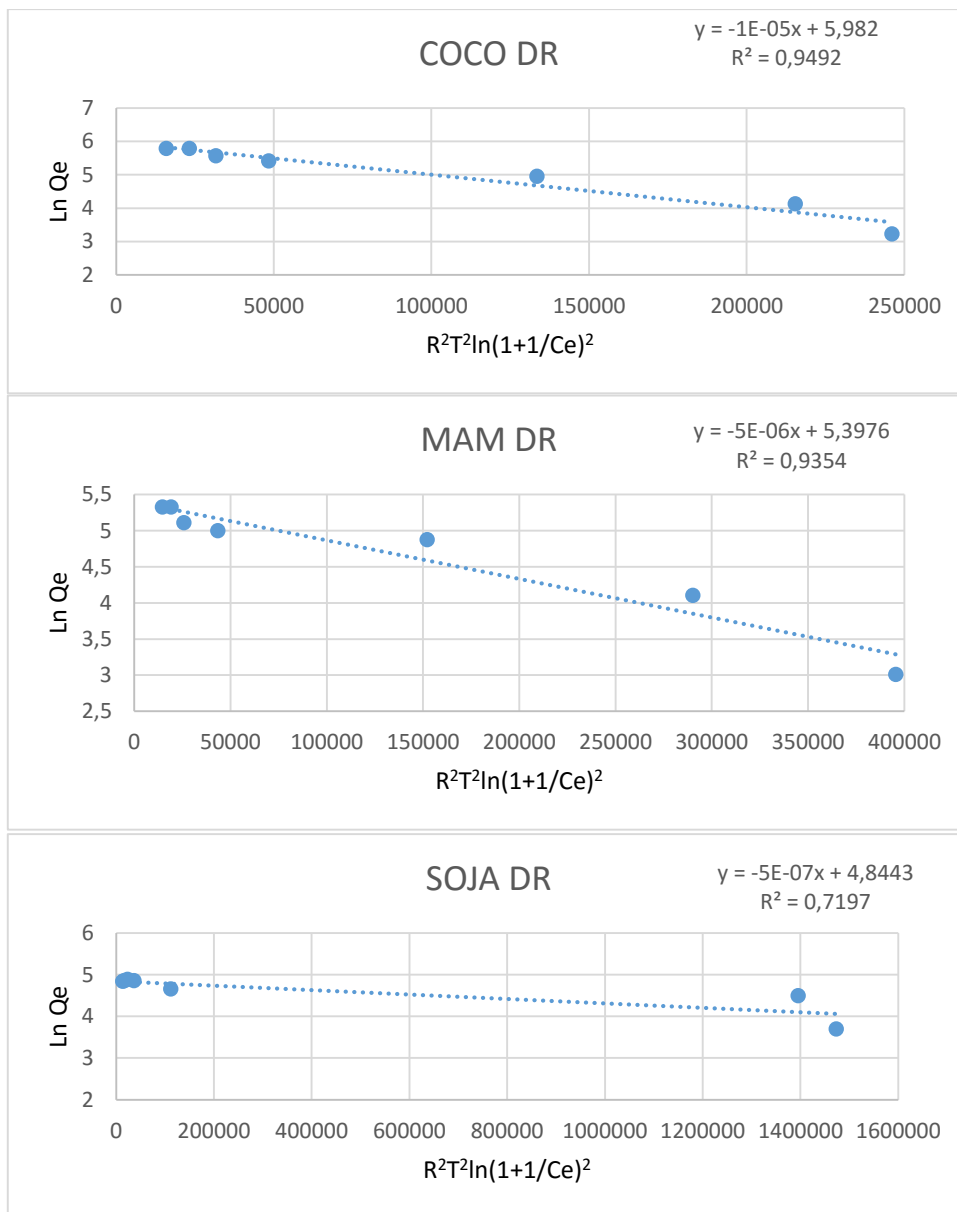


Figura 18. Isotermas de adsorção das DEAs sintetizadas em SBA-15 ajustadas ao modelo de D-R

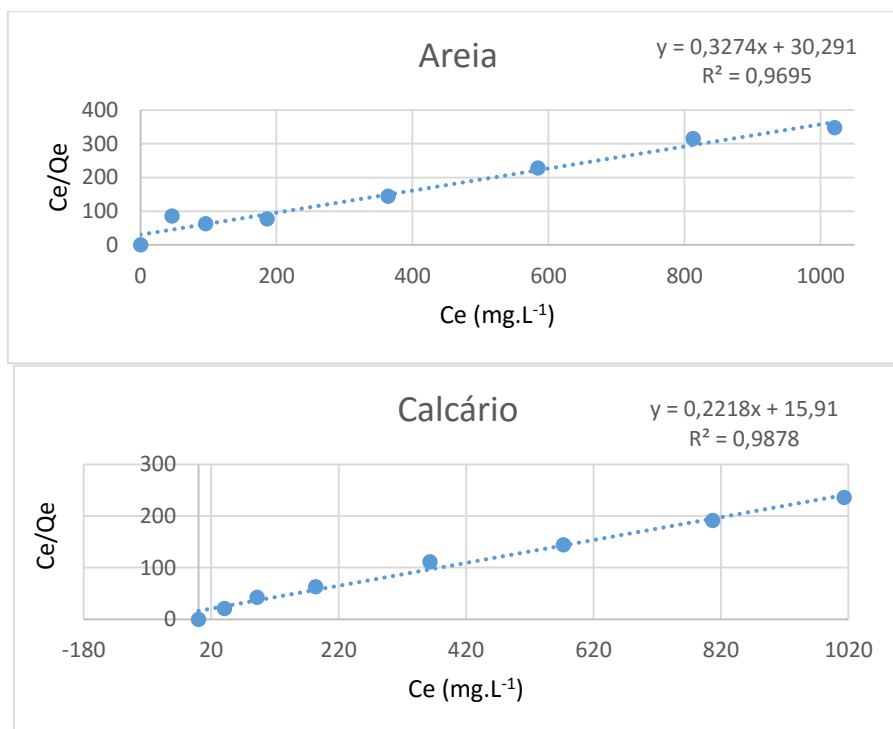


Figura 19. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial em areia e calcário ajustadas ao modelo de Langmuir

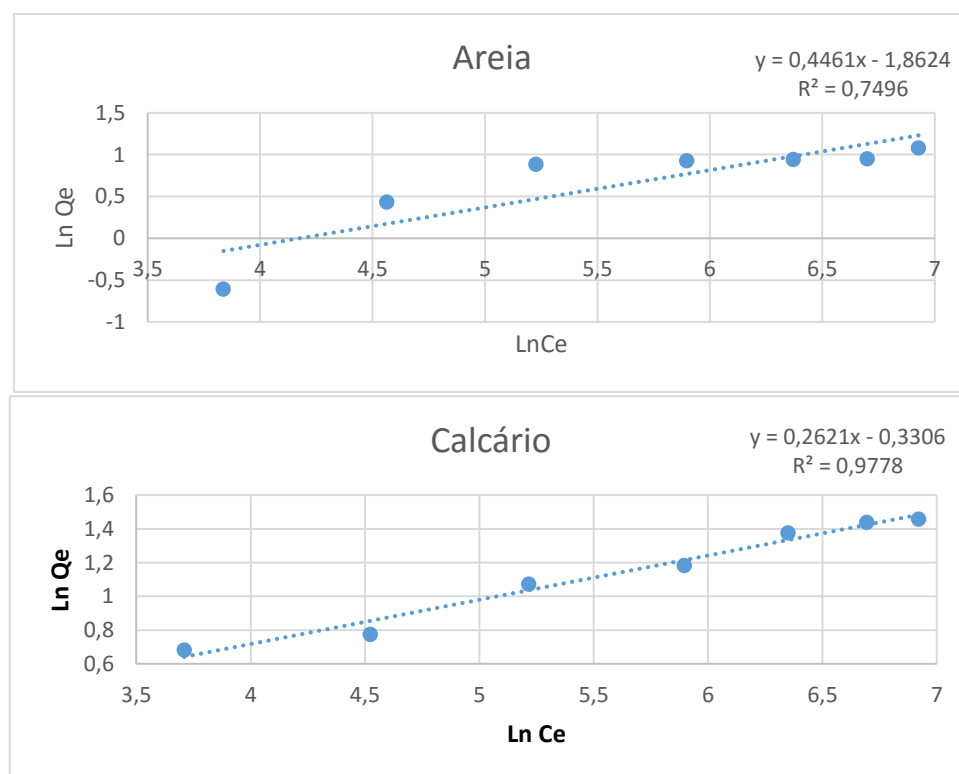


Figura 20. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial em areia e calcário ajustadas ao modelo de Freundlich

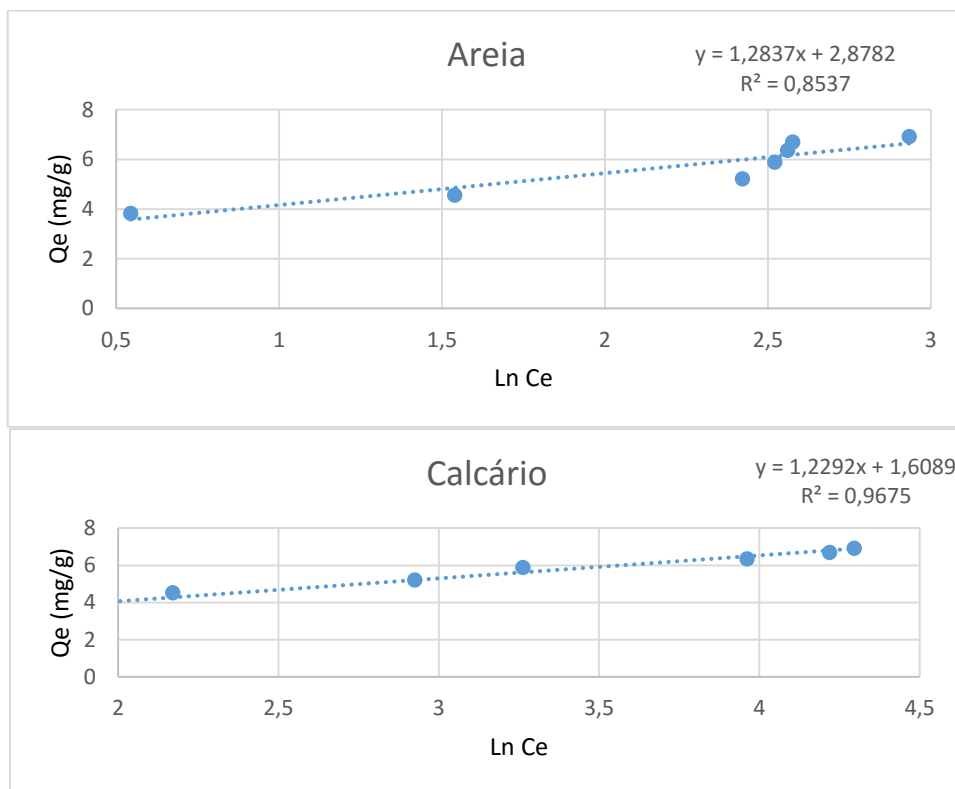


Figura 21. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial em areia e calcário ajustadas ao modelo de Temkin

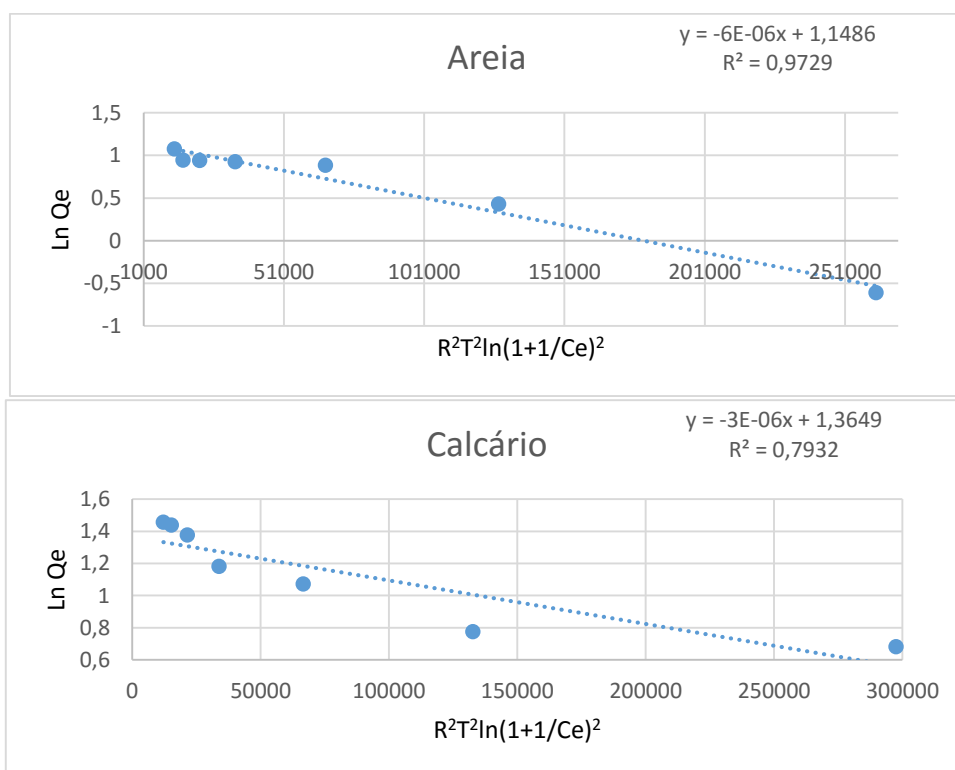


Figura 22. Isotermas de adsorção da DEA de coco comercial em areia e calcário ajustadas ao modelo de D-R

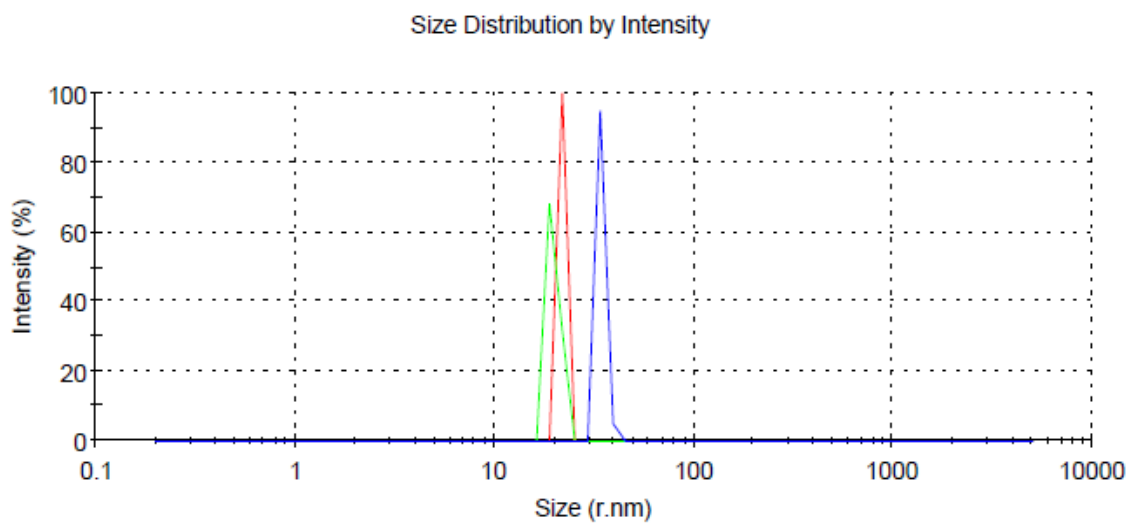


Figura 23 – Resultados da análise de DLS para a sílica MCM-41

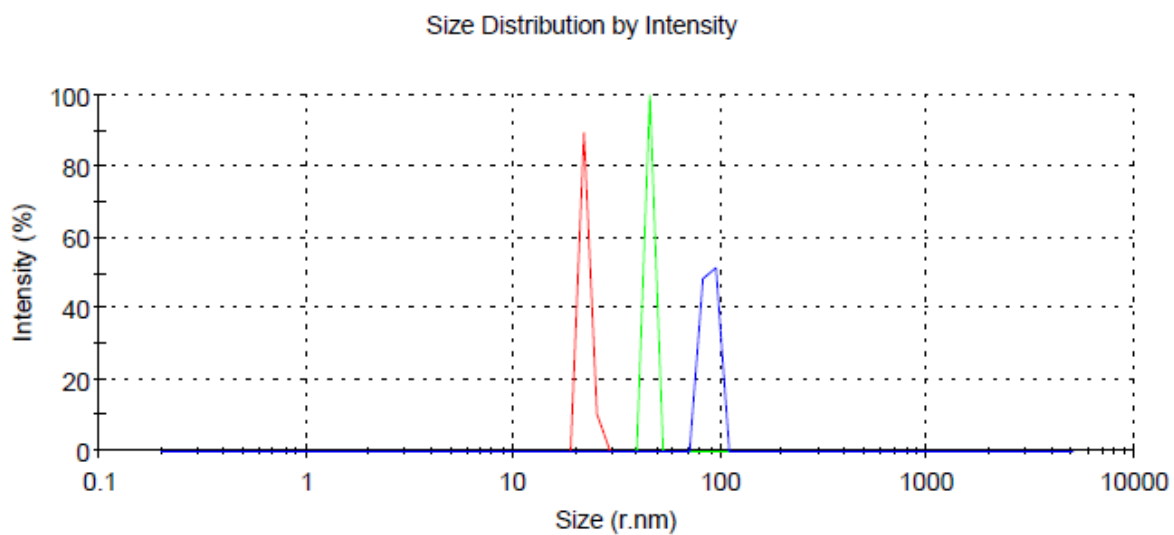


Figura 24 – Resultados da análise de DLS para a sílica comercial NP

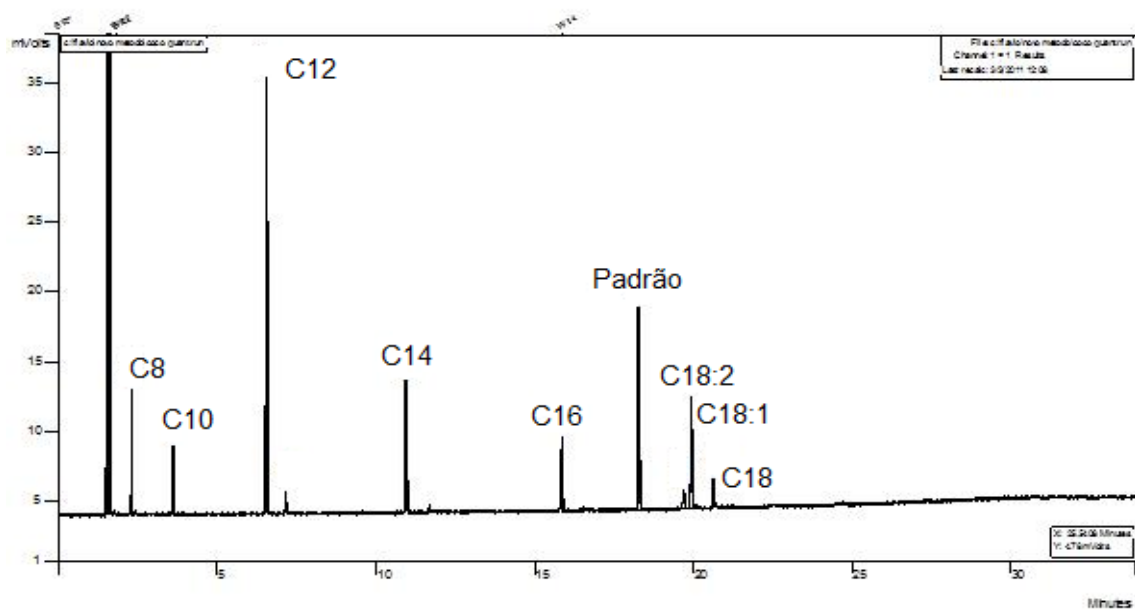


Figura 25. Cromatograma dos ésteres da borra ácida de coco

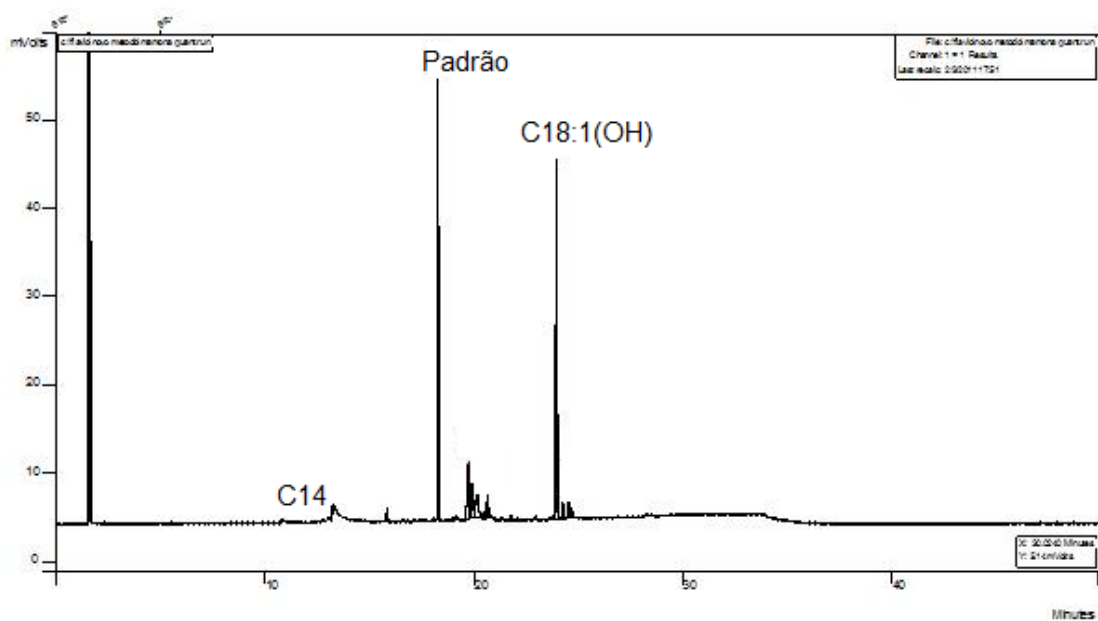


Figura 26. Cromatograma dos ésteres da borra ácida de mamona

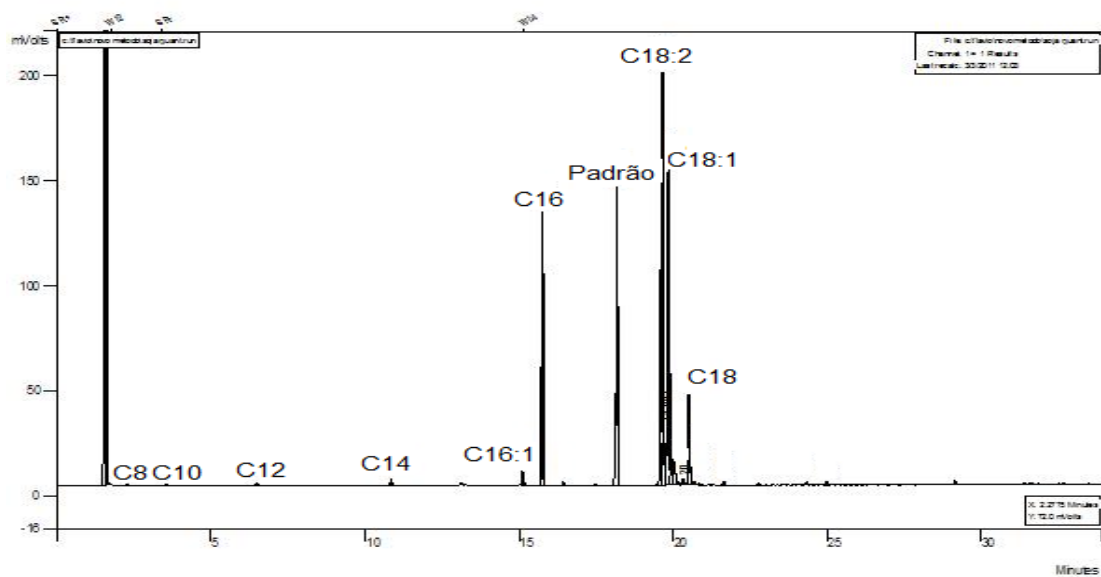


Figura 27. Cromatograma dos ésteres da borra ácida de soja