Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação

VINÍCIUS CURCINO CARVALHO VIEIRA

**Micro-estruturas de filmes de petróleo
na interface ar-água: efeitos da
irradiação luminosa e de agentes
tensoativos sobre as propriedades
interfaciais**

São Paulo

Data de Depósito na CPG: 19/11/2010

VINÍCIUS CURCINO CARVALHO VIEIRA

Micro-estruturas de filmes de petróleo na interface ar-água: Efeitos da irradiação e de agentes tensoativos sobre suas propriedades interfaciais

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista

São Paulo
2010

Vinícius Curcino Carvalho Vieira

Micro-estruturas de filmes de petróleo na interface ar-água e efeitos da irradiação e de surfactantes sobre suas propriedades interfaciais

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Físico-Química)

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Dedico este trabalho aos meus pais,
Valdomiro Curcino Vieira e
Idalgina Pereira de Carvalho Vieira

Agradecimentos

Agradeço em especial a Deus, por me carregar no colo nos momentos mais difíceis.

Ao professor Maurício minha gratidão por ter me recebido no laboratório, pela orientação, incentivo e amizade.

Aos amigos Marcos Gugliotti e Divinomar meu agradecimento especial por terem me ensinado tudo o que foi possível, e pela amizade que construímos durante estes anos, se assim posso dizer.

Ao professor Dr. José Maria Pedrosa e amigos da Universidad Pablo Olavide (Sevilha–Espanha) por todas as idéias, disposição, colaboração e equipamentos fornecidos para as análises de caracterização dos filmes de petróleo.

Aos Grupos dos professores Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr e Dra. Maria Elisabete D. Zaniquelli, especialmente aos pós-graduandos Felipe Pavinatto e Ana Paula Ramos que me auxiliaram no manuseio dos equipamentos e nas análises dos dados obtidos.

A professora Dra. Iolanda Cuccovia pelos reagentes fornecidos e por permitir a realização das medidas de tensão superficial em seu laboratório.

Ao professor Dr. Frank H. Quina pelas amostras de petróleo cedidas.

Aos amigos Tiago Pereira, Raul Bonne, Roberta Marinho, Carla Oliveira, Rodrigo Teodoro, Alexandre Vieira e Amira pelo apoio, incentivo e confiança.

A Silvinha por toda sua amizade e disposição.

Ao pessoal da secretaria de Pós-Graduação, pelas dicas, ajudas e amizade.

As amigas e amigos Liana, Aninha, Livia, Juliana, Ana Paula, Alexandre, Vivaldo, Regis, Renato, Gian, Mariane, Maíra, Carol, Vanessa e Gleyson pelas conversas, risadas, modas de viola e bons momentos vividos nas pequenas idas a Araguari, que me ajudavam a descontraír e esquecer um pouco dos momentos de dificuldade nesta “selva de pedra” (São Paulo).

Aos amigos da república 14C e 173B, moradores, agregados e forasteiros, Rodrigo, Alexandre, Dayane, Chris, Patrícia, Camila, Zanin, Aírton,

Adam, Fafar, Manu, Kiefer e Aron, por proporcionarem a este espaço momentos de alegria, “comilanças” e boas conversas.

A todos os amigos do laboratório de Processos Fotoinduzidos e Interfaces recentes e que já se foram, Alan, Suellen, Dani, Chris, Alexandre 1 e 2, Adjaci, Dayane, Helena, Waleska, Celine, Daiana, Carla 1 e 2, Rodrigo, Décio, Cintia, Fábio, Thaty (Duprá), Tatiana, Anderson (Sushi), Nasser, Patrícia, Elisa, Moisés, Dino, Mandela, Alice, Isabel, Guilherme, Orlando, Cleidiane, Rhaisa, Michelli e Viviane, pelos conhecimentos trocados e por me aturarem todos os dias.

A minha família, primos, tios, avós, cunhadas e sogros pelo apoio, preocupação e incentivos, sempre bem vindos nas reuniões familiares.

Aos meus Pais, que tantas vezes deixaram de ter para me dar. Ensinado-me que os bens mais valiosos que podemos ter são o amor à honestidade e a sabedoria. Muito obrigado, vocês são o meu porto seguro.

Minha querida irmã Priscilla e meu cunhado Bernardo, que me acolheram e sempre me incentivaram. E a minha sobrinha e afilhada Luiza, pelo amor e momentos alegres quando estamos juntos.

A minha namorada Aline, que ilumina o meu sorriso e que está sempre ao meu lado me dando forças, me incentivando e me fazendo feliz. Muito obrigado por confiar em mim.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho. Muito Obrigado!

Este trabalho foi financiado pela FAPESP

Lista de Símbolos

g = Aceleração da gravidade

h = Altura e espessura

d = espessura

$\text{\AA}$ = Ângstron

A = Área média ocupada por molécula

λ_{Exc} = Comprimento de onda de excitação

λ_{Max} = Comprimento de onda máximo de excitação

ρ = Densidade

F = Força de espalhamento

ν = Frequência

n = Índice de refração

π = Pressão superficial

$^1\text{O}_2$ = Oxigênio Singlete

Δv = Potencial de superfície

Ω = Resistividade

γ = Tensão superficial

η = viscosidade

c = velocidade da luz

Lista de Abreviaturas

IEA = International Energy Agency

CIA = Central Intelligence Agency

G = Estado gasoso

LE = Estado líquido expandido

LC = Estado líquido condensado

S = Estado sólido

FTIR/ATR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy Attenuated Total Reflection

BAM = Brewster Angle Microscopy

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

ITOPF = International Tanker Owners Pollution Federation

LED = Light Emitting Diode

API = American Petroleum Institute

LB = Langmuir-Blodgett

HPA = Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

SMDs = Submicrodomínios

GMDs = Grandes microdomínios

Resumo

Vieira-Curcino Carvalho, V. **Micro-estruturas de filmes de petróleo na interface ar-água: Efeitos da irradiação e de agentes tensoativos sobre suas propriedades interfaciais.** 2010. 174 p. Tese – Programa de Pós-Graduação em Química (Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Entender o comportamento de filmes de petróleo na interface ar-água é crucial para lidar com derrames de petróleo e reduzir os consecutivos danos ao meio ambiente. Para tanto, filmes de Langmuir preparados com frações de petróleo tem sido normalmente estudados. Entretanto, as propriedades dos filmes preparados a partir de amostras de petróleo bruto podem diferir consideravelmente dos filmes preparados a partir das suas frações individuais. Filmes preparados na interface ar-água de diversas amostras de petróleo com composições distintas foram estudadas usando técnicas espectroscópicas e de superfície incluindo pressão superficial, potencial de superfície, BAM, fluorescência e MEV. Mostramos que petróleo forma um filme de Langmuir não homogêneo na interface ar-água. As isotermas de pressão superficial para os filmes de petróleo exibem as fases gás (G), líquido expandido (LE), líquido condensado (LC) e sólido (S) com quase nenhuma histerese nos ciclos de compressão e descompressão, ao contrário da grande histerese observada em filmes de asfaltenos, maltenos e/ou resinas. A pressão superficial e os dados de microscopia de fluorescência indicam a presença de domínios fluorescentes em equilíbrio com uma fase menos fluorescente do petróleo contendo água estabilizada. Imagens de BAM e fluorescência de filmes LB confirmam a presença dos domínios de água, mesmo em pressões superficiais elevadas, caracterizando inequivocamente a tendência do petróleo em estabilizar sistemas emulsionados. O aumento da quantidade de asfalto torna o filme mais instável, devido à formação de agregados irreversíveis. Nossos resultados sugerem que é necessário utilizar amostras de petróleo cru ao invés de suas frações, para entender a estrutura e as propriedades de filmes finos de petróleo. Demonstramos que os agentes coletores tensoativos que comprimem

uma mancha de óleo sobre a superfície da água por diferença de pressão superficial, não entram no filme de petróleo, mantendo inalterado a estrutura dos domínios. Investigamos também a capacidade de monocamadas dos ácidos graxos saturados C4 a C18 em comprimir e confinar manchas de petróleo bruto brasileiro e seus derivados. A pressão superficial e a velocidade de espalhamento das monocamadas foram determinadas em uma balança de superfície e pelo teste do talco, respectivamente. A compressão e o confinamento das manchas foram estudados em placas de Petri, medindo-se a área das manchas e a espessura das lentes confinadas. Monocamadas de C8 a C12 foram capazes de comprimir manchas de petróleo formando lentes com cerca de 5% de sua área original. Os melhores resultados foram obtidos com as monocamadas de C8 e C12, que confinaram a mancha de petróleo em uma lente com 5 mm de espessura por até 72 horas sem mudanças significativas em sua área. E para finalizar foi estudado a influência da irradiação com fonte de luz artificial em amostras de petróleo com diferentes porcentagens de asfaltenos e volumes espalhados sobre a água. Tais experimentos foram acompanhados de estudos sobre a geração de oxigênio singlete, espectroscopia de fluorescência e de infravermelho. Caracterizamos que as alterações de pressão superficial e encolhimento da mancha são devidos a oxidação por oxigênio singlete que gera novos compostos tensoativos que comprimem a mancha.

Palavras-chave: petróleo, filmes ultrafinos, agentes coletores, fotoquímica.

Abstract

Vieira-Curcino Carvalho, V. **Microstructure of petroleum films at the air-water interface: Effects of the irradiation and surfactant on their interfacial properties.** 2010. 174 p. PHD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Understanding the behavior of petroleum films at the air-water interface is crucial for dealing with oil slicks and consecutive reducing the damages to the environment. For this, Langmuir films prepared with oil fractions have often been studied. However, the properties of films prepared from crude oil samples may differ considerably from those of films prepared from its individual fractions. Films prepared in the air-water interface with several oil samples with different compositions were studied using spectroscopic and surface techniques including surface pressure, surface potential, BAM, fluorescence and SEM. We showed that petroleum forms an inhomogeneous Langmuir film at the air-water interface. The surface pressure isotherms for petroleum films exhibit gas (G), liquid expanded (LE), liquid condensed (LC) and solid (S) phases, with almost no hysteresis in the compression-decompression cycles, unlike the large hysteresis observed in asphaltenes, maltenes and/or resins films. The surface pressure and fluorescence microscopy data indicate the presence of fluorescent areas in balance with a less fluorescent oil containing water stabilized. BAM and LB films microscopy images confirm the presence of water areas, even at high surface pressures, characterizing unequivocally the trend of petroleum to stabilize emulsion systems. The increase in the amount of asphaltene turned the film more unstable. Our results strongly suggest that it is necessary to use crude oil samples instead of its fractions, to understand the structure and properties of oil thin films. We showed that surface collecting agents, which compress an oil slick on the water surface by surface pressure difference, do not mix in the oil film leaving unchanged the structure at the domains. We also examined the ability of monolayers of C4 to C18 saturated fatty acids in compressing and confining slicks of a Brazilian crude oil and its derivatives. Surface pressure and monolayer spreading velocity were measured by the surface balance and by the talc test, respectively. The compression and

confinement of the oil slicks were studied in Petri dishes, measuring the area of the slick and the thickness of the confined lenses. Monolayers of C8 and C12 were able to compress oil slicks forming lenses with about 5% of its original area. The best results were obtained with C8 and C12 monolayers, which confined oil slick in a lens with 5 mm thick and up to 72 hours without significant changes in the area. And finally we studied the influence of irradiation with artificial light in oil samples with different percentages of asphaltenes and volumes spread on the water. These experiments were accompanied by studies on the generation of singlet oxygen, fluorescence and infrared spectroscopy. We characterized that the changes of surface pressure and shrinkage of the oil slick is due to oxidation by singlet oxygen and generation of new surfactant compounds that compress the oil slick.

Keywords: petroleum, ultrathin films, oil herders, photochemistry

Sumário

1. Introdução.....	13
1.1. Petróleo: fonte de energia e matéria prima	13
1.2. Química do Petróleo	14
1.3. Propriedades interfaciais	17
1.4. Filmes de Petróleo sobre Água.....	20
1.5. Surfactantes e Petróleo	24
1.6. Derrames de Petróleo e Intemperismo	25
1.7. Remediação de Derrames	29
1.7.1. Agentes Coletores Superficiais	30
1.8. Fotoquímica do Petróleo: Fundamentos e Efeitos sobre o Espalhamento	35
2. Objetivos.....	39
2.1. Gerais.....	39
2.2. Específicos.....	39
3. Materiais e métodos	39
3.1. Amostras	39
3.2. Metodologias.....	41
3.2.1. Caracterização de filmes de petróleo sobre a água.....	41
3.2.1.1. Tensão Superficial (γ).....	41
3.2.1.2. Pressão Superficial (π).....	42
3.2.1.3. Potencial de superfície	43
3.2.1.4. Histerese	44
3.2.1.5. Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM)	45
3.2.1.6. Microscopia de fluorescência	46
3.2.2. Caracterização de filmes de petróleo sobre superfícies sólidas	47
3.2.2.1. Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)	47
3.2.2.2. Análise dos Filmes LB por Fluorescência	48
3.2.2.3. Análise dos filmes LB por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.2.3. Efeito de surfactantes sobre filmes de petróleo e derivados	51
3.2.3.1. Pressão Superficial (π)	51
3.2.3.2. Velocidade de Espalhamento dos Filmes	51
3.2.3.3. Encolhimento de manchas de petróleo e derivados	52
3.2.3.4. Estimativa da espessura dos filmes de petróleo e das lentes	53
3.2.3.4.1. Espessura dos filmes	53
3.2.3.4.2. Espessura das lentes.....	56
3.2.3.5. Encolhimento do filme de petróleo sob agitação e irradiação	59
3.2.4. Filmes de petróleo irradiados	60
3.2.5. Oxigênio Singlete.....	62
4. Resultados e Discussão	62
4.1. Filmes de Petróleo sobre a Água.....	62
4.1.1. Isotermas $\pi \times A$	62
4.1.1.1. Influência da temperatura e da concentração.....	66
4.1.2. Potencial de superfície	69
4.1.3. Histerese.....	70
4.1.4. Estrutura dos filmes de petróleo por fluorescência	74
4.1.5. Análise da estrutura dos filmes de petróleo por BAM	82
4.1.5.1. Alterações na estrutura do filme durante a evaporação do solvente.....	82
4.1.5.2. Pressão Superficial (π) x BAM	84
4.1.5.3. Histerese monitorada por BAM.....	90
4.2. Filmes de petróleo sobre superfícies sólidas (filmes LB)	94
4.2.1. Fluorescência em filmes LB	94
4.2.2. Análise de filmes LB por MEV	100
4.3. Efeito de tensoativos no espalhamento do petróleo e de seus derivados sobre água ..	105
4.3.1. Força de Espalhamento (F) e Pressão Superficial (π)	105
4.3.2. Velocidade de espalhamento	110
4.3.3. Espalhamento de petróleo sobre monocamadas	112
4.3.4. Contração de manchas de “óleo” por agentes coletores	114

4.3.4.1. Confinamento dos filmes na forma de lentes.....	114
4.3.4.1.1. Efeito da composição de petróleo no encolhimento da mancha por ácidos graxos	117
4.3.4.1.2. Confinamento dos filmes na forma de lentes sobre água do mar	120
4.3.4.1.3. Efeito dos ácidos graxos nos derivados de petróleo	124
4.3.4.1.4. Compressão de manchas de petróleo por misturas de ácidos graxos. ..	128
4.3.5. Espessura de filmes de petróleo e lentes confinadas por monocamadas	132
4.4. Influência da irradiação	135
4.4.1. Efeito sobre o espalhamento.....	135
5. Conclusões	151
6. Referências Bibliográficas.....	153
SÚMULA CURRICULAR	172

1. Introdução

1.1. Petróleo: fonte de energia e matéria prima

Segundo a *International Energy Agency* (IEA, 2010), o petróleo responde por quase a metade de toda a energia gerada no mundo. Sem este combustível as usinas termoeletricas não poderiam funcionar, veículos terrestres, navios e aviões ficariam parados, as indústrias não produziram e os habitantes dos países frios congelariam no inverno sem a calefação doméstica. Não admira, portanto, que os países e as empresas disputem seu monopólio, fato que deu origem a várias guerras nos últimos 100 anos. Além de ser utilizado como combustível, o petróleo serve como matéria-prima fundamental para diversos produtos, os chamados petroquímicos, que devido à sua importância influenciam diretamente o modo de vida da civilização atual. Poucas pessoas fazem idéia de que utilizam no dia-a-dia diversos produtos desenvolvidos com base em derivados de petróleo, entre eles perfumes, desodorantes, tintas, cartões magnéticos, embalagens e solventes.

Um recente levantamento feito pelo *The World Factbook* e compilado pela *Central Intelligence Agency* (CIA) indica que o Brasil ocupa atualmente a 13ª posição no ranking mundial de produtores de petróleo, com produção diária de cerca de 2,4 milhões de barris (CIA, 2010), bem atrás dos 3 maiores produtores mundiais como Arábia Saudita, Rússia e Estados Unidos, cuja a produção diária é de 8 a 10 milhões de barris. Porém, um relatório anual da IEA indicou que, graças à descoberta das reservas de petróleo na camada pré-sal, o Brasil passará para a 6ª posição no ranking mundial em 2030 (IEA, 2010).

1.2. Química do Petróleo

O termo “óleo” é comumente aplicado para descrever uma vasta gama de substâncias à base de hidrocarbonetos, incluindo petróleo bruto, também chamado de “óleo cru”, e alguns de seus subprodutos refinados. Petróleo pode ser definido como sendo uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com odor característico e cor variando entre o negro e o castanho escuro. Trata-se de uma mistura química complexa, e cuja composição varia significativamente com o local onde foi formado, com o tipo de matéria orgânica que levou à sua formação e com o tempo de maturação (NAS, 1985 e SPEIGHT, 1999). Os petróleos recebem diferentes classificações de acordo com sua viscosidade, índice de refração, volatilidade, densidade e grau API^o (FERNANDES, 1994 e SEVERINO, 1997). O grau ^oAPI é uma escala hidrométrica idealizada pelo *American Petroleum Institute* e utilizada para medir a densidade relativa de líquidos, permitindo classificar o petróleo como:

- **Leve:** ^oAPI > 31,1, contendo alcanos e entre 15 e 25% de cicloalcanos.
- **Médio:** 24,3 > ^oAPI < 31,1, contendo alcanos e entre 25 e 30% de hidrocarbonetos aromáticos.
- **Pesado:** ^oAPI < 24,3 e formado praticamente por hidrocarbonetos aromáticos.
- **Extrapesado:** ^oAPI < 10.

Entretanto, todos os tipos de petróleo apresentam dados de análises elementares semelhantes (Tabela 1).

Tabela 1: Análise elementar típica do petróleo (THOMAS, 2001).

Componente	% em massa
Hidrogênio	11,00 – 14,00%
Carbono	83,00 – 87,00%
Enxofre	0,06 – 8,00%
Nitrogênio	0,11 – 1,70%
Oxigênio	0,10 – 2,00%
Metais	Até 0,30%

De um modo geral, como visto na Tabela 1, os petróleos são formados principalmente por hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm heteroátomos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ser encontrados em pequenas quantidades como sais de ácidos orgânicos e porfirinas (NALWAYA et al, 1999 e SPEIGHT, 1999). Devido a esta complexidade, uma caracterização completa é impossível, ou, ao menos impraticável, e as indústrias petrolíferas classificam o petróleo por suas propriedades físicas e sua composição química geral.

O petróleo é usualmente dividido em frações de acordo com sua solubilidade, ponto de ebulição e propriedades cromatográficas em sílica gel. Em termos químicos, ele é dividido nas frações alifática, aromática, polar e asfáltica (GILL et al, 1989; ASKE et al, 2001 e HYNE, 2001). Petróleo sem a fração asfáltica é conhecido como malteno. A estrutura dos principais componentes das frações do petróleo é apresentada na Figura 1.

Figura 1: Representação da estrutura dos principais componentes das frações do petróleo **(A)** Aromáticos, **(B)** Alifáticos, **(C)** Polares, **(D)** Asfaltenos.

A fração aromática contém hidrocarbonetos aromáticos conhecidos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). A fração alifática, que é a maior fração, contém uma série de hidrocarbonetos lineares saturados, além de ramificados, cíclicos e policíclicos, mas não apresenta alcenos nem alcinos entre seus componentes. A fração polar é mais complexa, e apresenta muitos heterocíclicos aromáticos e grupos polares contendo oxigênio, tais como resinas, fenóis, álcoois, cetonas, sendo que ácidos carboxílicos estão presentes somente em quantidades muito pequenas (NICODEM et al, 2001). As resinas são consideradas análogas dos asfaltenos possuindo um peso molecular menor e são as principais responsáveis pela estabilização de

emulsões produzidas por asfaltenos (ESE et al, 2000). A fração asfáltica é considerada a de maior importância pelo fato de seus componentes formarem agregados moleculares (PAYNE et al, 1985; ZHANG et al, 2003; BADRE et al, 2006; LOBATO et al, 2009; MULLINS, 2010 e ORBULESCU et al, 2010) e por ser provavelmente a fração com maior influência no espalhamento sobre a água, na formação de emulsões, e em processos de extração, transporte e refino de petróleo. Os asfaltenos também alteram a reologia do petróleo quando há um derrame em ambientes aquáticos, e apesar de ser objeto de muitos estudos a sua estrutura molecular ainda não foi elucidada (MULLINS et al, 1999; BUCH et al, 2003; BADRE et al, 2006 HURTALO et al, 2007; POMERANTZ et al, 2009). Porém sabe-se que a estrutura básica de asfaltenos consiste de anéis aromáticos poliatômicos condensados juntamente com cadeias alquílicas laterais (MULLINS et al, 1999). Entretanto, este é somente um dos esqueletos da complexa estrutura de asfaltenos contida de heteroátomos (N, O e S) e porções hidrofílicas (grupos –OH, –COOH e –NH). Tanto asfaltenos quanto resinas são tensoativos devido a sua assimetria de polaridade, ou seja, a parte hidrofílica com grupos carbonila, sulfidrilas etc e uma hidrofóbica contida por cadeias alquílicas laterais e anéis aromáticos permitindo com que as moléculas formem filmes na interface óleo-água ou ar-água (CADENA-NAVA et al, 2007).

1.3. Propriedades interfaciais

Filmes de materiais orgânicos têm sido extensivamente estudados, principalmente devido ao possível controle de suas propriedades no nível molecular. Compostos anfifílicos, tais como ácidos graxos, álcoois, ésteres e fosfolípidios de cadeias longas se orientam na interface ar-água com estrutura

bidimensional semelhante aos estados da matéria (gasoso, líquido e sólido) minimizando sua energia livre através de contatos intermoleculares favoráveis (RIUL et al, 2002 e MÉNDEZ-RODRIGUES et al, 2002).

Apesar dos materiais mais empregados serem compostos anfifílicos simples, com partes polares e apolares bem definidas, moléculas anfifílicas não muito bem definidas (por exemplo, polímeros, asfaltenos e resinas), também se organizam na superfície (ZHANG et al, 2003 e FERREIRA et al, 2005). As isotermas são mais difíceis de analisar, pois o filme pode não ser monomolecular devido à tendência de agregação do material na interface ar-água.

Entende-se por “filme” uma camada com composição diferente do substrato sobre o qual está depositada (seja este substrato sólido ou líquido). Um filme cuja espessura é o próprio comprimento das moléculas que o formam (veja item 1.5) é chamado de filme monomolecular (LANGMUIR, 1917). Filmes mais espessos, multimoleculares, mas cujas propriedades ainda são definidas exclusivamente por fenômenos superficiais recebem a denominação geral de filmes ultrafinos (ULMAN, 1991). Quando as propriedades de uma camada dependem também (ou principalmente) da força gravitacional, então esta camada recebe a denominação de lente (HARKINS et al, 1922). Já a expressão “filmes finos” pode ser aplicada a qualquer filme espesso o suficiente para sofrer a ação da força gravitacional, e, portanto, tal denominação inclui também as lentes.

O petróleo derramado sobre a água pode formar camadas que variam muito de espessura (Figura 2). O centro da camada do óleo bruto é formado por componentes que não espalham sobre a água e por essa razão apresenta

maior espessura, comportando-se como uma lente. Na medida em que nos afastamos do centro desta lente a espessura da camada diminui formando um filme ultrafino. As moléculas anfifílicas que fazem parte da composição do petróleo (Figura 1C e D) podem escapar da lente e se espalhar por áreas ainda maiores formando assim filmes monomoleculares. Por simplicidade, e também baseando-se na linguagem comumente empregada em estudos da área, as camadas de petróleo aqui estudadas receberão as denominações de lente (ou mancha) quando forem espessas, e de filme ultrafino (ou simplesmente filme) quando forem formadas a partir do espalhamento de uma amostra dissolvida em um solvente adequado.

Figura 2: (A) Filme de petróleo (Bacia de Campos) espalhado na superfície de um recipiente contendo água; (B) Representação das diferentes regiões do filme de petróleo.

Praticamente todas as tecnologias relacionadas ao petróleo requerem o conhecimento das propriedades da interface óleo-água, incluindo fenômenos como tensão superficial, molhabilidade e espalhamento (HOLMBERG, 2001), o que justifica o estudo dos filmes de petróleo na superfície da água. No caso das lentes (Figura 2B), o estudo do ângulo de contato e a interação com filmes finos e ultrafinos podem fornecer informações sobre o equilíbrio em interfaces (LYONS, 1930 e MILLER, 1941).

1.4. Filmes de Petróleo sobre Água

Os filmes finos (ULMAN, 1991) são geralmente obtidos da dissolução da substância apropriada em um solvente apolar volátil que é adicionado na superfície limpa de um líquido (geralmente água ultrapura) contido em um recipiente (cuba de Langmuir). A cuba possui barreiras móveis, que comprimem as moléculas presentes na interface. A Figura 3 apresenta exemplos de isotermas de compressão e a representação esquemática da estrutura da monocamada em algum dos seus estados.

Figura 3: Isoterma pressão superficial x Área por molécula para uma monocamada de fosfolípido (GOLDSTEIN, 1998).

Na região I temos uma fase que chamamos de gasosa, onde as moléculas estão muito longe uma das outras, não há interação entre elas e a pressão superficial é zero. Na região II, chamada de fase líquido expandido (LE), as moléculas se aproximam, de tal modo que uma pode sentir sua vizinha mais próxima. Na região III, chamada de líquido condensado (LC), aqui a proximidade entre as moléculas aumenta e algumas se tocam e existem interações a longa distância como no caso de líquidos. A região IV equivale à fase condensada ou sólida (S) em que as moléculas estão empacotadas de tal

modo que se a monocamada for comprimida um pouco mais ocorre o colapso do filme, dando lugar a agregados, dissolução na subfase, bicamadas e multicamadas.

Com relação a filmes de petróleo a literatura apresenta apenas estudos realizados com frações de petróleo, pois estas apresentam substâncias com caráter anfifílico, como os asfaltenos e as resinas e que causam dificuldades nos processos de refino devido à formação de emulsões e espumas. Os filmes dessas frações sobre a água têm sido extensivamente investigados, e as técnicas utilizadas (mais bem detalhadas no *item 3.2.*) são as mesmas das empregadas no estudo de monocamadas de surfactantes (como, tensão superficial, pressão superficial, potencial de superfície, microscopia de fluorescência, BAM e MEV), como está citado na revisão abaixo.

Por exemplo, Bearsley e colaboradores utilizaram microscopia de fluorescência e a técnica Langmuir-Blodgett (LB) para estudar as fases de filmes asfaltenos extraídos de betumens (óleo pesado contido por uma complexa mistura de hidrocarbonetos, obtidos pela destilação do petróleo ou extração do óleo de xisto) Safaniya e San Joaquin (BEARSLEY et al, 2004) observaram que a fluorescência é influenciada pela natureza química do betumem, e que isto varia dependendo da fonte de onde ele foi extraído.

Berna e co-autores usaram microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigar a estrutura de agregados asfaltênicos derivados de um petróleo Mexicano Maya (BERNA et al, 2006). Os resultados indicaram a existência de dois tipos de estrutura, uma compactada e outra porosa, e à presença de partículas metálicas que podem ter um papel relevante na agregação de asfaltenos.

Utilizando uma balança de Langmuir e microscopia de força atômica (AFM), Díaz e colaboradores analisaram as propriedades interfaciais de betumem e suas frações (asfaltenos e maltenos) extraídas de um petróleo Espanhol (DÍAZ et al, 2007), concluindo que asfaltenos formam filmes condensados em altas áreas específicas contendo agregados e apresentando grande histerese. Os filmes de maltenos também formados por agregados apresentaram um estado expandido em áreas específicas menores devido formação de bicamadas e pequena histerese. Os filmes de betumem apresentaram um comportamento intermediário. Os autores propuseram que a presença de maltenos inibe a formação de agregados maiores de asfaltenos.

Cadena-Nava e colaboradores estudando filmes transferidos da interface ar-água para lâminas de mica caracterizaram o comportamento interfacial de asfaltenos obtidos de diferentes fontes usando microscopia no ângulo de Brewster (BAM) acoplada a uma balança de Langmuir além de AFM (CADENA-NAVA et al, 2007). Os resultados mostraram que o comportamento interfacial de asfaltenos obtidos de diferentes fontes e por métodos distintos de separação foram bastante similares.

A facilidade de asfaltenos extraídos de um petróleo leve Arábico em formar filmes estáveis na interface ar-água foi investigada por Lobato e co-autores utilizando BAM e espectroscopia de reflexão, juntamente com técnicas convencionais para o estudo de monocamadas (LOBATO et al, 2009). Eles relataram que o uso de diferentes concentrações do material espalhado provocou mudanças no comportamento das isotermas, onde diferentes morfologias puderam ser observadas por BAM. A espectroscopia de reflexão

também revelou claras diferenças para as diferentes concentrações espalhadas.

Trejo e seus colaboradores estudaram filmes de asfaltenos extraídos de um petróleo Maya através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) (TREJO et al, 2009) e concluíram que a morfologia dos filmes de asfaltenos depende de muitos parâmetros da mistura de solventes usada para sua extração e das condições de processamento do petróleo.

Artigos mais recentes mostraram que frações (asfaltenos, betumem, maltenos) extraídas de petróleos diferentes formam monocamadas na interface ar-água, com agregados de formas e tamanhos variados, dependendo do volume espalhado, da compressão da monocamada e do tipo da subfase. Tais estudos revelaram que, após a expansão, as monocamadas não retornam ao seu estado original, apresentando grande histerese (ALVAREZ et al, 2010 e ORBULESCU et al, 2010).

Entretanto, os filmes formados por frações não apresentam as mesmas propriedades interfaciais de filmes formados por amostras completas de petróleo (VIEIRA et al, 2009). As propriedades de um filme na superfície da água dependem, sobretudo, da estrutura molecular de seus constituintes, e a estrutura molecular de um filme de petróleo é complexa, podendo variar muito em função da presença ou não de alguns de seus componentes. Uma das hipóteses que testaremos neste trabalho é que os fenômenos interfaciais envolvidos nos processos da indústria petrolífera somente serão compreendidos por meio da investigação da estrutura e do comportamento de filmes de amostras completas de petróleo.

1.5. Surfactantes e Petróleo

O termo "surfactantes" é a contração da expressão inglesa *surface active agents* (agentes de atividade superficial) e denomina uma classe de moléculas anfifílicas que possuem duas partes distintas: uma hidrofóbica, que repele a água, e uma hidrofílica, que tem afinidade com a água. Conforme mostra a Figura 4, as moléculas de surfactantes (4A) concentram-se na superfície da água, diminuindo sua tensão superficial devido à formação de um filme monomolecular ou monocamada (4B). A teoria completa das monocamadas foi desenvolvida por Irving Langmuir e foi à base do Prêmio Nobel de Química que ele recebeu em 1932 (LANGMUIR, 1917). Resumos da teoria de Langmuir, bem como, diversas aplicações dos surfactantes podem ser encontrados em livros-texto de Físico-química de Superfícies (SHAW, 1975 e ADAMSON et al, 1997).

Figura 4: (A) Ilustração da estrutura de uma molécula de surfactante; (B) Organização das moléculas de surfactantes na forma de um filme monomolecular sobre a água.

Conforme mencionado, as resinas e os asfaltenos apresentam propriedades anfifílicas e são, portanto, capazes de formar filmes monomoleculares como aquele representado pela Figura 4B que podem levar a estabilidade de emulsões, depósito de materiais em tubulações ou espumas. Os surfactantes apresentam a capacidade de modificar as propriedades

interfaciais, e por isso são aplicados em praticamente todas as operações da indústria petrolífera, desde a extração até o refino do petróleo, como em fluidos de perfuração, no aumento da recuperação de óleo de reservatórios (*enhanced oil recovery*), na inibição da corrosão, na formação ou quebra de emulsões, entre outras aplicações (LITTMANN, 1997 e SCHRAMM, 2000).

Há diversos estudos sobre a interação entre surfactantes e petróleo. Porém, também nesse tema, os trabalhos sobre a influência de surfactantes em filmes de petróleo utilizam apenas frações ou produtos já refinados, observando os efeitos provocados pelos surfactantes no espalhamento ou na dispersão das lentes dos mesmos (LANGMUIR, 1933; HEYMANN et al, 1942 e 1943; SAWYER et al, 1956; FOWKES et al, 1959; ZISMAN, 1941 e STOCKER et al, 2007).

Sobre a espessura das lentes, o único trabalho encontrado que descreve uma forma de estimar a espessura de lentes de óleo sobre a água é de autoria de Irving Langmuir e baseia-se em uma equação desenvolvida pelo próprio autor (LANGMUIR, 1933). A equação de Langmuir para lentes de óleo sobre a água não leva em conta a natureza química da substância formadora da lente, e por isso pode ser usada também para lentes de petróleo.

Além de poder contribuir para o aumento do rendimento dos diversos processos da indústria petrolífera, o estudo dos efeitos de surfactantes no comportamento de filmes de petróleo sobre a água também pode ser útil para aumentar a eficiência de operações de remediação de derrames em corpos d'água, como será demonstrado neste trabalho.

1.6. Derrames de Petróleo e Intemperismo

Os derrames de “óleo” (petróleo e seus derivados) são provavelmente os piores desastres antropogênicos que podem ocorrer em ambientes aquáticos. Tais acidentes são consequência de atividades como exploração, armazenagem, transporte e consumo de petróleo, e o impacto ambiental causado depende de diferentes fatores, entre eles a toxicidade do petróleo, suas propriedades físico-químicas e a vulnerabilidade do local afetado. De acordo com a *International Tank Owner Pollution Federation* (ITOPF, 2010), o número de derrames por ano tem diminuído (Figura 5), mas podemos assumir que eles sempre ocorrerão. Um exemplo é o recente derrame de petróleo no Golfo do México, que foi considerado o pior desastre ecológico da história dos Estados Unidos (NEW YORK TIME, 2010).

Figura 5: Número de derrames de petróleo anuais em ambientes aquáticos. Dados da *Internacional Tanker Owners Pollution Federation* (ITOPF, 2010).

No Brasil a intensificação das atividades da indústria petroleira devido à descoberta de novas reservas (como o Pré-Sal no Brasil) deve aumentar a probabilidade de ocorrência de novos derrames. Já ocorreram acidentes devido ao rompimento de oleodutos e ao vazamento em navios cargueiros

(MENICONI et al, 2002) no Brasil. Como exemplo, podemos citar os vazamentos de 6.000 toneladas de óleo do petroleiro *Brazilian Marina* no canal de São Sebastião, ocorrido em 1978, e os acidentes na Baía de Guanabara e no Rio Iguaçu (Paraná) no ano 2000, que despejaram 1,3 milhões e 4 milhões de litros de petróleo, respectivamente (TEIXEIRA et al, 2007).

Além do impacto ambiental, o impacto sócio-econômico de derrames pode ser também muito grande. A recuperação do ecossistema contaminado (Figura 6) quase sempre é difícil de ser executada, e os pescadores, os animais e a vegetação são os principais atingidos, já que alguns componentes do petróleo são altamente tóxicos (NICODEM et al. 1997; NICODEM et al, 2001; ZIOLLI et al, 2002; STEPNOWSKI et al, 2002).

Figura 6: (A) Mancha de petróleo 20 horas após o acidente no Golfo do México, em maio de 2010; (B) Vazamento de petróleo em uma praia do litoral de São Paulo; (C) Ave recoberta com petróleo após um derramamento (fotos extraídas da *internet*).

Os enormes prejuízos e a crescente preocupação ambiental levaram as empresas petrolíferas a adotarem medidas no sentido de evitar acidentes com petróleo no mar, o que levou à diminuição do número de derrames por ano (Figura 5). Entretanto, os acidentes ainda ocorrem, e dependendo da toxicidade do poluente e da quantidade derramada um único desastre pode causar danos ambientais irreversíveis.

Logo após seu derramamento, o petróleo sofre uma série de processos físicos e químicos tais como evaporação, emulsificação, dissolução, biodegradação, fotooxidação, entre outros, os quais dependem das condições climáticas no momento do acidente e da natureza química do poluente. A mudança das propriedades do petróleo devido a esses processos é chamada de “intemperismo” (Figura 7), e sua evolução determina os efeitos sobre o meio ambiente (BURWOOD et al, 1974 e FINGAS et al, 2001 e MUSCHENHEIM et al, 2002 e O'REILLY et al, 2010), além de afetar também outra importante propriedade do petróleo: seu espalhamento sobre a água.

Figura 7: Ilustração dos fenômenos envolvidos no processo de intemperismo de uma mancha de óleo espalhada sobre a água do mar (Fonte: <http://www.sintef.no>).

O espalhamento de uma mancha de petróleo pode ocorrer de três formas: espalhamento da mancha compactada (efeito conhecido como *drifting* e causado por fatores hidrodinâmicos e/ou climáticos, como ventos e ondas), aumento da área da mancha devido à ação de uma pequena fração de moléculas anfifílicas (LEBLANC et al, 1989; SINGH, 1997; DALMAZZONE et al, 2005), ou ambas as alternativas (o que é mais comum).

Entretanto, a concentração de moléculas anfifílicas no petróleo derramado pode aumentar com a irradiação solar (CORREA, 1997) devido a fotooxidação das frações aromáticas e alifáticas e a perda de componentes por volatilização e solubilização. As alterações induzidas pela luz podem conferir toxicidade ainda maior ao petróleo (*enhanced phototoxicity*) (EHRHARDT et al, 1992; NICODEM et al, 2001; ZAYKINA et al, 2002 e PESARINI et al, 2010). Podem ocorrer também modificações das suas propriedades interfaciais (EPA, 2000), especialmente o espalhamento. Assim, o estudo do comportamento de um filme de petróleo irradiado pode servir não apenas para se estimar o impacto ambiental de um derrame, mas também para determinar as ações mais adequadas de remediação em função do tipo de petróleo e das condições climáticas no momento da ocorrência de um acidente.

1.7. Remediação de Derrames

Quando há um derrame de óleo, o controle da mancha envolve as etapas de contenção e recuperação, também conhecidas como contramedidas mecânicas. Para a contenção, os dispositivos comumente utilizados são as barreiras flutuantes, que confinam a mancha e impedem seu espalhamento. Já na recuperação ou remoção do petróleo são usados *skimmers* de diferentes tipos, com discos ou cintas, e os materiais absorventes, como mantas. Há ainda outras formas de remoção do poluente, como é o caso da queima *in situ* (API, 1994 e VENTIKOS et al, 2004), porém seu emprego é proibido em alguns países, entre eles o Brasil, devido à poluição gerada.

Todos os dispositivos ou equipamentos usados nas operações de remediação apresentam limitações. Por exemplo, as barreiras de contenção necessitam de tempo para sua instalação, e dependendo da velocidade de

espalhamento da mancha grande parte do óleo consegue atingir áreas sensíveis antes mesmo que tais dispositivos cheguem ao local do acidente. Já os equipamentos para recuperação somente são eficientes quando a mancha é espessa o bastante, o que nem sempre ocorre, e muitas vezes removem-se mais água do que óleo, o que representa baixa eficiência e gera aumento nos custos nas etapas posteriores de separação do poluente. A contenção e a recuperação podem também ser afetadas pelo clima e pelo local do acidente, como no caso de derrames em locais de difícil acesso.

A eficiência das contramedidas mecânicas pode ser aumentada pelo emprego das chamadas contramedidas químicas, que são aquelas que fazem uso de compostos que modificam as propriedades do óleo e facilitam sua absorção pelo meio ambiente (como dispersão ou biodegradação) ou sua remoção pelos métodos convencionais. Dentre os agentes químicos mais utilizados destacam-se os dispersantes, os agentes solidificantes, gelificantes e compostos que aumentam a viscosidade do óleo (WALKER et al, 1999 e BAKER et al, 1999). Porém, para que sejam eficientes esses compostos devem ser aplicados sobre a mancha e intimamente misturados com o óleo, o que é inviável no caso de grandes derrames, pois pode significar a aplicação de uma grande quantidade de produtos químicos no meio ambiente, o que deve ser evitado. Entretanto, há ainda outra contramedida química que pode superar essas dificuldades e, ao mesmo tempo, aumentar a eficiência não somente da etapa de contenção, mas também da recuperação, que são chamados agentes coletores superficiais.

1.7.1. Agentes Coletores Superficiais

Sob condições hidrodinâmicas favoráveis, monocamadas de certos surfactantes podem comprimir uma mancha de óleo sobre a água aumentando sua espessura e facilitando a remoção do óleo por equipamentos convencionais como skimmers, que é preferível em relação a outros métodos, como a dispersão ou biodegradação, pois estes últimos não removem os poluentes. Substâncias formadoras de filmes monomoleculares que apresentam a capacidade de confinar ou contrair manchas de óleo sobre a água são comumente conhecidas como agentes coletores superficiais (*surface collecting agents*, ou *herding agents*, ou ainda *oil herders*) (WALKER et al, 1999). Diferentemente de outros produtos químicos, como emulsionantes e solidificantes, que precisam ser aplicados em grandes quantidades sobre a mancha de óleo e bem misturados com ela, os agentes coletores são aplicados em pequenas quantidades na superfície da água, na periferia da mancha.

O mecanismo de ação dos agentes coletores pode ser compreendido quando analisamos as forças que atuam em uma lente de óleo sobre a água, conforme mostrado na Figura 8. Uma lente de óleo irá espalhar formando um filme se a tensão superficial ar-água ($\gamma_{a/ar}$) foi maior do que a soma dos módulos superficiais de tensão superficial óleo-ar ($\gamma_{o/ar}$) e óleo-água ($\gamma_{o/a}$) ($\gamma_{a/ar} > \gamma_{o/ar} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{o/a} \cdot \cos(\beta)$). No entanto, se $\gamma_{a/ar}$ reduzida na presença de um filme monomolecular tal que $\gamma_{a/ar} < \gamma_{o/ar} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{o/a} \cdot \cos(\beta)$, então o óleo permanecerá confinado na forma de uma lente (DAVIES et al, 1961). De acordo com o esquema da Figura 8, nota-se que, quanto mais $\gamma_{a/ar}$ for reduzida na borda da lente, mais a força resultante apontará para o seu interior, provocando sua contração.

Figura 8: Ilustração das forças que atuam em uma lente de óleo sobre a água. $\gamma_{a/ar}$ = tensão interfacial ar-água (ou tensão superficial da água), $\gamma_{o/ar}$ = tensão interfacial óleo-ar (ou tensão superficial do óleo), $\gamma_{o/a}$ = tensão interfacial óleo-água. No equilíbrio, $\gamma_{a/ar} = \gamma_{o/ar} \cdot \cos(\alpha) + \gamma_{o/a} \cdot \cos(\beta)$.

A ação de um agente coletor também pode ser explicada com base nos conceitos de pressão superficial (π , mN/m), normalmente aplicado para filmes monomoleculares, e força de espalhamento (F , mN/m), mais utilizado no caso de filmes espessos, como as manchas de óleo. Define-se π como sendo a diferença entre a tensão superficial da água sem (γ_o ou $\gamma_{a/ar}$) e com (γ) um filme monomolecular sobre sua superfície, ou seja, $\pi = \gamma_o - \gamma$, ao passo que $F = \gamma_{a/ar} - (\gamma_{o/ar} + \gamma_{o/a})$. Para o caso de um filme monomolecular de surfactante espalhado sobre a água, ao redor de uma mancha de óleo, se $\pi < F$, a mancha ainda espalha, porém com menor velocidade, o que aumenta o tempo para o deslocamento e a montagem dos dispositivos de contenção. Entretanto, quando $\pi > F$, o espalhamento cessa e a mancha é contraída pelo filme, permanecendo confinada em área limitada na forma de uma lente, o que torna mais fácil a remoção do poluente. Assim, quanto maior for o valor de π do filme de um agente coletor em relação à força de espalhamento F do filme do óleo, maior será a contração da mancha. O limite é atingido quando a mancha se torna muito espessa e o efeito da gravidade se sobrepõem ao efeito da tensão superficial (LANGMUIR, 1933). Geralmente, os valores de F para os petróleos

não são muito altos, ficando abaixo de 35 mN/m (WALKER, 1999). Alguns exemplos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Força de espalhamento sobre a água (F) de diferentes petróleos.

Tipo de petróleo	Procedência	F (mN/m)
<i>Light refugio crude</i>	<i>Humble Oil Co.</i>	33,0
<i>Lago crude</i>	<i>Humble Oil Co.</i>	28,1
<i>Navy special fuel oil</i>	<i>Navy supply depot</i>	25,0
<i>Marine diesel fuel</i>	<i>US Navy</i>	26,0

Adaptado de GARRETT et al, 1970.

Levando em conta as propriedades superficiais dos principais tipos de petróleo, a literatura (WALKER et al, 1999) sugere que para ser eficiente um agente coletor deve apresentar as seguintes características:

- Permanecer na forma líquida na temperatura de uso;
- Espalhar espontaneamente sobre a água;
- Apresentar baixa taxa de evaporação;
- Formar um filme monomolecular com $\pi > 35$ mN/m;
- Não formar emulsões;
- Ter baixa solubilidade em água e em óleo (menos que 1%);
- Não atuar como dispersante.

Com relação à compressão de manchas de óleo por filmes monomoleculares, além dos estudos de Garrett e Walker (GARRETT et al, 1970; WALKER et al, 1999) a literatura revelou apenas quatro outros estudos, mais recentes. O primeiro uma patente chinesa (GUOHUA et al, 2004) que descreve um agente coletor para petróleo e outros poluentes formados por

veículos e componentes ativos, os quais incluem álcoois graxos sólidos, ácidos graxos sólidos, e um éster de ácidos graxos ou suas misturas.

O segundo um pedido de patente do nosso grupo (VIEIRA et al, 2005), sugerindo um agente coletor para petróleo e seus derivados formado por um ou mais óleos vegetais refinados (como óleo de soja, milho, arroz, amendoim, entre outros) associados ou não a um ou mais surfactantes.

O terceiro um capítulo de livro (BUIST et al, 2008), onde se abordou o potencial uso de um agente coletor formado por monolaurato de sorbitana para aumentar a espessura de manchas de petróleo em águas geladas e facilitar sua remoção por meio da queima *in situ*.

E por fim o último trabalho, de autoria de M. Gugliotti, apresentado na 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, (GUGLIOTTI, 2008) e descreve o uso de um agente coletor formado por álcoois graxos. Os trabalhos nessa área são escassos provavelmente devido ao fato de a grande maioria dos estudos serem feitos por empresas privadas ou por órgãos do governo, cujos resultados são apresentados na forma de relatórios internos ou divulgados apenas parcialmente.

Em seu estudo, Garrett afirma que “*Promising materials with film pressures in the neighborhood of 40 dynes per cm., which do not interact with alkaline substrates, include the solid saturated fatty alcohols and the fatty esters of sorbitol and glycerol...*” (GARRETT et al, 1970). Entretanto, conforme será demonstrado neste trabalho, além dos álcoois graxos as principais características que um eficiente agente coletor deve possuir são apresentadas também por alguns ácidos graxos. Analisaremos as relações

estruturas/atividades para esta classe de compostos quando aplicados como agentes coletores.

1.8. Fotoquímica do Petróleo: Fundamentos e Efeitos sobre o Espalhamento

O princípio fundamental da fotoquímica afirma que transformações fotoquímicas somente ocorrem quando a energia eletromagnética é absorvida. A energia associada à radiação luminosa na região do ultravioleta (200 a 400 nm) e do visível (400 a 700 nm) é suficiente para promover transições eletrônicas em moléculas capazes de absorver nessas faixas de comprimento de onda. Ao absorver luz, a molécula sofre uma transição eletrônica tornando-se eletronicamente excitada. A molécula no estado excitado tende a voltar para o estado fundamental, liberando a energia absorvida na forma de luz ou calor. Estados excitados são também mais reativos que os estados fundamentais, favorecendo diversos tipos de reações químicas (TURRO, 1991).

Reações induzidas por absorção de energia eletromagnética e transferência desta energia para outras moléculas são aquelas chamadas de fotosensibilização, por exemplo, o oxigênio molecular naturalmente dissolvido no petróleo funciona como um excelente desativador dos estados excitados tripletes. Este processo leva a formação de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), uma espécie que é um forte agente oxidante, capaz de reagir com boa parte dos componentes aromáticos do petróleo (PAYNE et al, 1985; NICODEM et al, 2001 e SEVERINO, 2001). Já foi caracterizado que a irradiação solar no petróleo pode levar a um aumento das frações polares e asfálticas (CORREA, 1997; SEVERINO, 2001 e PESARINI et al, 2010), e as alterações

observadas são decorrentes de dois mecanismos principais: geração de $^1\text{O}_2$ e de radicais livres no petróleo (NICODEM et al, 1998 e 2001 e LEE, 2003).

A maioria dos trabalhos publicados sobre fotoquímica de filmes de “óleo” enfocam o estudo de alterações físicas e químicas. Existe muita especulação a respeito dos mecanismos fotoquímicos envolvidos e poucos estudos têm sido realizados de forma elucidativa. Isso é devido a ocorrência simultânea de vários processos distintos, o que não permite uma clara diferenciação entre alterações induzidas pela luz e outras transformações, levando a conclusões divergentes (NICODEM et al, 1998 e NICODEM et al, 2001). Trabalhos de campo, ou mesmo aqueles realizados em laboratório sob condições controladas, frequentemente não conseguem separar as transformações biológicas das transformações químicas, e nesses casos não é possível identificar com precisão a influência de fenômenos fotoquímicos. Mesmo assim, alguns autores afirmam ser possível que a química do petróleo em ambientes marinhos seja apenas aquela iniciada pela ação da luz na escala temporal em que os derramamentos ocorrem (WANG et al, 1994; NICODEM et al, 1998 e SEVERINO, 2001). De acordo com essa hipótese, a recuperação de ambientes marinhos tropicais com alta incidência de luz e afetados por derrames dependeria principalmente dos processos fotoquímicos (JACQUOT et al, 1996).

Um estudo utilizando petróleo irradiado com luz solar durante três semanas apresentou um aumento na concentração asfáltica (MAKI et al, 2001 e PESARINI et al, 2010). Outro estudo empregando Ressonância Paramagnética Eletrônica mostrou sinais de radicais livres presentes na fração asfáltica do petróleo, que diminuem com a irradiação solar. Este efeito foi

acompanhado de uma diminuição na fluorescência em comprimentos de onda longos associados aos fluoróforos de asfalto (GUEDES et al, 2006).

Estudos com sistemas modelo, como a fotooxidação de hexadecano por xantona, demonstraram ser possível a formação de compostos anfifílicos após a irradiação de petróleo a luz solar, como álcoois graxos e hidroperóxidos (GESSER et al, 1977 e JACQUOT et al, 1996). A formação de compostos com atividade superficial pode promover a diminuição da tensão interfacial petróleo-água e também a estabilização de emulsões (DA COSTA, 1998; ADAMSON, 1969; e CHEVALIER et al, 1998). Como consequência, parte do petróleo (ou de suas frações) é solubilizada na água, ao mesmo tempo em que o espalhamento da mancha sobre a água pode ser favorecido.

Até a década de 70 apenas dois estudos sobre a influência da fotoquímica no espalhamento de filmes de óleo sobre a água haviam sido publicados. O trabalho mais antigo foi publicado em 1937 por Allen e colaboradores, e descreve o efeito da irradiação sobre o espalhamento de parafina (ALLEN et al, 1937), apresentando resultados semelhantes a outro trabalho publicado no mesmo ano, de autoria de Stenstrom. Esses estudos mostraram que uma gota de parafina apresenta fraco espalhamento sobre a água, mas após irradiação com raios gama, raios X ou luz ultravioleta o espalhamento é similar àquele observado quando uma pequena quantidade de um ácido graxo é misturada com a parafina (STENSTROM et al, 1937). A natureza desse processo de “ativação” do espalhamento de parafinas ainda não foi completamente esclarecida. Além disso, nesses primeiros estudos a irradiação com luz ultravioleta foi realizada na ausência de oxigênio, o que dificultou uma explicação baseada na formação de ácidos a partir da parafina.

Entretanto, em outro trabalho, Allen e Stenstrom demonstraram que a luz ultravioleta com comprimentos de onda de até 280 nm provocava alterações em hidrocarbonetos pesados, e ao contrário dos resultados obtidos anteriormente (ALLEN et al, 1937; STENSTROM et al, 1939), foi caracterizado que a parafina irradiada sob vácuo não espalhou sobre a água. Já na presença de oxigênio, a irradiação resultou na formação de ácidos insaturados. Desde então se acredita que o espalhamento de petróleo sob irradiação é principalmente devido a formação de ácidos graxos e a consequente adsorção dessas moléculas na interface petróleo-água.

Por outro lado, o trabalho de Klein (KLEIN et al, 1974) mostrou que o espalhamento pode também ser reduzido após a irradiação. Usando frações de diferentes petróleos, o autor demonstrou que o diâmetro de lentes de óleo sobre a água pode aumentar com o tempo de irradiação, mas pode também diminuir. Assim, a literatura sobre esse tema ainda é confusa, devido talvez a pequena quantidade de trabalhos e as diferenças entre as amostras estudadas e as técnicas empregadas.

A compreensão destes efeitos no nível molecular envolve necessariamente o entendimento dos complexos mecanismos fotoquímicos que ocorrem em um filme de petróleo sobre a água. Porém, o estudo do comportamento interfacial de um filme de petróleo irradiado pode ajudar na elucidação desses fenômenos, e ainda pode fornecer informações relevantes para as operações de remediação. Essas possibilidades e a falta de estudos sobre o tema justificam o interesse deste projeto em realizar investigações sobre os efeitos da irradiação no espalhamento de filmes de petróleo sobre a água. Como ficará claro na leitura deste trabalho, o entendimento do efeito da

irradiação necessita um entendimento mais profundo da estrutura de um filme de petróleo e do efeito dos tensoativos nesta estrutura.

2. Objetivos

2.1. Gerais

Os objetivos gerais do trabalho foram analisar a estrutura sub-microscópica e as propriedades interfaciais de filmes de amostras completas de petróleo sobre a água, incluindo os efeitos de surfactantes e da irradiação.

2.2. Específicos

Caracterizar:

- o comportamento interfacial de filmes de amostras completas de petróleo sobre a água, usando como principais parâmetros a pressão e o potencial superficiais, a ocorrência de histerese e a análise da existência de estados de compressão;
- a estrutura desses filmes, utilizando microscopia de fluorescência, BAM e MEV;
- a influência de surfactantes na estrutura e no comportamento dos filmes, incluindo o potencial uso dessas substâncias como agentes coletores;
- a influência da luz na estrutura molecular e nas propriedades interfaciais dos filmes de petróleo.

3. Materiais e métodos

3.1. Amostras

A Tabela 3 apresenta as amostras de petróleo estudadas e algumas de suas propriedades. Com exceção das amostras P0* e P6*, todas as outras

vieram da refinaria de Capuava (Recap), e suas propriedades físico-químicas foram analisadas no Departamento de Engenharia Química da USP pela aluna de doutorado Patrícia Araújo Pantoja (Prof. Dr. Frank Herbert Quina). As amostras de petróleo foram utilizadas tanto na forma pura como em solução de clorofórmio (Sigma-Aldrich), cujas concentrações estão indicadas em cada caso.

Tabela 3: Algumas propriedades das amostras de petróleo estudadas (A = asfaltenos, ρ = densidade, η = viscosidade).

Amostra	ρ (g/mL)	A (% em massa)	η (mPa.s)	°API (60 °F)
P0*	0,73	0,80	15,30	38,50
P2	0,89	2,20	45,90	26,30
P4	0,91	4,00	87,60	23,10
P6**	0,86	6,00	51,20	27,00
P12	0,90	12,90	75,10	24,90

*Petróleo leve Arábico, **Petróleo médio da Bacia de Campos.

Também foram utilizadas amostras de derivados de petróleo coletadas em postos de combustíveis, como óleo usado de motores de carro, diesel comercial e gasolina (postos BR) e óleo 2 tempos para motores de barco (Ipiranga, marca F3).

Com base na literatura sobre espalhamento de petróleo sobre a água (VIEIRA et al, 2009), optou-se por investigar a influência de surfactantes nos filmes de petróleo usando os ácidos graxos saturados lineares (Sigma-Aldrich) listados na Tabela 4.

Tabela 4: Relação dos ácidos graxos utilizados e algumas de suas propriedades (ρ = densidade, PF = ponto de fusão, PE = ponto de ebulição, MM = massa molar).

Ácido	ρ (g/mL)	PF (°C)	PE (°C)	MM (g/mol)	Notação
-------	---------------	---------	---------	------------	---------

Butanóico	0,96	-6,00 – -3,00	162,00	88,10	C4
Hexanóico	0,92	4,00	202,00	116,00	C6
Heptanóico	0,91	-10,50	223,00	130,10	C7
Octanóico	0,91	15,00 – 17,00	237,00	144,20	C8
Nonanóico	0,90	9,00	268,00	158,20	C9
Dodecanóico*	0,88	44,00 – 46,00	225,00	200,30	C12
Tetradecanóico*	0,86	52,00 – 54,00	250,00	228,30	C14
Hexadecanóico*	0,85	61,00 – 62,50	271,50	256,40	C16
Octadecanóico*	0,84	67,00 – 72,00	383,00	284,40	C18
Eicosanóico*	0,82	74,00 – 76,00	328,00	312,50	C20

* Sólido a temperatura ambiente (25°C).

Os ácidos no estado líquido, contendo até 9 átomos de carbono na cadeia, foram usados na forma pura, sem diluição em solventes, enquanto que as amostras dos ácidos no estado sólido foram preparadas de duas formas: (i) os ácidos foram dissolvidos em clorofórmio na concentrações entre 2,3 e 8,7 mg/mL; e (ii) utilizando um pistilo e um almofariz, os ácidos foram macerados até se obter um pó fino, o qual foi passado por uma peneira com malha 150 Mesh produzindo amostras com partículas menores que 0,1 mm.

Todas as amostras foram utilizadas sem purificação, e as quantidades ou os volumes estão indicados em cada caso.

3.2. Metodologias

3.2.1. Caracterização de filmes de petróleo sobre a água

3.2.1.1. Tensão Superficial (γ)

A tensão superficial é um fenômeno coesivo fazendo a superfície se contrair, que pode ser medida pelo método do anel de Du Noüy, pela placa de

Wilhelmy, por capilaridade entre outros (ADAMSON, 1969). Uma das formas de medir sua intensidade é a de esticar a superfície, ou seja, aumentar sua área. Pode-se assim definir tensão superficial (OLIVEIRA et al, 2001) como sendo o trabalho necessário para aumentar a área da superfície, ou ainda a força necessária para cortar a superfície (geralmente expressa em dinas/cm ou mN/m).

Aqui as medidas foram feitas em um tensiômetro pelo método do anel de Du Noüy, desprezando o fator de correção. Para medir a tensão superficial do petróleo puro utilizamos uma placa de petri de 5,0 cm de diâmetro preenchida com 20 mL de petróleo. Cada medida foi feita sucessivamente em intervalos de 1 em 1 hora a uma temperatura de 26 °C. As medidas de tensão interfacial óleo-água foram feitas da mesma maneira, porém adicionando 30 mL de petróleo sobre 25 mL de água.

3.2.1.2. Pressão Superficial (π)

Conforme definido no *item 1.7.1*, π é a diferença da tensão superficial de uma subfase líquida na ausência e na presença de um filme monomolecular sobre sua superfície, e por ser obtida medindo-se a força por unidade de comprimento. Assim, para estudar o comportamento e a estabilidade de filmes de petróleo em função da temperatura da subfase foi utilizada uma balança de Langmuir da marca Nima 302LL, mantida em uma sala-limpa a uma temperatura de 21 °C, localizada no laboratório do Prof. José Maria Pedrosa da Universidad Pablo de Olavide (Sevilha, Espanha).

Os filmes de petróleo foram espalhados sobre a superfície da água a partir de soluções em clorofórmio com concentração entre 2,34 e 10,5 mg/mL e

volumes espalhados variando de 25 a 500 μL . A compressão dos filmes foi feita após 15 minutos para que todo o clorofórmio evaporasse com velocidade variando entre 10 e 50 mm/min. Um pedaço de papel cromatográfico (marca Whatmans's Chrl) de 10 mm x 10 mm previamente molhado com água foi usado no lugar da placa de Wilhelmy.

Devido à presença de moléculas com estruturas muito diferentes no filme de petróleo, não foi possível estabelecer um valor médio para a massa molar. Assim, as isotermas de pressão superficial foram obtidas usando a relação área/massa (cm^2/mg). Este procedimento é comumente usado para a análise de filmes de frações de petróleo (HEYMANN et al, 1943 e DÍAZ et al, 2007; LOBATO et al, 2009; VIEIRA et al, 2009 e ÁLVAREZ et al, 2010).

3.2.1.3. Potencial de superfície

Uma monocamada presente na superfície da água pode adquirir uma carga elétrica por diferentes mecanismos, como a ionização dos grupos polares ou a orientação dos dipolos e organização das moléculas do solvente e íons presentes na subfase. Esta carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos a ela no meio polar, e é possível quantificar a influência da monocamada insolúvel na interface líquida utilizando medidas de potencial de superfície. Este potencial corresponde à variação da diferença de potencial (ΔV) entre a subfase e a monocamada, e para sua medida utiliza-se uma prova de Kelvin ou prova do capacitor vibrante, onde uma das placas do capacitor vibra acima da superfície da água e a outra é a própria superfície da água, adotada como referência e cujo potencial é determinado pela placa metálica que fica submersa na subfase aquosa (FERREIRA et al, 2005). A ΔV surge

devido a presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme ou da dupla camada formada na interface filme/água. Muitos pesquisadores têm relacionado os potenciais medidos com os momentos de dipolo das moléculas presentes no filme, homogeneidade, organização e orientação das moléculas. (OLIVEIRA JR, 1989 e 1992; NEILANDS et al, 2004; VIEIRA et al, 2009 e HANE et al, 2009).

As medidas foram realizadas no Instituto Milênio para Materiais Poliméricos, na equipe do Prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (IFSC, USP), utilizando uma balança de Langmuir modelo KSV-5000 com a cuba medindo 150 mm x 528 mm preenchida com água ultrapura (18,2 MΩ.cm, pH = 6, γ = 72,8 mN/m) e localizada em uma sala-limpa com controle de temperatura (21,5 °C). Simultaneamente às medidas de π , o valor de ΔV foi monitorado usando uma placa vibratória localizada a 2 mm acima da superfície da água. A placa vibratória e o eletrodo de referência, ambos de platina foram limpos regularmente com água ultrapura. Os filmes de petróleo foram espalhados sobre a superfície da água a partir de soluções em clorofórmio com concentração entre 2,34 e 8,7 mg/mL. A compressão dos filmes (25 mm/min) foi feita após 15 minutos para que todo clorofórmio evaporasse.

3.2.1.4. Histerese

As curvas de histerese foram obtidas na mesma balança de superfície mencionada no *item* 3.2.1.2. Os três ciclos consecutivos de compressão/expansão foram realizados para amostras de petróleo em clorofórmio com concentração 10,5 mg/mL e volumes espalhados de 25 a 70

μL , com diferentes velocidades de compressão (10, 25 e 50 mm/min) e razão mínima de 2 mm/min para a expansão.

3.2.1.5. Microscopia de Ângulo de Brewster (BAM)

A técnica BAM (Figura 9) também foi usada para estudar a estrutura dos filmes de petróleo sobre a água. BAM baseia-se na existência do ângulo de Brewster, que é uma peculiaridade da luz p-polarizada (polarização do feixe incidente é paralela ao plano de incidência) na qual não há reflexão neste ângulo específico. Por exemplo, na superfície da água o coeficiente r_p de refletividade desaparece no ângulo de Brewster, ou seja, nenhuma luz é refletida neste ângulo. Uma monocamada na interface ar-água altera a simetria da interface, produzindo uma determinada quantidade de luz refletida que é suficiente para gerar imagens e permitir a visualização dos domínios (HONING et al, 1991 e HÉNON, 1991).

Figura 9: **a:** Ilustração da reflexão de um feixe de luz p-polarizada sobre uma superfície na presença e não de um filme. **b:** Balança de Langmuir com equipamento de BAM acoplado utilizada para fazer os experimentos.

Os experimentos feitos para monitorar as isotermas e a histerese dos filmes de petróleo foram realizados usando um sistema comercial BAM2plus (Nanofilm) acoplado à balança de Langmuir do *item* 3.2.1.2. O equipamento consiste de um *laser* Nd:YAG (cw, 20 mW, 532 nm) que emite um feixe de 1,3

mm de diâmetro que passa por um polarizador adquirindo uma polarização p e posteriormente incidindo na superfície da água em um ângulo de $53,1^\circ$. No sistema utilizado, a luz refratada é absorvida por uma placa preta colocada no fundo da cuba da balança de Langmuir, enquanto a luz refletida passa através de uma lente convergente com distância focal de 20 mm e chega a uma câmera CCD de alta sensibilidade que registra eletronicamente a intensidade de pequenas quantidades de luz que são convertidas para imagens bitmap (768 x 562 pixels). A resolução lateral do sistema óptico no plano da superfície da água é de 2 micrômetros.

3.2.1.6. Microscopia de fluorescência

Quando as moléculas constituintes dos filmes contêm corantes ou cromóforos que absorvem e emitem luz, o filme pode ser estudado por microscopia de fluorescência. A análise da fluorescência de filmes de Langmuir pode fornecer informações estruturais, bem como, sobre a dinâmica de possíveis mudanças químicas (SAITOH et al, 2006). As informações obtidas por esta técnica são, em geral, associadas à formação de agregados moleculares e de domínios nos diversos estágios de compressão do filme (PARK et al, 1999 e FERREIRA et al, 2005, ROMAO et al, 2010 e VIEIRA et al, 2009). O petróleo já possui moléculas fluorescentes (WANG et al, 1994), de forma que não é necessário adicionar sondas fluorescentes.

Os experimentos foram realizados no laboratório da Profa. Maria Elisabete Zaniquelli, no Campus da USP de Ribeirão Preto. A balança de Langmuir usada para essas medidas foi construída manualmente, com uma cuba (210 x 170 x 20 mm) feita de teflon. A barreira móvel foi deslocada a uma

velocidade de 10 mm/min, e no lugar da placa de Wilhelmy foi utilizado um papel filtro com dimensões 12 x 5 x 1 mm. Para o preparo das soluções foi usada água bidestilada e purificada em um sistema Millipore, que fornece água com resistividade de 18,2 M Ω .cm, sendo removidas partículas maiores de 0,2 μ m.

No microscópio, a fonte de excitação foi uma lâmpada de Hg (100 W), sendo a linha 335 nm a mais utilizada. Foram usados filtros para selecionar a emissão no azul, no vermelho e preferencialmente no verde. O detector foi uma câmera lenta Hamamatsu-SIT (1 mLux, objetiva 20x e 10x da ocular), que forneceu aumento total de aproximadamente 200x. As imagens de fluorescência foram obtidas concomitantemente às medidas de π para filmes formados por meio da adição, com microseringa de 25 μ L, de uma solução de petróleo em clorofórmio (2,4 mg/mL) sobre a água. As medidas foram feitas após 15 minutos para a evaporação do solvente.

3.2.2. Caracterização de filmes de petróleo sobre água

3.2.2.1. Filmes de Langmuir-Blodgett (LB)

Um filme fino orgânico pode ser depositado em um substrato sólido por várias técnicas, tais como evaporação térmica, eletrodeposição, adsorção da solução e Langmuir-Blodgett (LB) (PETTY, 1992 e BLODGETT, 1935). A técnica LB é uma das mais tradicionais para a preparação de filmes depositados e que permite o controle preciso da espessura do filme, a deposição homogênea da monocamada em grandes áreas, e a possibilidade de se obter estruturas multilamelares variando a composição da camada. Além disso, as monocamadas podem ser depositadas em quase qualquer tipo de

substrato sólido. Em nosso trabalho, a técnica foi usada na balança de superfície descrita no *item 3.2.1.2*.

3.2.2.2. Análise dos Filmes LB por Fluorescência

O primeiro passo foi submergir placas retangulares (2 cm²) de silício dopado (lavadas previamente com clorofórmio e álcool) no interior da balança de Langmuir, através de um braço mecânico controlado por um computador. Em seguida foram preparados filmes de petróleo com as mesmas concentrações, em diferentes valores de π , para tornar possível a observação de distintas fases da isoterma, e por último as placas foram removidas da subfase a uma velocidade de cerca de 2 mm/min. Antes de serem levadas ao microscópio de fluorescência, as amostras permaneceram sob vácuo por 12 horas.

No microscópio, a fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de Hg de 100W (U-LH100HG). Os filtros utilizados permitiram detectar emissão no ultravioleta, verde, azul e amarelo (Tabela 5). O detector utilizado foi uma câmera CCD JVC Color Vídeo com mais de 1 mLux, objetiva 10x e ocular 10x, que promoveu um aumento total de aproximadamente 100x.

Tabela 5: Filtros utilizados na obtenção das imagens de fluorescência dos filmes LB.

Filtros	Excitação (nm)	Emissão (nm)	Filtro Dicromático (nm)
DAPI (UV)	360- 370	420-460	400
FITC (Azul)	460-490	520IF	500

TRITC (Verde)	510-550	590	570
WIY (Amarelo)	545-580	610IF	610

3.2.2.3. Análise dos filmes LB por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para o estudo de filmes de diferentes amostras de petróleo, fornecendo informações sobre a morfologia dos filmes e permitindo resolução de centenas de Ângstron (Å), dependendo da natureza da amostra.

Nesta técnica, a superfície é varrida por um feixe de elétrons focalizado em uma área particular da amostra a ser analisada (REED, 1996; ZBIK et al, 2010 e NAGASHREE et al, 2010). Quando o feixe de elétrons de energia suficiente interage com a matéria, há sinais diferentes que fornecem informações sobre a área de interação do feixe com os átomos da superfície. O detector utilizado é um tubo de raios catódicos, que permite a aquisição da imagem em cada ponto em função da intensidade do feixe de elétrons gerado na superfície. Elétrons que elasticamente saem da superfície são chamados de elétrons retroespalhados ou primários. A intensidade do sinal de retroespalhamento para uma dada energia do feixe de elétron depende do número atômico do material (quanto maior número atômico maior a intensidade do sinal). Este fato distingue as fases de um material de composição química diferente. Os elétrons arrancados dos átomos da amostra pela ação do bombardeio de elétrons do feixe primário são chamados de elétrons secundários. Estes elétrons nos fornecem informações sobre a composição e topografia da superfície (LFF, 2010).

O equipamento utilizado foi um S5200 HITACHI (Figura 10), e os filmes de LB foram preparados da mesma forma descrita anteriormente para as medidas de fluorescência (*item 3.2.2.2*).

Figura 10: (A) Microscópio eletrônico usado neste projeto; (B) Detalhes da coluna (LFF, 2010).

Cada amostra foi analisada separadamente, sendo colocada em um porta-amostras localizado dentro da coluna de alto vácuo (Figura 10B), onde os elétrons gerados por efeito termiônico a partir de um filamento de tungstênio foram acelerados por uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo variando de 0,3 kV a 30 kV. O feixe de elétrons gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 a 6 μm , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, que gerou os sinais que foram detectados e utilizados para a formação das imagens.

3.2.3. Efeito de surfactantes sobre filmes de petróleo e derivados

3.2.3.1. Pressão Superficial (π)

As medidas de π foram realizadas em uma balança de Langmuir (modelo KSV 5000) localizada em uma sala-limpa e utilizando o método da placa de Wilhelmy. A cuba original da balança foi substituída por uma bandeja de teflon com dimensões de 35 cm x 25 cm e não foi feita compressão dos filmes. Para todas as amostras estudadas, foi observada a variação de π durante 5 minutos. Volumes de 300 μ L das amostras de ácidos líquidos puros foram adicionados na superfície da água usando microseringas (Hamilton). Quantidades de 250 mg das amostras de ácidos sólidos foram adicionadas na superfície da água usando uma espátula. Alíquotas variando de 20 a 200 μ L das soluções dos ácidos sólidos em clorofórmio (4 mg/mL) foram adicionadas até que a superfície da água fosse saturada. Para as amostras de petróleo e derivados, volumes de 1,2 mL das amostras líquidas foram adicionados na superfície da água usando pipetas Pasteur. Entre os experimentos a bandeja foi lavada com etanol e várias vezes com água.

3.2.3.2. Velocidade de Espalhamento dos Filmes

Um agente coletor eficiente deve apresentar rápida velocidade de espalhamento sobre a água, a qual pode ser medida de diferentes maneiras. Neste trabalho, foi adotado um método simples que se baseia na observação do movimento de partículas (talco, grafite ou licopódio) depositadas sobre a água, e funcionando como traçadores.

Uma bandeja de teflon medindo 35 cm x 25 cm foi preenchida com água Milli-Q até a altura de 2 cm. A uma distância de aproximadamente 1 cm de umas das extremidades da bandeja, foram depositadas partículas de talco para servir como traçadores e permitir a visualização do espalhamento dos filmes na superfície. Amostras de 25 μ L de ácidos líquidos e 2,5 mg dos ácidos na forma sólida foram adicionadas na borda da bandeja, provocando o deslocamento das partículas devido ao espalhamento dos filmes. Um cronômetro digital foi usado para medir o tempo de deslocamento das partículas até a outra extremidade da bandeja, e a velocidade de espalhamento dos filmes foi calculada dividindo a distância de deslocamento das partículas (34 cm) pelo tempo medido. Apesar de suas limitações, este método já foi utilizado por diversos autores para o estudo das propriedades de filmes de surfactantes e óleos, e apresenta resultados reprodutíveis (LANGMUIR, 1931; KING et al, 1958; AHMAD et al, 1992 e JASIEN et al, 1993).

3.2.3.3. Encolhimento de manchas de petróleo e derivados

Utilizando placas de Petri idênticas com área de 63,6 cm² e preenchidas com 50 mL de água Milli-Q ou água do mar (fornecida pelo Instituto Oceanográfico da USP) foram realizados dois tipos de testes:

- **Compressão dos filmes de petróleo e derivados:** 20 gotas das amostras (massa $\cong$ 0,36 g) foram adicionadas sobre a água. Após o espalhamento e formação da mancha foram adicionados, na borda da placa, 20 e 30 μ L no caso dos ácidos líquidos e 10 e 15 mg para os ácidos sólidos. O sistema foi deixado em repouso e fotografado antes da aplicação das amostras dos ácidos

e após 24, 48 e 72 horas. Esses experimentos revelam a capacidade dos filmes dos ácidos em comprimir a mancha de óleo.

- **Espalhamento do petróleo sobre os filmes dos ácidos:** primeiramente, os filmes dos ácidos foram espalhados sobre a água usando as mesmas quantidades e volumes do experimento anterior, e novamente 20 gotas de petróleo foram adicionadas sobre os filmes já formados. Assim como no experimento anterior, o diâmetro das manchas de óleo foi monitorado em função do tempo. Esse experimento permitiu verificar se o óleo espalha sobre os filmes.

3.2.3.4. Estimativa da espessura dos filmes de petróleo e das lentes

Conforme visto na Figura 2, um filme de petróleo pode apresentar diversas espessuras, e por esse motivo regiões distintas do mesmo filme podem apresentar propriedades diferentes. Assim, a determinação da espessura dos filmes e das lentes de petróleo sobre a água é fundamental para a caracterização desses sistemas.

3.2.3.4.1. Espessura dos filmes

- **Relação volume/área:** duas placas de Petri com áreas de 3,14 e 63,6 cm² foram preenchidas com 4 e 50 mL de água Milli-Q. Na placa de menor área foram adicionadas na superfície da água alíquotas variando de 6 a 9 µL de uma solução de petróleo em clorofórmio (2,3 mg/mL), e na placa maior 11,6 mg de petróleo. Em ambos os casos o filme se espalhou recobrendo toda a superfície da água. Conhecendo a massa e a densidade do óleo (0,8595 g/mL), determinou-se o volume (V) da gota. Considerando que o filme seja

homogêneo e conhecendo a área recoberta pelo filme (A), estimou-se a espessura (h) pela relação $V=A \cdot x \cdot h$.

Obs: A densidade foi estimada pesando-se um balão volumétrico de 5 mL em uma balança analítica. Após isso tarou-se a balança e completou o balão com óleo até o menisco. Conhecendo o volume que foi adicionado (5 mL) e a massa pesada, determinou-se a densidade pela relação $d=m/v$. Este procedimento foi repetido 3 vezes e foi usada a média dos valores obtidos.

- **Franjas de interferência:** as medidas foram realizadas nas mesmas condições do experimento anterior. O sensor utilizado foi um USB Fiber Optic Spectrometer, modelo USB2000 que detecta luz em uma faixa de 200 a 850 nm, encostado no fundo da placa ($d = 0$ cm), acoplado a uma fonte luminosa de Xenônio pulsada. Este sistema é interfaciado a um computador com o programa que mostra as franjas de interferência que são formadas em função de quantidades de óleo adicionadas na superfície (Figura 11).

Figura 11: Esquema do sistema de medida de espessura de filme por franjas de interferência.

O filme fino sobre o substrato aquoso funcionou como um etalon - placa paralela de vidro com duas superfícies refletoras (BRODIE, 1998). O afastamento dos picos senoidais combinados com o índice de refração de 1,5

do material (ZURABYAN, 1998) foram usados para calcular sua espessura (Figuras 12 e 13).

Figura 12: Franjas de Interferência para um filme de petróleo (massa = 13 mg) de espessura igual a 1,716 μm em uma área de 61,3 cm^2 .

Figura 13: Franjas de Interferência para um filme de petróleo (massa = 0,156 mg) de espessura igual a 1,16 μm em uma área 3,14 cm^2 .

As interferências construtivas foram responsáveis pelos máximos e a intensidade foi menor em comprimentos de onda mais curtos devido ao maior espalhamento e maior reflectância. Para filmes mais finos as franjas se formaram em comprimentos de onda menores ($\lambda = 307 \text{ nm}$) do que para filmes mais espessos que começaram em 392 nm (comparar Figuras 12 e 13), devido ao fato que em filmes mais finos a diferença de caminho percorrido pelas

ondas eletromagnéticas é menor, de tal forma que as franjas se formam em comprimentos e ondas menores.

O gráfico da frequência mínima ($\nu = c/\lambda$) versus o número de mínimos (ou máximos) M gera uma reta cujo coeficiente angular (m) é usado para calcular a espessura do filme (d) por meio da equação $d = c / 2n * slope$, onde c é a velocidade da luz e n é o índice refração (Figura 14).

Figura 14: Exemplo da variação da frequência em função do número de mínimos ou máximos para determinação da espessura de um filme de petróleo sobre uma subfase aquosa (BRODIE, 1998).

3.2.3.4.2. Espessura das lentes

Inicialmente, e apenas como um simples teste, a espessura foi determinada mergulhando-se uma haste fina (palito de madeira) em sua parte central até atingirmos a interface óleo/água. A haste foi retirada com cuidado e o comprimento da parte recoberta com petróleo foi tomado como sendo a espessura do centro da lente.

Medidas de fluorescência também foram usadas para se estimar a espessura das lentes, levando em conta que a reabsorção de luz, filtro interno não são importantes devido à pequena quantidade do material e a pequena

espessura óptica dos filmes. Placas de Petri com área 63,6 cm² (A) foram preenchidas com 40 mL de água Milli-Q, e em sua superfície foram adicionadas alíquotas de petróleo puro variando de 0,64 a 38,2 mL (V) formando filmes com diferentes espessuras (h') determinadas pela relação $h' = V/A$ (assumindo filmes com espessura homogênea). A máxima intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$) foi medida para cada filme de petróleo gerando uma curva padrão intensidade de fluorescência x espessura (Figura 15a) e seu inserto mostra o espectro de fluorescência desses filmes.

Figura 15: (a) Máxima intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$) para filmes de petróleo com diferentes espessuras sobre a água. Inserto: espectros de intensidade de fluorescência dos filmes; (b) Espectro de fluorescência para lentes de petróleo (volume inicial espalhado de 0,33 mL) confinadas por filmes monomoleculares de ácidos graxos (C₈, C₉, C₁₀, C₁₂ e C₁₄) com suas intensidades máximas ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$).

Medidas da máxima intensidade de fluorescência também foram realizadas para as lentes comprimidas por filmes monomoleculares de ácidos graxos (Figura 15b). As espessuras das lentes foram estimadas comparando suas intensidades máximas de fluorescência (Figura 15b) com aquelas obtidas para os filmes de petróleo de espessuras conhecidas. Por serem mais

precisos, os resultados obtidos por esse método experimental puderam ser comparados com aqueles obtidos com um método teórico, descrito abaixo.

A fonte de excitação foi um laser Morgotron ($\lambda_{exc}= 532$ nm e 20 mW de potência) e a intensidade da luz emitida foi captada por um sensor USB Fiber Optic Spectrometer, modelo USB2000, que detecta luz em uma faixa de 200 a 850 nm (Figura 16).

Figura 16: Ilustração do sistema usado para medir a fluorescência de filmes de petróleo sobre a água.

Em 1933, Langmuir deduziu empiricamente uma equação capaz de prever a espessura de lentes de óleo sobre a água (Langmuir, 1933):

$$h^2 = \frac{-2\pi_L \rho a}{g \rho (\rho a - \rho o)} \quad (1)$$

onde h é a espessura do centro da lente, π_L é a força de espalhamento da lente de óleo (que nesse caso é negativa pelo fato da lente não espalhar), g é a força de gravidade e ρa e ρo são as densidades da água e do óleo, respectivamente. Com o objetivo de determinar a máxima espessura que uma lente de óleo poderia ter quando comprimida por um filme monomolecular, Garrett introduziu

modificações na equação de Langmuir, que assumiu a forma (GARRETT et al, 1970):

$$h^2 = \frac{-2(F - \pi)\rho_w}{g\rho_o(\rho_w - \rho_o)} \quad (2)$$

onde h passou a ser a espessura máxima da lente de óleo suportada por um filme monomolecular, ρ_w e ρ_o são as densidades da água e do óleo, respectivamente, π é a pressão superficial do filme monomolecular que comprime o óleo, e F é a força de espalhamento do filme de óleo original, que neste caso é negativa já que o óleo será confinado na forma de uma lente e não irá espalhar (GARRETT et al, 1970). A estimativa feita pela equação 1 levou em conta os seguintes parâmetros: $F = 21$ mN/m, $\rho_o = 0,86$ g/mL, $\rho_w = 1,0$ g/mL, $g = 980$ cm/s². Nesta equação, foram substituídos os valores π de cada filme de ácido graxo, cujas curvas serão apresentadas no *item 4.3*.

3.2.3.5. Encolhimento do filme de petróleo sob agitação e irradiação

Testes de compressão de um filme de petróleo foram realizados em uma placa de Petri com área de 63,6 cm² e preenchidas com 40 mL de água do mar fornecida pelo Instituto Oceanográfico da USP. Foram depositadas 20 gotas de petróleo (massa $\cong$ 0,36 g) sobre a superfície da água, irradiados por um arranjo de LEDs azuis (32 mW/cm² e $\lambda_{\text{max}} = 405$ nm). Em seguida, o agitador magnético foi ligado a uma velocidade moderada e 30 μ L do ácido nonanóico foram adicionados na borda do filme para comprimi-lo. A agitação foi mantida por algumas horas, e todas as mudanças observadas foram registradas por fotos. Como o sistema não dispersou, a agitação foi mantida até 48 horas.

3.2.4. Filmes de petróleo irradiados

A finalidade deste estudo foi avaliar o comportamento (espalhamento ou contração) de manchas de petróleo na superfície da água formadas pela deposição de quantidades variadas e manchas formadas por amostras contendo diferentes porcentagens de asfalto. Para a amostra P6 foi avaliada ainda possíveis mudanças químicas no filme usando as técnicas de fluorescência e infravermelho (IR).

No primeiro experimento, filmes de petróleo da amostra P6 foram formados pelo espalhamento de diferentes volumes (0,033 mL a 0,33 mL) sobre água destilada, os quais foram irradiados por um arranjo de LEDs (*Light Emitting Diode*) azuis (32 mW/cm^2 e $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$) durante 18 horas. No segundo experimento, filmes de amostras distintas de petróleo com porcentagens de asfalto variando de 2 a 12%, foram espalhadas sobre a água destilada, irradiadas durante 8 horas pelo mesmo arranjo de LEDs azuis e por uma lâmpada UVA (23 mW/cm^2 e $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$). No terceiro, a amostra P6 foi irradiada por 18 horas e alíquotas do filme foram coletadas usando uma espátula que foi cuidadosamente mergulhada no centro da lente a uma profundidade de aproximadamente 3 mm evitando contato com a subfase aquosa. As alíquotas foram transferidas para um balão de 5 mL para serem analisadas por IR.

Medidas de fluorescência em água e do filme de petróleo foram realizadas num fluorímetro Spex Fluorolog com geometria em ângulo reto entre a excitação e emissão. Abertura das fendas (1,0 mm) usando cubetas de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico. As amostras de petróleo foram

coletadas usando uma espátula que foi mergulhada no centro das lentes e depois lavada com clorofórmio.

Os espectros de fluorescência de petróleo foram obtidos no modo sincronizado de 200 a 550 nm. Este método consiste em fazer um espectro deslocando os monocromadores de excitação e emissão simultaneamente, com uma diferença de comprimento de onda fixa, neste caso 20 nm. Para coletar amostras de água sob o filme, a ponta de uma pipeta Pasteur foi imersa na água antes da adição do filme de petróleo e deixada assim durante a irradiação, e ao final do experimento retirou-se uma alíquota da subfase sem a necessidade de atravessar o filme de petróleo com a pipeta, evitando o risco de contaminação. O método e as condições utilizadas para medir a fluorescência em água foram os mesmos descritos para as amostras de petróleo.

Nas medidas de fluorescência de filmes de petróleo na superfície da água em função do tempo de irradiação foram utilizadas placas de Petri (63,6 cm²) preenchidas com 40 mL de água Milli-Q. Foram adicionadas sobre a água alíquotas de petróleo variando de 2 a 20 gotas, formando filmes com diferentes espessuras e intensidades de fluorescência. O conjunto de LEDS azuis usados para excitar o filme foi o mesmo descrito anteriormente e o sensor utilizado para captar a intensidade de fluorescência foi um USB Fiber Optic Spectrometer, modelo USB2000 que detecta luz em uma faixa de 200 a 850 nm.

As medidas de tensão superficial para água pura (Milli-Q), água com um filme de petróleo ($V=0,33$ mL) na superfície, e para a água após a irradiação do filme foram feitas usando um tensiômetro de Du Nouy.

3.2.5. Oxigênio Singlete

O oxigênio singlete foi determinado para um filme de petróleo da amostra P6 em uma cubeta com 0,01 mm de caminho óptico através do seu decaimento no infravermelho próximo (1263 nm) e espectro de emissão registrado de 1200 a 1320 nm. A quantificação foi feita através dos transientes de emissão em 1263 nm em um equipamento composto por um laser Nd:YAG (Continuum Surelite III, pulsado, 532nm) com tempo de duração de pulso de 5ns e energia de $\leq 5\text{mJ/pulso}$, um monocromador e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, modelo R5509) resfriada a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e um sistema de detecção composto por uma placa de aquisição (Becker & Hickl GmbH MSA – 300).

4. Resultados e Discussão

4.1. Filmes de Petróleo sobre a Água

4.1.1. Isotermas Pressão x Área

Os filmes de petróleo apresentam diferentes estados durante a compressão, os quais dependem do volume do material espalhado. A Figura 17 mostra as isotermas de pressão superficial (π) da área ocupada por mg de material, obtidas em diferentes experimentos com diferentes volumes e concentrações. Este procedimento experimental foi necessário, pois a área disponível da cuba não foi suficiente para obtermos a isoterma completa com o mesmo volume de petróleo adicionado. Apesar da pequena diferença entre os diferentes trechos da isoterma, pode-se observar que filmes com todos os estados inclusive condensados são formados. Uma vez que a massa molar média do petróleo não é conhecida (devido à diversidade molecular de sua

composição), nos gráficos $\pi \times \text{área}$ a abscissa foi expressa em cm^2 por miligrama de material espalhado.

Figura 17: Isotermas $\pi \times A$ para um filme de petróleo (amostra P6) sobre água, em uma cuba de Langmuir com área de $494,5 \text{ cm}^2$. A figura combina dados de quatro experimentos com as concentrações (c) e os volumes espalhados (V_{sp}) apresentados no inserto.

O resultado da Figura 17 mostra que a isoterma do filme de petróleo é semelhante àquela de uma monocamada clássica. O estado gasoso (G) é bem caracterizado pela região com π entre 0 e $0,2 \text{ mN/m}$. À medida que o filme foi comprimido, observamos um aumento em π correspondendo ao estado líquido expandido (LE), pois o filme já apresenta coesão devido às interações entre as cadeias carbônicas. Para os estágios mais avançados da compressão, um terceiro patamar (estado) foi observado após o final do estado LE. Nesta fase, agregados do estado LE coalesceram formando as composições características do estado líquido-condensado (LC), o que provoca variação em π (Figura 17). Conforme será confirmado pelas medidas de microscopia de fluorescência (*item 4.1.4*), BAM (*item 4.1.5*) e filmes LB (*item 4.2*) no caso de petróleo ocorre a coalescência de domínios na progressão da compressão.

A variação da área por massa em função do tempo serve como um indicativo da estabilidade do filme, e pode ser medida monitorando-se o relaxamento da monocamada (GAINES, 1966 e LEE, 1999). Nestes experimentos, os filmes de petróleo foram comprimidos a uma velocidade de 10 mm/min até π atingir o valor de 20 mN/m, o qual foi então mantido constante. Para efeito de comparação, a área $A(t)$ no tempo t foi normalizada pela área $A(0)$ no tempo zero gerando o adimensional $A^*(t) = A(t) / A(0)$. A Figura 18 mostra o relaxamento ($A^*(t)$ versus t) das isotermas na interface ar-água para filmes de cinco diferentes amostras de petróleo.

Figura 18: Estabilidade de filmes de petróleo sobre água a 21°C comprimidos a uma velocidade 10 mm/min até $\pi = 20$ mN/m.

Em tempos menores ($t < 5$ min), a área normalizada $A^*(t)$ decresceu rapidamente (70-75%) logo após a interrupção da compressão. Isto ocorre devido a uma série de reorientações moleculares nos filmes e nas soluções, que podem ser simples rearranjos espaciais, dissolução na subfase ou colapso de organização pré-existente (GAINES, 1966 e PATINO et al, 2002). As formas das cinco curvas foram equivalentes, porém as amostras P2 e P4

apresentaram um lento e contínuo aumento após uma acentuada queda inicial na área relativa. As curvas das amostras P0, P6 e P12 apresentaram um platô após a brusca queda inicial. As cinéticas do colapso e de processos de dissolução podem ser muito complicadas, apesar de que já foi sugerido se tratar de processos de primeira ordem (BINKS, 1991). O formato das curvas pode fornecer informações sobre a causa da instabilidade. Se a curva for convexa, a perda de área ocorre por colapso, enquanto se for côncava, ocorre por dissolução. Para as cinco amostras, a variação da taxa A/A_0 formou uma curva côncava, indicando que houve dissolução do filme na subfase, apesar da reorganização espacial poder ser a causa predominante da diminuição na A/A_0 no estágio inicial.

A diferença observada para as amostras P2 e P4 (Figura 18), em relação às demais, foi um aumento na área relativa após uma diminuição brusca. Este fenômeno não foi relatado na literatura, nem mesmo para frações do petróleo, que apresentaram uma perda menor de área superficial (13%) em relação às amostras completas de petróleo estudadas aqui, para o mesmo período observado (DÍAZ et al, 2007 e LOBATO et al, 2007). É possível que o fenômeno tenha ocorrido devido a uma reorganização molecular no filme, ocasionando um aumento na curva A/A_0 com o tempo. Para mostrar que houve reorganização das moléculas nos filmes obtivemos isotermas do filme da amostra P4 na superfície da água 15 minutos e 18 horas após a evaporação do clorofórmio (Figura 19).

Figura 19: Isoterma $\pi \times A$ de filmes de petróleo (amostra P4) sobre água pura. **a**, 15 minutos e **b**, 18 horas após a formação do filme.

Nota-se que houve diferença entre as isotermas (Figura 19a e b), sugerindo um filme diferente para a mesma amostra com tempos de equilíbrio superficial distintos. O colapso observado em torno de 100 cm²/mg (19b) indica uma organização irreversível dos componentes do petróleo. O tempo na interface ar-água antes da compressão deve ter causado a evaporação das moléculas mais voláteis, dissolução dos compostos mais polares ou a agregação dos compostos asfálticos, fazendo com que a isoterma obtida se comportasse de maneira diferente.

4.1.1.1. Influência da temperatura e da concentração

O efeito da temperatura da subfase sobre as isotermas foi estudado para duas amostras de petróleo escolhidas aleatoriamente. Os valores de temperatura (5, 25 e 45 °C) foram medidos diretamente na cuba, e a Figura 20 mostra o resultado para as isotermas das amostras de petróleo (P0 e P6, que contém 0,8 e 6% de asfaltenos respectivamente). Observa-se que a temperatura não provocou alteração significativa no traçado das isotermas,

porém valores mais baixos de π foram obtidos em temperaturas mais elevadas para amostra P6, fato não observado para amostra P0. A razão da curva de compressão alcançar valores menores de π para temperaturas maiores na amostra que possui maior teor de asfalteno indica uma perda maior de material da superfície nesta amostra. Este fato deve estar relacionado tanto com a formação de agregados em três dimensões quanto à dissolução de frações mais polares na subfase aquosa (MOHAMMED et al, 1993; ZHANG et al, 2003 e LOBATO et al, 2003). Moléculas de surfactantes, bem como, frações do petróleo também podem apresentar efeitos semelhantes da temperatura nas curvas $\pi \times \text{Área}$ (DYNAROWICZ-LATKA et al, 1999; DÍAZ et al, 2007 e VOLLHARDT, 2007).

Figura 20: Isotermas $\pi \times A$ com diferentes temperaturas para soluções de petróleo em clorofórmio (concentração 10,5 mg/mL) espalhadas sobre a superfície da água. **a:** amostra P6 (volume espalhado de 35 μ L). **b:** amostra P0 (volume espalhado de 70 μ L).

As amostras P0 e P6 também foram escolhidas para se estudar a influência da quantidade de material espalhado sobre água nas isotermas. A

concentração da solução de petróleo em clorofórmio não foi alterada, variando somente o volume. A Figura 21 mostra os resultados obtidos.

Figura 21: Influência da quantidade de material espalhado sobre a água nas isotermas das amostras P0 e P6 (21 °C, velocidade de compressão = 10 mm/min).

Novamente o perfil das isotermas foi semelhante para as duas amostras. Com o aumento na quantidade total de material inicial na monocamada, as isotermas foram deslocadas para áreas específicas menores, porém alcançando pressões superficiais maiores. A partir destes resultados, parece claro que mesmo antes de qualquer compressão do filme, ainda na fase gasosa (G), as moléculas organizaram-se de maneira distinta quando a quantidade de material espalhado foi aumentada. O mesmo comportamento já foi relatado para filmes de frações de petróleo (asfaltenos, betume e maltenos). Com o aumento da concentração da solução espalhada foi observado que a área ocupada pelo filme para valores de π constantes diminuiu. Tal fato foi atribuído à formação de agregados na solução espalhada, os quais permaneceram após o espalhamento na interface ar-água (LOBATO et al, 2009 e DIAZ et al, 2007). Estas maiores ou mais numerosas estruturas associadas

ocupariam áreas específicas menores a valores de π constantes. Lobato e colaboradores mencionaram que este mecanismo provavelmente explica a variação na área ocupada pela monocamada para π constante, na presença de diferentes concentrações de solução espalhada. Porém não ficou esclarecido se as mudanças estruturais observadas ocorrem já na solução espalhada ou na interface ar-água (LOBATO et al, 2009).

Note que a concentração da solução espalhada foi mantida constante para cada uma das amostras e o comportamento foi semelhante ao sugerido por ESE e colaboradores, onde a agregação ocorre na interface ar-água (ESE et al, 1998). Este fato não significa que não houve formação de agregados também na solução espalhada, mas indica que isto ocorreu na interface ar-água durante os 15 minutos em que o filme de petróleo permaneceu sobre a água para garantir a evaporação do solvente.

4.1.2. Potencial de superfície

As variações do potencial de superfície muitas vezes precedem às variações de π , indicando a presença de organização das moléculas na superfície. Como pode ser observado na figura abaixo, no caso de petróleo cru, há uma grande diferença entre a área (cm^2/mg) em que se observa variações de potencial $900 \text{ cm}^2/\text{mg}$ para aquele que define o começo do aumento de π ($650 \text{ cm}^2/\text{mg}$).

Figura 22: Isothermas $\pi \times A$ e potencial-área de filmes de petróleo (amostra P6) obtidas em uma balança de Langmuir com cuba de 792 cm². A figura combina dados de 3 experimentos com as concentrações (c) e volumes espalhados (Vsp) descritos no inserto.

Foi observado um aumento de cerca de 0,2 V no valor do potencial mesmo para $\pi = 0$ (Figura 22), indicando um processo de organização do filme já no estado G. Este fato é comumente observado em monocamadas (DYNAROWICZ-LATKA et al, 2001). Tais agregados serão mais bem descritos nas imagens de microscopia de fluorescência, BAM e de filmes LB nos itens 4.1.4, 4.1.5 e 4.2 respectivamente. Outra característica observada foi que altos valores de potencial de superfície (0,8 V) foram alcançados, indicando a existência de moléculas fortemente polares no filme. Também foi observado que essa organização se estabiliza (colapso do potencial) quando a π começa a aumentar (Figura 22).

4.1.3. Histerese

A histerese de filmes de petróleo espalhados de uma solução em clorofórmio (10,5 mg/mL) foi estudada em função da velocidade de compressão a 21 °C. Os resultados dos três ciclos consecutivos, realizados em diferentes

velocidades de compressão (25 e 50 mm/min) e com uma razão mínima de 2 mm/min para a expansão são mostrados nas Figuras 23 a 27. O máximo valor de π na compressão não foi fixado, e a subsequente expansão ocorreu até que um valor insignificante de π fosse atingido. Para garantir um relaxamento completo, um tempo mínimo de espera de 10 minutos foi utilizado entre um ciclo e outro.

Figura 23: Ciclos de compressão-expansão de um filme da amostra P0 (Vesp = 70 µL). **a:** 25 mm/min. **b:** 50 mm/min.

Figura 24: Ciclos de compressão-expansão de um filme da amostra P2 (Vesp = 25 µL). **a:** 25 mm/min. **b:** 50 mm/min.

Figura 25: Ciclos de compressão-expansão de um filme da amostra P4 (Vesp = 25 μ L). **a:** 25 mm/min. **b:** 50 mm/min.

Figura 26: Ciclos de compressão-expansão de um filme da amostra P6 (Vesp = 35 μ L). **a:** 25 mm/min. **b:** 50 mm/min.

Figura 27: Ciclos de compressão-expansão de um filme da amostra P12 (Vesp = 25 μ L). **a:** 25 mm/min. **b:** 50 mm/min.

Observou-se que os ciclos de compressão-expansão apresentaram maior histerese em velocidades menores (25 mm/min), com exceção da amostra P6 (Figuras 26a), onde não houve mudança com a velocidade de compressão. Outro fator interessante foi que, no mesmo ciclo ou de um ciclo para o outro, nas fases mais condensadas ($\pi > 10$ mN/m), o filme apresentou maior histerese em relação às fases de transição inicial (G e LE). Note também que houve aumento de π máximo em ciclos consecutivos. Esta maior histerese em fases mais compactadas deve estar relacionada com a formação de domínios mais densos e irreversíveis ou à perda de material ativo da superfície para a fase aquosa. E a estabilização de água interfacial pode explicar o aumento de π , como será demonstrado a seguir.

Algumas amostras de petróleo apresentaram cruzamentos entre seus ciclos, fato também observado por outros autores para frações do petróleo (DÍAZ et al, 2007; LOBATO et al, 2009; ÁLVAREZ et al, 2010). Este fenômeno de cruzamento foi primeiramente observado por Miguel e colaboradores para derivados de calixarena na interface ar-água (MIGUEL et al, 2005), e foi atribuído a mudanças conformacionais nas moléculas no primeiro ciclo de compressão. O autor observou que a compressão induz uma transição nas ligações de hidrogênio das moléculas de calixarena entre si e com as moléculas de água na interface. Mudanças equivalentes podem ter ocorrido para os filmes de petróleo e derivados, como será relatado abaixo.

Para a velocidade de compressão maior (Figuras 23b a 27b), as amostras se comportaram de forma bastante semelhante, alcançando quase o mesmo valor de π . Assim, esses resultados sugerem que o fenômeno de agregação é dinâmico, e que é necessário um tempo maior para que haja a

formação de domínios mais estáveis. Por essas razões, a histerese foi maior em menores velocidades de compressão.

4.1.4. Estrutura dos filmes de petróleo por fluorescência

A fluorescência intrínseca de petróleo tem sido utilizada para estudar o comportamento das moléculas em interfaces ar-água e/ou ar-sólido (BEARSLEY et al, 2004 e VIEIRA et al, 2009). Para utilizarmos esta ferramenta, foi realizado um estudo inicial de fluorescência da amostra P6. Primeiramente comparou-se os espectros obtidos na superfície com aqueles obtidos em solução (Figura 28). Ambos apresentaram máximos de intensidade em 580 nm para uma excitação a 532 nm, que são comprimentos de onda adequados para estudar a fluorescência de petróleo.

Figura 28: **a:** Espectros de intensidade fluorescência de um filme de petróleo sobre a água. **b:** Espectros de intensidade de luz emitida (fluorescência) medidos em solução num Spex Fluorolog. $\lambda_{Exc} = 532$ nm em ambos os casos.

Observamos que a intensidade de fluorescência para filmes finos sobre a água e em solução aumenta com a quantidade petróleo (Figura 29). Este

aumento é esperado devido ao aumento da intensidade relativa de fluoróforos na superfície.

Figura 29: a: Intensidade de emissão de uma solução de petróleo P6 obtida numa cubeta de quartzo em um fluorímetro Spex Fluorolog ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$). b: Intensidade de luz emitida ($\lambda_{\text{máx}} = 580 \text{ nm}$) em função da massa crescente de petróleo P6 adicionada sobre a água a 24°C .

Comparando as Figuras 29a e b, observa-se que houve uma diferença significativa entre elas. A curva de intensidade de fluorescência dos filmes na superfície da água (Figura 29b) apresenta patamares distintos e aparentemente é sensível às mudanças na estrutura do filme à medida que se acrescenta mais petróleo. Já a curva de fluorescência obtida para a amostra em solução (Figura 29A) apresentou um perfil praticamente linear, como esperado dentro de uma faixa de concentração em que não se apresenta o efeito filtro interno e de reabsorção de luz emitida. Como será demonstrado a seguir, o filme de petróleo tem uma organização que se altera com a área disponível por quantidade de petróleo e consequentemente com a quantidade de petróleo adicionado.

A Figura 30 mostra a isoterma obtida a $24,5^\circ\text{C}$ para um filme da amostra P6 espalhado sobre água pura a partir de solução clorofórmica ($2,4 \text{ mg/mL}$).

Esta isoterma é semelhante aquela observada na Figura 17 onde observam-se claramente os estados gasoso (G) e líquido expandido (LE). A diferença é que esta isoterma foi obtida na cuba e nas condições em que o filme de petróleo foi estudado por microscopia de fluorescência.

Figura 30: Isoterma $\pi \times A$ para um filme da amostra P6 espalhado a partir da deposição de 25 μL de uma solução de clorofórmio (2,4 mg/mL) sobre água pura em uma cuba de 216 cm^2 .

Desta forma, aproveitando a fluorescência natural dos constituintes do petróleo foi possível estudar o processo de compressão de filmes de petróleo sobre a água por imagens de fluorescência, obtidas em uma balança de Langmuir à qual foi acoplado um microscópio de fluorescência. Foram obtidas imagens para faixas distintas da isoterma da Figura 30.

As imagens mostradas nas Figuras 31-33 foram tratadas com inversão de contraste. As regiões negras apresentam maior concentração de compostos emissores com excitação em 400 – 440 nm e emissão acima de 500 nm, enquanto as regiões cinza claro correspondem às fases onde se distribuem os fracos emissores, nestas condições de excitação e emissão. A escolha desta faixa de comprimento de onda de excitação foi baseada na literatura (MULLINS

et al, 1992; WANG et al, 1994; NICODEM et al, 2000 e NICODEM et al, 2001 e ALBUQUERQUE et al, 2003) e na disponibilidade de filtros no microscópio de fluorescência.

No estado gasoso (área $900 \text{ cm}^2/\text{mg}$), como é esperada para um estado com alto grau de movimentação translacional, nenhuma mudança sistemática foi observada em função do tempo (Figura 31). De fato, a Figura 31 mostra uma fase principal aparentemente homogênea com pequena intensidade de fluorescência e alguns domínios fluorescentes. A presença de domínios fluorescentes na fase G é compatível com o dado de potencial de superfície que indica a presença de agregados nesta fase.

Figura 31: Imagens de microscopia de fluorescência de um filme da amostra P6 sobre a água na fase G a 25°C sem compressão. As imagens de (A) a (D) foram adquiridas durante os primeiros 10 minutos ($\pi = 0 \text{ mN/m}$) e tratadas com o software Image J. Os pontos negros representam as regiões com grande intensidade de fluorescência do filme.

Devido à movimentação translacional e as colisões moléculas emissoras capazes de formar agregados com maior concentração de material fluorescente são observadas nas fotos como pontos negros dinâmicos com tamanhos na faixa de 20 a $80 \mu\text{m}$. Estes pontos serão referidos como grandes microdomínios (GMDs). O processo de formação e desaparecimento destes

domínios fluorescentes é dinâmico, mas as características gerais da Figura 31 foram preservadas sob filmagem da superfície por aproximadamente 10 minutos. A intensidade de emissão na superfície depende da densidade superficial das moléculas emisoras e dos seus respectivos rendimentos quânticos de fluorescência (NICODEM et al, 2001; ALBUQUERQUE et al, 2003 e HIRANITA et al, 2003) sugerindo que os GMDs são mais fluorescentes devido a formação de agregados de moléculas fluorescentes do petróleo.

Interações entre as moléculas emisoras podem causar um aumento ou uma diminuição no rendimento quântico de emissão (WAYNE et al, 1996 e ALBUQUERQUE et al, 2003), dependendo da proximidade e da conformação das moléculas. A supressão pode ocorrer no estado fundamental (SEVERINO et al, 2001) e após excitação, podendo ser de natureza química ou física (WAYNE et al, 1996). Agregados do tipo J¹ mostram aumento de fluorescência devido ao acoplamento excitônico (KOBAYASHI, 1996; MISHRA et al, 2000 e GURALCHUK et al, 2008).

Os resultados indicaram que a formação de domínios leva a um aumento na fluorescência, em relação ao fundo. Este aumento de fluorescência aponta para os GMDs, que podem ser estabilizados por ligações de hidrogênio entre as moléculas, em vez de ligações π , uma vez que o agregado é formado no petróleo, onde o fundo ou solvente tem uma grande proporção de moléculas com estruturas aromáticas e alifáticas. Além disso, ligações tipo π tendem a favorecer agregados H não fluorescentes. Supomos ainda que as espécies fluorescentes estão dispersas dentro dos domínios, que apresentam

¹ Agregados podem ser classificados como J e/ou H. Para a denominação do tipo do agregado é tomado como referência o ângulo de 54,7°. Os agregados onde os monômeros estão dispostos com $0 < \theta < 54,7^\circ$ são designados como J e os agregados onde os monômeros $90^\circ > \theta > 54,7^\circ$ são chamados H.

dimensões microscópicas, sendo separados por resinas polares, asfaltenos e outros componentes do petróleo.

Uma organização em escala nanométrica (2 – 100 nm) já foi relatada para moléculas de asfalto observadas por microscopia de força atômica em filmes LB (CADENA-NAVA et al, 2007). A técnica aqui utilizada (microscopia de Fluorescência) não possui tal resolução, mas é provável que o fundo não homogêneo das fotos da Figura 31 apresente pequenos domínios com dimensões nanométricas, os quais serão denominados submicrodomínios (SMDs).

Mudanças na estrutura do filme durante a compressão da fase G para a fase G-LE são mostradas na Figura 32. Observa-se o surgimento de um número maior de GMDs de diferentes tamanhos e maior quantidade de grânulos fluorescentes (SMDs) dispersos em uma área contínua que agora mostra ser não homogênea, e com um fundo mais fluorescente, provavelmente devido ao surgimento de uma maior quantidade de SMDs.

Figura 32: Imagens de Microscopia de Fluorescência de um filme de petróleo sobre água comprimido de 900 cm²/mg ($\pi = 0$ mN/m) até 550 cm²/mg ($\pi = 2.6$ mN/m) a 25 °C. Imagens (A) - (B) representam a fase gasosa (G), enquanto aquelas em (C) - (D) foram obtidas nos primeiros estágios da fase líquido-expandido (LE). O mesmo tratamento de imagens descrito na Figura 31 foi aplicado.

A compressão foi interrompida no meio da fase de LE ($200 \text{ cm}^2/\text{mg}$, $\pi = 8.0 \text{ mN/m}$), e observou-se a coalescência de SMDs, formando um fundo não homogêneo com maior intensidade de fluorescência e grandes manchas brancas, como visto na Figura 33. Note que várias manchas brancas possuem domínios pretos em seu contorno, que parecem permitir sua redispersão.

Figura 33: Imagens de Microscopia de Fluorescência de um filme de petróleo sobre a água quando as barreiras foram paradas na mínima área/mg ($200 \text{ cm}^2/\text{mg}$, $\pi = 8,0 \text{ mN/m}$) a 25°C , na fase líquido expandido (LE). Imagens (A) - (D) representam os estágios mais avançados da fase LE. O mesmo tratamento de imagens descrito na Figura 31 foi aplicado.

A imagem da Figura 33 foi interpretada da seguinte forma: devido a compressão lateral e o consequente aumento da densidade superficial, ocorreu a separação de fase formando domínios com material de pequena emissividade representados por áreas brancas nas imagens da Figura 33. O material emissor concentrou-se nos contornos destes domínios, semelhante à formação de uma emulsão bidimensional. Estes domínios de pequena fluorescência correspondem a moléculas não fluorescentes nessa faixa de excitação/emissão do espectro, possivelmente contendo água emulsionada.

As imagens de fluorescência de filmes LB e de BAM, que serão apresentadas posteriormente, confirmaram a presença de fases distintas em função da compressão, mostrando que a água incorporada no filme de petróleo

foi um dos fatores que levaram a um aumento nas pressões máximas em ciclos consecutivos de compressão-descompressão nas Figuras 23 a 27. Além disso, a incorporação de água pode ter um impacto importante sobre a formação da emulsão.

Curiosamente, em vez de um simples aumento de domínios, a fase LE foi caracterizada pela separação de fases e coalescência de outros domínios, explicando a mudança no comportamento do potencial de superfície na Figura 22. As alterações com a compressão foram reversíveis, isto é, mediante o aumento da área de LE para G características semelhantes apareceram quando as fases foram de G para LE. Essa reversibilidade é coerente com a pequena histerese observada nas isotermas das Figuras 23 a 27, diferentemente do comportamento irreversível relatado na literatura para frações de petróleo (ÁLVAREZ et al, 2010). Novamente, a reversibilidade suporta a hipótese de uma maior estabilização do filme da amostra completa de petróleo em relação aos filmes de suas frações.

Este conjunto de resultados permite inferir que esta amostra de petróleo apresenta estruturas não homogêneas na interface ar/água, com domínios que aparecem em todas as fases de compressão. Diminuindo-se a área disponível, ocorre um aumento de π , causando um aumento gradual na organização do filme devido à formação de maiores e mais numerosos domínios. Na fase G, surgiram domínios altamente fluorescentes cuja formação e desaparecimento é um processo dinâmico que indica a maior fluidez das amostras de filme de petróleo em comparação com os filmes formados por suas frações. Os domínios parecem ter capacidade tensoativa, pois permitem a estabilização de

água. No estado LC, a coalescência e a separação das fases foram as características principais que levaram a maiores valores de π .

4.1.5. Análise da estrutura dos filmes de petróleo por BAM

4.1.5.1. Alterações na estrutura do filme durante a evaporação do solvente

BAM é uma técnica bastante sensível para caracterização de filmes finos. O sinal é sensível a espessura do filme, bem como ao índice de refração do material constituinte. Genericamente para um filme mais espesso, uma maior quantidade de luz é refletida em comparação a um filme mais fino. No entanto, esta análise simplista é difícil de ser realizada em amostras contendo diferentes compostos com valores de índice de refração distintos. Sendo assim, as análises das micrografias de BAM serão realizadas apenas de maneira qualitativa e comparações internas aos respectivos experimentos serão realizadas.

Foram obtidas imagens por BAM quando $\pi = 0$ mN/m para as cinco tipos de amostras (P0-P12). Os volumes iniciais em cada amostra (25 e 70 μ L) são os volumes mínimos que permitem a observação das mesmas mudanças de fases do filme para todas as amostras. A evaporação do solvente começa logo após o espalhamento da primeira gota da solução de petróleo em clorofórmio na interface ar-água, o que cria uma perturbação visível na superfície acompanhada por um movimento ondulatório de regiões de grande e pequena espessura (Figura 34). As primeiras imagens foram tomadas logo após a evaporação do solvente e a estabilização do filme na interface ar-água (15 minutos). Com esta avaliação inicial pretendeu-se determinar se a organização definitiva das moléculas ocorre na solução de petróleo em clorofórmio ou

quando o material superficial ativo está na interface. Pretende-se avaliar também os possíveis domínios de petróleo na interface ar-água com as barreiras da balança de Langmuir completamente abertas, onde a organização das moléculas será vista em função do índice de refração e espessura e não por fluorescência como descrito no *item 4.1.4*.

Figura 34: Imagens de BAM de filmes de petróleo com diferentes volumes espalhados sobre a água sem compressão. O volume adicionado no período de evaporação do solvente corresponde a 25 µL para as amostras P2, P4, P6 e P12 e 70 µL para P0. Os volumes adicionais depositados na interface estão citados abaixo das figuras.

Durante o espalhamento e evaporação dos filmes das amostras P0, P2 e P4 (Figura 34) as moléculas se distribuíram por toda a área disponível, formando filmes que apresentaram características semelhantes, independentemente da composição da amostra. Para as demais amostras (P6 e P12), durante a evaporação do solvente as moléculas já apresentam alguma organização de domínios, formando um filme descontínuo na interface ar-água. A razão de P6 e P12 já formarem domínios nesta condição deve ter relação com o maior teor de asfaltenos das amostras.

Após o período de evaporação houve pequenas mudanças entre uma amostra e outra com a variação da quantidade de material na superfície. Para baixas quantidades adicionadas, as amostras foram capazes de formar domínios mais condensados dispersos sobre a água juntamente com filmes finos de refletividade mais baixa (cinza), onde as cadeias alifáticas podem estar extremamente inclinadas, como visto por Cadena-Nava para filmes de asfaltenos (CADENA-NAVA et al, 2007). Com o aumento da quantidade de petróleo na superfície houve uma diminuição da área superficial disponível, e o movimento dos domínios tornou-se mais reduzido, favorecendo a coalescência entre eles, formando filmes com diferentes refletividades, ainda na presença de domínios condensados e pequenos pontos negros (superfície da água) dispersos no filme, como visto para imagens de Fluorescência.

4.1.5.2. Pressão Superficial (π) x BAM

Foram obtidas imagens por BAM em função da variação de π para diferentes amostras de petróleo (Figuras 35 a 39). As isotermas foram obtidas em diferentes experimentos com diferentes volumes, pois a área disponível da

cuba não foi suficiente para que a compressão do filme fosse completa com o mesmo volume adicionado. A compressão foi limitada pela posição final das barreiras, que tiveram que deixar espaço suficiente para a presença dos dispositivos para as medidas por BAM. O colapso dos filmes não foi atingindo para nenhuma das amostras estudadas, mesmo aumentando sucessivamente a quantidade de material espalhado na superfície. Com já comentado isto provavelmente se deve à existência de regiões 3D e/ou a formação de multicamadas (LANGMUIR, 1917).

Três regiões (G-L-S) foram claramente reconhecidas, com exceção da amostra P4 (Figura 37) que apresentou somente duas transições (G-L). De forma geral o perfil é semelhante aquele já descrito anteriormente (Figuras 17 e 30). Em altas áreas todas as amostras apresentaram fase gasosa (G) característica. Quando a área disponível da cuba foi reduzida, π começou a aumentar lentamente dando lugar para uma fase líquida expandida (LE) mais comprimida. Com maior compactação do filme, observou-se um aumento abrupto em π , e uma nova fase líquida condensada (LC) foi atingida. Quando o volume adicionado foi de 250 μL , o valor inicial de π foi maior que zero. Nesta condição, a fase gasosa não foi registrada e o filme já estava no estado LC sem a necessidade de compressão. Para valores de π acima de 35 mN/m, uma clara diminuição na inclinação da isoterma foi observada. Esta última região sólida (S) pode estar associada estruturas 3D, como observado para diferentes frações de petróleo (ALVAREZ et al, 2010).

Figura 35: Isotermas π x área para a amostra P0 obtidas pela adição de diferentes volumes (inserto) e imagens de BAM para diversos valores de π . (a) 0.1 mN/m; (b) 1.0 mN/m; (c) 5.0 mN/m; (d) 9 mN/m; (e) 10 mN/m; (f) 25 mN/m; (g) 30 mN/m e (h) 45 mN/m.

Figura 36: Isotermas π x área para a amostra P2 obtidas pela adição de diferentes volumes (inserto) e imagens de BAM para diversos valores de π . (a) 0.1 mN/m; (b) 1.0 mN/m; (c) 5.0 mN/m; (d) 9 mN/m; (e) 10 mN/m; (f) 25 mN/m; (g) 30 mN/m e (h) 45 mN/m.

Figura 37: Isotermas π x área para a amostra P4 obtidas pela adição de diferentes volumes (inserto) e imagens de BAM para diversos valores de π . (a) 0.1 mN/m; (b) 1.0 mN/m; (c) 5.0 mN/m; (d) 9 mN/m; (e) 10 mN/m; (f) 15 mN/m; (g) 25 mN/m e (h) 35 mN/m.

Figura 38: Isotermas π x área para a amostra P6 obtidas pela adição de diferentes volumes (inserto) e imagens de BAM para diversos valores de π . (a) 0.1 mN/m; (b) 1.0 mN/m; (c) 5.0 mN/m; (d) 9 mN/m; (e) 10 mN/m; (f) 25 mN/m; (g) 30 mN/m e (h) 45 mN/m.

Figura 39: Isotermas $\pi \times$ área para a amostra P12 obtidas pela adição de diferentes volumes (inserto) e imagens de BAM para diversos valores de π . (a) 0.1 mN/m; (b) 1.0 mN/m; (c) 5.0 mN/m; (d) 10 mN/m; (e) 12 mN/m; (f) 25 mN/m; (g) 30 mN/m e (h) 45 mN/m.

As amostras de petróleo apresentaram imagens distintas, porém seguindo uma organização parecida entre as moléculas. Em áreas específicas maiores os filmes foram caracterizados por domínios brancos condensados dispersos na interface ar-água (Figuras 35a a 39a). Estes domínios apareceram em maior quantidade, seguindo uma ordem crescente de porcentagem de asfaltenos nas amostras ($P0 < P2 < P4 < P6 < P12$), que são os principais responsáveis pela agregação e formação de domínios (MURGICH et al, 1999 e MONTE et al, 2004).

Durante a compressão dos filmes, os domínios se aproximaram e entraram em contato, provocando aumento em π (Figuras 35 a 39, para valores de π entre 1 e 25 mN/m). Este contato também levou a coalescência entre os domínios formando filmes com diferentes refletividades visualizadas nas fotos em diferentes tons de cinza. Estas diferenças na densidade e refletividade

podem ser explicadas pelo fato do petróleo possuir diversos tipos de moléculas em sua composição com propriedades diferentes de agregação (DIAZ et al, 2007 e ÁLVAREZ et al, 2010), associadas às suas propriedades de interação com a água, espalhamento na superfície, bem como as suas interações laterais que contribuem para a formação de nano e micro-domínios (VIEIRA et al, 2009).

A compressão dos filmes levou a um aumento em π , mas não necessariamente a uma cobertura completa da superfície da água, pois ainda foram observados para todas as amostras pontos negros nas fotos, semelhantes aos vistos nas imagens de fluorescência no mesmo estágio de compressão (lembrando que nas imagens do *item 4.1.4* houve uma inversão de contraste e estes domínios foram visualizados como brancos). Domínios mais densos que podem corresponder a estruturas cristalinas de asfaltenos ou de outros compostos presentes no petróleo também foram vistos dispersos neste filme líquido, e já foram observados para frações de petróleo e outras moléculas (LOSTE et al, 2003; PEDROSA et al, 2003 e DEGEN et al, 2005).

Em estágios ainda mais avançados com π superior a 30 mN/m (Imagens g e h das Figuras 35 a 39), uma grande heterogeneidade de regiões no filme de espessura e índice de refração distintos foram observadas, sugerindo a formação de multicamadas ou domínios em 3D (mais brilhantes), como já caracterizado para suas frações (CADENA-NAVA et al, 2007 e ALVAREZ et al, 2010). De fato, a capacidade de filmes de petróleo de se empacotarem em áreas muito pequenas sem chegar a um colapso pode ser atribuída à formação de multicamadas. Estes filmes mostraram um alto grau de compressão para valores elevados de π , indicando que outros processos, como a compactação

de hidrocarbonetos, podem também estar ocorrendo. Este empacotamento permite que as moléculas se empacotem em áreas muito pequenas, formando multicamadas.

O aumento em π (energia necessária para comprimir o filme) é parcialmente usado para superar a repulsão entre as moléculas. À medida que π aumenta mais energia é dissipada para forçar os grupos de hidrocarbonetos dentro da multicamada. Essas propriedades assemelham-se às daquelas dos filmes de polímeros amorfos (CRISP, 1946), usualmente flexíveis, e que são estáveis em altas π . Esses filmes permanecem uniformes mesmo quando se tornam espessos por compressão em uma camada multimolecular. Filmes com longas cadeias de hidrocarbonetos, como é o caso do petróleo, apresentam grande resistência ao colapso, pois as forças intermoleculares entre os grupos CH demandam mais energia para serem superadas. Estas forças são reveladas pela rigidez dos filmes sólidos e pela alta viscosidade dos filmes no estado LC (JOLY, 1937).

4.1.5.3. Histerese monitorada por BAM

A histerese também foi estudada por ciclos de compressão e expansão de filmes preparados de amostras de petróleo com diferentes porcentagens de asfaltenos (P0-P12) e monitorada por BAM. Os resultados de três ciclos consecutivos, realizados a 21 °C e a uma velocidade de 10 mm/min para a compressão e uma razão mínima de 2 mm/min para a expansão, são mostrados nas Figuras 40 a 44, junto com suas respectivas imagens obtidas para o 1º e 3º ciclos. Em todos os casos, a concentração da solução de clorofórmio das amostras foi de 10,5 mg/L. Não foi fixado um valor máximo de

π para a compressão, e a subsequente expansão ocorreu até que valores insignificantes de π fossem atingidos. Para garantir um relaxamento completo, um tempo mínimo de espera de 10 minutos foi utilizado entre um ciclo e outro.

Em todas as curvas com exceção da curva da amostra P0 (Figura 40) decorrentes dos ciclos de compressão e expansão os sucessivos ciclos não foram sobreponíveis, evidenciando a existência da histerese. Este fato indica que as moléculas presentes no filme não relaxaram e não voltaram ao seu estado inicial. É evidente que as maiores histereses foram exibidas pelas amostras que possuem um maior teor de asfaltenos em sua composição. Isto ocorre devido a facilidade destas moléculas em se agregarem em domínios irreversíveis (Figuras 43 e 44) em semelhança aos resultados observados para amostras com frações de petróleo (ÁLVAREZ et al, 2010). As demais amostras (Figuras 40-42) apresentaram quase nenhuma histerese.

Figura 40: Ciclos de compressão-expansão e imagens de BAM da amostra P0 (Vesp = 70 μ L).

Figura 41: Ciclos de compressão-expansão e imagens de BAM da amostra P2 (Vesp = 25 μ L).

Figura 42: Ciclos de compressão-expansão e imagens de BAM da amostra P4 (Vesp = 25 μ L).

Figura 43: Ciclos de compressão-expansão e imagens de BAM da amostra P6 (Vesp = 35 μ L).

Figura 44: Ciclos de compressão-expansão e imagens de BAM da amostra P12 (Vesp = 25 μ L).

Os processos de histerese podem ser devidos principalmente a agregados com estabilização de água, ou à dissolução de moléculas menores na subfase aquosa. No entanto, se ocorresse a perda de material para a subfase, ocorreria o deslocamento dos ciclos de compressão-expansão dos filmes para a esquerda (menor área específica) (ZHANG et al, 2003). Porém, nos casos aqui apresentados, ocorreu exatamente o oposto indicando a estabilização de água no filme como já foi descrito no *item 4.1.4*. O filme da amostra P0 praticamente não apresentou histerese de compressão. A baixa porcentagem de asfaltenos em sua composição facilita a formação de complexos reversíveis com as resinas. Conforme já demonstrado por outros autores, devido a sua natureza polar, tais moléculas não se associam na forma de agregados com a mesma facilidade que os asfaltenos (ESE, et al, 1998).

Comparando os resultados aqui obtidos com aqueles da literatura, especialmente para filmes de asfaltenos, é possível afirmar que, após a primeira compressão, moléculas de asfalto, juntamente com outras

moléculas presentes no filme, formaram domínios irreversíveis. A agregação foi maior em algumas amostras que em outras devido às diferentes porcentagens de asfaltenos (ver tabela 3). Mesmo possuindo quantidades razoáveis de asfaltenos em sua composição, os filmes de petróleo apresentaram baixa histerese em relação às suas frações (maltenos e asfaltenos), o que pode ser atribuído às resinas presentes na amostra, que são as principais responsáveis pela estabilidade dos domínios de asfaltenos (ESE et al, 1998). Assim, os filmes de petróleo que apresentaram menor histerese provavelmente apresentam porcentagem relativa menor de resinas, fazendo com que os agregados formados não sejam estabilizados, tornando-as instáveis.

Com o aumento no número de ciclos, as isotermas foram deslocadas em direção a áreas maiores tanto durante a compressão quanto na expansão. Para as amostras P6 e P12 este processo é mais evidente (Figuras 43 e 44). Este resultado pode ser devido a formação de domínios maiores e irreversíveis por ciclo. Como mencionado anteriormente, ao mesmo tempo em que essas estruturas se tornam maiores pela união de pequenas regiões densas (nanoagregados), elas também se tornam menos acomodadas na superfície da água tornando sua formação irreversível. A observação da morfologia do filme por BAM durante o 1º e o 3º ciclos (Figuras 40-44) revelou que, para valores elevados de π , estruturas condensadas foram formadas, as quais não relaxaram quando o filme foi descompactado, gerando pequenas histereses.

4.2. Filmes de petróleo sobre superfícies sólidas (filmes LB)

4.2.1. Fluorescência em filmes LB

Utilizando medidas de fluorescência sobre filmes LB das várias amostras de petróleo (P0-P12), pretendemos estudar as características dos filmes e os

possíveis domínios formados sobre diferentes valores de π . Utilizamos como ferramenta de análise microscopia de fluorescência em estado estacionário, com diferentes fontes de excitação. A estrutura dos filmes foi analisada para π de 3, 23 e 45 mN/m e com um aumento de 100x (menor que o utilizado para imagens de fluorescência de filmes de petróleo sobre água, que foi de 200x). Na fase gasosa, com as barreiras totalmente abertas, foi obtida uma baixa transferência do filme para o substrato sólido (silício dopado), e por isso não foi possível observar o tipo de domínio formado nesta região. Esta baixa transferência pode estar relacionada ao fato das moléculas neste estágio estarem mais desorganizadas e distantes uma das outras.

Para estágios de compressão um pouco mais avançados, observou-se a formação de domínios brancos (fluorescentes) de diferentes tamanhos e intensidades, conforme mostrado na Figura 45. As amostras apresentaram poucas diferenças entre si, como quantidades diferentes de domínios brancos e coloração da subfase. Observou-se a presença de pontos negros, que devem corresponder a regiões sem filme, como já foi observado para as imagens de fluorescência de filmes de petróleo sobre a água e BAM, que correspondiam a superfície da água. No presente caso, os pontos negros podem corresponder à superfície do silício ou a regiões recobertas por moléculas não fluorescentes.

Foram observadas também diferenças entre as imagens da mesma figura, que foram excitadas com diferentes filtros, descritos na Tabela 5. Certos domínios foram mais fluorescentes em uma imagem do que em outra, e houve também a formação de domínios em uma imagem que não foram observados em outras, decorrente da dinâmica dos movimentos dos domínios na interface ar-água, bem como, a dinâmica de transferência. No caso da amostra P0 a

imagem está bastante distinta das demais devido a possíveis problemas durante a transferência do filme para o substrato sólido, causando rugosidade nas imagens.

Figura 45: Imagens de Fluorescência de diferentes amostras de petróleo sobre uma superfície sólida ($\pi = 3 \text{ mN/m}$) excitadas em diferentes comprimentos de onda.

Para as transferências realizadas com filmes sob maior compressão, π de 23 mN/m , correspondendo ao estado LC, observou-se que os domínios brancos coalesceram formando domínios maiores e mais densos (Figura 46)

em semelhança ao efeito observado nas microscopia de fluorescência da Figura 32.

Figura 46: Imagens de Fluorescência de filmes de petróleo sobre uma superfície sólida ($\pi = 23 \text{ mN/m}$) excitados em diferentes comprimentos de onda.

Note que independentemente do filtro utilizado, a imagem obtida é semelhante, demonstrando que os domínios formados são constituídos por moléculas distintas com ampla faixa de espectros de absorção e emissão. Este resultado era esperado para petróleo, que é constituído de uma grande diversidade de moléculas fluorescentes. Nota-se também que a estrutura do filme é diferente para as amostras P0 – P12, demonstrando o efeito da

quantidade de asfalto na estruturação do filme de petróleo. As amostras com maior porcentagem de asfalto têm a tendência de apresentarem domínios menores e mais fluorescentes, devido possivelmente à formação de agregados asfalto/asfalto, como descrito nas curvas de BAM (Figuras 35-39). As amostras apresentaram também regiões escuras (não fluorescentes), semelhantes às observadas por microscopia de fluorescência e BAM, que são devido à estabilização de emulsões aquosas. Interessante notar que esta estabilização ocorre apenas para certa faixa de concentração de moléculas de asfalto (P0-P4). Esta faixa de concentração de asfalto deve ter relação com a formação de agregados asfalto/resinas que conseguem estabilizar emulsões aquosas. Concentrações maiores de asfalto tendem a formar agregados asfalto/asfalto (P6-P12).

Na transferência de filmes com menor área disponível ($\pi = 45 \text{ mN/m}$) de maneira geral, observou-se domínios mais densos e fluorescentes, que podem ser visualizadas na Figura 47. Note que as amostras P6 e P12 apresentam agregados bem maiores e altamente fluorescentes, quando comparada com as outras amostras. Novamente, este resultado está de acordo com a formação de estruturas asfalto/asfalto, e condizentes com os dados de BAM. A amostra P4 ainda é capaz de estabilizar emulsões, mas com maior tendência a formação de agregados fluorescentes. Já as amostras P0 e P2 apresentam condições parecidas às amostras P6 e P12, porém com agregados menores e menos fluorescentes. De forma geral, estes resultados sugerem que o comportamento estrutural de um filme de petróleo depende principalmente da formação de complexos resina/asfalto e asfalto/asfalto.

Figura 47: Imagens de Fluorescência de filmes de petróleo sobre uma superfície sólida ($\pi = 45 \text{ mN/m}$) excitado em diferentes comprimentos de onda.

As imagens de fluorescência sobre substrato sólido apresentaram características semelhantes às de BAM, principalmente para alguns tipos de domínios formados nas fases LE e LC. Além disto, na microscopia de fluorescência existe a possibilidade de focar em uma determinada região do filme, fornecendo mais detalhes de acordo com o aumento da imagem. Por exemplo, a Figura 47 (P0 - Ultravioleta) foi selecionada uma região aleatoriamente e aumentada 400x, focando em um domínio específico (Figura 48).

Figura 48: Imagem de Fluorescência de um filme de petróleo P0 sobre uma superfície sólida ($\pi = 45 \text{ mN/m}$) excitado no comprimento de onda ultravioleta.

Observa-se claramente a organização concêntrica de moléculas fluorescentes, atestando a grande tendência de formação de interações laterais e permitindo o fechamento de uma lamela, mas também nota-se a grande tendência de interação com os componentes não fluorescentes, evitando a formação de um único agregado homogêneo. Embora não possamos provar, este fato está apresentando a formação de agregados asfaltenos/resinas em equilíbrio com os demais componentes do petróleo.

4.2.2. Análise de filmes LB por MEV

Nesse estudo foi observada a morfologia dos filmes de petróleo sob diferentes estágios de compressão transferidos para substratos sólidos através de técnica de microscópio eletrônico de varredura (MEV). A maioria das amostras obtidas foi amorfa, sem estruturas bem definidas como observado nas imagens apresentadas nas Figuras 49 a 53. Ressaltamos ainda que análise do filmes de petróleo por MEV diferem consideravelmente da análise feita por Microscopia de Fluorescência e BAM, uma vez que além da transferência para o estado sólido, os filmes foram expostos a alto vácuo. Este processo implica num processo de cura, que pode alterar substancialmente as estruturas que serão observadas. A Figura 49 apresenta os dados referentes à

amostra P0, que apresentou grandes mudanças com o aumento em π . Na fase LE (Figura 49A), observou-se uma região pouco homogênea, com pequenos domínios brancos, que parecem estar ligados entre si. Para maiores valores de π (Figura 49B) houve a formação de um filme totalmente heterogêneo, onde as moléculas se organizaram de maneiras distintas, formando domínios mais condensados e amorfos, e regiões do filme com diferentes espessuras, que podem ser observadas pela diferença de coloração, como regiões cinzas e negras. Para filmes ainda mais comprimidos (Figura 49C) observou-se a formação de uma superfície com pouca rugosidade, contendo domínios brancos e regiões negras.

Figura 49: Imagens de MEV de filmes LB da amostra de petróleo P0 em diferentes fases e π . **A:** Líquido expandido (3 mN/m). **B:** Líquido condensado (23 mN/m). **C:** Sólido (45 mN/m).

Nas próximas imagens, utilizamos a amostra P2 e observamos uma morfologia totalmente diferente daquela da amostra P0, com domínios com formas mais definidas. Na fase LE nota-se a presença de uma fase contínua com pequenos domínios brancos circulares (Figura 50A). Estes domínios têm tamanhos semelhantes aos GMDs caracterizados por microscopia de fluorescência. À medida que o filme foi sendo comprimido, estes domínios coalesceram e formaram estruturas maiores, não mais circulares (Figura 50B),

com estruturas lembrando uma couve-flor. Em fases ainda mais comprimidas (S), observou-se à formação de um filme mais condensado com pequenos poros (Figura 50C). Estas alterações morfológicas são semelhantes àsquelas observadas nas imagens de fluorescência onde a coalescência dos SMDs deram origem a domínios maiores e em mais quantidades.

Figura 50: Imagens de MEV de filmes LB da amostra de petróleo P2 em diferentes fases e π . **A:** Líquido expandido (3 mN/m). **B:** Líquido condensado (23 mN/m). **C:** Sólido (45 mN/m).

Imagens de MEV da amostra P4 são mostradas na Figura 51. Na fase LE observou-se a formação de uma fase homogênea com domínios mais condensados, formando ilhas (Figura 51A). À medida que π foi aumentando (Figura 51B), agregados 3D sobre uma superfície lisa foram sendo formados em semelhança aos resultados de frações do petróleo ditos anteriormente (SZTUKOWSKI et al, 2004). Algumas partículas individuais puderam ser discernidas e parecem ser plaquetas com diâmetros variando aproximadamente de 200 nm para 2 ou 10 μ m. A resolução não foi suficiente para distinguirmos domínios individuais, mas as micrografias mostraram como estes domínios puderam se agregar em conjuntos com dimensões micrométricas. Para valores de π mais elevados (Figura 51C), observou-se que as plaquetas e os domínios começaram a coalescer, formando uma superfície com textura mais lisa.

Figura 51: Imagens de MEV de filmes LB da amostra de petróleo P4 em diferentes fases e π . **A:** Líquido expandido (3 mN/m). **B:** Líquido condensado (23 mN/m). **C:** Sólido (45 mN/m).

A morfologia apresentada nos filmes transferidos da amostra P6 pode ser observada na Figura 52. No estado de mais baixa compressão observou-se uma superfície lisa com alguns domínios espalhados (Figura 52A). Com o aumento de π observou-se ainda uma superfície lisa, porém com uma quantidade maior de domínios que se organizaram formando agregados amorfos (Figura 52B). Para valores ainda mais altos de π (Figura 52C) notamos a existência de uma superfície lisa, porém com regiões mais claras (diferença entre a espessura do filme e/ou domínio formados pela organização de outros tipos de moléculas) com alguns domínios individuais. Observou-se também uma maior aglomeração de domínios que levou a formação de estruturas bastante condensadas e amorfas.

Figura 52: Imagens de MEV de filmes LB da amostra de petróleo P6 em diferentes fases e π . **A:** Líquido expandido (3 mN/m). **B:** Líquido condensado (23 mN/m). **C:** Sólido (45 mN/m).

A Figura 53 apresenta as diferentes morfologias observadas para a amostra P12 em vários estágios de compressão. Na Figura 53A, que mostra o estado LE, encontramos uma superfície lisa com pequenos domínios dispersos. No estado LC (Figura 53B), notou-se a presença de domínios brancos mais condensados (mais brilhantes) dispersos em duas fases distintas, sendo uma mais escura formada pela coalescência de certos domínios e que deve apresentar uma maior espessura, e outra mais clara, indicando um estado de menor compressão e com isso menor espessura do filme. Para estágios ainda mais avançados de compressão houve a formação de um filme amorfo bastante espesso e rugoso (Figura 53C).

Figura 53: Imagens de MEV de filmes LB da amostra de petróleo P12 em diferentes fases e π . **A:** Líquido expandido (3 mN/m). **B:** Líquido condensado (23 mN/m). **C:** Sólido (45 mN/m).

Embora haja diferenças na estrutura dos domínios que foram observados pelas técnicas de MEV, fluorescência e BAM, genericamente todas mostram micro-heterogeneidade dos filmes das diversas amostras de petróleo, com uma organização dinâmica das moléculas na interface ar-água e/ou ar-sólido formando domínios condensados de formas e tamanhos variados com capacidade de emulsionar água dispersos juntamente com regiões menos densas.

4.3. Efeito de tensoativos no espalhamento do petróleo e de seus derivados sobre água

4.3.1. Força de Espalhamento (F) e Pressão Superficial (π)

A força de espalhamento F de um filme fino da amostra P6 foi determinada com base nas medidas da tensão superficial do petróleo ($\gamma_{o/ar}$) e da água ($\gamma_{a/ar}$), e da tensão interfacial petróleo/água ($\gamma_{o/a}$), realizadas em um tensiômetro de Du Noüy. Devido a evaporação de componentes voláteis da amostra de petróleo e para que se atingisse o equilíbrio da interface petróleo/água, os valores de $\gamma_{o/ar}$ e $\gamma_{o/a}$ foram medidos periodicamente até que pouca ou nenhuma variação fosse observada nesses valores. Os valores obtidos foram 31,1 e 19,7 mN/m para $\gamma_{o/ar}$ e $\gamma_{o/a}$, respectivamente e o valor encontrado para a tensão superficial da água pura ($\gamma_{a/ar}$) foi de 74,2 mN/m. Aplicando a equação $F = \gamma_{a/ar} - (\gamma_{o/ar} + \gamma_{o/a})$ (veja *item 1.7.1.*) temos que $F = 23,2$ mN/m e o filme de petróleo se espalha na superfície da água. Pois se $F > 0$, isto é, se $\gamma_{a/ar}$ for maior que $\gamma_{o/ar} + \gamma_{o/a}$, o óleo vai se espalhar sobre a água até cobrir toda superfície ou até o filme tornar-se tão próximo de monomolecular que $\gamma_{o/ar} + \gamma_{o/a}$ aumenta para o valor de $\gamma_{a/ar}$. Se $F < 0$, o filme de óleo vai contrair e se aglomerar na forma de uma ou mais lentes (LANGMUIR, 1933).

Apesar das medidas de F serem mais aplicadas para o caso de filmes finos, optou-se por fazer também a medida de π para o filme de uma amostra de petróleo sobre água. As medidas foram feitas em função do tempo em uma bandeja de teflon e sem compressão do filme, e o resultado é mostrado na Figura 54. Nota-se que o valor de 21 mN/m após cerca de 400 segundos é semelhante àqueles apresentados na Tabela 2, e bastante próximos do valor de 23,2 mN/m encontrado para F. Provavelmente há uma espessura limite do

filme abaixo da qual a força de espalhamento é igual (ou se aproxima bastante) da π do filme. Isso ocorre porque variações na γ são consequência de mudanças nas primeiras (ou na primeira) camada da superfície (BONIEWICZ-SZMYT et al, 2007).

Figura 54: Variação de π em função do tempo para um filme de petróleo formado pela deposição de cerca de 0,70 g sobre a água em uma bandeja de teflon de 875 cm².

Valores de π para outras amostras de petróleo, bem como, de seus derivados também foram determinados sem compressão do filme (Figura 55).

Figura 55: Variação de π em função do tempo para filmes de petróleo e derivados formados pela deposição de cerca de 1,0 g sobre a água em uma bandeja de teflon de 875 cm².

O perfil das curvas das Figuras 54 e 55 indica aumento de π com o tempo, efeito que pode estar relacionado com diversos fatores: acomodação de moléculas tensoativas presentes nos filmes, escape de moléculas polares da mancha para a água e evaporação. Uma exceção foi o filme de gasolina, que mostrou um comportamento diferente nos primeiros segundos em relação às outras amostras, o que pode ser devido ao fato da gasolina apresentar compostos muito voláteis que escapam rapidamente da superfície da água. Estes valores de π servem como referência na busca de compostos que formem filmes com π maiores e que possam funcionar como agentes coletores dos principais poluentes aquáticos.

Os agentes coletores avaliados neste trabalho foram ácidos graxos com cadeia alquílica saturada contendo número variável de grupos alquila. Os valores de π para diversos ácidos graxos estão apresentados na Figura 56.

Figura 56: Variação de π em função do tempo após o espalhamento de 300 μ L dos ácidos butírico, hexanóico, heptanóico, octanóico e nonanóico sobre a água em uma bandeja de teflon de 875 cm².

O valor final de π (após 300 segundos) em função do número de átomos de carbono nas cadeias alquílicas dos ácidos graxos está de acordo com o

esperado, baseado nos dados da literatura (CARY et al, 1925). Note que houve um aumento de π com o aumento do tamanho da cadeia. Isso ocorre devido a menor solubilidade na subfase aquosa dos ácidos graxos de cadeia longa. A maior solubilidade de ácidos com cadeias menores leva à formação de filmes instáveis, que se dissolvem rapidamente na água, diminuindo π (Figura 56). Observou-se também que, com exceção do ácido butírico, todos os outros ácidos apresentaram valores de π maiores que o dos óleos estudados (Figuras 54 e 55). Dentre os ácidos no estado líquido, o filme formado por ácido nonanóico apresentou o maior valor de π (41 mN/m) e a maior estabilidade.

As mesmas medidas foram realizadas com ácidos graxos de cadeia maiores, que são sólidos na temperatura de 23 °C. Esses sólidos foram dissolvidos em clorofórmio para facilitar o espalhamento na superfície (Figura 57).

Figura 57: Variação de π em função do tempo para alíquotas entre 20 a 200 μL de soluções em clorofórmio (4 mg/mL) dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico e araquidínico espalhadas sobre a água em uma bandeja de teflon de 875 cm^2 .

Os resultados obtidos mostraram que estes ácidos, quando adicionados na superfície dissolvidos em clorofórmio, formam filmes com valores de π

próximos ou inferiores aos valores dos filmes de óleo estudados. A perda de material para a subfase foi notada em todos os casos causando diminuição em π em função do tempo. Tal fato pode ter ocorrido pelo uso do solvente, que pode favorecer a formação de emulsões. Para evitar a perda de material para a água, foram estudados filmes espalhados de ácidos sólidos puros (Figura 58). Os resultados indicam que os ácidos sólidos na forma pura formam filmes mais estáveis em relação aos mesmos ácidos dissolvidos em clorofórmio e aos ácidos no estado líquido (Figuras 56 e 57), com expressivo aumento em π , na maioria dos casos.

Figura 58: Variação de π em função do tempo após o espalhamento de 250mg dos ácidos dodecanóico, mirístico, palmítico, esteárico e araquidínico sobre a água em uma bandeja de teflon de 875 cm².

O filme formado pelo ácido dodecanóico apresentou o maior valor de π (50 mN/m) e se espalhou melhor na superfície da água. Segundo a literatura (CARY et al, 1925), os ácidos graxos sólidos se espalham melhor na superfície da água e diminuem mais sua tensão superficial conforme a temperatura aumenta e se aproxima de seus pontos de fusão. Os experimentos foram

realizados à temperatura de 20°C, que está mais próxima do ponto de fusão do ácido dodecanóico (veja Tabela 4), e atribui-se a esse fator o melhor comportamento do filme constituído pelo ácido dodecanóico.

Os demais ácidos sólidos também formaram filmes estáveis provavelmente devido à menor solubilidade em água (cadeias mais longas), porém os valores de π foram menores e o espalhamento foi menos eficiente já que seus pontos de fusão são muito maiores do que a temperatura na qual os experimentos foram realizados. Esse comportamento dos ácidos graxos sólidos é conhecido, e já foi explicado anteriormente. Além do filme do ácido dodecanóico o filme do ácido mirístico apresentou um valor de π significativo (35 mN/m), maior que os valores encontrados para os filmes formados por óleos (Figuras 54 e 55). Porém todos os outros ácidos formaram filmes com valores de π menores, não apresentando as características apropriadas para serem utilizados como agentes coletores.

4.3.2. Velocidade de espalhamento

Além da força de espalhamento, a velocidade de espalhamento de um filme monomolecular é outra característica fundamental que os agentes coletores devem apresentar. Essa eficiência foi testada baseando-se em um experimento de Benjamin Franklin, onde ele verificou a capacidade do filme em arrastar objetos que flutuam sobre a água (FRANKLIN, 1774). Esse experimento permite estimar a velocidade (ver materiais e métodos) com a qual o filme é capaz de arrastar esses objetos. Os resultados das velocidades estão na Tabela 6 e foram determinados 3 vezes para cada ácido, sendo adotado o valor médio como resultado.

Tabela 6: Tempo (t) e velocidade (V) de espalhamento para filmes dos ácidos graxos estudados (20 °C), considerando que os filmes percorreram a distância de 34 cm.

Ácido	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t ₃ (s)	t médio (s)	V (cm/s)
Butanóico	3,96	3,49	3,80	3,75	9,33
Hexanóico	3,13	3,23	3,18	3,18	11,1
Heptanóico	2,63	2,29	2,58	2,5	14,0
Octanóico	2,10	2,03	2,12	2,08	16,5
Nonanóico	2,06	2,01	2,08	2,05	17,1
Dodecanóico*	1,26	1,29	1,34	1,28	27,3
Tetradecanóico*	3,10	3,68	3,28	3,35	10,4

*ácidos no estado sólido na temperatura de trabalho (20°C).

Conforme explicado anteriormente, os ácidos graxos se espalham mais rapidamente na superfície da água em função da temperatura. Além disso, geralmente quanto mais próximo do ponto de fusão do ácido graxo for a temperatura de trabalho, mais eficiente será o espalhamento deste ácido (CARY et al, 1925). Outro fator que influencia no espalhamento dos ácidos é o tamanho da cadeia (ou massa molar), ou seja, quanto maior o tamanho da cadeia carbônica, menor a velocidade de espalhamento. De fato, a velocidade de espalhamento para grupos menores não ionizáveis diminui duas vezes para cada CH₂ adicional (O'BRIEN et al, 1976). Comparando os resultados da Tabela 4 com os resultados da Tabela 6 para os ácidos líquidos, verifica-se que o ácido nonanóico apresenta a maior velocidade de espalhamento entre os ácidos líquidos estudados.

Para os ácidos no estado sólido, a velocidade de espalhamento foi maior para o ácido dodecanóico, o que é esperado, pois seu ponto de fusão é o mais próximo da temperatura na qual foram realizados os experimentos. Os ácidos com maior cadeia carbônica têm pontos de fusão maiores resultando em um

espalhamento mais lento. Não foi possível medir a velocidade de espalhamento dos ácidos hexadecanóico, octadecanóico e eicosanóico, pois mesmo apresentando valor mensurável de π os filmes desses ácidos não foram capazes de empurrar as partículas de talco (CARY et al, 1925).

O método usado para medir a velocidade de espalhamento não é preciso, pois à frente de espalhamento dos filmes pode atravessar os espaços entre as partículas depositadas sobre a água sem empurrá-las e, nesse caso, o que se mede é a velocidade de espalhamento de outra parte do filme, mais lenta (GUGLIOTTI, 2008). Isso ocorre por que a parte da frente do filme se espalha mais rápido, pois não há moléculas de surfactantes em sua frente, somente água. Já no meio do filme o espalhamento é um pouco diferente, porque algumas moléculas de surfactante ficam na frente das outras. Por isso, as velocidades calculadas por esse método são menores do que as velocidades reais de espalhamento. Por outro lado, esse método já foi utilizado por diversos autores e forneceu resultados reprodutíveis (LAMGMUIR, 1931; KING et al, 1958 e JASIEN et al, 1993), e que são suficientes para permitir comparações.

4.3.3. Espalhamento de petróleo sobre monocamadas

Nesses experimentos, foi verificada a capacidade do petróleo P6 em se espalhar sobre filmes de ácidos formados previamente na superfície. Os resultados servem para indicar qual a maior espessura do filme de óleo que pode ser confinado por um filme monomolecular. A Figura 59 mostra filmes da amostra P6 espalhados sobre filmes monomoleculares de vários ácidos graxos. O ponto “0 hora” indica o momento em que o filme de petróleo foi espalhado sobre o filme de ácido.

Figura 59: Sequências de fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P6 espalhados sobre filmes de ácidos graxos de diferentes cadeias imediatamente após adição do petróleo (0 h), 24, 48 e 72 horas depois. C4 (20 μ L); C6 (20 μ L); C7 (20 μ L); C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C12 (10 mg) e C14 (10 mg).

Os resultados da Figura 59 mostram claramente que a dificuldade de espalhamento do óleo P6 sobre os filmes foi maior conforme o aumento da cadeia carbônica dos ácidos atingindo um máximo nos ácidos graxos C9 e C12. Isso é facilmente observado pela variação do diâmetro da mancha de óleo sobre os filmes após certo tempo (Figura 60).

Figura 60: Diâmetro das manchas em função do número de átomos de carbono dos ácidos graxos estudados.

É evidente que os ácidos C9 e C12 foram os mais eficientes, e conseguiram conter a mancha por mais tempo, não deixando que esta voltasse a se espalhar. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos para a pressão superficial, para a velocidade de espalhamento e também mostram uma relação direta com os pontos de fusão dos ácidos (Tabela 4). Assim, o petróleo vai se espalhar sobre o filme que mais se dissolve na água (ácidos com cadeias menores, que possuem uma menor interação entre suas cadeias carbônicas, e por isso são mais facilmente solvatados pela água ou na própria mancha em função do tempo. Sobre os filmes mais estáveis, o óleo se espalhou menos no intervalo de tempo observado (ácido C9, Figura 59), ou não se espalhou (ácido C12, Figura 59). Os demais ácidos apresentaram pouco ou nenhum efeito sobre o espalhamento do óleo após 24 e 48 horas.

4.3.4. Contração de manchas de petróleo por agentes coletores

4.3.4.1. Confinamento dos filmes na forma de lentes

Os resultados apresentados a seguir mostram o encolhimento de manchas de petróleo (P6) quando filmes monomoleculares dos ácidos foram espalhados na água, nas bordas da mancha.

Figura 61: Encolhimento de manchas de petróleo P6 sobre a água por monocamadas de ácidos graxos (C4 a C14). As fotos da coluna “sem ácido” mostram a condição inicial das manchas. As fotos no instante “0 h” mostram a condição das manchas segundos após o espalhamento das monocamadas dos ácidos sobre a água.

Para que haja qualquer efeito dos ácidos é necessário que a tensão superficial da água na borda da mancha seja reduzida muito mais que na interface óleo/água, conforme o mecanismo descrito na Figura 8. Isso é válido para qualquer filme ultrafino de petróleo (ou mesmo de outro tensoativo). No caso do ácido butírico (C4) este efeito não foi observado, ou seja, o filme do

ácido não foi capaz de gerar um gradiente de tensão superficial que fosse intenso o suficiente para vencer o espalhamento do petróleo e empurrar a mancha (Figura 61). Este fato também ocorreu para os ácidos palmítico, esteárico e araquidínico (resultados não apresentados).

O resultado deste experimento também depende da espessura do filme de óleo, pois num certo ponto, a força da gravidade que age sobre um filme mais espesso poderá vencer a compressão exercida pelo filme de ácido graxo, e a mancha pode voltar a se espalhar. Por isso, filmes mais finos de petróleo são mais fáceis de encolher. Na maioria dos casos, a contração da mancha de petróleo ocorreu rapidamente, logo após a adição dos ácidos sobre a água. Para os ácidos cujos filmes apresentaram maior valor de π , a contração da mancha foi maior, em concordância com o modelo da Figura 8.

Nos experimentos da Figura 61, nota-se que o filme do ácido C12 conseguiu manter a mancha de petróleo confinada por 72 horas. Para os outros ácidos, a mancha voltou a espalhar com o tempo, o que pode ser consequência de dois fenômenos. Primeiro, pode ter ocorrido perda de material das monocamadas dos ácidos para a coluna d'água por simples dissolução ou pela formação de emulsão. Com isso, a tensão superficial na borda da mancha de óleo voltou a aumentar, e como consequência a mancha se espalhou novamente. Segundo, os ácidos graxos podem ter se dissolvido na própria mancha de óleo. Nesse caso, as moléculas dos ácidos difundiram pelo óleo até atingir a interface óleo/água, reduzindo a tensão interfacial e favorecendo o espalhamento da mancha. Todos esses efeitos podem ocorrer simultaneamente, e serem em conjuntos os responsáveis pelo re-espalhamento das manchas. Porém, nota-se que isso ocorreu gradativamente

com o tempo, sugerindo que o processo de perda dos ácidos por dissolução na água ou na mancha de óleo é lento e indica a necessidade de re-aplicação do filme (supondo uma operação real de remediação). Por outro lado, os ácidos retardaram o espalhamento das manchas. O confinamento da mancha por 72 horas pelo ácido C12 confere tempo suficiente para montar os equipamentos de contenção e remoção de petróleo, indicando que a aplicação das monocamadas apresenta real potencial de otimização de uma operação de remediação, pelo menos sob condições hidrodinâmicas favoráveis.

4.3.4.1.1. Efeito da composição de petróleo no encolhimento da mancha por ácidos graxos

Os ácidos líquidos cujos filmes apresentaram pequenos valores de π foram excluídos dos próximos experimentos, pois formam filmes instáveis como já foi mencionado na seção anterior. Assim, foram usados somente os ácidos líquidos com 8 e 9 carbonos. Os ácidos graxos sólidos C₁₀, C₁₂ e C₁₄ foram utilizados por apresentarem maior estabilidade e π maior que a dos poluentes, como observado na seção 4.3.1.

Os resultados apresentados a seguir mostram o encolhimento de manchas das amostras P2, P4 e P12, quando filmes monomoleculares dos ácidos líquidos ou sólidos são espalhados na superfície da água, nas bordas das manchas. Conforme observado nas Figuras de 62 a 64, os filmes dos ácidos usados foram capazes de comprimir a mancha dos diferentes petróleos, sendo que alguns ácidos, principalmente C10 e C12, foram capazes de manter a compressão por até 72 horas.

Figura 62: Sequências de fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P2 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C10 (10 mg); C12 (10 mg); C14 (10 mg).

Figura 63: Sequências de fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P12 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C10 (10 mg); C12 (10 mg); C14 (10 mg).

Figura 64: Sequências de fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P4 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C10 (10 mg); C12 (10 mg); C14 (10 mg).

A contração da mancha de óleo ocorreu sempre rapidamente, logo após a adição dos ácidos sobre a água. Para os ácidos cujos filmes apresentaram maior pressão superficial, a contração da mancha foi maior. E o mecanismo de re-espalhamento foi o mesmo mencionado anteriormente para a amostra P6 no *item 4.3.4.1*.

Todos os petróleos foram comprimidos e a eficiência de compressão seguiu a ordem daquela observada para o petróleo P6 (Figura 59). No entanto a comparação qualitativa (Figura 65) mostra que a eficiência dos ácidos graxos diminui quando as amostras de petróleo são mais pesadas, de acordo seu grau API. Observe para as Figuras 65B e C com exceção do C12, que os ácidos graxos testados não conseguiram evitar a dispersão da mancha.

Figura 65: Variação da área relativa em função do tempo de compressão de lentes de óleo por diferentes monocamadas de ácido. **a:** amostra P2, **b:** amostra P12 e **c:** amostra P4. (S/aditivo = Sem aditivo)

4.3.4.1.2. Confinamento dos filmes na forma de lentes sobre água do mar

Embora os experimentos acima corroborem a teoria dos agentes coletores, os resultados descritos foram realizados em água Milli-Q. É importante testar se estes experimentos se mantêm com a subfase aquosa sendo água do mar. Os resultados do efeito dos ácidos graxos C8-C14 no encolhimento da manchas de petróleo P2, P4, P6 e P12 estão apresentados nas Figuras 66 a 69, respectivamente.

Figura 66: Fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P2 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (30 μ L); C9 (30 μ L); C10 (15 mg); C12 (15 mg); C14 (15 mg).

Figura 67: Fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P4 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (30 μ L); C9 (30 μ L); C10 (15 mg); C12 (15 mg); C14 (15 mg).

Figura 68: Fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P6 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (30 μ L); C9 (30 μ L); C10 (15 mg); C12 (15 mg); C14 (15 mg).

Figura 69: Fotos mostrando a condição de filmes de petróleo da amostra P12 antes, imediatamente após (0 h), 48 h após e 72 h após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (30 μ L); C9 (30 μ L); C10 (15 mg); C12 (15 mg); C14 (15 mg).

Na maioria dos casos, a contração dos filmes ocorreu logo após a adição dos ácidos sobre a água (instante “0 h”). Novamente ácidos cujas monocamadas apresentam maior π (C8 e C9) contraíram mais o filme. Porém, a troca da subfase aquosa para água do mar alterou o comportamento das monocamadas. Por exemplo, a monocamada do ácido C8 apresentou baixa eficiência como agente coletor quando espalhado sobre água destilada e alta eficiência quando espalhado sobre água do mar. Já para com o ácido C12 ocorreu o contrário. Medidas de tensão superficial (Figura 70) foram feitas para tentar explicar esta inversão de comportamento.

Figura 70: Medidas de tensão superficial para diferentes ácidos sobre água destilada (D) e salgada (S).

A Figura 70 mostra que os ácidos C8 e C12 apresentaram comportamentos diferenciados em relação à subfase na qual foram feitas as medidas. Como descrito no *item 1.7.1* ($\pi = \gamma_{\text{água}} - \gamma_{\text{filme}}$), o filme do ácido C8 apresentou maior π sobre água salgada do que o ácido C12, apresentando assim maior eficiência como agente coletor, como observado nos experimentos das Figuras 66 a 69. Diversos fatores podem influenciar a eficiência das monocamadas de ácidos graxos em comprimir os filmes de petróleo, conforme

já foram mencionados anteriormente nos experimentos sobre água destilada no item 4.3.4. Porém, o pH e a composição aniônica da subfase também desempenham um papel importante nas propriedades interfaciais do filme (GILMAN et al, 2004), uma vez que a água do mar utilizada contém diferentes sais dissolvidos e apresenta um pH mais básico (8,5) em relação a água destilada (5,6). É possível que os ácidos graxos ionizados formem pares iônico com amônia e outros cátions da água do mar alterando o balanço de forças que estabilizam estes compostos na interface e favorecendo a atividade de C8 em relação a do C12 (GILMAN et al, 2004).

4.3.4.1.3. Efeito dos ácidos graxos nos derivados de petróleo

Experimentos idênticos àqueles descritos com as amostras de petróleo foram também realizados para alguns de seus derivados (Figura 71).

Figura 71: Fotos mostrando a condição de filmes de óleo diesel antes, imediatamente após (0 h), 48 e 72 horas após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C10 (10 mg); C12 (10 mg); C14 (10 mg).

Com exceção dos filmes de C8 e C14, os filmes de todos os outros ácidos usados foram capazes de comprimir a mancha de óleo diesel e de manter a compressão por 72 horas. As razões que levaram ao encolhimento e ao reespalhamento do óleo diesel são as mesmas já discutidas em itens anteriores, ou seja, o óleo contrai com o filme de ácido que for mais estável e/ou tiver maior π do que o óleo estudado e re-espalha sobre o filme que mais se dissolve na água ou na própria mancha em função do tempo. Os ácidos decanóico e dodecanóico foram os mais eficientes, e conseguiram conter a mancha por mais tempo (Figura 72).

Figura 72: Variação da área relativa em função do tempo de compressão de lentes de óleo diesel por diferentes monocamadas de ácido. (S/Aditivo= Sem Aditivo).

Para os filmes de óleo lubrificante para motor (Figura 73) todos ácidos usados apresentaram bons resultados como agentes coletores com exceção do ácido C8, comprimindo o filme por até 72 horas após sua adição.

Figura 73: Fotos mostrando a condição de filmes de óleo lubrificante antes, imediatamente após (0 h), 48 e 72 horas após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C10 (10 mg); C12 (10 mg); C14 (10 mg).

Novamente o ácido dodecanóico foi o mais eficiente, mas os outros ácidos também conseguiram conter a mancha por mais tempo, não deixando com que ela voltasse a se espalhar (Figura 74).

Figura 74: Variação da área relativa em função do tempo de compressão de lentes de óleo dois tempos por diferentes monocamadas de ácido.

Nos resultados com óleo queimado (Figura 75) somente os filmes dos ácidos nonanóico e dodecanóico foram capazes de comprimir a mancha e de manter a compressão por 72 horas. Os filmes dos ácidos C8, C10 e C14 comprimiram a mancha no início, mas após 24 horas a lente voltou a se espalhar.

Figura 75: Fotos mostrando a condição de filmes de óleo queimado antes, imediatamente após (0 h), 48 e 72 horas após a adição de diferentes ácidos graxos. C8 (20 μ L); C9 (20 μ L); C10 (10 mg); C12 (10 mg); C14 (10 mg).

Os ácidos nonanóico e dodecanóico foram os mais eficientes, e conseguiram conter a mancha por mais tempo, não deixando com que ela voltasse a se espalhar (Figura 76).

Figura 76: Variação da área relativa em função do tempo de compressão de lentes de óleo queimado por diferentes monocamadas de ácido.

Os mesmos experimentos realizados para os outros derivados de petróleo foram feitos para a amostra de gasolina. Os filmes de todos os ácidos, com exceção do C8, foram capazes de comprimir a mancha, sendo o ácido dodecanóico (C12) o que apresentou melhor resultado. As manchas de gasolina espalhadas ou encolhidas são transparentes, e podem ser observadas somente sob exposição com luz polarizada, e por essa razão não foram fotografadas.

4.3.4.1.4. Compressão de manchas de petróleo por misturas de ácidos graxos.

A diferença do número de carbonos na mistura entre dois surfactantes pode produzir uma considerável mudança nas características de filmes mistos (KURAMOTO et al, 1972 e GILMAN et al, 2004). Quando o filme é espalhado em grandes áreas superficiais as interações intermoleculares predominantes são entre os grupos polares. Em áreas pequenas, as forças dominantes são as de Van der Waals entre os grupos alquila (KURAMOTO et al, 1972). Utilizando deste conceito buscamos encontrar misturas que fossem mais favoráveis como

agentes encolhedores do que os seus componentes individuais. O caso estudado aqui é C9 e C12 em diferentes proporções mostradas na Figura 77.

Figura 77: Variação de π em função do tempo após a injeção de 300 μ L de amostras contendo 5%, 25% e 50% de ácido dodecanóico dissolvido em nonanóico. Sendo a mistura ideal a proporção de 25%, apresentando maior π .

A diferença de comprimento entre as cadeias é de apenas três carbonos, e a miscibilidade ainda é bastante significativa, pois segundo a literatura se a diferença no número de carbonos da cadeia hidrocarbônica for maior que 8, os dois componentes serão imiscíveis (KURAMOTO et al, 1972). As misturas de ácidos produziram composições que formam filmes monomoleculares estáveis, com π de até 69,4 mN/m para mistura com 75% de C9 em 25% de C12 (Figura 77), muito maiores que o π de 21 mN/m do filme de petróleo P6 usado, bem como, o π das outras amostras puras (veja Figuras 56 e 58). O alto valor de π observado para o filme formado pela mistura do ácido C12 dissolvido em C9 foi devido a um efeito sinérgico provavelmente devido ao melhor empacotamento de suas moléculas no filme misto maximizando as forças intermoleculares (COSTIN et al, 1975 e O'BRIEN et al, 1976).

A diferença observada nas misturas onde as medidas de π foram menores do que a dos componentes puros, podem ser explicadas por dois motivos: i) separação de fases, onde as moléculas da monocamada não devem ter se misturado completamente, formando “ilhas” de cada tipo de surfactante (DERVICHIAN, 1958 e GAINES, 1966) e ii) um componente da mistura pode ter sido rejeitado (“*squeezed out*”) da monocamada (GAINES, 1966 e FEHER, 1971), fazendo com que π e a entropia de espalhamento seja aproximada do comportamento de somente um dos componentes da mistura.

Nos resultados das Figuras 78 a 80, observou-se que todas as misturas de ácidos comprimiram a mancha de petróleo P6 reduzindo muito sua área original e mantendo esta compressão por cerca de 72 horas. Após esse intervalo de tempo, a mancha voltou a ter um leve espalhamento.

Figura 78: Mistura de ácido dodecanóico com nonanóico 5% colocado na borda da mancha de petróleo. **A:** no início sem ácido, **B:** Segundos após adição do ácido, **C:** 48 horas e **D:** 72 horas depois.

Figura 79: Mistura de ácido dodecanóico com nonanóico 25% colocado na borda da mancha de petróleo. **A:** no início sem ácido, **B:** Segundos após adição do ácido, **C:** 48 horas e **D:** 72 horas depois.

Figura 80: Mistura de ácido dodecanóico com nonanóico 50% colocado na borda da mancha de petróleo. **A:** no início sem ácido, **B:** Segundos após adição do ácido, **C:** 48 horas e **D:** 72 horas depois.

Em todos os casos, a contração da mancha de óleo ocorreu rapidamente, logo após a adição das misturas de ácidos sobre a água. Para as misturas cujos filmes apresentaram maior pressão superficial, a contração da mancha foi maior. Conforme observado na Figura 81 as misturas formaram filmes bastante estáveis sem muita perda de surfactante por dissolução na água ou na própria mancha de óleo, mantendo lente confinada por 72 horas, sendo que a mistura contendo 25% de ácido dodecanóico manteve a mancha comprimida mesmo após esse período.

Figura 81: Variação da área relativa em função do tempo de compressão de lentes de óleo por diferentes porcentagens de misturas de ácido dodecanóico em nonanóico. O ponto correspondente a “antes” na abscissa indica o diâmetro inicial da lente espalhada sem adição da mistura de ácidos.

4.3.5. Espessura de filmes de petróleo e lentes confinadas por monocamadas

Medidas de espessura são fundamentais para a caracterização da homogeneidade dos filmes, e também podem mostrar a eficiência de filmes monomoleculares formados por ácidos graxos como agentes coletores. As medidas de espessura dos filmes de petróleo foram realizadas de duas maneiras (materiais e métodos) e os resultados estão apresentados nas Tabelas 7 e 8 (admitindo-se que o filme espalhou e ocupou toda a área da placa).

Tabela 7: Espessuras de filmes de petróleo sobre a água calculadas pela relação volume/área.

Quantidade (mg)	Espessura (μm)	Área da placa (cm^2)
0,130	0,482	3,14
0,156	0,578	3,14
0,182	0,674	3,14
11,6	2,0	63,6

Tabela 8: Espessuras de filmes de petróleo sobre a água determinadas por interferência.

Quantidade (mg)	Espessura (μm)	Área da placa (cm^2)
0,130	0,645	3,14
0,156	1,160	3,14
0,182	1,716	3,14
11,6	1,716	63,6

Os resultados da Tabela 7, obtidos pelo cálculo usando relação volume/área, serviram como uma estimativa simples da espessura dos filmes

formados, pois nesse caso os filmes foram considerados homogêneos, o que não é esperado para filmes finos de petróleo. Quando comparados com os resultados da Tabela 8, obtidos por medidas de interferência, nota-se que o perfil de variação é semelhante, mas apenas duas medidas forneceram valores próximos para as espessuras (com as massas de 0,130 e 11,6 mg). As diferenças observadas com as medidas por interferências podem ser devido à maior sensibilidade desta técnica para variações na espessura do filme de petróleo sobre a água. Sabe-se que filmes finos de asfaltenos (em quantidades da ordem de μg) sobre a superfície da água podem apresentar estruturas com até $1\mu\text{m}$ de espessura (CADENA-NAVA et al, 2007), o que é compatível como os resultados apresentados.

Algumas lentes de petróleo mostradas na Figura 59 tiveram suas espessuras estimadas de uma forma simples, introduzindo e removendo um palito de madeira em seus centros e verificando a extensão da camada de óleo que permaneceu sobre o palito (Tabela 9).

Tabela 9: Espessuras do centro das lentes de petróleo formadas sobre filmes de alguns ácidos graxos previamente espalhados sobre a água.

Ácido	Espessura (cm) (início)	Espessura (cm) (24 horas depois)
Heptanóico	0,35	-
Octanóico	0,5	0,25
Nonanóico	0,5	0,46
Dodecanóico	0,5	0,5

Apesar do pequeno número de lentes estudadas com esse método, os resultados da Tabela 9 fornecem informações importantes. Primeiro nota-se que as espessuras do centro das lentes eram muito grandes em relação às

espessuras dos filmes sobre os quais elas foram formadas, que são reconhecidamente monomoleculares. De fato, a literatura (GARRETT, 1970) aponta que filmes monomoleculares com pressões superficiais de 40 mN/m ou mais podem agir de modo eficiente contra filmes de petróleo com espessuras variando de 0,5 até 1,0 cm, e portanto os resultados encontrados são coerentes. Segundo, as espessuras do centro das lentes formadas sobre os filmes dos ácidos nonanóico e dodecanóico não apresentaram variações significativas após 24 horas. Esse resultado está de acordo com aqueles obtidos nos experimentos de compressão da mancha (Figura 61), e confirmam a melhor eficiência dos filmes desses dois ácidos com relação aos seus homólogos investigados no presente estudo. O mecanismo que impediu o espalhamento do petróleo sobre os filmes é o mesmo descrito anteriormente e representado pela Figura 8.

A Tabela 10 comprara os valores para as espessuras das lentes obtidos por fluorescência e pela equação 2.

Tabela 10: Valores de π para filmes de alguns ácidos graxos e valores das espessuras das lentes de petróleo estimadas pela equação 2 e por fluorescência.

Ácidos Graxos	π (mN/m)	Espessuras das lentes obtidas pela equação 2 (mm)	Espessuras das lentes obtidas por fluorescência (mm)
C ₁₄	32,0	3,86	4,00
C ₁₀	36,6	4,76	4,90
C ₈	38,0	5,00	4,90
C ₉	40,0	5,34	5,00
C ₁₂	50,0	6,74	5,50

Na Tabela 10, nota-se os valores das espessuras obtidos por fluorescência apresentam boa concordância qualitativa com aqueles obtidos pela equação 2. As diferenças entre os valores absolutos encontrados podem ser devido ao fato de a equação não levar em conta outras características das substâncias formadoras das lentes, ou também por variações nas medidas de fluorescência, uma vez que as lentes não são necessariamente homogêneas e podem apresentar regiões contendo mais espécies emissoras do que outras. Mesmo assim, esses resultados mostram que os filmes de ácidos graxos são capazes confinar lentes de petróleo com vários milímetros de espessura, mesmo sendo filmes monomoleculares. Além disso, esses resultados também servem como uma forma de verificar a validade da equação de Langmuir para lentes de óleo sobre a água. Nesse caso, interpretações mais precisas poderão ser feitas quando for realizado um número maior de medidas para diferentes amostras de poluentes.

4.4. Influência da irradiação

4.4.1. Efeito sobre o espalhamento

Além de avaliar o efeito de tensoativos sobre o espalhamento de filmes de petróleo, avaliamos também o efeito da irradiação sobre o espalhamento de filmes de petróleo na superfície da água. A Figura 82 mostra o efeito da irradiação por LEDs azuis em filmes de petróleo (amostra P6) formados por diferentes volumes (V) espalhados sobre a água.

Figura 82: Filmes de amostras de petróleo (P6) contendo diferentes volumes (V) em função do tempo de irradiação com LEDS azuis (32 mW/cm^2). As fotos obtidas no instante “0 h” referem-se à condição inicial das manchas antes da irradiação. A primeira sequência de fotos mostra uma amostra controle, não irradiada.

Fica claro que filmes formados por diferentes volumes de petróleo (amostra P6) apresentaram comportamentos diferentes sob irradiação (Figura 82). O filme formado com um volume espalhado de $V= 0,033 \text{ mL}$ não contraiu. Não houve diferença com relação ao filme não irradiado. Os outros filmes apresentaram contração. Visualmente a eficiência da contração foi maior com filmes mais densos. De fato, a redução da área foi diretamente proporcional à quantidade de petróleo espalhado na superfície da água, como pode ser observado pelas variações das áreas relativas ao início de cada um dos filmes com e sem irradiação (Figura 83). Na Figura 83B observa-se a relação entre as

áreas ocupadas inicialmente pelo filme de petróleo comparado com o tempo final de irradiação. Nota-se que filmes mais espessos sofreram maior contração da mancha. Essas mudanças ocorrem logo nas primeiras horas de irradiação diferentemente dos filmes mais finos (Figura 83A).

Figura 83: a: Área relativa em função do tempo de irradiação pra filmes de petróleo espalhados a partir de diferentes volumes. b: Redução da área do filme em função da quantidade de petróleo espalhado na superfície sobre irradiação.

A irradiação e os respectivos processos fotoquímicos influenciam fortemente o comportamento do filme na superfície da água. Uma possível explicação para o encolhimento de filmes de petróleo por irradiação é o acúmulo de produtos reativos na superfície da lente os quais são fotooxidados levando a quebra de cadeias e também à polimerização. Esta alteração levaria a um aumento na tensão interfacial petróleo-ar e consequentemente a contração do filme para uma lente (KLEIN et al, 1974). Porém, no experimento da Figura 82 ($V=0,33$ mL), foram realizadas medidas de tensão superficial (a 26 °C) antes da adição do filme de petróleo e logo após, e obtivemos valores de 74 mN/m ($\gamma_{\text{água/ar}}$) e 52 mN/m ($\gamma_{\text{óleo/água}}$). Após irradiação do filme por 18 horas, foram feitas novas medidas de tensão superficial na água na região não

recoberta pelo filme (Figura 82 – 18horas), e obtivemos o valor de 40 mN/m, que corresponde a tensão superficial de um filme formado por compostos fotooxidados que escaparam da lente de óleo e se espalharam pela superfície da água. Calculando a π deste filme formado foi obtido o valor de 34 mN/m ($74 - 40 = 34$) que é suficiente para conter eficientemente a mancha de óleo como descrito no *item 4.3.1*. Assim, a superfície da água ao redor da lente é saturada por uma monocamada com valor de π superior ao do filme de petróleo irradiado, e o filme de petróleo será comprimido pela monocamada e confinado na forma de uma lente superficial.

Esse resultado mostra que houve a formação de compostos com atividade superficial por fotooxidação e que tais compostos escaparam para fora da lente formando um filme (que pode ser monomolecular) cujo valor de π é 34 mN/m, portanto maior que aquele encontrado para um filme de petróleo não irradiado (21 mN/m). Em consequência deste resultado podemos dizer que o principal efeito é a formação de uma monocamada de tensoativos devido a fotooxidação e não à polimerização sugerida por Klein (KLEIN et al, 1974).

Para entender os mecanismos envolvidos estudaremos a fotofísica e os intermediários gerados após a irradiação. As primeiras espécies excitadas geradas após a absorção eletrônica são espécies singletes que podem ser estudadas seguindo a evolução da fluorescência. Foi observado uma diminuição na intensidade de fluorescência em função do tempo de irradiação para estes filmes de petróleo P6 formados por diferentes volumes espalhados sobre a água, conforme mostra a Figura 84. A diminuição na intensidade de fluorescência observada na Figura 84A pode ser devido ao fato que compostos fluorescentes são reativos fotoquimicamente e por isso devem ter sido

oxidados ou foto-dimerizados ou ainda devido a perdas por evaporação ou solubilização em água das frações fluorescentes mais voláteis e solúveis, respectivamente (PAYNE et al, 1985 e LEE, 2003).

Figura 84: **a:** Intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{máx}} = 495 \text{ nm}$) de filmes de petróleo P6 com diferentes volumes espalhados sobre a água em função do tempo de irradiação. **b:** Espectros de intensidade fluorescência de um filme de petróleo em uma superfície aquosa em função do tempo de irradiação. $\lambda_{\text{Exc}} = 405 \text{ nm}$

Na Figura 85 são apresentados os espectros de absorção e de fluorescência síncrono para amostras de petróleo P6 em solução de clorofórmio sem irradiar e após irradiação. Note que o espectro de absorção do petróleo irradiado tem um aumento na região de 250-300 nm, indicando o aumento de compostos carbonílicos formados no processo de oxidação. Observou-se que houve uma significativa redução na intensidade de fluorescência da amostra de petróleo irradiada para a amostra que foi deixada como controle (sem irradiar) e da amostra de petróleo conservada na geladeira (na Figura 85 indicada como “petróleo puro”). Interessante notar que a amostra na geladeira apresenta uma fluorescência maior do que a amostra que foi

espalhada. Os motivos desta diminuição na intensidade do petróleo sem irradiar podem ser os mesmos observados no caso de filmes de petróleo na superfície da água.

Figura 85: a: Espectros de absorção das amostras de petróleo P6 colhidas logo após a irradiação, sem irradiação e amostra pura deixada na geladeira b: Espectros de fluorescência sincronizado em ângulo reto de amostras de petróleo diluído em clorofórmio, irradiado por 18 horas (405 nm), sem irradiar deixado como branco e amostra pura (geladeira) em uma cubeta de caminho óptico de 1,0 cm. $\Delta\lambda = 20$ nm.

Como dito anteriormente, muitos processos ocorrem quando petróleo é derramado na água. Certos processos são mais rápidos, como espalhamento, evaporação, e solubilização dos compostos mais solúveis em água, etc. No entanto a fotoquímica também exerce um efeito importante no intemperismo do petróleo. Comparamos a emissão de uma amostra de água recoberta por um filme de petróleo que foi irradiado e uma outra amostra com o filme não irradiado (Figura 86), para avaliar as mudanças de solubilidade dos compostos fotooxidados.

Figura 86: **a:** Espectros de Absorção para amostras de água colhidas logo após a irradiação do filme de petróleo, sem irradiação do filme de petróleo e amostra de água pura Milli-Q sem filme. **b:** Espectros de fluorescência sincronizado em ângulo reto de amostras de água em diferentes situações: água Milli-Q, subfase do filme de petróleo irradiado por 18 horas e subfase do filme de petróleo deixado como branco sem irradiar em uma cubeta de caminho óptico de 1cm. $\Delta\lambda = 20$ nm.

Na água sobre a qual o filme de petróleo foi irradiado observamos um aumento na intensidade de fluorescência, que pode ser explicado pela fotooxidação de compostos em substâncias mais polares e fluorescentes formando novos grupos químicos polares, tais como: ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, que são mais solúveis em água. (PAYNE et al, 1985 e LEE, 2003). Note que os resultados da Figura 86A são coerentes com aqueles da Figura 86B, pois a absorção aumenta à medida que produtos fluorescentes mais solúveis em água são formados por fotooxidação, ou pela simples dissolução de alguns compostos fluorescentes solúveis em água já presentes no petróleo (no caso da amostra de água sob o filme de petróleo sem irradiar).

Uma vez que ficou claro o papel dos processos de fotooxidação na supressão de fluorescência e na formação de novos tensoativos que ajudam a encolher a mancha, é importante caracterizar o mecanismo envolvido. O oxigênio singlete é um dos possíveis intermediários envolvidos na reação de

fotooxidação. Embora soluções de petróleo gerem oxigênio singlete (SEVERINO, 2001), a geração de $^1\text{O}_2$ nunca foi caracterizada em filmes finos de petróleo.

A avaliação da geração e efeito de oxigênio singlete sobre o petróleo foi realizada pelo acompanhamento do espectro de emissão no infravermelho próximo (1270 nm) que é característico da emissão de oxigênio singlete, e pela variação da intensidade em função do tempo de irradiação. A Figura 87A mostra o espectro de emissão de $^1\text{O}_2$ gerado por um filme de petróleo da amostra P6 em cubeta de quartzo de 0,01 mm, excitado a 532 nm com um laser pulsado. O espectro apresenta um máximo em 1263 nm característico de $^1\text{O}_2$ (BROMBERG et al, 1989). A Figura 87B ilustra a intensidade de emissão de oxigênio singlete versus o tempo de irradiação da mesma amostra numa cubeta de 0,01 mm com laser pulsado a 532 nm. Observa-se uma pequena diminuição na intensidade de emissão a 1263 nm durante o período de 2 horas de irradiação. Fazendo o cálculo de significância com $P < 0,05$ (test-T student), utilizando a média entre os primeiros 60 pontos após ligar o laser e os últimos 60 pontos, chegamos a uma redução significativa de 8,5%.

Figura 87: a: Espectro de emissão $^1\text{O}_2$ obtido por excitação de um filme de petróleo excitado com um laser em 532 nm, 5 mJ/pulso e 10 pulsos/segundo. b: Intensidade de emissão de $^1\text{O}_2$ em função do tempo de irradiação.

A redução de 8,5% na intensidade de emissão $^1\text{O}_2$ está relacionada com a fotooxidação de compostos aromáticos que absorvem em 532 nm e geram oxigênio singlete. Esta diminuição está de acordo com a redução na fluorescência e consequente diminuição de espécies singletes e sugere o possível decréscimo de espécies tripletes com a irradiação. A oxidação dos compostos aromáticos presentes no petróleo, que são os principais geradores de espécies tripletes e oxigênio singlete, gera compostos mais polares, diminuindo a eficiência de geração de $^1\text{O}_2$ (PESARINI et al, 2010). Sendo assim, estes resultados demonstram a relação entre a formação de $^1\text{O}_2$ e o aumento da atividade superficial, que por sua vez se deve à formação de tensoativos por foto-oxidação.

Para comparar o papel do $^1\text{O}_2$ neste fenômeno é importante também caracterizar minimamente os produtos formados nesta transformação química. Dois filmes de petróleo foram adicionados sobre a água em placas de Petri e um deles submetido à irradiação. As avaliações da ocorrência de transformações químicas no filme de petróleo foram feitas por análise de infravermelho nos filmes. A Figura 88A mostra um espectro de infravermelho (IR) da amostra de petróleo P6 e a Figura 88B mostra mudanças ocorridas no filme de petróleo desta mesma amostra sobre água depois de irradiado por uma fonte de luz. No espectro de IR do filme de petróleo irradiado pode-se notar o aparecimento de uma banda na região de $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que é característica de grupos carbonilas, indicando assim a ocorrência de foto-oxidação do filme. Como visto por Larson e colaboradores, que identificaram hidroperóxidos como às principais espécies formadas por irradiação de filmes de petróleo (LARSON et al, 1979), juntamente com compostos fenólicos e

ácidos carboxílicos. Já outros autores como Rontani e colaboradores estudaram que a oxidação de filmes de petróleo leva a formação de álcoois terciários e cetonas (RONTANI et al, 1990), em concordância com os experimentos aqui relatados (Figura 88B). A formação de compostos carbonílicos relaciona oxigênio singlete com a formação dos compostos anfifílicos.

Figura 88: a) Espectro de infravermelho para uma amostra de petróleo (P6) dissolvida em clorofórmio sem irradiar. **b)** Espectro de infravermelho para uma amostra de petróleo (P6) dissolvida em clorofórmio após ser irradiada sobre água com um conjunto de LEDS. $\lambda_{Exc} = 405$ nm.

Para compreender mais profundamente os mecanismos envolvidos de outros petróleos (P2-P12), amostras foram espalhadas sobre a água e submetidas à irradiação por um conjunto de LEDS azuis (405 nm) como

descrito no procedimento experimental. A Figura 89 mostra o efeito da irradiação sobre estes filmes de petróleo.

Figura 89: Sequências de fotos mostrando a condição dos filmes de amostras de petróleo contendo diferentes porcentagens de asfalto em função do tempo de irradiação. Para todas as amostras o volume espalhado sobre a água foi de 0,33 ml. As fotos obtidas no instante “0 h” referem-se á condição inicial das manchas antes da irradiação. A primeira sequência de fotos mostra uma amostra controle, não irradiada.

Pode-se observar que os filmes de petróleo contendo maior porcentagem de asfalto apresentaram menor redução de área após 8h de irradiação, efeito que está mais claramente exposto na Figura 90.

Figura 90: Variação da área relativa em função do tempo de irradiação para amostras de petróleo com diferentes teores de asfaltenos.

O menor efeito da irradiação não pode ser devido a menor absorção luminosa, pois as amostras com maior teor de asfalto absorvem mais (Figura 91). Sendo assim, este resultado sugere que os petróleos com maior teor de asfaltenos estão protegidos do efeito do $^1\text{O}_2$, provavelmente através da supressão do mesmo.

Figura 91: Espectros de absorção das amostras de petróleo com diferentes teores de asfaltenos.

As amostras com maiores teores de asfalto apresentam maior absorção devido ao fato dessas moléculas serem maiores e com maior extensão de conjugação da nuvem π (SHEREMATA et al, 2004). Por outro

lado, os asfaltenos geram pouco oxigênio singlete (CORREA, 1997) e são bons supressores de $^1\text{O}_2$. Estas duas propriedades limitam a ocorrência de reações via oxigênio singlete, que é a principal responsável pela geração de compostos tensoativos. Para comprovar o efeito supressor dos asfaltenos, devemos avaliar também o efeito da composição do petróleo (P2 – P12) na supressão da fluorescência, que como mencionado anteriormente, indica a oxidação dos aromáticos e a formação de compostos polares.

Na Figura 92A observa-se uma diminuição na intensidade de fluorescência de filmes de petróleo sobre a água em função do tempo de irradiação (LEDS azuis – $32\text{mW}/\text{cm}^2$), obtida a partir de espectros com intensidade máxima em 520 nm (Figura 92B). Foi também observado que a intensidade de fluorescência em função da irradiação está relacionada com a porcentagem de asfaltenos das amostras de petróleo. De fato, quanto maior a porcentagem de asfaltenos menor a supressão de fluorescência.

Figura 92a: Intensidade de fluorescência ($\lambda_{\text{máx}} = 520 \text{ nm}$) de filmes de petróleo (Volume $\cong 0,33 \text{ mL}$) em função do tempo de irradiação com um conjunto LEDs Azuis ($32 \text{ mW}/\text{cm}^2$). **b:** Espectros de intensidade fluorescência de um filme de petróleo sobre água (amostra P2) em função do tempo de irradiação. $\lambda_{\text{Exc}} = 405 \text{ nm}$.

Utilizando os gráficos da Figura 92A, foram calculadas as porcentagens de redução da intensidade de fluorescência em função da porcentagem de asfaltenos (Figura 93).

Figura 93: Redução na intensidade fluorescência em função do tempo de irradiação para filmes de petróleo sobre água com diferentes porcentagens de asfaltenos.

Fica claro que quanto maior a quantidade de asfalto nas amostras, menor a redução na intensidade de fluorescência. Esta diminuição pode ser explicada considerando que as amostras que possuem maior teor de asfaltenos suprimem mais o $^1\text{O}_2$ (SEVERINO, 2001), impedindo que este oxide os compostos aromáticos fluorescentes, impedindo a formação de compostos anfifílicos e consequentemente diminuindo o efeito da irradiação na contenção da mancha. Estes experimentos demonstraram que a irradiação solar pode ajudar a conter a mancha de petróleo e este efeito é mais pronunciado em amostras com menor porcentagem de asfalto. O mecanismo fotoquímico foi demonstrado ser principalmente devido à formação e supressão de $^1\text{O}_2$. Para comprovar que o asfalto está de fato suprimindo $^1\text{O}_2$ é necessário medir o tempo de vida de $^1\text{O}_2$ nas diferentes amostras (Figura 94).

Figura 94: Tempo de vida de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) para amostras de petróleo puro com diferentes teores de asfalteno.

A Figura 94 mostra que o tempo de vida do $^1\text{O}_2$ é tão menor quanto maior for o teor de asfaltenos das amostras de petróleo, comprovando o papel supressor de $^1\text{O}_2$ dos asfaltenos. Em um novo experimento, amostras de petróleo com diferentes teores de asfaltenos espalhadas sobre água foram submetidas à irradiação com uma lâmpada UVA (366 nm), semelhante ao descrito anteriormente para o conjunto de LEDs azuis. Os resultados são apresentados na Figura 95.

Pode-se observar que o perfil de variação com a quantidade de asfalto persiste, ou seja, quanto mais asfalto menor a diminuição da mancha. Pode-se observar também que as amostras de petróleo irradiadas com luz UVA e com menor teor de asfalto sofreram uma redução de área maior após 8 horas de irradiação em relação às irradiadas com 405 nm. Este efeito deve estar relacionado com a maior eficiência das reações tipo II (via oxigênio singlete) em petróleo, quando este é irradiado com luz UV (GUEDES, 1998). Os resultados apresentados permitem-nos propor um mecanismo que explique o efeito de contenção fotoinduzido da mancha de petróleo. O oxigênio singlete é gerado principalmente pela fração aromática após a absorção de luz. Oxigênio singlete se adiciona às duplas ligações aromáticas formando compostos oxidados, provocando diminuição na eficiência de fluorescência (WASSERBIAN, 1972). Os compostos oxidados ganham porções polares e se tornam anfifílicos como sugere o esquema da Figura 96.

Figura 96: Esquema hipotético representando a reação de $^1\text{O}_2$ com componente aromático formando um composto anfifílico com menor rendimento de oxigênio singlete e de fluorescência.

O experimento da Figura 97 foi feito de forma semelhante àquele da Figura 68 (C8), e mostra um filme de petróleo sobre água salgada e irradiado por uma lâmpada UVA sendo comprimido por uma monocamada do ácido C8, porém sob agitação contínua, promovida pelo uso de um agitador magnético.

Figura 97: Filme de petróleo (amostra P6) comprimido por um filme monomolecular do ácido C8 sobre água salgada, irradiação e agitação moderada. **(a)** Antes da adição do ácido e sem agitação; **(b)** Segundos após adição do ácido com agitação; **(c)** 24 horas após; e **(d)** 48 horas após.

Este experimento simulou uma condição de turbulência moderada naturalmente encontrada em ambientes aquáticos, e mostrou que o filme monomolecular do ácido C8 foi capaz de manter a lente de petróleo confinada após 48 horas sob agitação e irradiação, mostrando que, na condição estudada, o filme apresenta resistência e não se rompe facilmente.

5. Conclusões

Foi avaliado o comportamento de filmes de petróleo bruto sobre água e suas propriedades interfaciais e estruturais, bem como, a influência de surfactantes e da irradiação. Os conhecimentos obtidos devem ajudar a minimizar problemas ambientais decorrentes de derramamentos, assim como,

ajudar na solução de vários outros problemas existentes na indústria petrolífera, como por exemplo, formação de emulsão, corrosão de tubos, etc.

Com relação à formação de filmes, observou-se que as amostras de petróleo se espalham na superfície da água formando filmes com estabilidade variável e cujas isotermas exibiram fases (G, LE, LC e S) típicas de monocamadas de tensoativos. A compressão dos filmes levou ao aumento na formação de domínios que puderam ser observados por imagens de fluorescência e BAM. Muitas destas estruturas mostraram ser reversíveis, confirmando que os filmes de amostras de petróleo bruto comportam-se de maneira distinta dos filmes de suas frações isoladas. As estruturas dos domínios, que foram observadas pelas técnicas de fluorescência, BAM e MEV, mostraram uma organização dinâmica das moléculas na interface ar-água e/ou ar-sólido. Observaram-se domínios condensados de formas e tamanhos variados com capacidade de emulsionar água, dispersos juntamente com regiões menos densas. O filme apresenta níveis pequenos de histerese quando a porcentagem de asfaleno aumenta. A estrutura e a dinâmica dos filmes parecem depender da razão de agregados asfaleno/asfaleno e asfaleno/resina.

Com relação aos agentes coletores caracterizamos que os ácidos graxos são capazes de contrair manchas de petróleo devido à diferença nas pressões superficiais dos filmes. Os experimentos mostraram que os ácidos octanóico, nonanóico e dodecanóico são os mais eficientes por apresentarem baixa solubilidade na água e no filme de óleo (relacionada a suas estruturas e propriedades físico-químicas), comprimindo e confinando a mancha por até 72 horas, em uma lente cuja espessura é várias ordens de magnitude maior do

que o filme inicial. Observou-se também um efeito sinérgico importante entre os ácidos nonanóico e dodecanóico, que produz um filme monomolecular mais estável e com pressão superficial superior ao dos ácidos utilizados isoladamente.

O encolhimento da mancha de petróleo decorrente da irradiação foi caracterizado como sendo devido à formação de um filme na borda mancha constituído de compostos tensoativos gerados durante a reação de fotooxidação. Identificamos que o oxigênio singlete é o principal responsável pela fotooxidação e os asfaltenos são os principais agentes supressores, que diminuem o tempo de vida de oxigênio singlete evitando o encolhimento duradouro da mancha de petróleo devido a fotooxidação.

6. Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 3rd Edition New York: Interscience, p. 856, 1969.

AHMAD, J. "Cleavage patterns in a layer of talc spread over water surface", *J. Chem. Educ.*, 69, 1029-1030, 1992.

ALBUQUERQUE, F. C.; NICODEM, D. E.; KRISHNASWAMY, R. Investigation of Asphaltene Association by Front-Face Fluorescence Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 57, 805–810, 2003.

ALLEN, W. D.; GRANT, K.; BURTON, R. S. "Spreading with uniform acceleration", *Trans. Far. Soc.*, 33, 1531-1532, 1937.

ÁLVAREZ, L.; DÍAZ, M. E.; MONTES, J. F.; GALÁN, A. M. Langmuir Technique and Brewster Angle Microscope Studies of the Interfacial Behavior of Bitumen,

Asphaltenes and Maltenes at the Air–Water Interface. I. Effect of different spreading solution volumes. *Fuel*, 89, 691-702, 2010.

ÁLVAREZ, L.; DIAZ, M. E.; MONTES, F. J.; GALAN, M. Langmuir Technique and Brewster Angle Microscope Studies of the Interfacial Behavior of Bitumens, Asphaltenes, and Maltenes at the Air–Water Interface. II. Variable Spreading Solution Concentration Effect. *Energy & Fuels*, 24, 1771-1780, 2010.

API. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE and NOAA (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION). Options for Minimizing Environmental Impacts of Freshwater Spill Response. *API Publication*, n. 4558, p. 98, 1994.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJOBLUM, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, 15, 1304-1312, 2001.

BADRE, S.; GONCALVES, C. C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O. C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel*, 85, 1–11, 2006.

BAKER, M.J. Ecological Effectiveness of oil spill: countermeasures: how clean is clean? *Pure Appl. Chem.*, 71, 135-151, 1999.

BEARSLEY, S.; FORBES, A.; HAVERKAMP, R. G. Direct observation of the asphaltene structure in paving-grade bitumen using confocal laser-scanning microscopy. *Journal of Microscopy*, 215, 149–15, 2004.

BERNA, S. A. C.; MORAN, V. C. Asphaltene Aggregation from Vacuum Residue and Its Content of Inorganic Particles. *Petroleum Science and Technology*, 24, 1055–1066, 2006.

BINKS, B. P. Insoluble Monolayers of Weakly Ionizing Low Molar Mass Materials and Their Deposition to Form Langmuir-Blodgett Multilayers. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 34, 343–432, 1991.

BLODGETT, K. B. Films built up by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. Am. Chem. Society*, 57, 1007-1022, 1935.

BONIEWICZ-SZMYT, K.; POGORZELSKI, S.; MAZUREK, A. Hydrocarbons on sea water: steady-state spreading signatures determined by an optical method. *Oceanologia*, 49, 413-437, 2007.

BRODIE, C. Determining thickness of thin films by interference. Application Sales Scientist, *Ocean Optics*, 1998.

BROMBERG, A.; FOOTE, S. C. Solvent shift of Singlet Oxygen Emission Wavelength. *J. Phys. Chem.*, 93, 3968-3969, 1989.

BUCH, L.; GROENZIN, H.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; ANDERSEN, S.I.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. *Fuel*, 82, 1075-1084, 2003.

BUIST, I.; POTTER, S.; ZABILANSKY, L.; GUARINO, A.; MULLIN, J. Recent Mid-Scale Research on Using Oil Herding Surfactants to Thicken Oil Slicks in Pack Ice for In-Situ Burning, in *Oil Spill Response: A Global Perspective*, Springer Netherlands, pp.41-62, 2008.

BURWOOD, R.; SPEERS, G. C. Photo-oxidation as a factor in the Environmental Dispersal of Crude Oil. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 2, 117-135, 1974.

CADENA-NAVA, R. D.; COSULTCHI, A.; RUIZ-GARCIA, J. Asphaltene Behavior at Interfaces. *Energy and Fuels*, 21, 2129 – 2137, 2007.

CARY, A.; RIDEAL, K.E. The Behavior of Crystals and Lenses of Fats on the Surface of Water: Part I. The Mechanism and Rate of Spreading. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 109, 301-17, 1925.

CHEVALIER, L. R.; WALLACE, R. B.; WIGGERT, D. C. Impact of surfactant on configuration of petroleum hydrocarbon lens. *Journal of Soil Contamination*, 7(3): 395-414, 1998.

CIA. Central Intelligence Agency. *The World Factbook 2010-Brazil*. Disponível em: <https://www.cia.gov/>. Acessado em 03/08/2010.

COSTIN, I. S.; BARNES, G. T. Two-Component Monolayer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 51, 94-105, 1975.

CORREA, R. J. Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete para petróleo e algumas de suas frações. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da UFRJ-Rio de Janeiro, 1997.

CRISP, D. J. Surface Films of Polymers: Films of the Fluids Type. *Journal Colloid of Science*, 1, 49-70, 1946.

DA COSTA, G. Laser-induced coalescence of petroleum-in-water emulsions. *Optics Communications*, 149, 239-244, 1998.

DALMAZZONE, C.; NOÏK, C. Mechanism of Crude-oil/water Interface Destabilization by Silicone Demulsifier. *SPE Journal, Society of Petroleum Engineers*, p. 44-53, 2005.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. Interfacial Phenomena, *Academic Press*: New York, 1961.

DEGEN, P.; REHAGE, H.; KLARNER, F. G.; POLKOWSKA, J. Characterization of Langmuir-monolayers of molecular clips by means of Brewster-angle-microscopy. *Colloid Polym Sci.*, 284: 44–50, 2005.

DERVICHIAN, D. G. Surface Phenomena in Chemistry and Biology. Ed. Pergaman, p. 70, 1958.

DIAZ, E. M.; MONTES, J. F.; GALÁN, A. M. Langmuir Films of Bitumen and Its Fractions Extracted from Oil Shales. *Energy & Fuel*, 21: 3455-3461, 2007.

DYNAROWICZ-LATKA, P.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA Jr, O. N. A Study on Two-Dimensional Phase Transitions in Langmuir Monolayers of a Carboxylic Acid with a Symmetrical Triphenylbenzene Ring System. *J. Phys. Chem. B*, 103, 5992-6000, 1999.

DYNAROWICZ-LATKA, P.; CAVALI, A.; SILVA, D.A.F.; MILART, P.; SANTOS, M.C.; OLIVEIRA, O.N. Quantitative treatment of surface potentials in Langmuir films from aromatic amphiphiles. *Chemical Physics Letters*, 337: 11-17, 2001.

DYNAROWICZ-LATKA, P.; DHANABALAN, A.; OLIVEIRA Jr, O. N. Modern physicochemical research on Langmuir monolayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91: 221-293, 2001.

EHRHARDT, M. G.; BICEGO, M. C.; WEBER, R. R.; Photo-oxidation of 1-methilnaphthalene dissolved in seawater and exposed to sunlight under quase-environmental conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 253-259, 1997.

EPA. ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. The Behavior and Effects of Oil Spill in Aquatic Environments. *Understanding Oil Spill In and Oil Spill Response booklet* EPA Publication EPA 540-K-99-007, p. 5-39, 2000.

ESE, M. H.; YANG, X.; SJOBLUM, J. Film forming properties of asphaltenes and resins. A comparative Langmuir–Blodgett study of crude oils from North Sea, European continent and Venezuela. *Colloid Polymer Science*, 276, 800–9, 1998.

ESE, M. H.; GALET, L.; CLAUSSE, D.; SJÖBLOM, J. Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220: 293-301, 1999.

ESE, M. H.; SJÖBLOM, J.; DJUVE, J.; PUGH, R. An atomic force microscopy study of asphaltenes on mica surfaces. Influence of added resins and demulsifiers. *Colloid Polymer Science*, 278, 532-538, 2000.

FEHER, A. I. MSc. Thesis, University of Melbourne, Australia, 1971.

FERNANDES, M. C. Z. Efeito da 9,10 fenantrenoquinona na fotodegradação do petróleo. *Dissertação de mestrado*, Instituto de Química da UFRJ - Rio de Janeiro, 1994.

FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAKA, M.; OLIVEIRA JR, O. N. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). *Química Nova*, 28, 502-510, 2005.

FINGAS, M. F.; CHARLES, J. The basics of Oil Spill Cleanup. CRC Press, 2nd edition, cap. 4, p. 39-60, 2001.

FOWKES, F. M.; RONAY, G. S.; SCHICK, M. J. Monolayers in equilibrium with lenses of oil on water. Dependence of equilibrium pressures on pH and on concentration of surfactants. *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1684-1686, 1959.

FRANKLIN, B. On the stilling of waves by means of oil. *Philos. Trans.*, 64, 455-460, 1774.

GAINES JR., G. L. Insoluble monolayers at liquid- gas interface. New York: *John Wiley*, 1, 281- 386, 1966.

GARRETT, W.D.; BARGER, W.R. Factors Affecting the Use of Monomolecular Surface Films to Control Oil Pollution on Water. *Environmental Science and Technology*, 4, 123-127, 1970.

GESSER, H. D.; WILDMAN, T. A.; TEWARI, Y. B. Photooxidation of n-hexadecane sensitized by xanthone. *Environmental Science and Technology*, 11(6): 605-607, 1977.

GILL, R. A.; ROBOTHAM, P. W. J. Composition, sources and source identification of petroleum hydrocarbons and their residues. In: Green, J. and Trett, M.W. (Eds) The fate and effects of oil in freshwater, Chap. 2, p. 11– 40, *Elsevier*, New York, 1989.

GILMAN, J. B.; ELIASON, T. L.; FAST, A.; VAIDA, V. Selectivity and stability of organic films at the air-aqueous interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 234-243, 2004.

GOLDSTEIN, F. Film Thickness of 'Thick Thin Films' by Spectroscopy. *Society of Vacuum Coaters*. Boston, MA, 1998.

GUEDES, C. L. B. Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água do mar: estudo e processo natural e efeito da adição de tetrafenilporfirina. Tese de Doutorado, Instituto de Química do Rio de Janeiro, UFRJ, 1998.

GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E.; DE CAMPOS, A.; MAZZOCHIN, L. F.; BRAGAGNOLO, G. M.; DE MELO, F. A.; PICCINATO, M. T. EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. *International Journal of Photoenergy*, 2006.

GUGLIOTTI, M. Composição para a limpeza e proteção de superfícies sólidas e líquidas. *Patente Br 018070013791*, 2007.

GUGLIOTTI, M. “Encolhedor de mancha de óleo para a remediação de derrames no mar”, *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Águas de Lindóia, 26-29 de Maio, 2008.

GUOHUA, C.; HONGSHEN, W. Oil film collecting agent on water,. *Patente* CN 1.473.767, 2004.

GURALCHUK, G. Y.; KATRUNOV, I. K.; GRYNIOV, R. S.; SOROKIN, A. V.; YEFIMOVA, S. L.; BOROVVOY, I. A.; MALYUKIN, Y. V. Anomalous Surfactant-Induced Enhancement of Luminescence Quantum Yield of Cyanine Dye J-Aggregates. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 14762–14768, 2008.

HANE, F.; MOORES, B.; AMREIN, M.; LEONENKO, Z. Effect of SP-C on surface potential distribution in pulmonary surfactant: Atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy study. *Ultramicroscopy*, 109, 968–973, 2009.

HARKINS, D.W.; FELDMAN, A. Films: The Spreading of Liquids and the Spreading Coefficient. *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 2665-2685, 1922.

HENON, S.; MEUNIER, J. *Rev. Sci. Instrum.*, 62, 936–939, 1991.

HEYMANN, E.; YOFFE, A. The equilibrium between lens and unilayer in the system hydrocarbon oil - oleic acid - water, in relation to the interfacial film. *Trans. Faraday Soc.*, 39, 217-219, 1943.

HIRANITA, T.; NAKAMURA, S.; KAWACHI, M.; COURRIER, H. M.; VANDAMME, T. F.; KRAFT, M. P.; SHIBATA, O. Miscibility behavior of dipalmitoylphosphatidylcholine with a single-chain partially fluorinated amphiphile in Langmuir monolayers. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 265, 83–92, 2003.

HOLMBERG, K. Surface Chemistry in the Petroleum Industry, in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Chapter 11, p. 251-266, 2001.

HONIG, D.; MOBIUS, D. Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 95: 4590-4592, 1991.

HURTADO, P.; HORTAL, A. R.; MARTINEZ-HAYA, B. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, 21, 3161–3164, 2007.

HYNE, N. J. Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production. *PennWell*, 2nd edition, p. 1-4, 2001.

NEW YORK TIMES. Estimates Suggest Spill is the Biggest in U.S.A. History. Disponível em: <http://www.nytimes.com/2010/05/28/us/28flow.html?hp>. Acessado em Julho de 2010.

IEA. International Energy Institute. Information service: *Energy and Technology Perspectives 2010*. Disponível em: <http://www.iea.org/>. Acessado em 08/07/2010.

ITOPF. The International Tanker Owners Pollution Federation Limited. *Information Services: Data & Statistics*. Disponível em: <http://www.itopf.com/>. Acessado em 04/07/2010.

JACQUOT, F.; GUILIANO, M.; DOUMENQ, P.; MUNOZ, D.; MILLE, G. In vitro Photooxidation of crude oils maltenic fractions: evolution of fossil biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 33(4):671-681, 1996.

JASIEN, P. G.; BARNETT, G.; SPECKHARD, D. "Lowering the surface tension of water: an illustration of the scientific method". *J. Chem. Educ.*, 70, 251-252, 1993.

JOLY, M. Écoulement des couches Superficielles Monomoléculaires. *Journal de Physique et le Radium*, 11, 471-476, 1937.

KLEIN, E.A.; PILPEL, N. The effects of artificial sunlight upon floating oils. *Water Research*, 8: 79-83, 1974.

KING, L. C.; NEILSEN, E. K. "Estimation of Avogadro's number". *J. Chem. Educ.*, v.35, pp.198-200, 1958.

KOBAYASHI, T. J-Aggregates. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, New Jersey, London, and Hong Kong, 1996.

KURAMOTO, N.; SEKITA, K.; MOTOMURA, K.; NAKAMURA, M.; MATUURA, R. *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.* C8, 67-87, 1972.

LANGMUIR, I. Constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v.39, p.1848 –1906, 1917.

LANGMUIR, I. Oil lenses on water and the nature of monomolecular expanded films. *Journal of Chemical Physycis*, 1, 756-776, 1933.

LARSON, R. A.; BOTT, T. L.; HUNT, L. L.; ROGERMUSER, K. "Photooxidation products of a fuel oil and their antimicrobial activity". *Environ. Sci. Technol.*, 13, 965-969, 1979.

LEBLANC, R.M.; THYRION, F.C. A study of monolayers of asphaltenes at the air/water interface. *Fuel*, v.68, p. 260-262, 1989.

LEE, Y. L. Surface Characterization of Octadecylamine Films Prepared by Langmuir-Blodgett and Vacuum Deposition Methods by Dynamic Contact Angle Measurements. *Langmuir*, 15, 1796-1801, 1999.

LEE, F.R. Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils. *Spill Science e Technology Bulletin*, 8, 157-162, 2003.

LFF. Laboratório de Filme Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>. Acessado em 23/03/2010.

LITTMANN, W. Application of Surface-Active Agents in Petroleum Production, in *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, CRC Press LLC, chapter 18, 689-699, 1997.

LOBATO, M.D.; PEDROSA, J.M.; HORTAL, A.R.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; LEBRÓN-AGUILAR, R.; LAGO, S. Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298, 72-79, 2007.

LOBATO, D.M.; PEDROSA, M.J.; MOBIUS, D.; LAGO, S. Optical Characterization of Asphaltenes at the Air/Water Interface. *Langmuir*, 25, 1377-1384, 2009.

LOSTE, E.; DIAZ-MARTÍ, E.; ZARBAKHS, A.; MELDRUM, F. C. Study of Calcium Carbonate Precipitation under a Series of Fatty Acid Langmuir Monolayers Using Brewster Angle Microscopy. *Langmuir*, 19, 2830-2837, 2007.

LYONS, C. G. The angles of floating lenses. *J. Chem. Society*, 83, 623-634, 1930.

MAKI, H., SASAKI, T., HARAYAMA, S. Photo-Oxidation of biodegraded crude oil and toxicity of the photo-oxidized products. *Chemosphere*, 44, 1145 -1151, 2001.

MENICONI, M. F. G.; GABARDO, I. T.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, S. M.; MASSONE, G. C. S. Brazilian oil spills chemical characterization case studies. *Environ Foren.*, 3, 303–21, 2002.

MÉNDEZ-RODRIGUES, M. L.; GORBUNOVA, Y.; SAJA, J. A. Spectroscopic Properties of Langmuir-Blodgett Films of Lanthanide Bis(phthalocyanine)s Exposed to Volatile Organic Compounds. Sensing Applications. *Langmuir*, 18, 9560-9565, 2002.

MIGUEL, G.; PEDROSA, J. M.; MARTIN-ROMERO, M. T.; MUÑOZ, E.; RICHARDSON, T. H.; CAMACHO, L. *J. Phys. Chem. B*, 109, 3898, 2005.

MILLER, N. F. Investigation of the tension mechanism responsible for lens formation and new method for measuring the angles of lenses. *J. Phys. Chem.*, 1025-1045, 1941.

MISHRA, A.; BEHERA, R. K.; BEHERA, P. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chem. Rev.*, 100, 1973-2011, 2000.

MONTE, M. B. M.; COELHO, R. R.; MIDDEA, A. Investigation of Molecular Weight and Aggregation of Asphaltenes in Organic Solvents Using Surface Tension Measurements. *Petroleum Science and Technology*, 22, 991-1001, 2004.

MOHAMMED, R. A.; BAILEY, A. I.; LUCKHAM, P. F.; TAYLOR, S. E. Dewatering of Crude-Oil Emulsions. 2. Interfacial Properties of the Asphaltic Constituents of Crude Oil. *Colloids Surf.*, 80, 237–242, 1993.

MULLINS, O.; ZHU, Y. First observation of the tail in a multicomponent organic system. *Applied Spectroscopy*. 46, 354-356, 1992.

MULLINS, O.; SHEU, E. Structure & Dynamics of Asphaltenes, 1st Edition. *Springer*, Chapter 1, p. 17, 1999.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. *Energy Fuels*, 24, 2179–2207, 2010.

MURGICH, J.; ABANERO, J. A. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*, 13, 278-286, 1999.

MUSCHENHEIM, D. K.; LEE, K. Removal of Oil from the Sea Surface through Particulate Interactions: Review and Prospectus. *Spill Science & Technology Bulletin*, 8, 9–18, 2002.

NAGASHREE, K. L.; RAVIRAJ, N .H.; AHMED, M. F. Carbon paste electrodes modified by Pt and Pt–Ni microparticles dispersed in polyindole film for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 55, 2629–2635, 2010.

NALWAYA, V.; TANGTAYAKOM, V.; CHAVADEJ, S.; FOGLER, S. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 964-972, 1999.

NAS. National Academy of Sciences. Oil in the Sea, Inputs, Fates and Effects. *National Academy Press*, Washington, 1985.

NEILANDS, O; KIRICHENKO, N; MUZIKANTE, I. Detection of blue light by self-assembled monolayer of dipolar molecules. *Advanced Research Workshop on UV Solid-State Light Emitters and Detectors*, 144, 261-269, 2004.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORRÊA, R. J. Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. *Marine Chemistry*, 63:93-104, 1997.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; FERNANDES, M. C. Z.; SEVERINO, D.; CORRÊA, R. J.; COUTINHO, M. C.; SILVA, J. C. Photochemistry of petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 26, 219-238, 2001.

OLIVEIRA JR, O.N.; TAYLOR, D.M.; LEWIS, T.J.; SALVAGNO, S.; STIRLING, C.J.M. Estimation of Group Dipole Moments from Surface Potential Measurements on Langmuir Monolayers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85, 1009-1018, 1989.

OLIVEIRA JR., O. N.; RAPOSO, M.; DHANABALAN, A. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials; Nalwa, H. S. ed. *Academic Press*, 4, 1, 2001.

O'BRIEN, R. N.; FEHER, A. I.; LEJA, J. II – Spreading Speeds for Alcohols, Acids, Esters, Sulphonates, Amines, Quaternary Ammonium Ions and Some Binary Mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56, 474-482, 1976.

ORBULESCU, J.; MULLINS, O. C.; LEBLANC, R. M. Surface Chemistry and Spectroscopy of UG8 Asphaltene Langmuir Film. *Langmuir*, 2010, accepted.

O'REILLY, K.; THORSEN, W. Impact of Crude Oil Weathering on the Calculated Effective Solubility of Aromatic Compounds: Evaluation of Soils from Ecuadorian Oil Fields. *Soil & Sediment Contamination*, 19, 391-404, 2010.

PARK, C. K.; SCHMITT, F. J.; EVERT, L.; SCHWARTZ, D. K.; ISRAELACHVILI, J. N.; KNOBLER, C. M. Film Balance and Fluorescence Microscopic Investigation. *Langmuir*, 15, 202-206, 1999.

PATINO, J. M.R.; NIÑO, M. R. R.; SANCHEZ, C. C. Dynamic Properties of α -Casein-Monoglyceride Mixed Films at the Air-Water Interface. Long-Term Relaxation Phenomena. *Langmuir*, 18, 8455, 2002.

PAYNE, J. R.; PHILLIPS, C. R. Photochemistry of petroleum in water. *Env. Sci. Tech.*, 19, 569-579, 1985.

PEDROSA, M. J.; DOOLING, C. M.; RICHARDSON, T. H.; HYDE, K. R.; HUNTER, A. C.; MARTIN, M. T.; CAMACHO. Influence of Molecular Organization of Asymmetrically Substituted Porphyrins on Their Response to NO₂ Gas. *Langmuir*, 18, 7594-7601, 2002.

PESARINI, F. P.; SOUZA, R. G. S.; CORRÊA, R. J. NIDODEM, D. E.; LUCAS, N. C. Asphaltene concentration and compositional alterations upon solar irradiation of petroleum. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 214, 48-53, 2010.

PETTY, M. C. Possible applications for Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 210/211, 417-426, 1992.

POMERANTZ, A. E.; HAMMOND, M. R.; MORROW, A. L.; MULLINS, O. C.; ZARE, R. N. Asphaltene Molecular-Mass Distribution Determined by Two-Step Laser Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, 23, 1162–1168, 2009.

REED, S. J. B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, New York, Cambridge University Press, p. 201, 1996.

RIUL JR, A.; SANTOS JR, D.S.; WOHNATH, K.; DI TOMMAZO, R.; CARVALHO, A.C.P.L.F.; FONSECA, F.L.; OLIVEIRA JR, O.N.; TAYLOR, D.M.; MATTOSO, L.H.C. Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer. *Langmuir*, 18: 239-245, 2002.

ROMAO, R. I. S.; BEIJA, M.; CHARREYRE, M. T.; FARINHA, J. P. S.; GONÇALVES, A. M. P. S.; MARTINHO, J. M. G. Schizophrenic Behavior of a Thermoresponsive Double Hydrophilic Diblock Copolymer at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 26, 1807-1815, 2010.

RONTANI, J. F.; GIRAL, P. J. P. "Significance of photosensitized oxidation of alkanes during the photochemical degradation of petroleum hydrocarbon fractions in seawater". *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 42, 61-68, 1990.

SAITOH, N.; TAKEUCHI, S. Fluorescence imaging of petroleum accelerants by time-resolved spectroscopy with a pulsed Nd-YAG laser. *Forensic Science International*, 163, 38-50, 2006.

SAWYER, W. M.; FOWKES, F. M. Monolayers in equilibrium with lenses of oil on water. I. Octadecanol and Tetradecanoic acid in white oil. *Journal of Physical Chemistry*, 60, 1235-1239, 1956.

SCHRAMM, L. L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, *Cambridge University Press*, 2000.

SEVERINO, D. Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete por diferentes tipos de petróleo e óleo diesel. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da UFRJ - Rio de Janeiro, 1997.

SEVERINO, D. Fotoquímica e fotofísica de oxigênio singlete em petróleo. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

SHAW, D.J. *Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*. Trad. J.H. Maar. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SHEREMATA, M. J.; GRAY, R. M.; DETTMAN, D. H.; McCAFFREY, C. W. Quantitative Molecular Representation and Sequential Optimization of Athabasca Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 18, 1377-1384, 2004.

SINGH, B.P. Correlation Between Surface Film Pressure and Stability of Emulsion. *Energy Sources*, 19, 783-788, 1997.

SPEIGHT, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum. Marcel Dekker, Inc.; 3rd ed., New York, p. 215-216, 1999.

STEPNOWSKI, A.; SIEDLECKA, E. M.; BEHREND, P. Enhanced Photodegradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, 36, 2167- 2172, 2002.

STENSTROM, W.; VIGNESS, I. "The Effect of Radiation on Oil Drops". *J. Chem. Phys.*, 5, 298-301, 1937.

STOCKER, R. J.; BUSH, W. M. Spontaneous oscillations of a sessile lens, *J. Fluid Mech.*, 583, 465-475, 2007.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, W. H. Characterization and Interfacial Behavior of Oil Sands Solids Implicated in Emulsion Stability. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25, 299-310, 2004.

TEIXEIRA, P. W.; MEDRONHO, R. A. Vazamento de óleo em cursos d'água: uma análise com CFD 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. 4º PDPETRO 2007- Campinas. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/>. Acessado em 25/09/2010

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. 1st ed. Rio de Janeiro: *Interciência*, p. 2- 42, 2001.

TREJO, F.; ANCHEYTA, J.; RANA, M. S. Structural Characterization of Asphaltenes Obtained from Hydroprocessed Crude Oils by SEM and TEM. *Energy & Fuels*, 23, 429–439, 2009.

TURRO, N. J. Modern Molecular Photochemistry. *Mill Valley: University Science Books*, 1ed., 1991.

ULMAN, A. Introduction to ultra-thin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, *Academic Press, Boston*, 1991.

VENTIKOS, N. P.; VERGETIS, E.; PSARAFTIS, N. H.; TRIANTAFYLLOU, G. A high-level synthesis of oil spill response equipment and countermeasures. *Journal of Hazardous Materials*, 107, 51-58, 2004.

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; BORALLI, M. P. *Patente Br PI0505456-7*, 2005.

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; OLIVEIRA, JR., O. N.; PAVINATTO, F. J.; ZANIQUELLI, M. E. D.; RAMOS, A. P.; BAPTISTA, M. S. Langmuir films of Petroleum at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 25, 12585-12590, 2009.

VIEIRA, V. C. C.; GUGLIOTTI, M.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. *Patente Br PI 0.905.673-4*, 2009.

VOLLHARDT, D. Effect of Unsaturation in Fatty Acids on the Main Characteristics of Langmuir Monolayers. *J. Phys. Chem. C*, 111, 6805-6812, 2007.

WALKER, A.H.; MICHEL, J.; KUCKLICK, J.H. Effectiveness and Environmental Considerations for non-dispersant chemical countermeasures. *Pure Appl. Chem.* V. 71, n. 1, p. 67-81, 1999.

WANG, X.; MULLINS, C.O. Fluorescence Lifetime Studies of Crude Oils. *Applied Spectroscopy*, 48(8): 977-984 1994.

WASSERBIAN, H. H.; LARSEN, D. Formation of 1,4-Endoperoxides from the Dye- sensitized Photo-oxygenation of Alkyl-naphthalenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 5, 253-254, 1972.

WAYNE, C. E.; WAYNE, R. P. Photochemistry, Oxford University Press: Oxford, UK, 1996.

ZAYKINA, R. F.; ZAYKIN, YU. A.; MIRKINB, G.; NADIROV, N. K. Prospects for irradiation processing in the petroleum industry. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 617–620, 2002.

ZBIK, S. M.; FROST, R. L. PDMS spreading morphological patterns on substrates of different hydrophilicity in air vacuum and water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 563–574, 2010.

ZHANG, Y. L.; LAWRENCE, S.; XU, Z.; MASLIYAH, H. J. Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 128-140, 2003.

ZHANG, Y. L.; LAWRENCE, S.; XU, Z.; MASLIYAH, H. J. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Mixed Asphaltene and a Demulsifier. *Langmuir*, 19, 9730-9741, 2003.

ZISMAN, W. A. The spreading of oils on water. Part I. Ionized molecules having only one polar group. *Journal of Chemical Physics*, 9, 534-551, 1941.

ZISMAN, W. A. The spreading of oils on water. Part II. Non-ionized molecules having only one polar group. *Journal of Chemical Physics*, 9, 729-741, 1941.

ZISMAN, W. A. The spreading of oils on water. Part III. Spreading pressures and the Gibbs adsorption relation. *Journal of Chemical Physics*, 9, 789-793, 1941.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Operational problems related to the preparation of seawater soluble fraction of crude oil. *Journal Environmental Monitoring*, 4, 138-141, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Photocatalytic Decomposition of the Seawater Soluble Crude Oil Fraction using high surface area colloid Nanoparticles of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 147, 205-212, 2002.

ZURABYAN, A. Z. Optical method of remote measurement of the thickness of a petroleum film on the surface of body of water. *J. Opt. Techol.* 64 (11): 67-70, 1998.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Vinícius Curcino Carvalho Vieira

Nascido em 31 de Março de 1981 em Araguari, MG.

EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Doutorado em Química – Físico-Química

Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2005.

Bacharelado e Licenciatura em Química

Colégio Nacional, Minas Gerais, 1998.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, FAPESP, 03/2006 – 07/2010.

PUBLICAÇÕES

CAETANO, W.; HADDAD, P. S. ; ITRI, R. ; SEVERINO, D. ; VIEIRA, V. C. C. ; BAPTISTA, M. S. ; SCHRODER, A. P. ; MARQUES, C. M. . Photo-induced destruction of giant vesicles in methylene blue solutions. *Langmuir*, 23, 1307-1314, 2007.

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; OLIVEIRA, JR., O. N.; PAVINATTO, F. J.; ZANIQUELLI, M. E. D.; RAMOS, A. P.; BAPTISTA, M. S. Langmuir films of Petroleum at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 25, 12585-12590, 2009.

VIEIRA, V. C. C.; GUGLIOTTI, M.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. Control of Oil Slicks by Fatty Acid Monolayers. **Em preparação**

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. Petroleum film contraction on the water surface caused by visible light irradiation. **Em preparação**

Patentes

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; BORALLI, M. P. *Patente Br PI0505456-7*, 2005.

VIEIRA, V. C. C.; GUGLIOTTI, M.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. *Patente Br PI 0.905.673-4*, 2009.

Capítulo de Livro

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D. ; BORALI, M. ; MAIA, F. M. Estudo da viabilidade do uso de óleo vegetal e barreiras de contenção em derramamentos de petróleo e seus derivados. In: IEL/SEBRAE/CNPq - Confederação Nacional das Indústrias. SENAI - IEL Coletânea 2004-2005. 1ed., v. 01, p. 163-170. 2006.

Premiações

- Menção Honrosa, Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia, 2004.
- 1º Lugar Projeto Bolsas IEL-SEBRAE-CNPq, 2004.
- Indicado ao prêmio Eni Award Scientific 2011 (**em andamento**)

Resumos publicados em anais e congressos

VIEIRA, V. C. C.; GUGLIOTTI, M.; HASSEGAWA, A. A.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. Avaliação de ácidos graxos como agentes coletores superficiais. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Águas de Lindóia - SP.

VIEIRA, V. C. C.; GUGLIOTTI, M.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; PAVINATTO, F. J.; RAMOS, A. P.; ZANIQUELLI, M. E. D. Langmuir films of petroleum at the air-water interface. 10th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; GUGLIOTTI, M.; BAPTISTA, M. S. PHOTO-INDUCED CONTRACTION OF PETROLEUM FILMS ON WATER. XXIV International Conference on Photochemistry, 2009, Toledo – Espanha.

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; BAPTISTA, M. S. Filmes ultrafinos de petróleo na interface ar/água. 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Águas de Lindóia - SP 2008. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

VIEIRA, V. C. C.; MACHADO, A. E. H.; CARNEIRO, D.; SEVERINO, D. Ligands addition axial positions of silicon (IV) phythalocyanine. VIII Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, 2004, La Plata, Argentina.

VIEIRA, V. C. C.; SEVERINO, D.; MACHADO, A. E. H.; CRUZ, W. O.; PINHEIRO, J. S. Síntese, Caracterização e Reatividade de Ftalocianinas de Silício. Reunião Anual da SBQ e XXVI Congresso Latino-americano de Química-FLAQ, 2004, Salvador-BA.