

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Monitoramento do Biosorvente Quitosana por
Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo
(RMN-DT) em Emulsões de Petróleo**

Flávio Vinicius Crizóstomo Kock

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória-ES
2013**

Flávio Vinicius Crizóstomo Kock

Monitoramento do Biosorvente Quitosana por Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) em Emulsões de Petróleo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química do Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa

**VITÓRIA-ES
2013**

Monitoramento do Biosorvente Quitosana por Ressonância
Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) em
Emulsões de Petróleo

Flávio Vinicius Crizóstomo Kock

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 28/02/2013 por:

Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago
EMBRAPA *Instrumentação* Agropecuária

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória-ES, Fevereiro de 2013

Dedico este singelo trabalho aos meus pais Olendino e Rita Kock, aos meus irmãos Fabrycio e Fabyo Kock, a minha noiva Camila Dias e aos meus sinceros amigos, na esperança de que o conhecimento aqui adquirido possa ser usufruído em algum momento em suas rotinas.

AGRADECIMENTOS

O sentimento de gratidão é de enorme complexidade, pois apesar da certeza de possuímos, certamente existe a dificuldade em expressá-lo. Contudo, várias pessoas foram de grande importância para o desenvolvimento desta pesquisa, das quais jamais serão esquecidos.

Os meus sinceros agradecimentos em primeiro lugar ao meu Deus, por sua fidelidade que me possibilitou ter paz, saúde e forças para estudar e pesquisar ao longo destes anos de estudos.

À minha família que apesar da distância soube apoiar-me em todos os momentos de dificuldades enfrentados durante o mestrado.

À minha noiva Camila, meus sinceros agradecimentos pela compreensão dedicada em tantos momentos de ausência.

Aos meus sinceros amigos, que não ousarei em cita-los para não cometer injustiça alguma, meus fortes agradecimentos pelas conversas, momentos de diversão e companheirismos, que os tornam parte integrante de minha família, e portanto tornam-se eternos em minha vida.

Ao meu orientador, professor Dr. Lúcio Leonel Barbosa, que me faltam palavras para agradecer, mediante a amizade construída ao longo destes dois anos de parceria, através das inúmeras reuniões, conversas e debates, sempre buscando a perfeição, o que me possibilitou angariar espaços antes jamais pensados, sempre com muito trabalho e humildade.

Ao professor Dr. Luiz Alberto Colnago, por ter aceitado despende seu tempo para fornecer suas preciosas colaborações à pesquisa realizada.

Ao professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho, por ter aceitado fazer parte da comissão julgadora e pelos anos de amizade.

Ao professor Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, por todo apoio proporcionado, por toda a infraestrutura do Núcleo de Competências em Química do Petróleo a mim disponibilizada e pelos incentivos aos estudos e a pesquisa, que tornaram possíveis a realização deste trabalho.

Aos professores Dr. Álvaro Cunha Neto e Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas pelas críticas e sugestões na qualificação.

Aos amigos do grupo de RMN da UFES, em especial ao Vinicius Morgan, Michelle Mucuri, Débora Palomino e Alexandra Cristini pelas

discussões, críticas e amizades construídas.

À Giovana Fraga Carneiro, pelo treinamento em RMN-DT bidimensional, ao longo do mestrado.

Ao professor Dr. Jair Carlos Chelcon pelo excelente curso de Ressonância Magnética Nuclear ministrado.

Ao Dr. Marcelo Simões, da Embrapa *Instrumentação* Agropecuária pelas medidas de EPR e por todos os esclarecimentos e paciência ao explicar-me os fundamentos desta técnica.

À Coordenação de Pós-Graduação em Química, na pessoa do professor Dr. Valdemar Lacerda Júnior por sua enorme atenção e seriedade na qual conduz os trabalhos e por sempre estar disponível para ajudar.

À Dirce Fraga, secretária do PPGQUI, pelas ajudas sempre descontraídas das quais jamais serão esquecidas, na resolução de todos os trâmites burocráticos do mestrado.

À CAPES pelo total apoio financeiro durante o mestrado.

À Universidade Federal do Espírito Santo pelo suporte acadêmico.

À todos que participaram diretamente ou indiretamente deste sonho hoje concretizado.

Muito Obrigado!!!!

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton (1642-1727)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo da técnica Top Kill.....	20
Figura 2. Estrutura molecular da Quitosana.....	21
Figura 3. Quantidade por décadas de acidentes petroquímicos superiores a 700 toneladas de óleo derramado.....	23
Figura 4. Acidentes petroquímicos de média proporção por década de ocorrência.....	24
Figura 5. Quantidade de petróleo derramado ao redor do mundo.....	26
Figura 6. Causas dos Vazamentos de grandes acidentes petroquímicos.....	28
Figura 7. Causas dos pequenos acidentes petroquímicos.....	28
Figura 8. Vazamento de petróleo na bacia de Campos-RJ ocasionado pela petroleira Chevron (Esquerda) e pela Petrobras em Tramandaí-RS (Direita).....	32
Figura 9. Esquema da formação do Petróleo.....	36
Figura 10. Estruturas molecular de asfaltenos: modelo continental (a) e arquipélago (b).....	40
Figura 11. Emulsão do tipo água em óleo (esquerda) e óleo em água (direita).....	40
Figura 12. Representação da estabilização de uma gota de água em um emulsão.....	41
Figura 13. Estrutura molecular da Quitina.....	42
Figura 14. Fontes de quitina: Lagosta (esquerda) e fungos Zygomycetes (Direita).....	43

Figura 15. Mecanismo de complexação do íon cobre pela quitosana.....	44
Figura 16. Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear.....	47
Figura 17. Efeito Zeeman e a sua dependência com a intensidade do campo magnético.....	48
Figura 18. Movimento de precessão de spin quando ocorre o fenômeno de ressonância.....	50
Figura 19. (a) Surgimento da magnetização resultante ao longo eixo-z; (b) precessão da magnetização.....	52
Figura 20. Diagrama de blocos da sequência inversão-recuperação (modificada).....	54
Figura 21. Diagrama em blocos da sequência CPMG.....	55
Figura 22. Efeito da difusão sobre os spins pertencentes a uma amostra.....	56
Figura 23. Sequência PFGSE (modificada).....	57
Figura 24. Sequência PFGSTE (modificada).....	58
Figura 25. Sequência Híbrida D-T ₂ (modificada).....	60
Figura 26. Sequência híbrida T1-T ₂ (modificada).....	61
Figura 27. Equipamento de RMN-DT presente no NCQP/LABPETRO-UFES (a) e porta - amostras (b).....	64
Figura 28. Fluxograma adotado na condução da pesquisa.....	70
Figura 29. Efeito da quitosana no processo de aglomeração de petróleo em ambientes marinhos contaminados.....	71
Figura 30. Efeito da adição de quitosana sobre as curvas de decaimento obtidos por CPMG para diferentes amostras de águas: (a) 1, (b) 2 e (c) 4.....	74

Figura 31. Curvas de distribuição de T ₂ para os petróleos (a) 1, (b) 2, (c) 6.....	76
Figura 32. Comparação entre os valores de T ₂ para a água livre e emulsionada.....	77
Figura 33. Efeito da quitosana sobre as curvas de distribuição de T ₂ para águas provenientes do processo de desidratação das amostras dos petróleos (a) 1, (b) 2 e (c) 7.....	78
Figura 34. Efeito da quitosana sobre as amostras de óleos desidratados (a)1 , (b)2 e (c) 4.....	81
Figura 35. Espectro de EPR para o óleo desidratado de número 1.....	82
Figura 36. Correlações de temperatura de corte (a), difusão (b) e densidade (c) de frações de petróleo com o tempo de relaxação transversal (T ₂).....	83
Figura 37. Frações tipicamente parafínica (a) e naftênica (b).....	84
Figura 38. Efeito do copolímero quitosana sobre as frações (a) 4, (b) 6 e (c) 11.....	85
Figura 39. Frações antes (a) e após a adição de quitosanas (b).....	85
Figura 40. Mapa de contorno de T ₁ -T ₂ para a água destilada.....	87
Figura 41. Ilustração de um mapa bidimensional T ₁ -T ₂ para petróleo contendo emulsão do tipo água em óleo.....	88
Figura 42. Ensaios bidimensionais de T ₁ -T ₂ para a ação da quitosana em amostras de petróleo.....	89
Figura 43. Mapa de contorno D-T ₂ para a água livre.....	91
Figura 44. Exemplos de diferenças de atenuações para ensaios de RMN-DT bidimensional para um petróleo pesado (a) e médio (b).....	92
Figura 45. Atenuação do sinal pelo tempo.....	93

Figura 46. Ensaio da ação do biosorvente quitosana por D-T ₂ em amostras de petróleo.....	94
Figura 47. Ação on line sobre o petróleo, antes (a) e (b) após a adição de quitosanas dentro de um equipamento de RMN-DT.....	96
Figura 48. Efeito da adição de quitosanas nas emulsões (a) 8, (b) 9 e (c) 11 em simulações de acidentes petroquímicos.....	97
Figura 49. Avaliação em acidentes petroquímicos simulados com a amostra 9, antes (a) e após a aplicação do biopolímero quitosana (b).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Dados de acidentes petroquímicos no mundo.....	25
Tabela II. Principais acidentes petroquímicos mundiais.....	27
Tabela III. Ocorrências envolvendo petróleo e derivados no Brasil (1960-2012)(modificada).....	31
Tabela IV. Análise elementar do petróleo cru típico (% em peso) (adaptada).....	37
Tabela V. Classificação do petróleo segundo o API (adaptada).....	38
Tabela VI. Frações típicas do petróleo.....	38
Tabela VII. Propriedades em RMN de alguns núcleos atômicos (modificada).....	51
Tabela VIII. Caracterização dos petróleos por métodos ASTM.....	67
Tabela IX. Temperatura de corte e características das frações.....	68
Tabela X. Variação nos tempos de T_2 com a aplicação de quitosanas em águas provenientes da desidratação de petróleos.....	79
Tabela XI. Variação nos valores de T_2 com a aplicação de quitosanas em óleos desidratados.....	80
Tabela XII. Variação da área sob o pico das frações na presença de quitosana.....	86
Tabela XIII. Variações nos tempos de relaxação após aplicação de quitosanas.....	90
Tabela XIV. Valores dos coeficientes de difusão dos petróleos na ausência e presença de quitosana.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BSW – *Bottom Sediments Water*

CPMG – Carr-Purcell-Meiboom-Gill

D-T₂ – Difusão *versus* Tempo de Relaxação Transversal

FID – *Free Induction Decay* (Decaimento de Indução Livre)

G.D – Grau de Desacetilação.

INVREC – Inversão-Recuperação

NCQP – Núcleo de Competências em Química do Petróleo

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S/A.

PFG – *Pulsed Field Gradient*.

PFGSE – *Pulsed Field Gradient Spin Echo*

PFGSTE – *Pulsed Field Gradient Stimulated Echo*.

r.f. – Radiofrequência

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN-DT – Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo

RMN-DT-2D – Ressonância Magnética Nuclear no domínio do tempo bidimensional

rpm – Rotações por minuto

T₁ – T₂ – Tempo de Relaxação Longitudinal *versus* Tempo de Relaxação Transversal

TIL – Transformada Inversa de Laplace

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

θ - Ângulo de rotação do vetor magnetização

D – Coeficiente de Difusão.

M_z - Componente da magnetização resultante no eixo z

M_{xy} - Componente da magnetização resultante no plano xy

k - Constante de Boltzmann

h - Constante de Planck

L_z - Componente no eixo z do momento angular de spin nuclear

ΔE - Diferença de energia entre os estados de spin nuclear

E - Energia de um estado de spin nuclear

ω_0 - Frequência angular de Larmor

ν_0 - Frequência linear de Larmor

ν - Frequência da radiação incidida

$F_{TD}(D, T_2)$ – Função de Distribuição entre Difusão e Tempo de Relaxação Transversal.

$f(T_1, T_2)$ – Função de Distribuição entre Tempo de Relaxação Longitudinal e Transversal.

g – Intensidade de Gradiente.

B_0 - Intensidade do campo magnético externo

B_1 - Intensidade do campo magnético oscilante

D_2 – Intervalo entre dois pulsos de 90°

M_0 - Magnetização resultante paralela ao campo magnético externo

L - Momento angular de spin nuclear

μ - Momento magnético nuclear

S - Multiplicidade

I - Número quântico de spin nuclear

P - População de spins

ρ - Razão entre a densidade específica do petróleo e a densidade específica da água a 60°F

γ - Razão giromagnética

RD – *Relaxation Delay*.

T - Temperatura

T_a – Tempo de aquisição.

δ – Tempo de aplicação entre dois pulsos em uma sequência.

t - Tempo decorrido após o pulso de 90°

Δ – Tempo de difusão dos spins.

t_p - Tempo de duração do pulso

T_r – Tempo de espera entre um pulso de 180° e outro de 90°

τ - Tempo de espera na sequência CPMG

D_1 - Tempo de espera na sequência inversão e recuperação

T_1 - tempo de relaxação longitudinal

T_2 - tempo de relaxação transversal

T_2^* - Tempo de relaxação transversal efetivo

RESUMO

Acidentes petroquímicos tem recebido grande notoriedade da comunidade científica devido aos danos ambientais causados pelo vazamento de petróleo, tanto em ambientes *onshore* quanto *offshore*. O presente estudo realizou simulações de acidentes petroquímicos dentro de um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT), monitorando a ação de um biosorvente *on line*. O biomaterial escolhido foi a quitosana, devido este biopolímero possuir características especiais, como biodegradabilidade, facilidade para realizar complexação com metais e habilidade de floculação o que torna possível o seu estudo como agente de biosorção.

Os resultados *on line* indicaram que este biopolímero atua formando complexos com metais presentes na água emulsionada. Esta observação foi possível, a partir de medidas relaxométricas, onde se observou reduções superiores a 30% nos valores do tempo de relaxação transversal (T_2). Além do mais, ensaios realizados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) possibilitou estudos acerca da interação deste biosorvente com espécies paramagnéticas presentes em óleos desidratados, no qual foram observadas estruturas muito estáveis como metaloporfirinas e possíveis desestabilizações de asfaltenos. Sendo assim, estudos foram conduzidos com conjuntos de amostras de frações que permitiram inferir a partir de reduções nos valores de T_2 de 1,3 a 0,3 s correlações com propriedades físico-químicas, por exemplo densidade e temperatura de corte destas amostras.

Por fim, os resultados de simulação de acidentes *on line*, possibilitou o estudo do poder de floculação do petróleo proporcionado pela quitosana. Esta previsão foi possível, a partir do conjunto de ensaios realizados, onde se notou deslocamentos de 20% para maiores valores de T_2 , tornando-se possível inferir acerca da interação deste biopolímero com constituintes mais densos do petróleo e ocorrência de desestabilização em emulsões, a partir da condução de ensaios inéditos de RMN-DT.

Palavras-chave: Acidentes petroquímicos, Quitosanas, RMN-DT.

ABSTRACT

Petrochemical accidents have attracted great notoriety in the scientific community due to environmental damage caused by the spread of oil, both in offshore and onshore environments. The present study carried out petrochemical accident simulations inside a Time Domain Magnetic Resonance (TD-NMR) spectrometer, monitoring the action of the biosorbent *on line*. The biomaterial chosen was a chitosan, because this material has special features, for example, biodegradability, facility for realizes complexation with metals and flocculation ability that makes possible to study their action as bioremediation agent.

The *on line* results indicated that this biomaterial acts forming complexes with metals present in the emulsioned water. This observation was possible, from relaxometric measurements, where was noted reduction large the 30% about the transverse relaxation time (T_2) values. Moreover, experiments were conducted by Electronic Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR), this allowed studies about the interaction of this biopolymer with paramagnetic species present in dehydrated oil, where was observed structures very stables, like metaloporfirines and possibles destabilizations of asphaltenes. Thus, studies were conducted with the set of samples of fractions, than allowed to infer, from reduction in T_2 values from 1.3 s to 0.3 s corelations with physical chemical properties, for example, density and cut temperature of these samples.

Finally, the results about *on line* accidents simulation, allowed the study of the power of flocculation of petroleum proportioned by chitosan. This prevision was possible, from the set of experiments realized, where noted displacement of 20% to major T_2 values, making possible to infer about of interaction of this biopolymer with constituents more dense of petroleum and occurrence of destabilization in emulsions, from conduction unpublished experiments of TD-NMR.

Keyword: Petrochemical accidents, Chitosan, TD-NMR.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Revisão da Literatura.....	23
1.1.1. Acidentes Petroquímicos.....	23
1.2. Fundamentação teórica.....	35
1.2.1. Petróleo.....	35
1.1.2. Quitosanas.....	42
1.1.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	45
1.1.4. Aplicações da RMN-DT em Petroquímica.....	61
2. OBJETIVOS.....	63
2.1. Objetivos Específicos.....	63
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	64
3.1. Descrição do Equipamento.....	64
3.2. Material.....	66
3.2.1. Quitosanas.....	66
3.2.2. Petróleos contendo emulsão do tipo água em óleo.....	66
3.2.3. Frações de petróleo.....	67
3.3. Métodos.....	68
3.3.1. Simulação de Acidentes Petroquímicos.....	71
3.3.2. Sequências de Pulsos.....	71
3.3.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	73
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1. Petróleos contendo emulsões do tipo água em óleo.....	74
4.2. Águas da desidratação de petróleos.....	77
4.3. Óleos Desidratados.....	79
4.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	81

4.5. Frações de petróleo	82
4.6. RMN-DT Bidimensional.....	86
4.6.1. Ensaios bidimensionais de T_1 - T_2	86
4.6.2. Ensaios bidimensionais de D- T_2	91
4.7. Simulação de acidentes petroquímicos.....	95
5. CONCLUSÃO.....	99
6. REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente descoberta de novos reservatórios e aumento da produção de petróleo, os acidentes petroquímicos têm se tornado mais comuns. Existem diversos motivos que podem acarretar o vazamento de milhões de litros de petróleo em diversos ecossistemas em torno do mundo. Dentre eles, destacam-se o armazenamento inadequado do óleo e erros operacionais¹.

Alguns acidentes como o ocorrido com o navio Exxon Valdez em 1989 no Alasca, Prestige em 2002 no noroeste da costa da Espanha, a petroleira BP British no Golfo do México em 2010, e mais recentemente os vazamentos de petróleo na Baía de Guanabara em 2002 e 2011 no Brasil, exemplificam o impacto ambiental que podem ser causado pela indústria petrolífera¹.

Técnicas modernas têm sido cada vez mais empregadas na contenção do avanço de manchas de petróleo, como a utilizada pela companhia petrolífera britânica BP British, ilustrada na Figura 1. Esta técnica denominada de 'Top Kill', consiste na injeção de um fluido de operação, composto por água, argila e componentes químicos para equilibrar a pressão do poço e impedir que o vazamento prossiga se alastrando para áreas ainda não contaminadas².

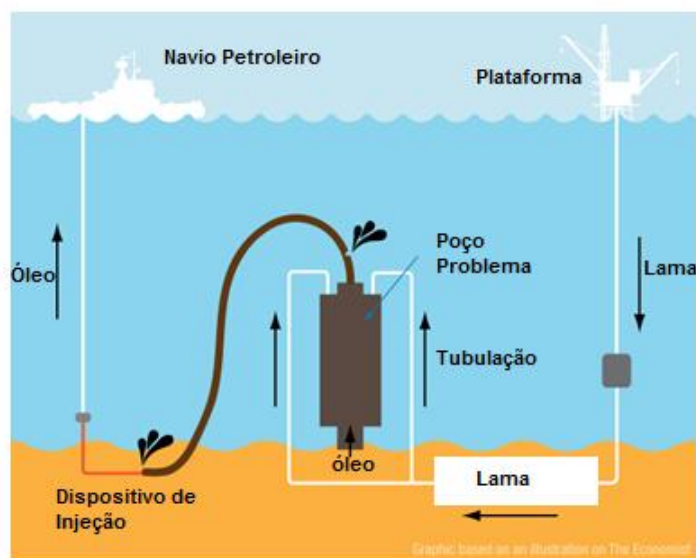


Figura 1. Esquema ilustrativo da técnica Top Kill (adaptada).³

INTRODUÇÃO

Contudo, normalmente os vazamentos de óleos são contidos utilizando técnicas bem menos elaboradas do que a 'Top Kill', citada anteriormente. Em acidentes de grandes magnitudes, a perfuração de poços secundários, denominados de poços de alívio, é realizada para redirecionar a pressão do poço que está vazando para áreas de maior controle operacional^{1,2}.

Em virtude do exposto, processos físicos, químicos e biológicos vêm sendo pesquisados e desenvolvidos com a finalidade de remover, recuperar e degradar o petróleo⁴⁻⁶. Atualmente, o método mais rápido e eficaz é a contenção e remediação com uso de sorventes¹. Tais substâncias devem possuir algumas características importantes, que incluem a facilidade de aplicação, alta taxa de absorção e boa capacidade de retenção de óleo^{1,7}.

Devido à situação descrita, o uso de substâncias que são capazes de realizar biosorção torna-se uma alternativa viável e ecologicamente sustentável. Além disso, estas substâncias fornecem uma resposta rápida na contenção do avanço da mancha de petróleo evitando que outros ambientes sejam contaminados.¹

O copolímero quitosana, apresentado na Figura 2, formado por ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4) entre unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e resíduos de 2-acetoamido-2-desoxi-D-glicopiranosose é um derivado químico obtido através da reação de desacetilação alcalina da quitina encontrada naturalmente nas paredes de alguns fungos e na maioria dos crustáceos e insetos.⁸⁻¹⁰

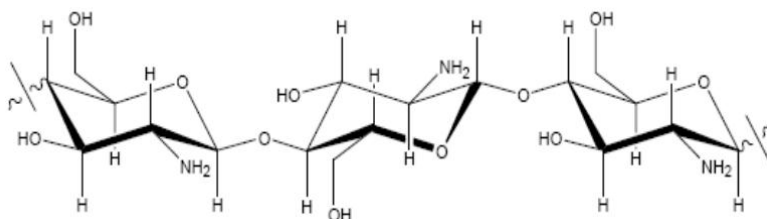


Figura 2. Estrutura molecular da Quitosana.¹⁰

Este biomaterial tem recebido grande interesse das comunidades científicas devido a sua elevada capacidade de biosorção, especialmente

INTRODUÇÃO

quando comparada com outros biosorventes como o carbono ativado, que apresenta um custo mais elevado.^{11,12}

A possibilidade de atuar como biosorvente é uma característica intrínseca deste biopolímero, que inclui a alta hidrofiliabilidade proporcionada pelo grande número de grupos hidroxila, biodegradabilidade, biocompatibilidade, habilidade de floculação, presença de vários grupos funcionais (acetoamido, aminas primárias e hidroxilas), alto poder de agregação e alta reatividade química¹⁰. Este biomaterial é largamente utilizado como agente floculante não tóxico no tratamento de águas contaminadas pelos mais diversos contaminantes orgânicos^{11,12}. Esta ação é proporcionada pela presença de grupos aminos que fornecem novos sítios de complexação com metais presentes nestes sistemas.¹⁰⁻¹²

A ação deste biomaterial é evidenciada na literatura em estudos acerca dos mais variados domínios, como adsorção de resíduos óleos^{11,12}, degradação de hidrocarbonetos¹³, purificação de águas¹⁴, remoção de corantes na indústria têxtil¹⁵, filmes protetores para alimentos¹⁶ e reconstituição de tecidos humanos¹⁶. Todavia, aplicações envolvendo ações biorremediadoras proporcionadas por este biopolímero em petróleo é escassa, desta forma esta pesquisa contribuirá para o enriquecimento da literatura científica.

Este biomaterial possui interações rápidas e eficientes consolidada na literatura com íons metálicos¹⁷⁻¹⁹ e óleos de distintas naturezas^{11,12,19,20}. Desta forma, torna-se imprescindível a utilização de técnicas de análise com menores tempos de aquisição que possibilitam o acompanhamento *on line* das alterações químicas do meio, fornecendo assim respostas condizentes com tais mudanças. A técnica de Ressonância Magnética Nuclear no Domínio do Tempo (RMN-DT) surge como uma potencial alternativa para este tipo de investigação.

O equipamento de RMN-DT consiste de um magneto que produz um campo magnético estático não homogêneo de magnitude entre 0.05 e 2.2 Teslas²¹. O uso desta técnica já está consolidado na literatura em estudos de modelos de viscosidade e porosidade de rochas reservatórios de petróleo²², determinação de propriedades físico-químicas de frações de petróleo²³, efeito do tratamento de plasmas em emulsões²⁴, medida do teor de água em

INTRODUÇÃO

emulsões²⁵, óleos em sementes²⁶, amadurecimento de frutos²⁷ e composição quantitativa de produtos alimentícios.²⁸

Sendo assim, será apresentada uma revisão da literatura a respeito dos principais acidentes petroquímicos ocorridos em vários países e no Brasil, além dos avanços em pesquisas sobre contenção dos impactos ambientais causados por tais desastres.

1.1. Revisão da Literatura.

1.1.1. Acidentes Petroquímicos.

A incidência de grandes derramamentos de petróleo é relativamente baixa e uma análise estatística detalhada dificilmente é possível de ser realizada. Contudo, o gráfico da Figura 3, ilustra os maiores desastres petroquímicos, com vazamentos acima de 700 toneladas de petróleo, correlacionando-os com a década de sua ocorrência²⁹.

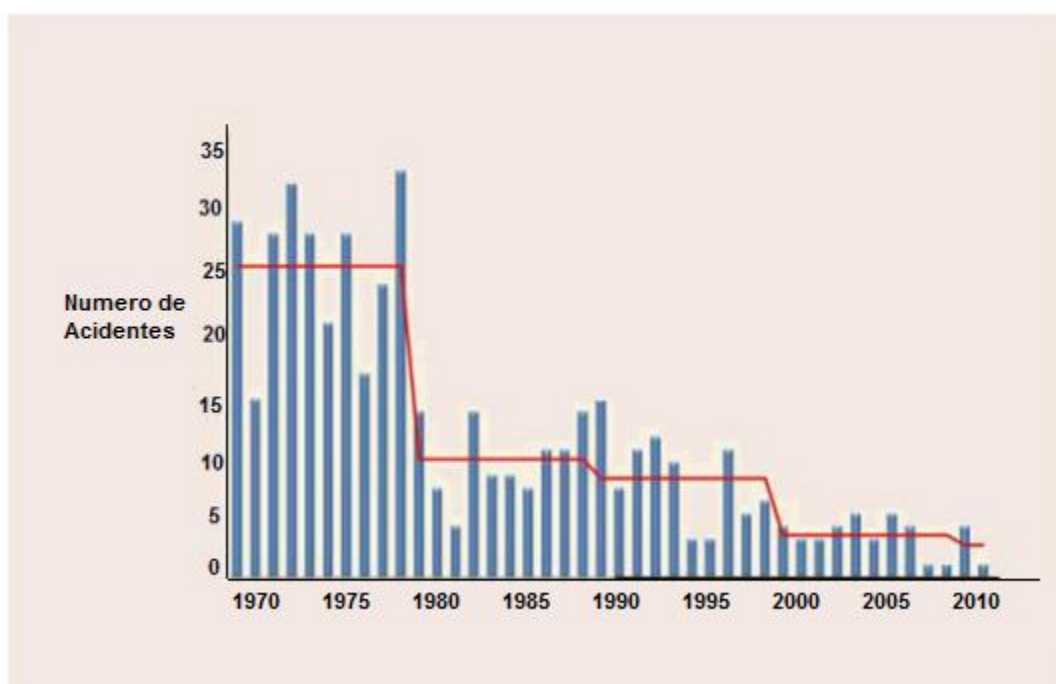


Figura 3. Quantidade por décadas de acidentes petroquímicos superiores a 700 toneladas de óleo derramado.²⁹

INTRODUÇÃO

É possível observar uma significativa redução no número destes acidentes, devido em grande parte às políticas ambientais mais rigorosas e a maior tecnologia presente nas embarcações ao longo dos anos, que propiciaram que as colisões, principal causa dos acidentes, pudessem ser evitadas.

Um declínio também tem sido concomitantemente observado no número de acidentes petroquímicos de média proporção, ou seja, acidentes em que ocorreram vazamentos de petróleo situados na faixa entre 7 e 700 toneladas em ambientes marinhos, como ilustra a Figura 4.²⁹

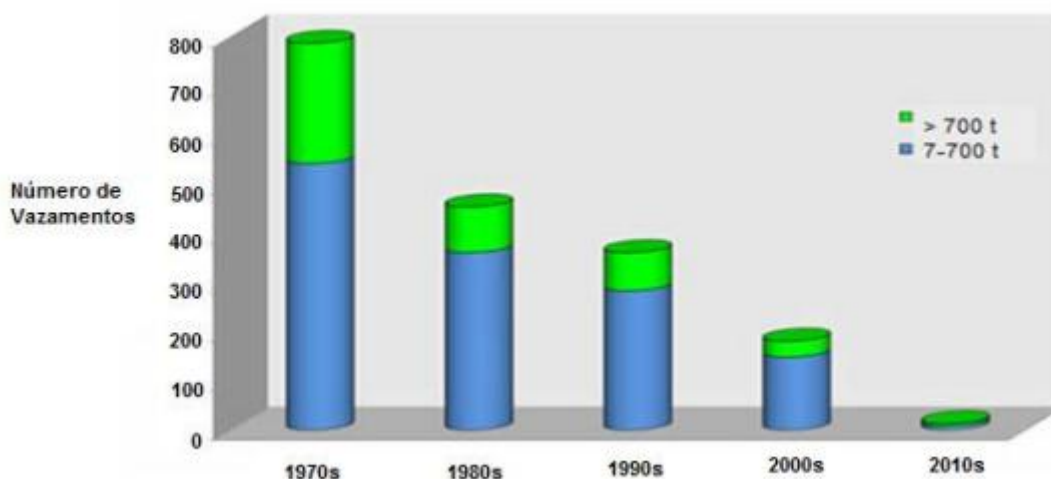


Figura 4. Acidentes petroquímicos de média proporção por década de ocorrência.²⁹

Em 2011, ocorreu um dos maiores vazamentos de petróleo já registrado em território brasileiro com a petroleira Chevron^{30,31}. Quatro vazamentos médios também foram registrados neste ano, como demonstrado na tabela I. No entanto, apesar da estatística desfavorável, estes são os menores valores registrados pelo segundo ano consecutivo para esta categoria de acidentes.

INTRODUÇÃO

Tabela I. Dados de acidentes petroquímicos no mundo.²⁹

Ano	Médios Acidentes	Grandes Acidentes
Década de 70	542	245
Década de 80	361	93
Década de 90	283	78
Década de 2000	149	33
2010	4	4
2011	4	1
Atual	8	5

Quantidade de petróleo derramado.

A maioria dos vazamentos de petróleo são de pequenas proporções, isto é, a quantidade de petróleo em contato com o meio ambiente é menor do que sete toneladas. No entanto, infelizmente, os dados acerca dos números e quantidades destes pequenos acidentes são incompletos devido à inconsistência relatada pelas próprias empresas ao reportarem pequenos acidentes em torno do mundo, contudo estima-se que 35 milhões de barris de petróleo foram perdidos em acidentes entre os anos de 1970 a 2011.²⁹⁻³²

No entanto a Figura 5, indica que o volume de petróleo derramado reduziu significativamente nas últimas décadas, com ressalvas de casos isolados (demarcados em vermelho) de grandes acidentes petroquímicos, como indicado no gráfico abaixo.

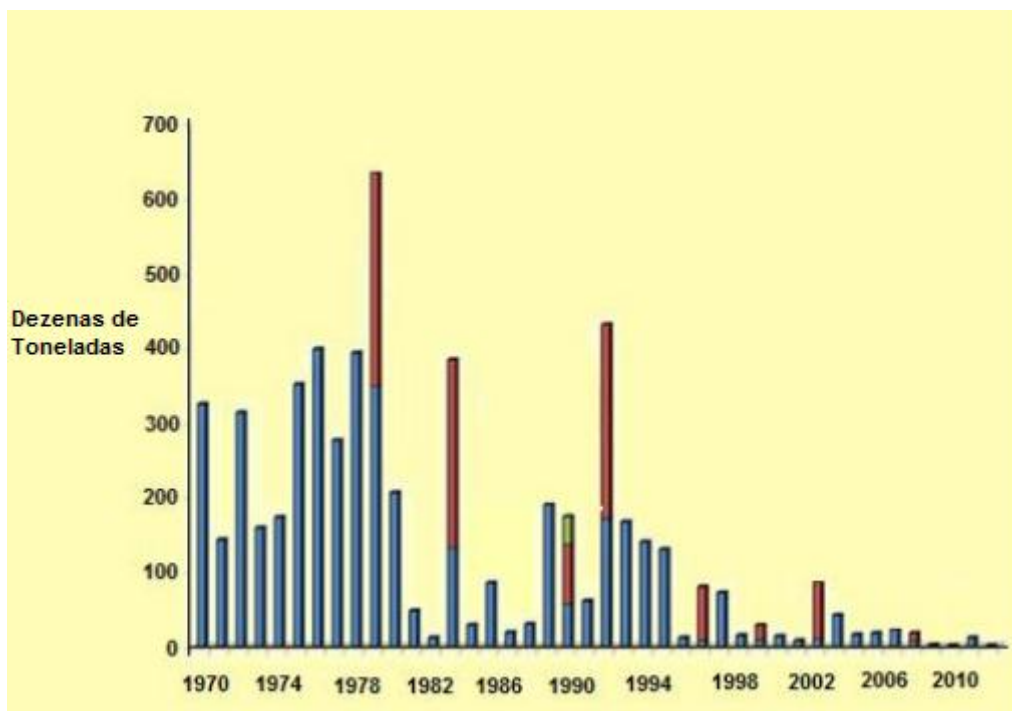


Figura 5. Quantidade de petróleo derramado ao redor do mundo.²⁹

É interessante notar, a consistência da redução dos vazamentos de petróleo em torno do mundo, a partir da figura acima. Por exemplo, a quantidade de petróleo que atingiu o meio ambiente na década de 2000, foi de 211.000 t. Apesar de ser um valor alto, o mesmo foi facilmente alcançado em acidentes anteriores, com os petroleiros Castillo de Bellver (252.000 toneladas) e o Atlantic Express (287.000 toneladas).

A tabela II apresenta os maiores desastres petroquímicos de grande impacto sobre a fauna e flora pertencentes aos ecossistemas das regiões atingidas.²⁹

INTRODUÇÃO

Tabela II. Principais acidentes petroquímicos mundiais.²⁹

Nome do Petroleiro	Ano	Localização	Vazamento de petróleo (t)
Atlantic Express	1979	Tobago	287,000
ABT Summer	1991	Angola	260,000
Castillo de Bellver	1983	Sul da África	252,000
Amoco Cadiz	1978	França	223,000
Haven	1991	Itália	144,000
Odyssey	1988	Canadá	132,000
Torrey Canyon	1967	Reino Unido	119,000
Sea Star	1972	Omã	115,000
Irenes Serenade	1980	Grécia	100,000
Urquiola	1976	Espanha	100,000
Hawaiian Patriot	1977	EUA	95,000
Independenta	1979	Turquia	75,000
Jakob Maersk	1975	Portugal	88,000
Braer	1993	Reino Unido	85,000
Khark 5	1989	Marrocos	80,000
Aegean Sea	1992	Espanha	74,000
Sea Empress	1996	Espanha	72,000
Nova	1985	Irã	70,000
Katina P.	1972	Moçambique	66,700
Prestige	2002	Espanha	63,000
Exxon Valdez	1989	EUA	37,000

Causas de vazamentos de petróleo.

As causas e circunstâncias que envolvem os acidentes petroquímicos são variadas, no entanto podem diretamente influenciar na quantidade final de petróleo derramado. A análise que se segue nos gráficos, examina a incidência de vazamentos de proporções distintas em termos de operação no momento do incidente. Sendo assim, as causas para os grandes desastres foram

INTRODUÇÃO

agrupados em carga/descarga, abastecimento, outras operações e operações desconhecidas, como demonstradas na Figura 6. Como outras operações incluem atividades como limpeza de lastro e de tanque de-lastro.

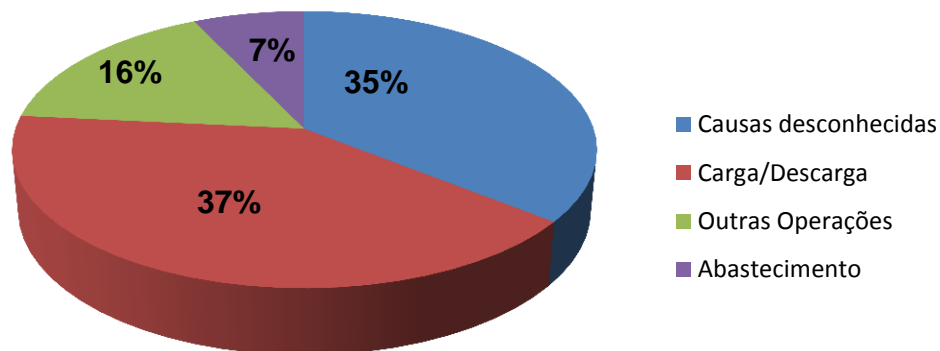


Figura 6. Causas dos Vazamentos de grandes acidentes petroquímicos.

Vazamentos de pequeno e médio porte correspondem por 95% de todos os incidentes registrados; uma grande porcentagem desses vazamentos, 29%, (Figura 7) ocorreram durante operações de carga e descarga que normalmente acontecem nos portos e terminais de petróleo²⁹.

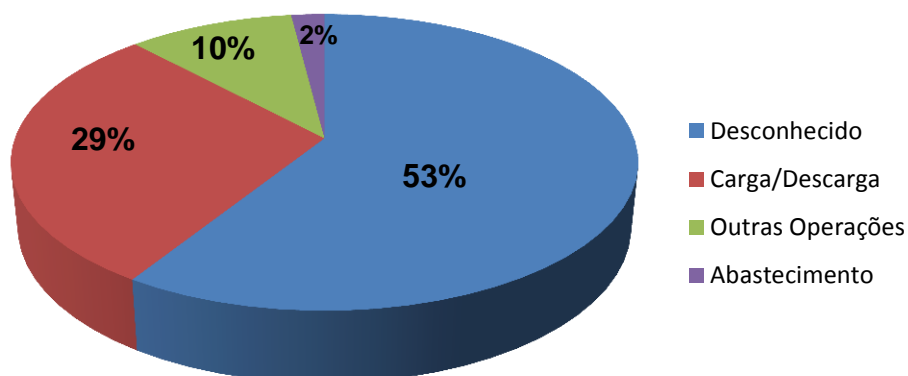


Figura 7. Causas dos pequenos acidentes petroquímicos.

INTRODUÇÃO

Principais Acidentes Petrolíferos no Brasil

O primeiro registro de um acidente envolvendo poluição por petróleo no Brasil encontra-se na revista *International Oil Spill Statistics* de 1977 e se refere ao navio Sinclair Petrolore em 06/12/1960, com vazamento estimado em 66.530 m³ de petróleo para o mar, após ter explodido e afundado próximo da Ilha de Trindade no estado do Espírito Santo³². Contudo, infelizmente, não há informações sobre o comportamento da mancha de petróleo tão quanto sobre áreas afetadas.

Na década de 1970, foram registradas três ocorrências de grande magnitude, tanto em volume vazado como em áreas atingidas, devido à colisão de navios com rochas submersas. No litoral paulista, foram os petroleiros Takimya Maru (1974) e Brazilian Marina (1978) no Canal de São Sebastião e no litoral carioca, o petroleiro Tarik Ibn Ziyad (1975) na Baía da Guanabara. Estima-se que em cada um destes episódios tenham vazado 6.000 toneladas de petróleo³².

A ocorrência de maior repercussão nos meios de comunicação foi o rompimento do oleoduto na Baía da Guanabara, em janeiro de 2000, entre a Refinaria Duque de Caxias e o Terminal da Ilha d'Água, com vazamento de 1,300 m³ de óleo combustível marítimo, causando a contaminação de praias, costões, manguezais e unidades de conservação do patrimônio histórico³⁰⁻³². Como resultados deste acidente, houve mortandade de aves aquáticas, crustáceos e impactos negativos às atividades da pesca, do extrativismo e do turismo nas regiões afetadas.³²

Em relação à exploração e produção de petróleo em alto mar, o pior cenário foi à explosão seguida do naufrágio da Plataforma P 36 na Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, a 150 km da costa, em março de 2001, na qual vieram a óbito onze brigadistas^{31,32}, e vazamento de 1,200 m³ de óleo diesel e 350 m³ de petróleo para o oceano.³²

Por fim, analisando a relação do histórico dos principais incidentes envolvendo poluição por petróleo no Brasil, observa-se que os primeiros registros estão relacionados com transporte marítimo, no litoral sudeste, entre os anos de 1960 a 1980 e foram os que liberaram maiores volumes de petróleo ao mar (6,000 m³ em média). Nos anos seguintes, com os avanços das atividades *on shore* no país, as ocorrências passaram a ocorrer também em

INTRODUÇÃO

oleodutos, em terminais e refinarias de várias partes da nação, porém com volumes menores. A tabela III traz um histórico dos principais acidentes petroquímicos ocorridos no Brasil, incluindo o volume estimado do vazamento de petróleo e o local do incidente.

INTRODUÇÃO

Tabela III. Ocorrências envolvendo petróleo e derivados no Brasil (1960-2012)(modificada).³²

Causa do derramamento	Data	Local	Vol. vazado estimado (m³)
Explosão do navio Sinclair Petrolere	Dez/1960	Espírito Santo	66,530
Colisão do navio Takimya Maru	Ago/1974	São Sebastião (SP)	6,000
Rompimento do oleoduto Bertioga	Out/1983	Bertioga (SP)	2,500
Colisão do navio Marina	Mar/1985	São Sebastião (SP)	2,500
Oleoduto Costão do Navio	Mai/1994	São Sebastião (SP)	2,700
Oleoduto Duque de Caxias/ Ilha d'Água	Jan/2000	Baía da Guanabara (RJ)	1,300
Refinaria Presidente Vargas	Jul/2000	Curitiba (PR)	4,000
Plataforma P36	Mar/2001	Bacia de Campos (RJ)	1,200 m ³ diesel e 350 m ³ petróleo
Embarcação empurradora NORSUL	Jan/2008	São Francisco (SC)	116,000
Petroleira Chevron	Nov/2011	Bacia de Campos (RJ)	480,000
PETROBRAS	Mar/2012	Tramandaí-RS	1,2 mil

Recentemente, em novembro de 2011, um vazamento de petróleo no campo de Frade na bacia de Campos ocasionado pela petroleira Chevron,

INTRODUÇÃO

responsável pela operação, exploração e manutenção de poços de petróleo no estado do Rio de Janeiro, resultou no vazamento de 480 mil litros de petróleo e uma mancha de 163 quilômetros quadrados^{30,31}, Figura 8(Direita). Este acidente provocou a contaminação de forma irrecuperável do ecossistema marinho da região atingida.

Por fim, em março de 2012, em Tramandaí no estado do Rio Grande do Sul, devido a problemas em uma monobóia da Petrobrás, ocasionou o vazamento de 1,2 mil litros de petróleo em alto mar, como ilustrado na Figura 8 (Esquerda).³¹



Figura 8. Vazamento de petróleo na bacia de Campos-RJ ocasionado pela petroleira Chevron (Esquerda) e pela Petrobras em Tramandaí-RS (Direita).^{33,34}

Medidas de Contenção de Acidentes Petrolíferos

A seguir, irão ser abordados os principais métodos de contenção dos avanços de vazamentos de petróleo para regiões ainda não contaminadas.

Barreiras de contenção e skimmers

As barreiras de contenção possuem a finalidade de conter derramamentos de petróleo e derivados, bloqueando ou direcionando a mancha de óleo para locais mais favoráveis ao seu recolhimento³⁵. Elas também podem ser utilizadas para proteger locais estratégicos, evitando que as manchas atinjam áreas de interesse sócio-econômico e ecológicos^{35,36}.

Na maioria das vezes a contenção do óleo ocorre em conjunto com ações que visam à remoção do produto. Para esta finalidade, uma série de equipamentos pode ser utilizada como *skimmers*, que são dispositivos de sucção que flutuam e retiram o óleo da superfície da água, cordas oleofílicas e absorventes²⁹. A aplicabilidade de cada um deles está associada a fatores

INTRODUÇÃO

como tipo de óleo, extensão do vazamento, acessibilidade ao acidente, além de condições meteorológicas e oceanográficas favoráveis.³⁵

Dispersantes químicos

Os dispersantes são formulações químicas de natureza orgânica que visam emulsionar o petróleo na água sob a forma de pequenas gotículas que facilitam a biodegradação pela flora e fauna, devido à redução da relação volume/superfície entre a fase oleosa e a água, acelerando o processo de degradação.^{29,30,32}

São constituídos por ingredientes ativos, denominados surfactantes e por solventes que possuem elevada difusão no óleo³⁵. O uso destes produtos pode evitar a contaminação de ecossistemas costeiros e marinhos. Contudo, é importante resaltar, que os dispersantes somente são aplicáveis em situações de vazamento de petróleo se resultar em prejuízo ambiental menor quando comparado à outra medida de contenção.^{35,36}

Queima in-situ

Queima *in-situ* é o nome dado ao processo de queima do petróleo derramado no mar, no local ou próximo do vazamento. Existem diversos problemas que limitam o uso desta técnica, incluindo o perigo da fonte de ignição, e principalmente a formação de resíduos densos que podem sedimentar em alto mar.^{30,32}

Este método ainda não foi regulamentado no Brasil, porém são utilizados há mais de 30 anos em países como a Suécia, EUA, Canadá e Inglaterra³⁵. Alguns critérios devem ser levados em consideração como, por exemplo, o tipo de barreira que está sendo utilizada, a distância da mancha para a embarcação, a proximidade de habitantes, a toxicidade da fumaça gerada, além de condições meteorológicas e oceanográficas.³⁵

A principal limitação desta técnica consiste no fato do resíduo gerado pela queima *in situ* ser extremamente viscoso e de difícil recuperação tanto em ambientes *onshore* quanto em ambientes *offshore*³⁵. Pois, a precipitação deste resíduo pode causar danos às espécies residentes nas profundidades oceânicas tornando a recuperação do local atingido pelo acidente ainda mais

INTRODUÇÃO

complicado.²⁹

Absorventes

Os absorventes de petróleo e derivados são altamente eficientes na remoção de óleo em ambientes *offshore* e *onshore*. Podem se apresentar na forma granulada, ou envolvida em tecidos porosos como espécies de almofadas, sendo aplicados diretamente sobre o petróleo²⁹. Estes materiais possuem a natureza de interagir, frequentemente tanto com a fase aquosa quanto com a fase oleosa, propiciando a desestabilização das emulsões.

Fisicamente, estes materiais podem absorver até 25 vezes do seu próprio peso em petróleo e derivados³⁵. A aplicação deste material deve ser empregada de forma criteriosa levando-se em consideração as características do óleo, do ambiente no qual será aplicado e do próprio absorvente.³⁵

Remoção manual

É um método de limpeza mais trabalhoso, porém bastante eficaz em ambientes restritos, com costões rochosos e fendas e até mesmo em áreas maiores como praias. A retirada do petróleo é feita manualmente não causando nenhum dano ambiental adicional ao ambiente afetado pelo vazamento de petróleo.³⁵

Biodegradação/Biorremediação

Este processo consiste num mecanismo natural de limpeza e remoção do petróleo com eficiência variável, de acordo com as características físicas do ambiente e do próprio petróleo^{29,32}. Este procedimento é normalmente priorizado em muitos casos uma vez que não causa danos adicionais ao ecossistema.

No entanto, a ação via biodegradação/biorremediação ocorre em conjunto a outros métodos de limpeza, como a recolha manual e a utilização de skimmers³². Quimicamente, a biodegradação consiste na oxidação de certos componentes do óleo derramado por micróbios como bactérias, fungos, algas unicelulares e protozoários³⁵. Por fim, trata-se de um mecanismo natural de limpeza e remoção de petróleo que possui eficiência variável de acordo com as

INTRODUÇÃO

características físicas do próprio petróleo.

1.2. Fundamentação teórica.

Nesta seção serão descritos aspectos teóricos acerca do petróleo que constitui a matriz desta pesquisa, o modo de interação do biosorvente quitosana, bem como suas fontes na natureza e RMN-DT, que consistiu na técnica empregada nos estudos de biosorção de petróleo nos ensaios de simulações *on line* de acidentes.

1.2.1. Petróleo

De acordo com a *American Society Testing Materials (ASTM)*, o petróleo é definido como uma mistura de ocorrência natural, predominantemente constituída por hidrocarbonetos geralmente em estado líquido, podendo conter compostos formados por oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais em sua matriz, apresentando colorações, odores e propriedades físico-químicas variadas, que refletem a sua origem.³⁷⁻⁴¹

Com respeito a origem do petróleo, existem diversas teorias acerca do surgimento deste material na natureza. A mais aceita é que o petróleo tenha sido formado a partir da matéria orgânica depositada junto com sedimentos e que sofreu modificações por bactérias, além do intemperismo causado por elevadas pressões e temperaturas^{37,40}. Portanto, o tipo de hidrocarboneto gerado é determinado pela constituição da matéria orgânica original e pela intensidade do processo térmico atuante sobre o petróleo em formação.⁴⁰

Admite-se que sua origem passa por diferentes estágios evolutivos que vai da diagênese, onde a matéria orgânica é transformada em querogênio pela ação de bactérias, catagênese, com formação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos, metagênese, tendo a quebra destes hidrocarbonetos transformando-os em gás leve, e o metamorfismo, que degrada o hidrocarboneto gerado transformando-o em grafite, gás carbônico e resíduo de gás metano.^{37,39-42}

Após sua formação, o petróleo migra até que tenha seu caminho interrompido em um lugar onde ele possa se acumular³⁷, como apresentado na

INTRODUÇÃO

Figura 9. Ele é formado em uma rocha chamada “rocha geradora”, tendo uma migração primária, que é o deslocamento do fluido até encontrar uma rocha porosa, denominada “rocha reservatório”⁴⁰. O petróleo continua seu percurso ao longo da rocha porosa até ser interceptado por uma armadilha geológica ou ainda continuar sua migração para zonas de menor pressão. Ele pode se perder através de exsudações, sofrendo oxidação e degradação na superfície ou ser aprisionado em uma armadilha geológica⁴⁰. No entanto, para que exista a ocorrência deste último evento, se faz necessário à existência de uma rocha com baixíssima permeabilidade de modo que atue como barreira em seu caminho. Além da impermeabilidade, essas rochas, que são denominadas “rochas selantes”, devem possuir características plásticas, para manter sua condição selante mesmo após submissão a grandes pressões.³⁷



Figura 9. Esquema da formação do Petróleo.⁴³

A tabela IV apresenta os percentuais dos constituintes básicos de um petróleo típico.

INTRODUÇÃO

Tabela IV. Análise elementar do petróleo cru típico (% em peso) (adaptada)^{40,42}.

Elemento	Teor % (m/m)	Compostos
Carbono	83 - 87%	Hidrocarbonetos
Hidrogênio	11 – 14%	Hidrocarbonetos
Enxofre	0,06 – 8%	Tiofenos e Tióis
Nitrogênio	0,11 - 1,7%	Pirróis e Piridinas
Oxigênio	0,1 – 2%	Asfaltenos e Resinas
Metais	≤ 0,3	Metaloporfirinas

Diversas propriedades físico-químicas têm sido utilizadas para caracterizar o petróleo, como ponto de ebulição, densidade, odor, viscosidade, entre outras. Dentre estas se destacam a densidade e a viscosidade. Estas duas propriedades físico-químicas são de grande importância para a indústria principalmente durante a produção, transporte e comercialização do petróleo³⁷⁻³⁹. Além disso, tais propriedades descrevem o comportamento do fluido principalmente durante os processos de produção e possibilitam um indicativo da qualidade do petróleo fornecido, sendo a densidade a propriedade básica para definir o valor agregado do produto.⁴⁰

A densidade normalmente é referenciada internacionalmente pelos pesquisadores da área de petróleo em termos de grau API (°API), definido pela American Petroleum Institute (API), servindo para valoração do petróleo. A equação 1, mostra que o °API é inverso a densidade, isto significa que quanto maior a densidade relativa menor o °API.

$$^{\circ} API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, ρ é a densidade do petróleo a 60 °F.

Portanto quanto maior o °API mais leve é o petróleo, como demonstrado na tabela V abaixo.

INTRODUÇÃO

Tabela V. Classificação do petróleo segundo o API (adaptada)^{40,42}.

OPEP	ANP	ASTM	Classificação
≥ 32,00	≥ 31,00	≥ 30,00	Leve
26,00 - 32,00	22,30 - 31,10	22,00 - 30,00	Médio
10,50 – 26,00	12,00 – 22,30	≤ 22,00	Pesados
≤ 10,50	≤ 12,00	≤ 10,00	Extra Pesados

A implicação desta classificação assume conjunturas econômicas, uma vez que quanto mais leve for o petróleo maior será o seu valor agregado, pois possibilita aplicações mais nobres, isto é, obter produtos ou frações mais leves como combustíveis.

Contudo, por ser o petróleo uma mistura complexa, não é possível separá-lo em seus componentes específicos, portanto na prática tem-se a destilação fracionada, obtendo-se frações em dadas faixas de pontos de ebulição. As frações constituem grupos com predominância de hidrocarbonetos que são fracionados em uma coluna de destilação^{23,40}. Apresentam-se na Tabela VI os principais produtos do fracionamento de um petróleo e as respectivas temperaturas de cortes destas frações.

Tabela VI. Frações típicas do petróleo.⁴⁰

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)
GLP	Até 40
Gasolina	40-175
Querosene	175-235
Gasóleo Leve	235-305
Gasóleo Pesado	305-400
Lubrificantes	400-510
Resíduos	Acima de 510

INTRODUÇÃO

Portanto, a partir da destilação fracionada, torna-se possível obter os principais grupos de hidrocarbonetos que compõem o petróleo, que são as parafinas, naftênicos e aromáticos.

As parafinas são hidrocarbonetos saturados, lineares ou ramificados, com baixa reatividade^{40,42}. O teor de parafinas no óleo pode variar de 2 a 50%. As parafinas possuem baixa massa molar, e aquelas com número de carbono máximo igual a 4 são gasosas. Parafinas com mais de 5 átomos de carbono são líquidas e com mais de 18 átomos de carbono são sólidas. Geralmente, quanto maior a temperatura de ebulição da fração, menor é a quantidade de parafinas presentes na mesma.^{40,42}

A classe dos naftênicos é constituída por hidrocarbonetos saturados, porém estes constituintes apresentam cadeias cíclicas^{39,40}. De igual modo as parafinas, esta classe apresenta compostos estáveis, devido à saturação das suas ligações³⁸. Na maioria dos petróleos esta é a classe mais abundante, variando de 25 a 75% da composição do petróleo^{40,44}. Os naftenos monocíclicos estão presentes nas frações mais leves do petróleo, já os naftenos policíclicos são encontrados em frações mais pesadas, particularmente nas frações que possuem temperaturas de ebulição acima de 350°C.³⁹

Estão presentes também nas frações os compostos aromáticos, que são hidrocarbonetos cíclicos insaturados com alta reatividade³⁸. Este grupo é geralmente encontrado em frações com altas temperaturas de ebulição e geralmente apresentam-se substituídos.^{40,42}

Além das classes citadas anteriormente, o petróleo também apresenta asfaltenos e resinas. Estas são substâncias muito complexas, com alto peso molecular e compostos policíclicos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre em sua estrutura^{40,42}. Estas substâncias são indesejáveis na indústria do refino de petróleo, devido aos encrustamentos que podem causar nos dutos, aumentando os custos para prospecção do petróleo.⁴²

A estrutura dos asfaltenos e resinas, ainda causa divergência na comunidade científica com respeito ao arranjo molecular. Dois modelos de estruturas de asfaltenos, denominados continental (a) e arquipélago (b) apresentados na Figura 10, são aceitos como conformações para estas substâncias.^{44,45}

INTRODUÇÃO

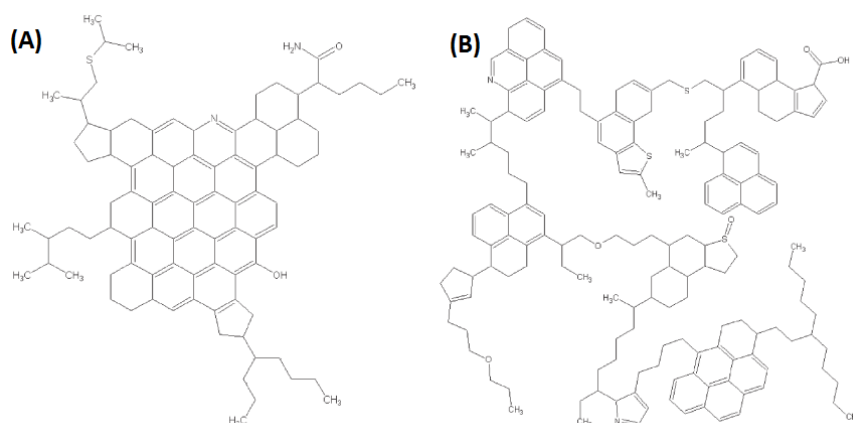


Figura 10. Estruturas molecular de asfaltenos: modelo continental (a) e arquipélago (b).^{41,45}

Além do mais, é muito comum os petróleos apresentarem emulsões que por definição consistem em dispersões de gotas de um líquido em outro líquido imiscível⁴⁶. A fase que está presente na forma de gotas é conhecida como dispersa ou fase interna, e a fase na qual as gotas estão suspensas é denominada fase contínua ou fase externa. Nos casos de emulsões envolvendo petróleo, sempre um dos líquidos é água e o outro óleo, o que fornece dois ambientes químicos distintos dentro de um mesmo sistema. No entanto, podem existir emulsões do tipo água em óleo, como na Figura 11 (esquerda), onde a fase interna é a água e a fase externa é o óleo, ou do tipo óleo em água (direita).

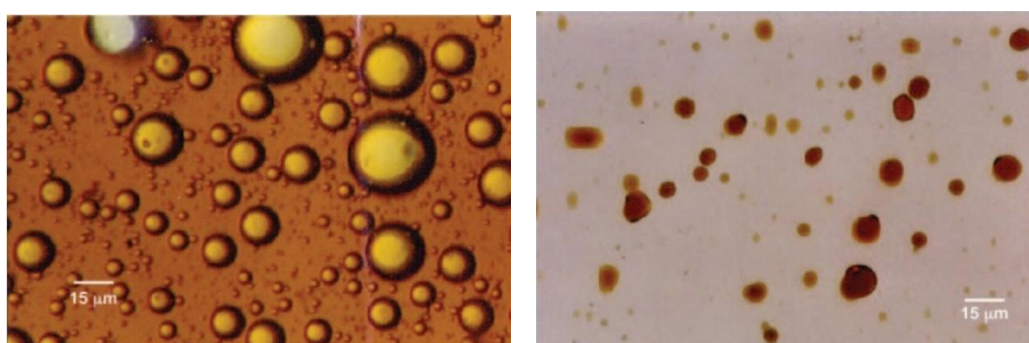


Figura 11. Emulsão do tipo água em óleo (esquerda) e óleo em água (direita).⁴⁶

Compostos presentes nas frações mais pesadas do petróleo como as resinas, os ácidos naftênicos e, principalmente, os asfaltenos são os emulsificantes naturais que mais se destacam na formação e na estabilização das emulsões de petróleo, conforme ilustra a Figura 12.⁴⁷

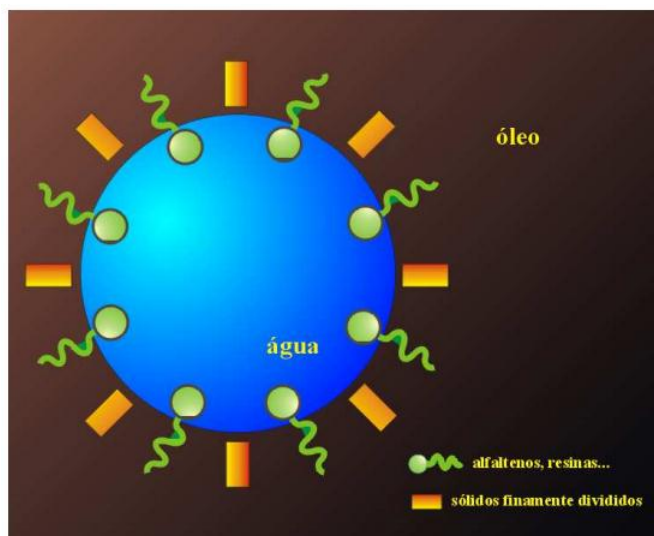


Figura 12. Representação da estabilização de uma gota de água em um emulsão.⁴⁷

A estabilidade de uma emulsão de petróleo é dependente da natureza e da quantidade de emulsificantes naturais existentes no petróleo. Sendo assim, quanto maior for a quantidade de emulsificantes naturais existentes no petróleo, mais estável será a emulsão, pois maiores quantidades desses emulsificantes irão se concentrar na superfície das gotas de água e mais difícil será sua remoção desta interface.^{47,48}

Contudo, algumas substâncias, ditas agentes desemulsificantes, podem desestabilizar as emulsões segundo alguns mecanismos que são classificados de acordo com seu acontecimento cronológico e consistem na floculação, coalescência e sedimentação, respectivamente.⁴⁷

Por definição, a floculação é a aglomeração das gotas em agregados quando a emulsão encontra-se em repouso. Consiste em um processo reversível, mas é importante para a desestabilização das emulsões, pois permite que as gotas aproximem-se, predispondo-as à coalescência.⁴⁷

Durante a etapa de coalescência, ocorre efetivamente a ruptura do filme interfacial e a fusão das gotas em outras de peso e tamanho maiores. O surgimento de gotas de maior tamanho favorece a etapa subsequente, a sedimentação. Esta etapa é a mais crítica para o processo de separação de fases, pois requer que os mecanismos que estabilizam as emulsões tenham sido superados.⁴⁷

INTRODUÇÃO

A última etapa é a sedimentação, na qual ocorre a simples separação das fases por ação de um campo, por exemplo, comumente o gravitacional⁴⁸. Por fim, todo este processo de desestabilização de emulsões em petróleo pode ser estudado a partir da ação de uma substância que interaja com os asfaltenos, que são os responsáveis pela estabilização deste sistema.

1.1.2. Quitosanas

A quitosana é a estrutura obtida a partir de uma reação de desacetilação parcial do homopolímero quitina, apresentado na Figura 13.¹⁰

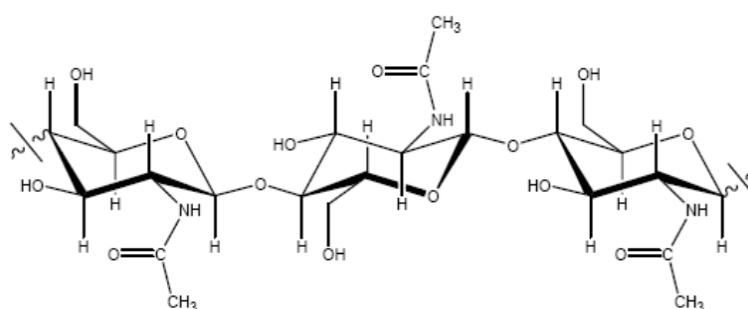


Figura 13. Estrutura molecular da Quitina.¹⁰

Portanto em sua unidade monomérica encontra-se grupos N-Glicosaminas, que perfazem ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4) com resíduos de unidades N-acetil glicosaminas, provenientes da quitina, como indicado na Figura 2 (página 19), constituindo portanto uma mistura de unidades monoméricas distintas, definido consequentemente um copolímero.⁴⁹

A quitosana apresenta naturalmente mais de 70% de sua unidade monomérica composta pelo monômero N-glicosamina. A esta porcentagem denomina-se grau de desacetilação (GD), sendo, portanto um dos principais parâmetros de caracterização deste biopolímero.^{8,9}

Além do mais, este biopolímero possui alta solubilidade em muitos ácidos orgânicos diluídos, decorrentes da protonação do grupo amino, presente no carbono 2 de sua estrutura glicosídica, porém é insolúvel em solventes orgânicos e soluções que apresentam pH superiores a 6,5.^{10,49,50}

Atualmente, o Brasil possui uma grande quantidade de rejeitos proveniente de frutos do mar, devido a sua larga extensão de costa marinha, que possibilita uma fonte de alimentação para os habitantes localizados nestas

INTRODUÇÃO

regiões, e conseqüentemente uma potencialidade de geração deste biopolímero.⁵⁰

A matéria-prima comumente utilizada na produção deste biomaterial são os rejeitos de crustáceos, entre eles o caranguejo, camarões e lagostas, no entanto, alguns fungos, como os pertencentes à classe *zygomycetes*, podem também ser fonte de quitina, e conseqüentemente quitosanas, como apresentado na Figura 14.^{8,10,50-53}



Figura 14. Fontes de quitina: Lagosta (esquerda) e fungos *Zygomycetes* (Direita).^{54,55}

Por fim, destacam-se as seguintes vantagens da quitosana: extração a partir de rejeitos industriais, renovável, não-tóxica, biodegradável, pode ser aplicada sob as mais distintas formas (pulverizado, gel, membranas e fibras) e possui sítios doadores de elétrons, o que possibilita a sua atuação como ácidos de Lewis, em mecanismos de complexação com metais.^{18,50}

Processo de adsorção de metais pela Quitosana.

Segundo a literatura, a adsorção é um processo extremamente efetivo de remoção de metais⁵⁰. Este processo vem sendo largamente empregado na purificação e clareamento de águas, constituindo assim uma alternativa econômica e viável.^{14,53,56}

Por definição a adsorção é um fenômeno, onde existe um gradiente de concentração entre duas espécies distintas⁵⁰. Evidentemente este processo é dependente de fatores experimentais como pH, quantidade de adsorvente, concentração de material solúvel, e principalmente estrutura química do adsorvente.^{17,18}

INTRODUÇÃO

O principal mecanismo de adsorção envolve a formação de um complexo entre o íon metálico e grupos funcionais presentes na superfície ou no interior do biomaterial⁵⁰. Neste caso, a quitosana tem demonstrado ser um excelente adsorvente, tendo em vista o percentual elevado de grupos aminos (-NH₂) distribuídos em sua cadeia polimérica, que confere a este biopolímero características polibásicas capazes de neutralizar soluções ácidas e provocar a precipitação de vários íons metálicos, como por exemplo, o cobre evidenciado na segunda a Figura 15.¹⁸

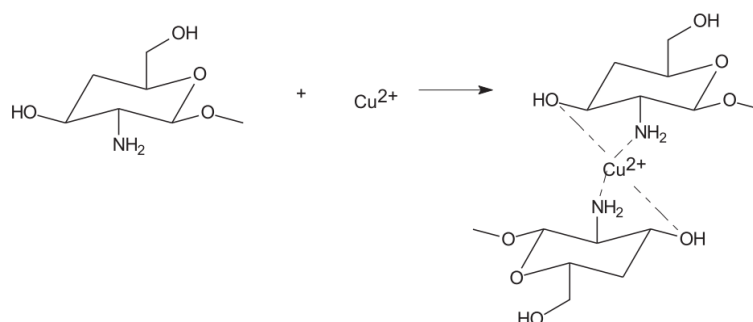


Figura 15. Mecanismo de complexação do íon cobre pela quitosana.¹⁸

Segundo Henning (2009 apud Bordini 2006), o processo de adsorção da quitosana tem sido atribuído à forma protonada da molécula, no entanto pode também ser resultado de outras forças existentes entre as moléculas como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.⁵⁰

Por fim, segundo Henning⁵⁰, diversos modelos têm sido propostos para elucidar a formação de complexos da quitosana com metais, dentre estes se destaca, o *modelo do pêndulo*, que considera o íon metálico ligado diretamente ao grupo amino, e o da *ponte* que supõe uma interação do metal com vários grupos aminos. No entanto, ainda não existe um consenso sobre o modelo de complexação, uma vez que pesquisas recentes apontam a participação do grupo hidroxila presente no carbono número 3 da estrutura glicosídica, na formação de quelatos.⁵⁰

INTRODUÇÃO

1.1.3. Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear, indubitavelmente é uma das principais técnicas analíticas, aplicadas nos mais diversos campos da ciência, como na análise de frutos²⁶, determinação do teor de água em emulsões^{22,57}, estudos de perfilagem de poços de petróleo⁵⁸, determinação do teor óleos em sementes⁵⁹, dentre tantas outras aplicações.

O grande advento analítico desta técnica deve-se em grande parte a possibilidade de se analisar diversos materiais, das mais diferentes origens e nos mais distintos estados físicos, como sólidos cristalinos e amorfos, líquido, gases, géis e até mesmo amostras in vivo⁶⁰.

O fenômeno de RMN foi observado inicialmente por dois cientistas: Félix Bloch, liderando seu grupo na Universidade de Stanford e Edward Purcell na Universidade de Harvard. Esses cientistas mediram momentos magnéticos nucleares e observaram sinais de absorção de radiofrequência da água e parafina, respectivamente. Este estudo possibilitou que estes dois cientistas fossem laureados com o Prêmio Nobel de Física em 1952.^{37,60,61}

Em 1953, o primeiro espectrômetro comercial com boa resolução e sensibilidade para o núcleo de ^1H foi colocado no mercado. Porém, um avanço qualitativo muito importante se deu em 1970 com o surgimento da técnica de pulsos de radiofrequência (r.f) em conjunto com a transformada de Fourier, o que possibilitou a análise de outros núcleos de baixa abundância natural.^{37,61}

Desde então, devido a sua alta versatilidade, a RMN é uma das técnicas mais utilizadas para resolução de problemas de diversas áreas, prova disto é o número crescente de premio Nobel para pesquisas que envolvem a RMN, como por exemplo, o prêmio em 1991 para o químico Richard Enerst, pelo desenvolvimento da técnica de pulsos e RMN multidimensional. Em 2002, para o químico Kurt Wuthrich, pelo desenvolvimento da metodologia de determinação das estruturas de proteínas e recentemente para o químico Paul Lauterbur e o físico Peter Mansfield, pela descoberta da técnica de tomografia por RMN.⁶⁰

INTRODUÇÃO

Fundamentos

A existência de núcleos atômicos, que supostamente se comportavam como pequenos ímãs foram sugeridos primeiramente por Pauli em 1924, que atribuiu a estes núcleos a propriedade de momento angular⁶¹. No entanto, este momento angular é proveniente de uma propriedade intrínseca da própria partícula, denominada spin, e não produzido pela rotação em torno do seu próprio eixo.^{61,62}

A partir da mecânica quântica, tem-se conhecimento de que cada partícula elementar possui um valor particular de número quântico de spin nuclear, convencionalmente denotado por (I), sendo este podendo ser zero, inteiro ou semi-inteiro⁶³. Núcleos que possuem valor de (I) nulo são invisíveis à técnica de RMN, como exemplo, ¹²C e ¹⁶O. Por outro lado, são visíveis a esta técnica, todos os outros núcleos que possuem valores de (I) diferente de zero, contudo núcleos que apresentam (I) inteiro ou maior do que 1/2 estão sujeitos a momentos quadrupolares, que dificultam a interpretação espectral.⁶²

Ainda, segundo a teoria quântica, o momento angular é uma grandeza quantizada, conseqüentemente o spin nuclear é também quantizado, uma vez que as duas grandezas estão diretamente correlacionadas. Ser quantizado significa que a magnitude do momento angular assume apenas valores restritos e que também a orientação associada a esta magnitude é de natureza quântica. Deste modo, o módulo do vetor momento angular de spin nuclear (L), pode ser expresso por:

$$L = [I(I + 1)]^{1/2}\hbar \quad (\text{Eq. 2})$$

onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e assume portanto o valor de aproximadamente $1,05 \times 10^{-34}$ J.s.⁶³

Portanto, ao se escolher um eixo-z arbitrário, somente certa componente do vetor momento angular (L), será permitida. A esta componente será designado o símbolo L_z . Como o vetor (L) é quantizado, sua componente sobre este eixo, também assumirá esta natureza, logo sendo descrita por intermédio da equação 3.

$$L_z = m_I \hbar \quad (\text{Eq. 3})$$

INTRODUÇÃO

onde, m_l é o número quântico associado à componente z do momento angular, assumindo, portanto valores inteiros, segundo as regras de seleção da mecânica quântica de $-l$ a $+l$.⁶³

Como consequência imediata do exposto acima, toma-se como exemplo o núcleo de ^1H , que é visível ao RMN. Este núcleo possui apenas um único elétron, portanto o seu número quântico de spin (l) somente pode assumir um único valor, ou seja, (l) igual $\frac{1}{2}$. Contudo, como o número quântico de spin está diretamente associado ao momento angular, que é uma grandeza quantizada, portanto m_l pode assumir os seguintes valores: $-\frac{1}{2}\hbar$ e $+\frac{1}{2}\hbar$, o que gera como resultado a representação vetorial ilustrada na Figura 16.

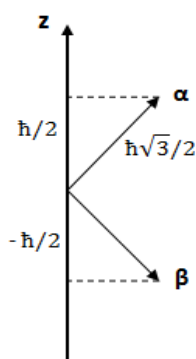


Figura 16. Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear.⁶⁴

Analisando-se mais atentamente a Figura 16, conclui-se que cada valor de m_l corresponde a um estado de spin nuclear e que conseqüentemente, o mesmo está associado ao número total de possibilidades de estados. A este número total de estados, denomina-se multiplicidade (S) e é determinado pela equação 4, abaixo:

$$S = 2l + 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

Portanto, na presença de um campo magnético externo, simbolizado por B_0 , os estados de spin nuclear não são degenerados, o que significa que eles possuem valores distintos de energia, o que permite concluir que um estado seja mais estável em relação aos demais^{62,63}. A separação entre os níveis energéticos, proporcionada pela presença de um campo magnético externo é

INTRODUÇÃO

denominada de *separação nuclear de Zeeman*⁶³, e constitui a essência da espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

A Figura 17 representa os níveis nucleares de Zeeman para núcleos com $I=1/2$, como é o caso do ^1H em função do campo magnético aplicado.

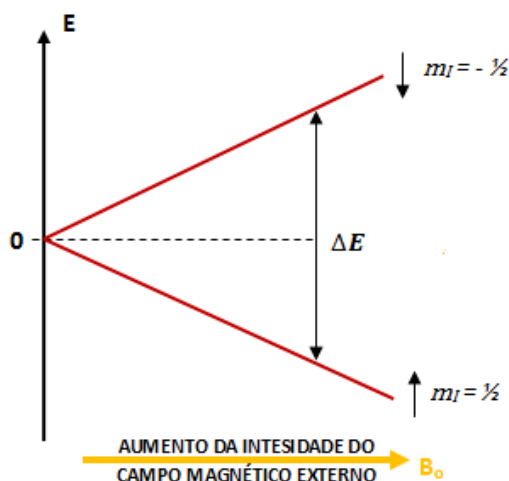


Figura 17. Efeito Zeeman e a sua dependência com a intensidade do campo magnético.⁶⁴

A partir de deduções mecânico-quânticas, referenciadas na literatura a energia de cada estado de spin é diretamente proporcional ao valor de m_I e da intensidade do campo magnético externo B_o , segundo a equação 5:

$$E = -m_I(\gamma h B_o / 2\pi) \quad (\text{Eq. 5})$$

onde γ é a razão giromagnética que é uma constante específica para cada núcleo e h é a constante de Planck.^{62,63}

Para o caso do próton, a diferença de energia entre os estados de spin é dada pela equação 6, a seguir:

$$\Delta E = (h\gamma B_o) / 2\pi \quad (\text{Eq. 6})$$

Portanto, conclui-se que tanto os elétrons quanto os núcleos atômicos possuem magnetismo intrínseco independente de uma circulação de corrente elétrica, logo o surgimento de um momento magnético de nuclear (μ) é

INTRODUÇÃO

proporcionado pelo fato da existência intrínseca do momento angular⁶². Estas duas grandezas vetoriais são relacionadas pela equação 7, abaixo:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (\text{Eq.7})$$

A partir desta equação é possível inferir a capacidade de interação do núcleo com o campo magnético externo, tendo em vista aspectos conceituais de mecânica vetorial, uma vez que o vetor momento angular de spin (\vec{L}), está apontado aleatoriamente no espaço e a partir da equação 7, nota-se que o vetor momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) é paralelo a (\vec{L}). Portanto o sentido deste vetor é evidenciado a partir da constante giromagnética, se $\gamma > 0$, os dois vetores apontam no mesmo sentido, caso contrário ($\gamma < 0$), os vetores apontam em sentidos opostos.⁶³

Contudo, um conjunto de núcleos atômicos de uma amostra na ausência de um campo magnético externo tem distribuição dos momentos magnéticos apontando em todas as direções do espaço, isto é, isotrópica. Contudo quando um campo magnético é aplicado o vetor momento magnético, inicia um movimento em torno do campo na forma de um cone, chamado de *precessão* (Figura 18), o qual mantém um ângulo constante entre os vetores μ e B_0 e com uma frequência angular característica chamada *frequência de Larmor*, proporcional ao campo magnético externo, através da equação 8:

$$\omega_o = \gamma B_o \quad (\text{Eq. 8})$$

onde ω é a frequência de Larmor expressa em unidades de rad.s^{-1} .⁶²

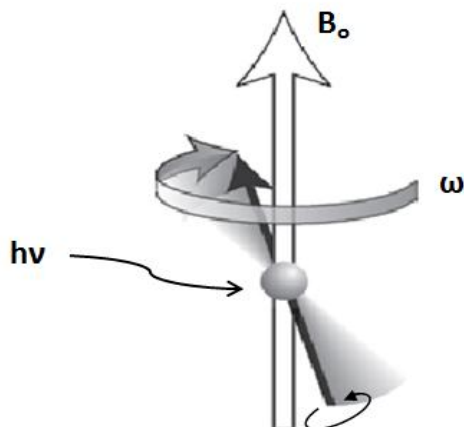


Figura 18. Movimento de precessão de spin quando ocorre o fenômeno de ressonância.⁶³

Esta frequência pode ser convertida para Hertz (Hz), por intermédio da equação 9:

$$\nu_o = (\gamma B_o)/2\pi \quad (\text{Eq. 9})$$

Portanto, o fenômeno de ressonância ocorre quando o núcleo é irradiado por uma onda de rádio com frequência (ν) igual à frequência de precessão de Larmor (ν_o), o que torna possível as transições de spin nuclear, através da condição de Bohr, representada na equação 10:

$$\nu = (\gamma B_o)/2\pi \quad (\text{Eq.10})$$

É importante destacar que quanticamente somente ocorre a absorção de energia sob a forma de radiação e conseqüentemente transição de spin nuclear, se existir um excesso populacional de spins no estado de menor energia^{63,64}. Portanto, se faz necessária uma equação que possa correlacionar a diferença de energia entre dois estado energéticos. A relação de distribuição de Boltzmann, representada na equação 11, é a solução mecânico-quântica para este problema:

$$P_{(m=-1/2)}/P_{(m=1/2)} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{Eq.11})$$

INTRODUÇÃO

nesta relação P é a população de partículas em cada estado, T é a temperatura absoluta em Kelvin e k é a constante de Boltzmann que assume o valor de $1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.^{64,65}

A Tabela VII apresenta alguns núcleos com propriedade e características importantes em RMN, tais como abundância natural, razão giromagnética (γ), *spin* e sensibilidade relacionada à ^1H .

Tabela VII. Propriedades em RMN de alguns núcleos atômicos (modificada).⁶⁴

Núcleo	Spin (I)	Abundância Natural (%)	γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Sensibilidade relacionada à ^1H
^1H	1/2	99,98	26,752	1,000
^2H	1	0,016	4,107	$1,45 \times 10^{-6}$
^{11}B	3/2	80,42	8,584	0,133
^{13}C	1/2	1,108	6,728	$1,76 \times 10^{-4}$
^{14}N	1	99,63	1,934	$1,00 \times 10^{-3}$
^{17}O	5/2	0,037	- 3,628	$1,08 \times 10^{-5}$
^{19}F	1/2	100	25,18	0,834
^{31}P	1/2	100	10,84	0,065

A partir da Tabela VII, nota-se que o núcleo ^1H , possui a mais elevada abundância natural (99,98%) e razão giromagnética, além disso, distribuição esférica de carga, ou seja, os campos elétrico e magnético que circundam este tipo de núcleo são esféricos, homogêneos e isotrópicos, o que facilita a obtenção dos espectros, característica esta advinda de seu número de spin (I) ser igual a $\frac{1}{2}$. Tais propriedades tornam o núcleo de ^1H o mais investigado em RMN-DT.^{63,65}

A diferença populacional prevista pela equação de Boltzmann, origina em uma magnetização resultante denominada M_0 paralela ao campo magnético (Figura 19a). Logo, a precessão deste vetor magnetização resultante (Figura 19b), atribuído à diferença populacional, é determinado pela espectroscopia RMN.^{63,64}

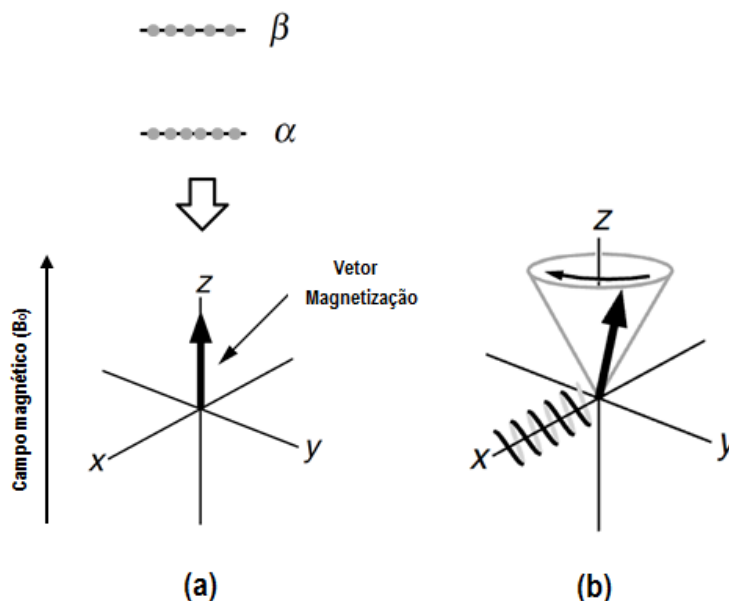


Figura 19. (a) Surgimento da magnetização resultante ao longo eixo-z; (b) precessão da magnetização.⁶³

Sendo assim através de um campo magnético oscilante B_1 gerado pela bobina de r.f., perpendicular a B_0 e com frequência igual à de Larmor, o vetor M_0 é transferida para o plano transversal. Quando o vetor magnetização volta a precessionar em torno de B_0 , esta componente transversal induz uma corrente na mesma bobina que é amplificada e registrada. A este sinal detectado em um experimento de RMN pulsado é chamado de FID (do inglês – *free induction decay*).⁶³⁻⁶⁵

A magnitude da componente transversal do vetor magnetização, denominada M_{xy} , é regida através da equação 12, pelo ângulo de rotação θ que M_0 faz com o eixo z.⁶²⁻⁶⁵

$$M_{xy} = M_0 \sin \theta \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde θ é o ângulo determinado pela intensidade e pelo tempo de duração do pulso (t_p) irradiado por B_1 segundo a equação 13. Logo, conclui-se que a intensidade máxima do sinal gerado por esta técnica ocorrerá quando este ângulo θ for igual a 90° .⁶²⁻⁶⁵

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (\text{Eq. 13})$$

INTRODUÇÃO

Por fim, após a aplicação do pulso de rf, ou B_1 desaparece e o sistema retorna ao equilíbrio ou os spins pertencentes a este sistema podem sentir este campo de distintas maneiras. A partir deste momento, processos de relaxação e de difusão, respectivamente, que serão descritos a seguir começam a atuar.⁶⁴

Relaxação

O processo de relaxação consiste no retorno da magnetização resultante ao estado de equilíbrio. Contudo, o sistema pode atingir este estado de equilíbrio a partir de dois processos de relaxação, denominados relaxação longitudinal ou *spin-rede* e relaxação transversal ou *spin-spin*.⁶¹⁻⁶⁶

Relaxação Longitudinal

Este processo possui caráter entálpico, por corresponder à troca de energia entre os spins nucleares excitados e a rede, fisicamente constituída por momentos magnéticos localizados na própria molécula ou em moléculas vizinhas, após a aplicação de B_1 .⁶¹⁻⁶⁶

Conquanto este processo não é imediato, sendo governado por uma constante exponencial de tempo (T_1), obtido pela equação 14:

$$M_z(t) = M_o \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) \right] \quad (\text{Eq. 14})$$

onde t é o tempo decorrido após o pulso de 90° em $t = 0$.⁶²⁻⁶⁴

Na prática o valor desta constante é obtido através da sequência de pulsos inversão-recuperação, abreviada por INVREC, onde um pulso de 180° é aplicado sobre o sistema, invertendo a magnetização resultante, e após a espera de um tempo δ , um pulso de 90° é aplicado, provocando o deslocando da magnetização resultante para o plano transversal, como indica a Figura 20.⁶⁴

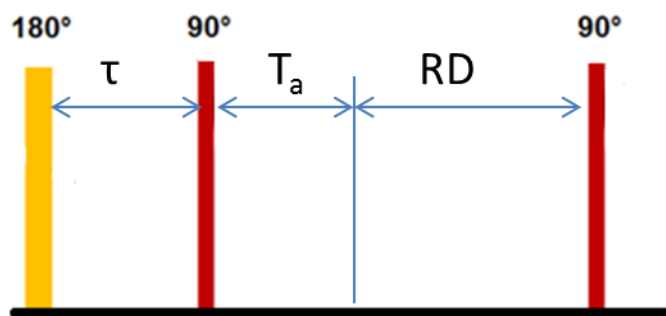


Figura 20. Diagrama de blocos da sequência inversão-recuperação (modificada).⁶⁴

Por fim, o valor de T_1 é obtido quando $M_z = M_0$ e seu valor é importante para determinar tempo de espera (RD) entre sucessivas aquisições de sinal em uma sequência de CPMG, pois se necessita de $5T_1$ para fazer com que a magnetização retorne 99,93% da sua intensidade ao equilíbrio, o que evita a saturação do sinal.⁶¹⁻⁶⁶

Relaxação Transversal

Este processo de retorno ao equilíbrio possui caráter entrópico e é caracterizado pelo decaimento das componentes da magnetização transversal a zero ($M_{xy} = 0$), gerando perda de coerência de fase causada por rápidos campos magnéticos flutuantes.⁶¹⁻⁶⁶

Analogamente à proposição da equação 14, este processo é governado por uma constante, atribuída a um decaimento exponencial e descrita pelas equações 15 e 16, abaixo:

$$M_y = -M_o \cos(\omega_o t) \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$M_x = M_o \sin(\omega_o t) \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde M_x e M_y são componentes transversais no plano x e y, respectivamente e T_2 é a constante de tempo comumente chamada constante de tempo de relaxação transversal ou constante de tempo de relaxação spin-spin.⁶¹⁻⁶⁶

Sendo assim, este processo ocorre devido às interações entre os spins

INTRODUÇÃO

que resultam em uma perda de coerência de fase. Esta perda de coerência é devido a interações diretas entre os momentos magnéticos individuais, sem que ocorra alteração na energia do sistema⁶⁰.

Em termos práticos, define-se o tempo de relaxação transversal efetivo, simbolizado por T_2^* , que é a resultante da não homogeneidade do campo magnético e também corrobora para o desaparecimento da magnetização no plano transversal⁶⁰. É importante ressaltar que $T_2^* < T_2$, já que a não homogeneidade do campo irá acelerar o processo de relaxação transversal.

Na prática o valor de T_2 é obtido a partir da sequência de pulsos Carr-Purcell-Meibom-Gil, abreviada por CPMG. Esta sequência consiste na aplicação de um pulso de 90° , que desloca a magnetização para o plano transversal, então se espera um tempo δ , para que os spins possam perder coerência de fase e aplica-se um pulso de 180° , este pulso irá proporcionar o restabelecimento da coerência de fases e o surgimento de um eco. Portanto são obtidos inúmeros ecos, através de um trem de pulsos de 180° até que ocorra o decaimento da magnetização a zero, como ilustrado no diagrama de blocos da Figura 21.

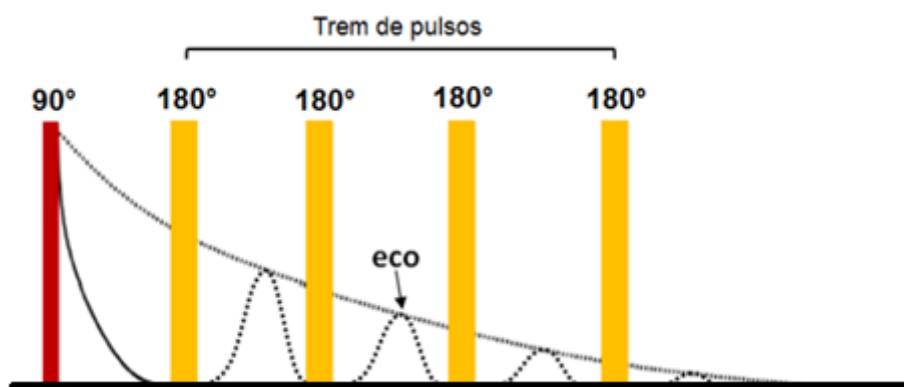


Figura 21. Diagrama em blocos da sequência CPMG.⁶⁴

Difusão

Conceitualmente, define-se como difusão, abreviada por (D), a tendência da matéria de igualar diferenças de concentração no meio através da migração, sendo assim, esta propriedade físico-química está intimamente relacionada com a dinâmica molecular do sistema sob pesquisa, podendo o seu valor variar entre a ordem de grandeza de $10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para sólidos até $100 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para

INTRODUÇÃO

gases.^{38,67}

É possível com a RMN em baixo campo medir D através da aplicação de um gradiente de campo magnético, abreviado por (g). Esta aplicação possui como finalidade resultar em valores de campo magnético distintos em diferentes posições da amostra, como indicado na Figura 22. Desta forma, em uma região o campo magnético será mais intenso, enquanto em outra será menos intenso.

Stejskal e Tanner desenvolveram em 1965 a técnica de gradiente com campo pulsado, do inglês (*Pulsed Field Gradient, PFG*) com o intuito de substituir a sequência desenvolvida por Carr e Purcell³⁸. A grande distinção reside no fato, desta última possuir o campo magnético incidente sobre a amostra durante toda a aquisição da medida. Tal condição é uma limitação instrumental, pois o longo tempo de aplicação das correntes sobre as bobinas de gradiente ocorre aumento da temperatura e por conseqüente influencia no valor de D .

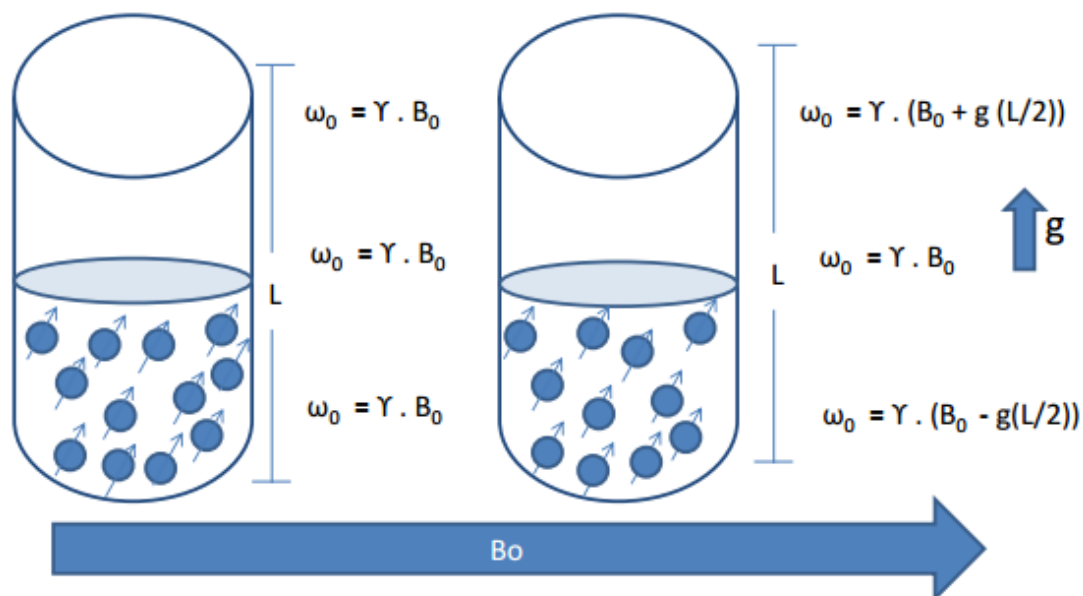


Figura 22. Efeito da difusão sobre os spins pertencentes a uma amostra.³⁸

Desta forma, para corrigir o problema da sequência de Carr e Purcell, Stejskal e Tanner reduziram o gradiente de campo magnético a somente

INTRODUÇÃO

pulsos, introduzindo o conceito da sequência denominada de Gradiente de Campo Pulsado com Eco de Spin, abreviada por PFGSE, do inglês Pulsed Field Gradient Spin Echo.³⁸

Sendo assim, a sequência consiste na aplicação de um pulso de 90° , que desloca a magnetização para o plano transversal e posteriormente um pulso de gradiente de intensidade (g) é aplicado durante um tempo δ . Após um tempo (t), um pulso de 180° é aplicado, transferindo a magnetização para o quadrante oposto, espera-se um tempo Δ para os spins difundirem, então se aplica um pulso final de gradiente, com intensidade (g) durante um tempo (δ), e após um intervalo de tempo de $2t$, um eco é gerado, conforme Figura 23.

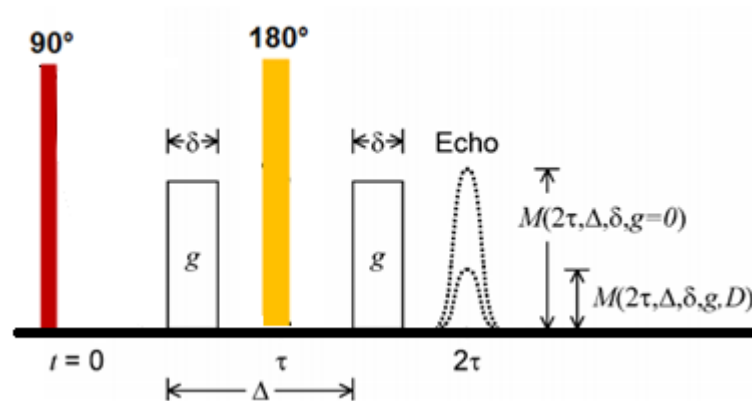


Figura 23. Sequência PFGSE (modificada).⁶⁸

Contudo, em 1970, Tanner realizou modificações na sequência, aplicando três pulsos de 90° ao invés de um de 90° e outro de 180° , conforme apresentado na Figura 24, resultando na sequência de Gradiente de Campo Pulsado com Eco Estimulado, abreviada por PFGSTE, do inglês Pulsed Field Gradient Stimulated Echo.³⁸

INTRODUÇÃO

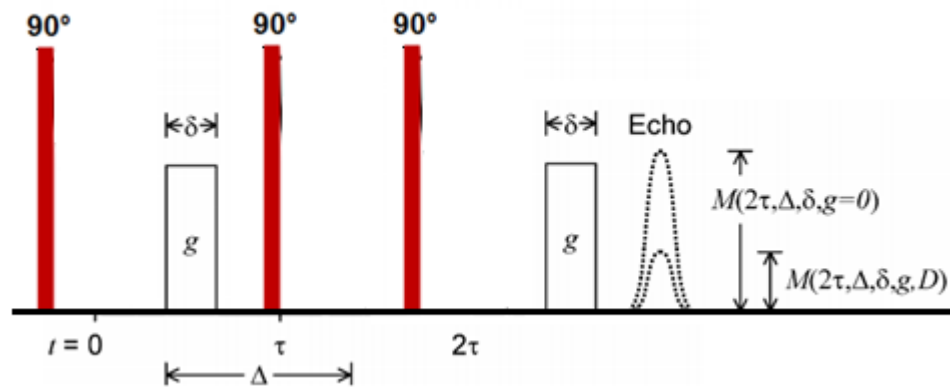


Figura 24. Sequência PFGSTE (modificada).⁶⁸

A modificação realizada por Tanner fundamenta-se na redução da influência de T_2 na medida de D . Uma vez que na sequência PFGSE a magnetização localiza-se no plano transversal durante o tempo Δ de difusão dos spins, desta forma a atenuação da magnetização é fortemente influenciada pela relaxação transversal.³⁸

Porém na sequência PFGSTE, enquanto os spins estiverem difundindo durante o tempo Δ , a magnetização estará sobre o eixo z , sendo assim, submetida à relaxação longitudinal. Por fim, conclui-se que a sequência PFGSTE é mais adequada quando se recorda que a relaxação longitudinal ocorre mais lentamente.³⁸

Portanto a sequência PFGSTE, consiste na aplicação de um primeiro pulso de 90° que leva a magnetização ao plano transversal. Em seguida aplica-se o pulso de gradiente de campo magnético de intensidade (g) por um tempo de duração δ . Tal pulso possui como finalidade “rotular” a posição inicial dos spins. Em seguida, aplica-se um novo pulso de 90° , levando a magnetização para o eixo z , porém neste momento no sentido inverso. Aguarda-se então um período de tempo Δ para que os spins possam sofrer a difusão.

Após este tempo, aplica-se um novo pulso de 90° , retornando a magnetização ao plano transversal, seguido da aplicação de um pulso de gradiente de intensidade (g) e tempo de duração δ . Este segundo pulso de gradiente irá “marcar” ou “rotular” a posição final dos spins e será obtido um eco. A amplitude desse eco depende muito pouco de T_2 , devido ao tempo em

INTRODUÇÃO

que a magnetização residi no plano transversal ser pequeno, desta forma o eco dependerá fundamentalmente de T_1 e de D .

Por fim, para a determinação de D , tal sequência é aplicada repetidas vezes, com valores diferentes para os parâmetros, obtendo-se então a atenuação do eco para cada uma dessas variações. Sendo o valor de D , calculado a partir da equação 17 proposta por Tanner.^{38,69}

$$\ln\left(\frac{M}{M_0}\right) = -\frac{(\Delta-\delta)}{T_1} - 2\frac{\delta}{T_2} - \ln 2 - \gamma^2 \cdot D \cdot g^2 \cdot \delta^2 \cdot \left(\Delta - \frac{1}{3}\delta\right) \quad (\text{Eq. 17})$$

As técnicas e experimentos citados anteriormente para condução de experimentos para obtenção de D por RMN são bastante conhecidos devido ao algumas vantagens como detecção do eco de spin sob campo magnético homogêneo, medição de D para uma ampla gama de valores e variação da área do pulso para atenuação do eco. Por outro lado, a principal desvantagem das técnicas de PFG está na produção de calor na bobina de r.f, vibrações e correntes de vórtice que podem provocar alterações apreciáveis no valor de D .^{38,56}

Ressonância Magnética Bidimensional no Domínio do Tempo

A técnica de Ressonância Magnética Bidimensional no Domínio do Tempo, abreviada por RMN-DT-2D, consiste em se descobrir funções de distribuição, que possibilite a melhor atenuação do sinal, refletido em um mapa bidimensional, que pode ser do tipo Difusão *versus* Tempo de Relaxação Transversal (D - T_2) ou Tempo de Relaxação Longitudinal *versus* Tempo de Relaxação Transversal (T_1 - T_2).^{70,71}

No caso de medidas de D - T_2 , as superfícies de contorno são descritas pela equação 18.⁷¹

$$A_{D,T_2}(t,\delta) = \iint dD dT_2 fT_2(D, T_2) \cdot \exp\left\{-\gamma^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \cdot \left(T_2 - \frac{4\delta}{3}\right) \cdot D\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (\text{Eq.18})$$

INTRODUÇÃO

Onde $f_{TD}(D, T_2)$, consiste na função de distribuição que correlaciona difusão e relaxação transversal e t é o tempo total para a aquisição dos ecos estimulados.⁷¹

Na prática, estes mapas de contorno são obtidos por meio de uma sequência híbrida, abreviada por D- T_2 , e apresentada na Figura 25.

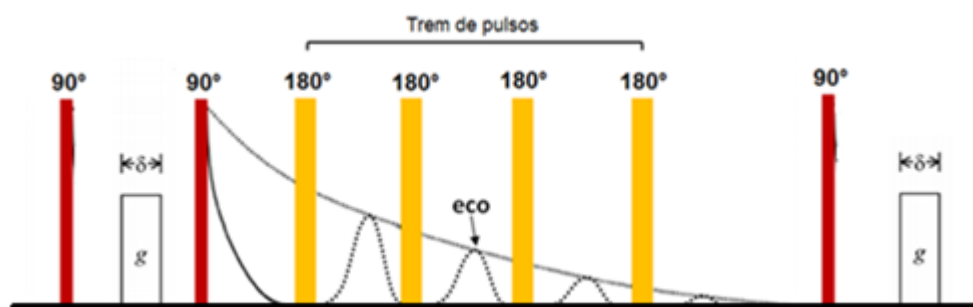


Figura 25. Sequência Híbrida D- T_2 (modificada).^{64,68}

Nesta sequência, combina-se a PFGSTE com CPMG. Primeiramente, aplica-se um pulso de 90° para que a magnetização seja deslocada para o plano transversal. Então um pulso de gradiente de intensidade (g) é aplicado durante um tempo δ , este pulso irá “rotular” a posição inicial dos spins. Em seguida um pulso de 90° é aplicado para deslocar a magnetização para o eixo z (sentido oposto). Então sucessivos pulsos de 180° são aplicados e a cada pulso um eco é gerado. Após um tempo Δ , estes ecos são atenuados enquanto os spins pertencentes ao sistema sofrem a difusão. Por fim, um pulso de 90° , retorna a magnetização para o plano transversal e um pulso de gradiente de intensidade (g) é aplicado por um tempo δ , para ‘rotular’ a posição final dos spins no sistema.

Para as medidas de T_1 - T_2 , as superfícies de contorno são descritas pela equação 19.^{71,72}

$$A_{T_1, T_2}(t, t_r) = \iint dT_1 \cdot dT_2 \cdot f(T_1, T_2) \cdot \exp\left\{-\frac{t}{T_1}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{t}{T_2}\right\} \quad (\text{Eq. 19})$$

INTRODUÇÃO

onde, $f(T_1, T_2)$ é a função de distribuição que correlaciona os tempos de relaxação longitudinal e transversal, t é o tempo total de formação dos ecos após o pulso de 90° , e T_r é o tempo de espera entre um pulso inicial de 180° e o seguinte de 90° , como indicado no diagrama de blocos da Figura 26.

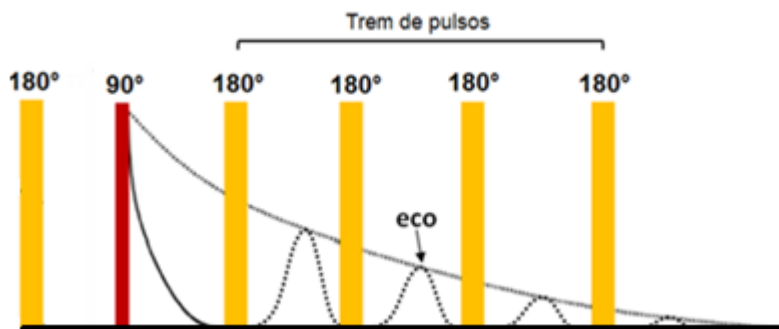


Figura 26. Sequência híbrida T_1 - T_2 (modificada).⁶⁴

Nesta sequência, aplica-se primeiramente um pulso de 180° , que inverte a magnetização para o eixo z (oposto). Então se espera um tempo T_r e se aplica um pulso de 90° , que possui a função de rotacionar a magnetização para o plano transversal. Por fim, são obtidos inúmeros ecos, através de um trem de pulsos de 180° até que ocorra o decaimento da magnetização a zero e o sinal é atenuado e um contorno de superfície é obtido a partir da equação 18.

1.1.4. Aplicações da RMN-DT em Petroquímica

Atualmente, uma das principais vertentes de aplicação da RMN-DT em petroquímica, situa-se em estudos petrofísicos. Estes estudos tornam-se relevantes tendo em vista que o petróleo é encontrado em rochas porosas que alcançam 10km de profundidade³⁸. O conhecimento do tamanho dos poros destas rochas é imprescindível para uma exploração bem sucedida, uma vez que fases contendo óleo, água e gás natural podem coexistir.

Sendo assim, exemplares de amostras de rochas podem ser trazidas à superfície para análise, porém este é um processo que demanda longo tempo e que pode não fornecer informações contínuas acerca do poço que está sendo explorado. Deste modo, foi desenvolvida a técnica conhecida com perfilagem

INTRODUÇÃO

de poços. Nestes estudos, uma inovação é aplicada com respeito ao campo magnético, uma vez que na perfilagem existe o fenômeno do *inside-out* NMR (RMN de dentro para fora), na qual o campo deve ser gerado de forma que se projete para fora do instrumento.³⁸

Concomitantemente, tem sido bastante difundido, estudos reológicos com amostras de petróleo que visam correlacionar propriedades físico-química com estudos relaxométricos e difusiométricos. Exemplos destas aplicações consistem em pesquisas que demonstram ser possível a partir de simples medidas de T_2 prever propriedades como índice de refração, densidade e viscosidade de frações de petróleo²³. Estes estudos são importantes na construção de modelos matemáticos que descrevem com perfeição o comportamento do petróleo, com maior velocidade e eficiência.

Por fim, a aplicação de RMN-DT bidimensional tem recebido crescente interesse nos estudos petroquímicos. Estas pesquisas são interessantes para a aquisição a partir de mapas de contorno de características físico-químicas de emulsões⁷¹. Esta técnica tem sido empregada de forma crescente nos estudos da influência de agentes desmulsificantes e principalmente na caracterização do petróleo a partir dos seus diversos constituintes.³⁸

2. OBJETIVOS

Esta pesquisa possui como objetivo, aplicar a técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para avaliar *on line* o potencial do biopolímero quitosana na biorremediação de ambientes marinhos contaminados por petróleo.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa consistem em:

- i) Avaliar a ação de biosorvente da quitosana em petróleo por meio de medidas *on line* por ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) .
- ii) Estudar a influência do biomaterial quitosana separadamente em cada fase que compõe o sistema petroquímico.
- iii) Simular acidentes petroquímicos e realizar ensaios bidimensionais *on line*, utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT-2D) com a finalidade de inferir sobre a ação e interação da quitosana neste sistema.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Descrição do Equipamento.

Na realização deste trabalho utilizou-se um espectrômetro de RMN Maran Ultra-2, projetado pela Oxford Instruments Molecular Biotools Ltd, presente no Núcleo de Competências em Química do Petróleo NCQP/LABPETRO-UFES. O equipamento apresentado na Figura 27(a) opera com um campo magnético de 52 mT, frequência de Larmor de 2,2 MHz para o núcleo ^1H .



Figura 27. Equipamento de RMN-DT presente no NCQP/LABPETRO-UFES (a) e porta-amostras (b).⁶⁴

Este equipamento é composto de três módulos que compõe os magnetos, sensor de temperatura referente ao imã e o modulo eletrônico, visualizando-se da esquerda para a direita, respectivamente. No módulo dos magnetos encontram-se as duas faces de um imã, dispostas de forma perpendicular ao plano da bancada e separadas por aproximadamente 60 mm. Entre os imãs e a bobina de radiofrequência se encontra uma sonda de 51 mm de diâmetro interno, que foi utilizada na realização de todas as análises. Dentro desta sonda insere-se o porta-amostra, apresentado na Figura 27(b), sendo este constituído de vidro comum no formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro externo e aproximadamente 180 mm de altura.³⁹

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Devido à arquitetura do posicionamento dos magnetos, o campo magnético estático (B_0) deste equipamento é paralelo à bancada. O que significa que o eixo z é paralelo à bancada e o eixo da amostra é o y. No eixo y a região de incidência do campo magnético mais homogêneo é de 40 mm, sendo que no centro desta região o campo possui maior intensidade e homogeneidade. Com objetivo de posicionar a amostra nesta região existe um gabarito, que permite realizar esta operação. Neste módulo ainda se encontram as bobinas laterais para análises com gradiente de campo magnético e uma circulação interna de água para evitar o superaquecimento das bobinas, quando o amplificador de gradiente estiver em operação.³⁹

No módulo de controle da temperatura há um visor de temperatura, cujo sensor se localiza próximo aos imãs, dessa forma o controle de temperatura é feito sobre os magnetos. A temperatura é estabilizada em $(35,0 \pm 0,2)$ °C. Por fim, a parte instrumental possui o módulo do sistema eletrônico que contém os programadores de pulsos, os amplificadores, o receptor, os conversores de sinais e as portas de comunicação entre o espectrômetro e o computador e o espectrômetro e a unidade de controle do gradiente.

O equipamento Maran é interfaceado através do software RINMR[®]5.5, que utiliza a linguagem pascal para a programação de pulsos e a linguagem Visual Basic[®], para todo o controle de rotinas de procedimentos em ambiente Windows.⁷²

Enfim, nos ensaios de RMN-DT-2D se faz necessário a utilização do gradiente de campo magnético, em conjunto com os acessórios: amplificador de potência, controlador das bobinas de gradiente e o sistema de refrigeração dos magnetos, que consiste em um banho criostático de água deionizada a 20°C. Com relação a estas bobinas, elas são blindadas e podem ser operadas com até 55 A em regime pulsado, gerando assim um gradiente de campo magnético, que atinge em seu máximo, aproximadamente, 45 G.cm^{-1} , controlado em frações de 0 a 32767 deste valor. Em todos os ensaios, a fração máxima utilizada foi de 32000 do campo magnético, proporcionado pelo gradiente.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2. Material

3.2.1. Quitosanas

A quitosana utilizada nesta pesquisa possui alto grau de desacetilação (superior a 80%) e foi adquirida da Sigma-Aldrich. Em todos os ensaios, foi utilizada a forma pulverizada, sem nenhum tratamento prévio deste biomaterial. Enfim, os testes de interação com petróleos foram realizados com uma massa que se situa na faixa de 0,16 a 1,5g.

3.2.2. Petróleos contendo emulsão do tipo água em óleo

As amostras de petróleo foram concedidas pela PETROBRAS e NCQP. Antes da realização dos ensaios por RMN-DT, todas as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno e seladas para minimizar os riscos de perdas de frações leves. Os ensaios de biosorção foram realizados com 27,00 g de cada amostra de petróleo.

A tabela VIII apresenta os dados provenientes da caracterização física e química das doze amostras de petróleos pesados e médios usados nos ensaios de interação com o biomaterial quitosana.

A caracterização de todas estas amostras de petróleos foi realizada segundo a ASTM-D 7042-12 para viscosidade e ASTM-D 4007-11 para a determinação do teor de água, sais e sedimentos (BSW)^{73,74}. Os resultados destas caracterizações foram usados para interpretações dos resultados obtidos.

Os valores de viscosidade para este conjunto de amostras variaram na faixa entre 32,521 e 2131,44 mm².s⁻¹, a densidade de 0,8770 a 0,9530 g.cm⁻³ e o teor de água, sais e sedimentos (BSW) situou-se entre 3,40 e 75,71% (v/v), como observado na tabela abaixo.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tabela VIII. Caracterização dos petróleos por métodos ASTM.

Petróleo	°API	Viscosidade (mm².s⁻¹)	Densidade (g.cm⁻³)	BSW (V/V)
1	19,5	553,63	0,9330	9,00
2	19,2	651,82	0,9355	36,00
3	19,2	673,93	0,9530	12,00
4	17,6	2131,40	0,9450	12,00
5	19,4	528,01	0,9342	26,32
6	19,0	671,12	0,9363	10,00
7	19,3	581,50	0,9357	8,00
8	29,2	32,83	0,8770	3,60
9	28,8	32,52	0,8789	3,40
10	28,0	79,21	0,8832	69,02
11	27,5	103,05	0,8859	75,71
12	22,3	58,11	0,9164	0,20

É importante mencionar que as sete primeiras amostras listadas na Tabela VIII foram desidratadas segundo a ASTM-D 4007-11, a fim de estudar separadamente o comportamento do biosorvente sobre o óleo desidratado e a água.⁷⁴

3.2.3. Frações de petróleo

O petróleo escolhido para realizar os experimentos de destilação de acordo com a norma ASTM-D 2892-11 foi à amostra 12, a qual produziu doze frações com cores que variavam entre incolor e verde-escuro, Tabela IX, refletindo sua composição química^{75,23}. Estas amostras foram armazenadas em frascos de âmbar para a proteção contra degradação proveniente da exposição à luz, vedadas e armazenadas em refrigeradores para prevenir a perda de componentes leves. Para os estudos de interação com o copolímero quitosana, uma massa de 25,00 gramas das frações assinaladas foi utilizada.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tabela IX. Temperatura de corte e características das frações.

Fração	T _{corte} (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	Coloração
1	80	0,6598	Incolor
2*	110	0,7282	Incolor
3	140	0,7569	Incolor
4*	170	0,7811	Castanho-Claro
5	210	0,8122	Castanho-Claro
6*	240	0,8420	Castanho-Claro
7	270	0,8640	Castanho-Escuro
8	290	0,8753	Castanho-Escuro
9	320	0,8850	Castanho-Escuro
10*	350	0,8992	Verde
11*	380	0,9104	Verde-Escuro
12	400	0,9159	Verdo-Escuro

*Frações analisadas após adição de quitosanas.

3.3. Métodos

Os ensaios desta pesquisa obdeceram dentro de uma análise geral ao fluxograma apresentado na Figura 28. A etapa 1 consistiu na realização dos ensaios preliminares de otimização do sistema a ser pesquisado e foram realizados em placas de Petri.

Posteriormente na etapa 2, após o sistema ter sido otimizado, os estudos foram conduzidos dentro de um espectrômetro de RMN-DT, onde foram realizados ensaios relaxométricos e difusiométricos, além de experimentos utilizando sequências de pulsos bidimensionais na ausência e na presença do biosorvente quitosana.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A etapa 3 desta pesquisa consistiu na realização de uma destilação fracionada do óleo de número 12 (Tabela VIII), possibilitando o estudo o biosorvente de forma específica em frações. Consequentemente, foi realizada a desidratação do petróleo (Etapa 4), fornecendo o óleo desidratado e a água proveniente deste processo. Sob a fase oleosa proveniente desta etapa, foi conduzido ensaios de EPR, que consistiu na etapa 5.

Por fim, foi analisada na etapa 6, a influência da quitosana tanto em óleos desidratados quanto nas águas emulsionadas por relaxometria e técnicas de RMN-DT-2D.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

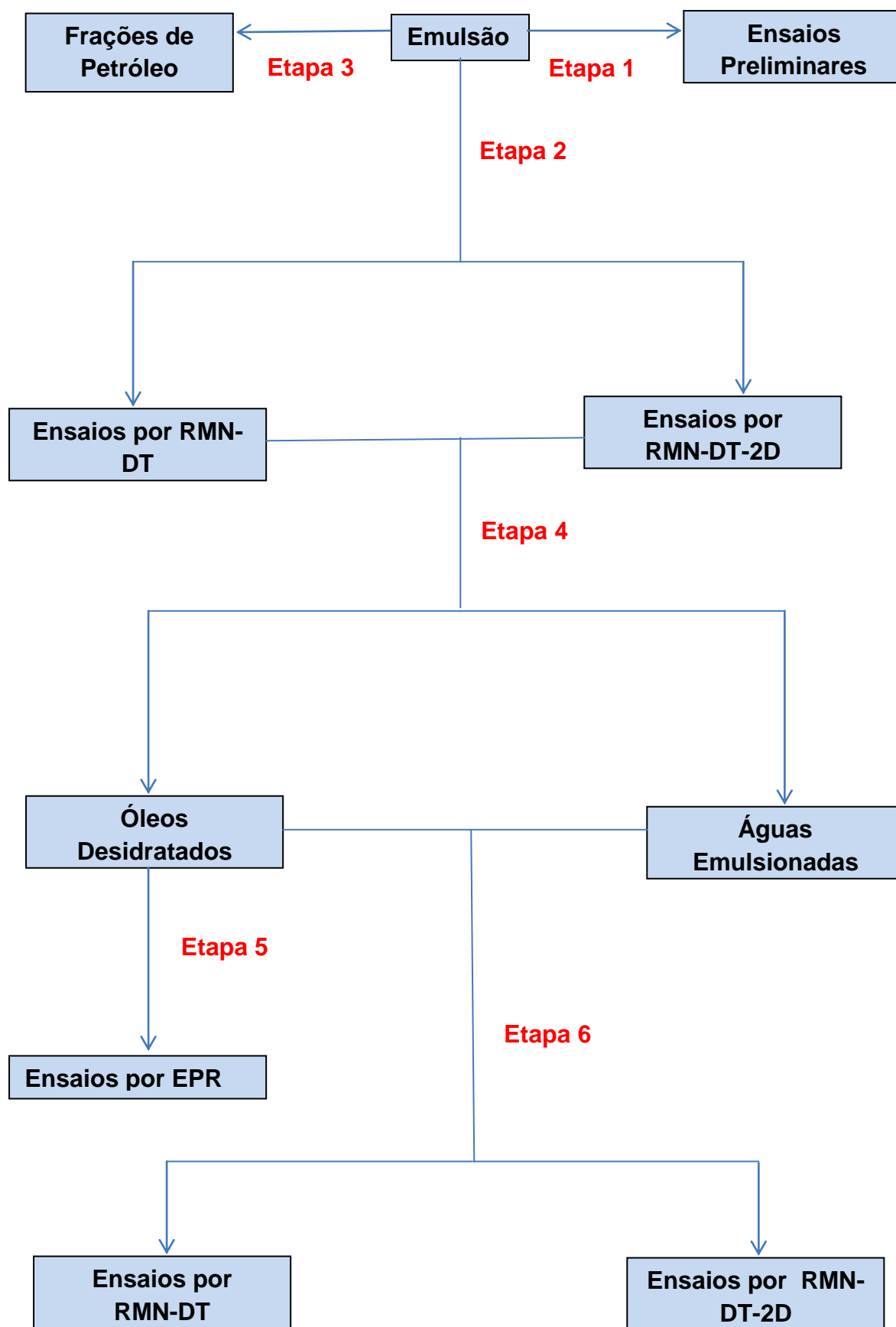


Figura 28. Fluxograma adotado na condução da pesquisa.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Simulação de Acidentes Petroquímicos.

Ensaio preliminares foram realizados simulando acidentes petroquímicos em placas de Petri, como mostrado na Figura 29. Águas marinhas coletadas no estado do Espírito Santo foram utilizadas nestes ensaios. Neste conjunto de experimentos preliminares, uma massa de 0,2 g de quitosana foi adicionada em 20,00 g de água marinha contaminada com 2,00 g de petróleo.

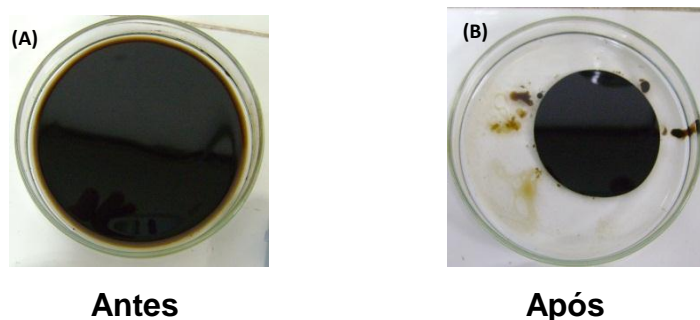


Figura 29. Efeito da quitosana no processo de aglomeração de petróleo em ambientes marinhos contaminados.

Posteriormente, estes ensaios foram repetidos em um tubo cilíndrico de vidro usado como porta-amostras. Estes tubos foram colocados dentro do magneto, e antes de cada experimento de CPMG as amostras foram estabilizadas a 27,5 °C, sendo esta temperatura monitorada usando um termômetro óptico (FOT Lab Kit Fluoroptic Thermometer), da LUXTRON, e somente após este procedimento a quitosana pulverizada foi adicionada ao sistema. As medidas de RMN-DT foram realizadas com três aquisições de 30 s por 1,5 minutos, tempo este que correspondia à ação do biosorvente nos ensaios preliminares.

3.3.2. Sequências de Pulsos

RMN-DT unidimensional

Inicialmente, estudos foram conduzidos para determinar o tempo de relaxação longitudinal (T_1) através da sequência de pulsos de inversão-

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

recuperação para todos os sistemas, com o objetivo de estimar o valor de Recycle Delay (RD) e conseqüentemente evitar a saturação do sinal de RMN.

Posteriormente, a seqüência de pulsos (CPMG) foi aplicada com pulsos de 90° e 180° que possuíam durações de 8,2 μ s e 16,4 μ s, respectivamente. As amostras foram analisadas por um tempo de reciclagem de 15s para as águas e 4s para os petróleos, para um total de 8 transientes somados, com um tempo de espera entre os pulsos de 200 μ s e um número de ecos acumulados de 8196 para os petróleos e 32768 para a água.

O decaimento do eco para as amostras foi invertido usando a transformada inversa de Laplace (TIL), através do software WinDXP® 3.0 para obter os valores do tempo de relaxação transversal (T_2) e as áreas relativas a cada pico, permitindo interpretações quantitativas e qualitativas dos ensaios. O software Origin 8.0®, também foi utilizado na obtenção dos valores de T_2 , através das constantes das curvas que representavam os decaimentos exponenciais dos sistemas sob estudo.

Ademais, todas as análises foram realizadas em triplicata e foram retiradas as medias de cada medida. Os valores de T_2 usados nesta pesquisa corresponde a media logarítmica de T_2 , demonstradas nos gráficos com a legenda ($\text{Log}T_2$) em microssegundos.

Enfim, como discutido na literatura os valores de T_1 e T_2 são muito próximos em meio líquido^{62,63,65,66}. Portanto, apenas a seqüência CPMG e os valores de T_2 foram utilizados para monitorar *on line* o processo de interação do copolímero quitosana sobre as amostras de petróleo.

RMN-DT Bidimensional

Os experimentos bidimensionais de difusão (D) acoplados a seqüência de T_2 serão designados como (D- T_2). Estes foram realizados usando um gradiente de campo magnético pulsado (PFG), para permitir a aquisição de mapas de contorno que refletisse a interação do biosorvente sobre os diferentes ambientes químicos que compõe este sistema, em simulações de acidentes petroquímicos dentro de um equipamento de RMN-DT.

Para estes ensaios, 32768 ecos foram registrados para cada um dos 8 transientes acumulados, com um intervalo entre ecos de 150 μ s. Nove valores

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

de intensidade de gradiente (G) com duração do pulso (δ) de 10.0 ms e tempo de espera (Δ) de 22 ms foram aplicados, variando-os linearmente entre 0 a 32 G.cm⁻¹, com uma duração do pré-gradiente (D_1) de 20.0 ms e intervalos entre dois pulsos de 90° (D_2) de 11 ms.

Ensaio bidimensionais que intercorrelacionam os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2), serão designados ao longo deste trabalho como (T_1 - T_2). Para aquisição dos mapas de contorno que reflete esta técnica aplicada ao sistema proposto, foi utilizada uma sequência híbrida, que combina inversão-recuperação e CPMG. As amostras foram analisadas com 32768 ecos registrados para cada transiente, intervalo entre ecos de 200 μ s, tempo de reciclagem de 15s, para um total de 8 scans. Por fim, tanto os mapas de D - T_2 quanto T_1 - T_2 foram obtidos utilizando o software Matlab 7.0[®].

3.3.3. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As análises por espectroscopia de EPR foram realizadas com as amostras de petróleo em temperatura ambiente acomodadas em tubos de vidro. Foi usado um espectrofotômetro Bruker EMX 300 operado em frequência próxima de 9,5 GHz (banda-X), precisamente determinada, com frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 2,024 G e potência de micro-ondas de aproximadamente 20 mW, presente nas instalações da EMBRAPA *Instrumentação* na cidade de São Carlos-SP.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados, discutidos e avaliados os resultados obtidos por RMN-DT referentes aos ensaios de biosorção de petróleo em ambientes marinhos contaminados. Também são discutidos e analisados os resultados de EPR acerca da interação deste biopolímero, com amostras de petróleo pesado. Por fim, resultados acerca da interação com frações e por RMN bidimensional de acidentes *on line* são avaliados.

4.1. Petróleos contendo emulsões do tipo água em óleo.

A adição do copolímero quitosana em todos os petróleos investigados (Tabela VIII) provocou aumento da viscosidade do sistema, o qual é refletido nas medidas de RMN-DT por meio da redução nos valores de T_2 , como pode ser observado nas curvas de decaimento típicas de CPMG, na Figura 30.

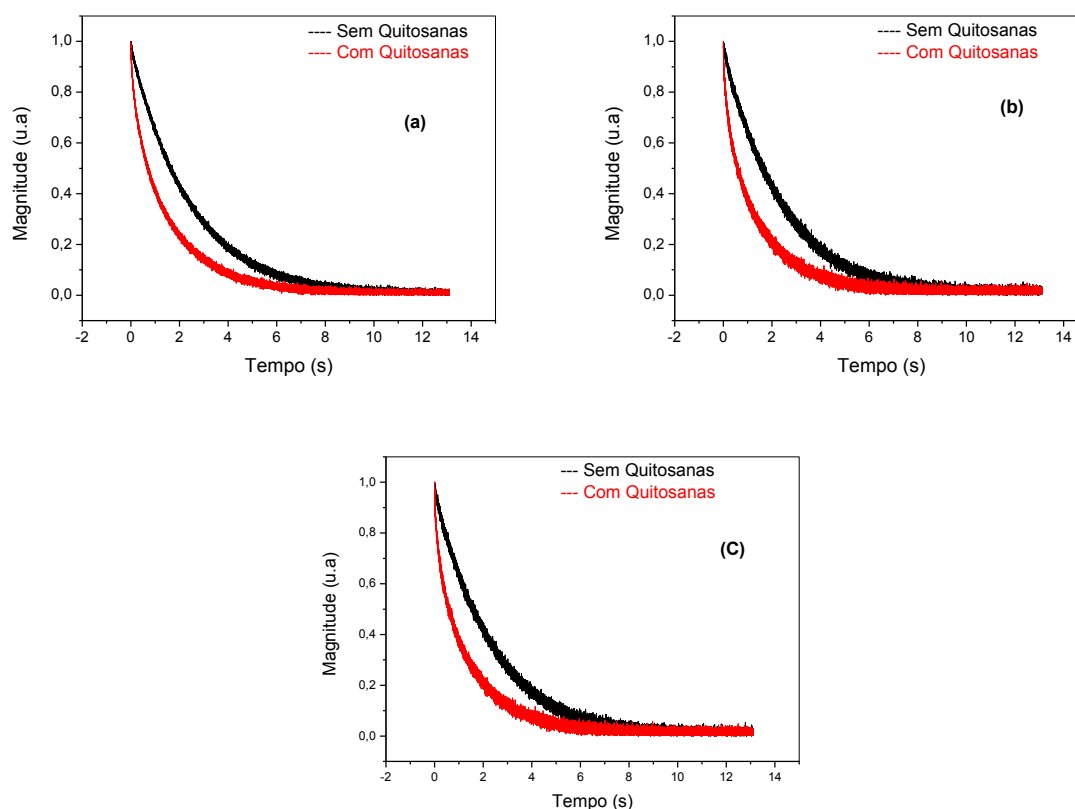


Figura 30. Efeito da adição de quitosana sobre as curvas de decaimento obtidos por CPMG para diferentes amostras de águas: (a) 1, (b) 2 e (c) 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado que o aumento da viscosidade acima relatado, está associado à redução nos valores de T_2 , referente ao ambiente químico da água emulsionada presente em todas as amostras de petróleo. Esta redução de T_2 é considerável após a aplicação do biomaterial quitosana. Para todas as amostras de petróleo as variações foram muito similares e da ordem de 30%, como por exemplo, para o petróleo 1, que possuía um T_2 de 1534,0 ms antes da adição de quitosana e após a adição do biomaterial este valor reduziu-se para 992,0 ms. Contudo, a menor variação ocorreu na amostra 4, Figura 29(c). Nesta amostra, o T_2 inicial referente à água era de 601,7 ms e após a adição do biomaterial, este valor reduziu-se para 506,0 ms, correspondendo a uma variação de 15%. Contudo, nota-se que as amostras de petróleo, possuem valores de viscosidade próximos, com exceção desta amostra, o que leva a inferir, que não houve uma redução significativa na viscosidade deste sistema químico, devido a esta amostra já possuir elevada viscosidade, segundo a tabela VIII.

As curvas de distribuição de T_2 nas Figuras 31(a), (b) e (c) mostram dois picos, os quais podem ser atribuídos a diferentes populações de hidrogênio. O primeiro pico (esquerda) apresenta menores valores de T_2 e refere-se ao óleo presente nas emulsões. Esta população de spins de hidrogênio possui uma maior restrição à mobilidade molecular, o que possibilita que os hidrogênios presentes em tais ambientes possam sofrer uma relaxação transversal mais rápida. Contudo, foi observado que após a adição do biosorvente, ocorreu um deslocamento deste pico para maiores valores de T_2 , o qual é atribuído a interações da quitosana com frações pesadas presentes no óleo e a formação de precipitado como será demonstrado na seção 4.4.

Por outro lado, o segundo pico presente nos gráficos de distribuição do tempo de relaxação transversal, refere-se à água emulsionada presente neste sistema, pois T_2 é bem longo (>500ms).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

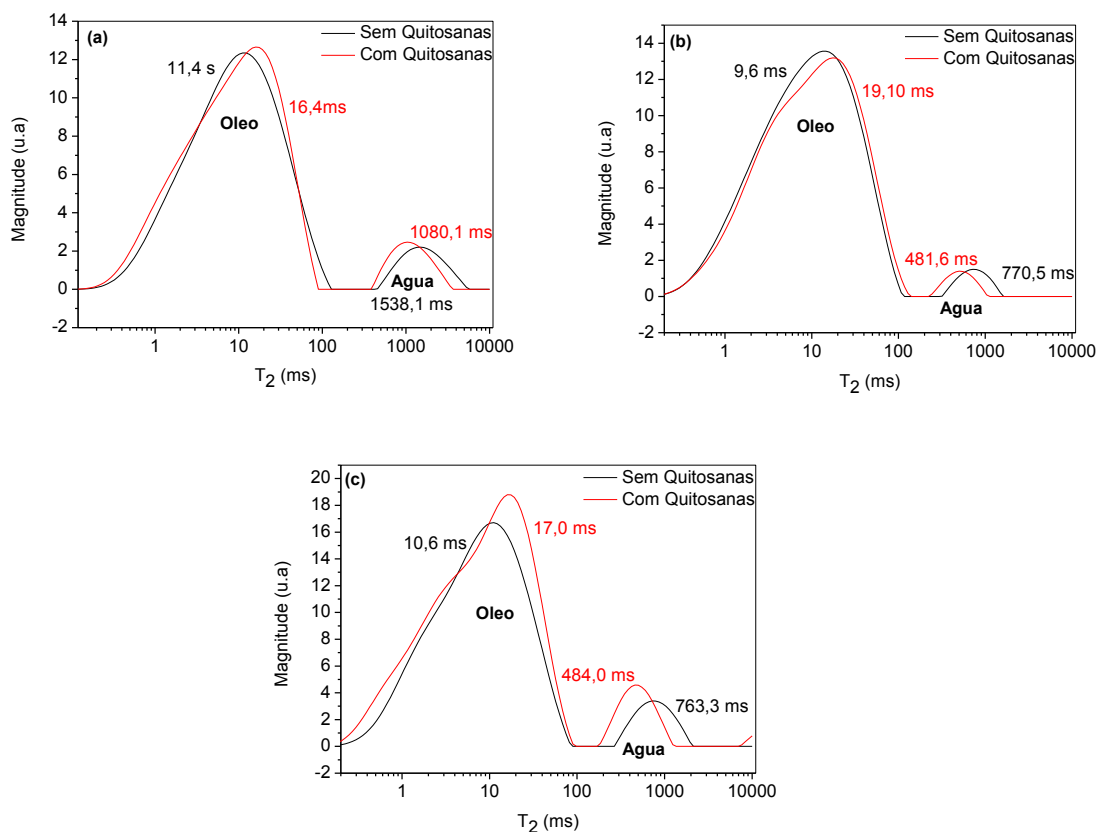


Figura 31. Curvas de distribuição de T_2 para os petróleos (a) 1, (b) 2, (c) 6.

Os prótons da água emulsionada presente nas amostras de petróleo podem apresentar diferentes ambientes químicos, o que conduz a diferenças significativas na mobilidade molecular. Este fato pode ser verificado na Figura 32, onde se observa claramente uma diferença apreciável de T_2 de aproximadamente 1,50s da água destilada em relação à emulsificada.

Esta redução significativa nos valores do tempo de relaxação transversal para estes sistemas ocorre devido ao fato da presença de gotas de óleos na água emulsionada, o que tornam este ambiente químico mais restrito, quando comparado à água livre, reduzindo, portanto o tempo de relaxação dos hidrogênios. Também se faz importante destacar que a aplicação do biopolímero, provoca um deslocamento do pico referente à água emulsionada para menores valores de T_2 . Por fim, este deslocamento sugere o surgimento de complexação com os metais presentes na forma de sais dissolvidos neste ambiente químico com o grupo amino presente na estrutura glicosídica da quitosana.^{17,18,50}

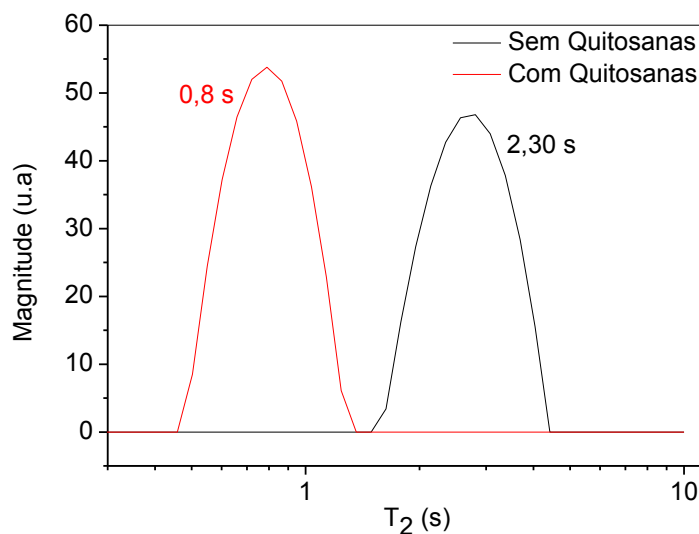


Figura 32. Comparação entre os valores de T₂ para a água livre e emulsionada.

Em suma, a capacidade de biosorção deste biomaterial está associada a sua alta área superficial, principalmente se for aplicado sob a forma pulverizada e a capacidade de formação de complexos como referenciado na literatura com metais⁴², o que foi observado de forma inédita por RMN-DT, através de mudanças nos tempos de relaxação transversal, que refletem alterações nos ambientes químicos, onde o biosorvente atua.

Para confirmar a hipótese de interação deste biomaterial com metais, testes foram realizados somente com amostras de águas provenientes do processo de desidratação dos petróleos, como evidenciado na próxima seção.

4.2. Águas da desidratação de petróleos.

As Figuras 33 (a), (b) e (c) mostram resultados típicos do conjunto de amostras de águas provenientes da desidratação das emulsões 1, 2 e 7 respectivamente. Estes resultados indicam uma redução superior a 0,6 s nos tempos de relaxação transversal. Estas alterações estão associadas à formação de ligações com metais através dos grupos aminos presentes na estrutura do biopolímero que são capazes de realizar complexação. A ocorrência de complexação é favorecida devido à alta concentração de metais presentes na fase aquosa e do pH levemente básico (pH ~ 7,3), que possibilita

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a formação de precipitados constituídos por metais e quitosanas no meio reacional, aumentando a viscosidade e influenciando diretamente nas medidas de relaxometria através da redução de T_2 .

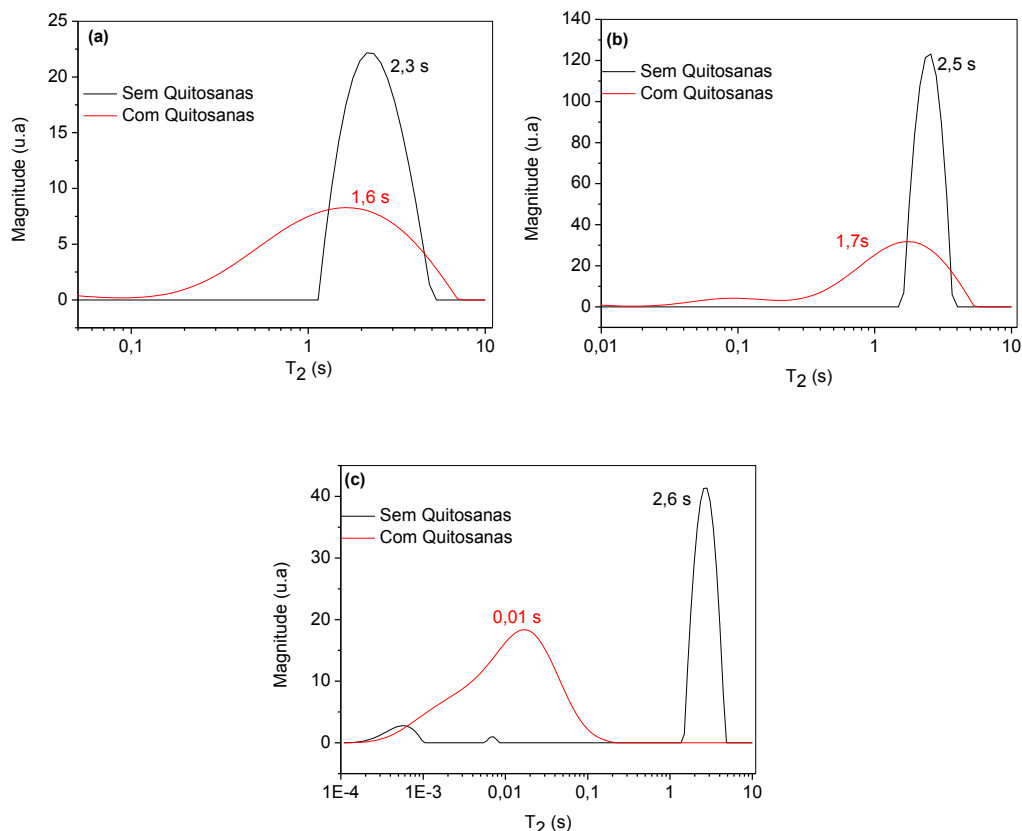


Figura 33. Efeito da quitosana sobre as curvas de distribuição de T_2 para águas provenientes do processo de desidratação das amostras dos petróleos (a) 1, (b) 2 e (c) 7.

A tabela X mostra os valores de T_2 para todos os sistemas de águas provenientes da desidratação dos petróleos antes e após a aplicação do biopolímero quitosana, permitindo concluir que as interações com metais realizadas por este biomaterial afeta significativamente a viscosidade deste conjunto amostral.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela X. Variação nos tempos de T_2 com a aplicação de quitosanas em águas provenientes da desidratação de petróleos.

Amostras	Medidas de T_2 (s)	
	Sem Quitosanas	Com Quitosanas
1	2,23	1,62
2	2,49	1,72
3	2,39	1,64
4	0,80	0,65
5	2,39	1,64
6	2,49	1,96
7	2,66	0,77

Na próxima seção serão abordados os resultados obtidos por RMN-DT, acerca do comportamento do biopolímero quitosana somente com as amostras de óleos desidratados.

4.3. Óleos Desidratados

Com o objetivo de investigar a ação do biopolímero quitosana de forma específica com a fase oleosa das emulsões, então se realizou a desidratação dos óleos e adição deste biomaterial.

A Tabela XI demonstra a variação nos valores de T_2 para estes sistemas com a aplicação do biosorvente quitosana. Nesta tabela, é possível notar, que em todos os casos, a adição de quitosana, proporcionou um aumento nos valores de T_2 . Contudo, este aumento que para todas as amostras analisadas situa-se em torno de 20%, possui como única exceção a amostra 4. Esta amostra apresenta a particularidade, como evidenciado em sua caracterização na tabela VIII, de possuir uma viscosidade mais elevada, do que as demais amostras. Esta viscosidade elevada possibilita a existência de compostos mais pesados em sua constituição^{40,42}. Enfim, a RMN-DT indiretamente demonstra que o biomaterial quitosana interage com maior eficiência com esta classe de

RESULTADOS E DISCUSSÃO

compostos, fato este observado para esta amostra, que teve o valor de T_2 duplicado, após aplicação do biomaterial.

Tabela XI. Variação nos valores de T_2 com a aplicação de quitosanas em óleos desidratados.

Amostras	Medidas de T_2 (ms)	
	Sem Quitosanas	Com Quitosanas
1	16,10	17,91
2	10,00	13,40
3	13,55	15,29
4	3,42	6,30
5	20,65	20,82
6	13,79	15,24
7	17,70	18,73

A Figura 34 ilustra resultados típicos das curvas de distribuição de T_2 do sistema em questão. Nota-se a existência de um único pico nas curvas de distribuição de T_2 , que é suavemente deslocado para maiores valores após a aplicação do biomaterial quitosana, com a única exceção da Figura 33(c), que se refere à amostra 4. Este comportamento é atribuído a interações com as frações mais pesadas presentes no petróleo e ao surgimento de precipitados, constituídos por petróleo + quitosanas, observados em todos os casos, possibilitando o surgimento de ambientes químicos menos restrito, isto é, maiores T_2 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

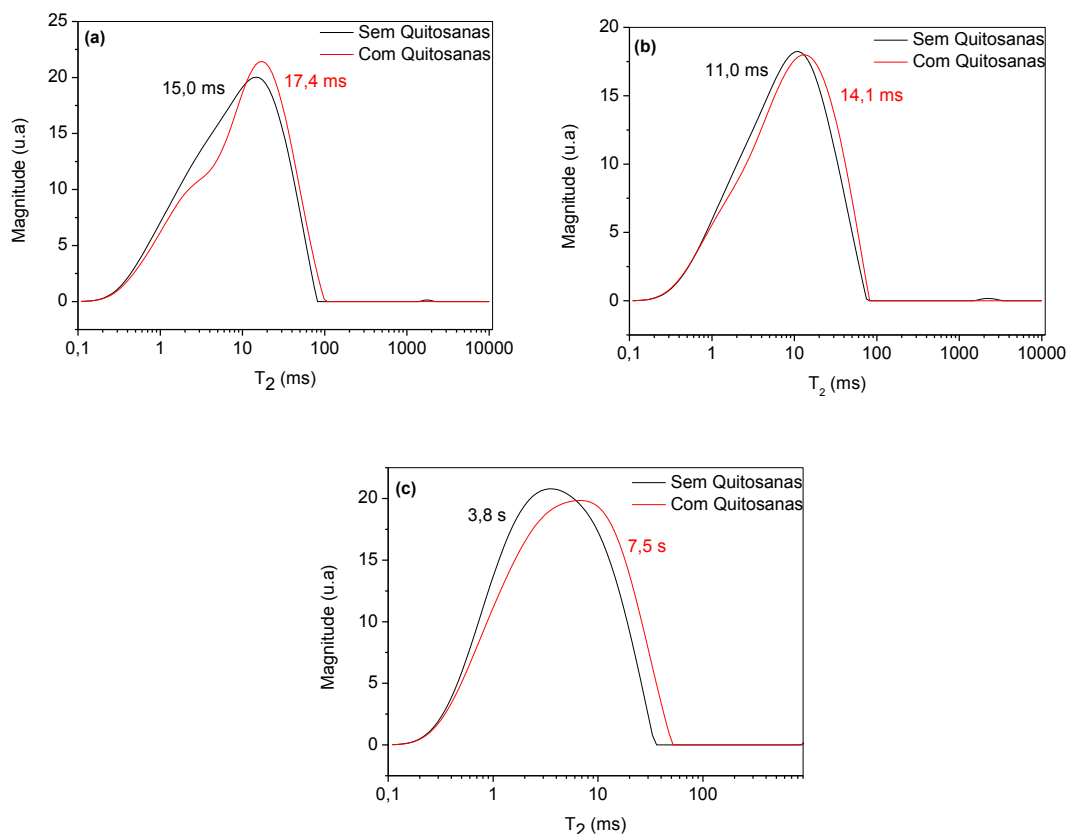


Figura 34. Efeito da quitosana sobre as amostras de óleos desidratados (a)1 , (b)2 e (c) 4.

4.4. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Análises de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas com as amostras desidratadas e confirmam os resultados obtidos para os estudos de RMN-DT, pois se observa apenas íon vanádio. Este resultado é plausível, tendo em vista que após o processo de desidratação, os íons paramagnéticos, mais comuns no petróleo, como ferro e manganês, são recolhidos na fase aquosa, pois estão presentes no petróleo na forma de sais solúveis em água.^{40,42}

A Figura 35 mostra o espectro de EPR até um campo de 5G. É possível observar a presença de um forte sinal, indicativo de radical orgânico, que estão associados a um sistema π deslocalizado, estabilizado por ressonância em sistemas poliaromáticos muito comum em matrizes como o petróleo, e 16 linhas dispostas, sendo 8 perpendicularmente e 8 paralelamente, constituindo

RESULTADOS E DISCUSSÃO

um indicativo de vanádio em ambiente químico anisotrópico⁷⁶. Esta conclusão é obtida a partir das regras de seleção, que afirmam que no caso do vanádio ($I = 7/2$) seriam observadas apenas 8 linhas⁷⁷. As medidas de duas linhas paralelas forneceram uma distância média de 166,86 Gauss, que segundo a literatura, refere-se ao vanádio complexado com porfirinas, formando estruturas conhecidas como metaloporfirinas.⁷⁶

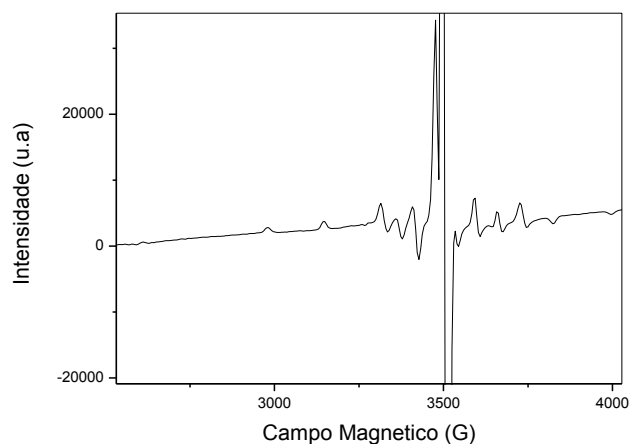


Figura 35. Espectro de EPR para o óleo desidratado de número 1.

Portanto as análises de EPR foram fundamentais para concluir que a quitosana nas amostras de óleos pesados pesquisados, possui interações fundamentadas com as frações mais pesadas presentes neste sistema provocando possíveis desestabilizações em asfaltenos.

4.5. Frações de petróleo

Esta seção busca confirmar a interação do biosorvente quitosana com as frações de petróleo mais densas. Correlações entre T_2 e diferentes propriedades termofísicas (temperatura de corte, difusão e densidade) das frações de petróleo são mostradas nas Figuras 36 a-c. Nesta figura, as frações que foram posteriormente estudadas sob o efeito da aplicação de quitosanas, são assinaladas por (●).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

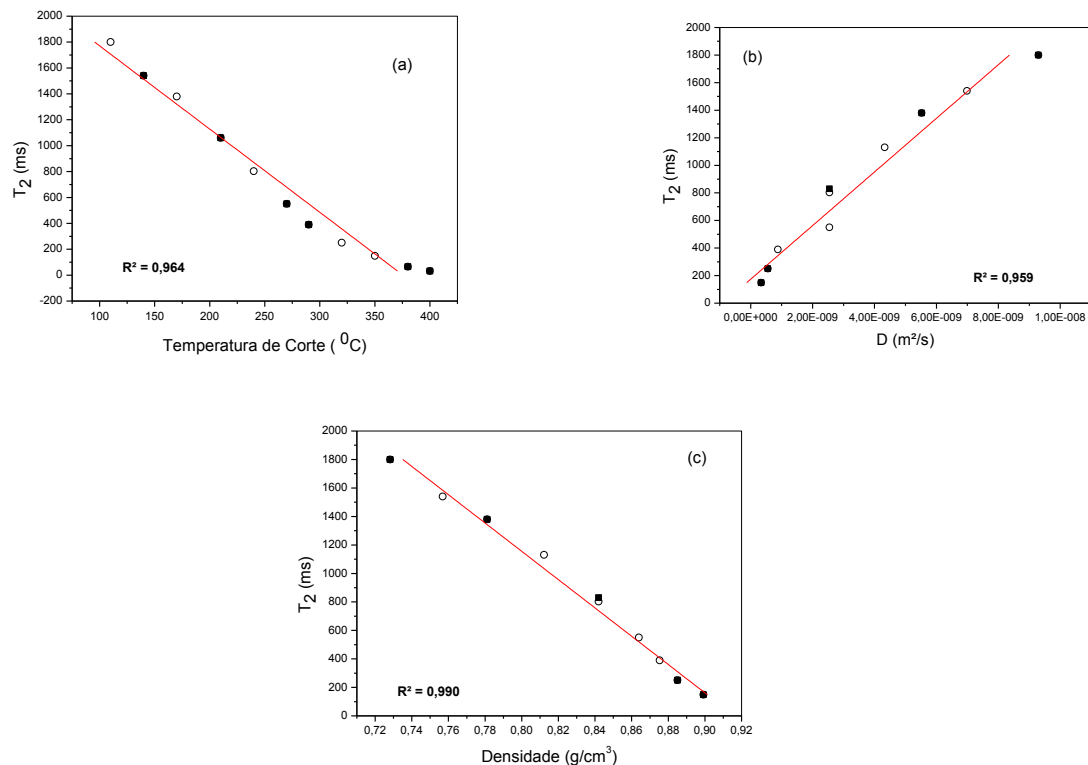


Figura 36. Correlações de temperatura de corte (a), difusão (b) e densidade (c) de frações de petróleo com o tempo de relaxação transversal (T_2).

Estes resultados comprovam a eficiência da espectroscopia de RMN-DT, para o estudo da influência da composição molecular de um sistema petroquímico, a partir de medidas de T_2 . Além do mais, constatou-se a partir da Figura 36(a) que quanto maior a temperatura de corte menor o valor do tempo de relaxação transversal. Esta evidência correlaciona-se com a estrutura molecular das frações, uma vez que quanto maior a temperatura de corte, maior o tamanho da cadeia carbônica e estruturas mais complexas como aromáticos, asfaltenos e resinas podem estar presentes^{40,42}. Tais compostos reduzem a mobilidade molecular, o que se traduz em alterações apreciáveis do coeficiente de difusão como pode ser observado na Figura 36(b). Por fim, o aumento do tamanho da cadeia carbônica também possui efeito marcante no aumento da densidade do conjunto de frações pesquisadas, como observado na Figuras 36(c).

A Figura 37 apresenta as frações 2 (incolor) e 11 (verde escuro). Por meio das medidas de densidade (Tabela VIII) foi possível inferir que a coloração deste sistema está intimamente relacionada a compostos mais

RESULTADOS E DISCUSSÃO

densos. Considerando que as amostras contêm constituintes como parafinas, ácidos orgânicos e compostos naftênicos, então estas substâncias podem ter sítios de interação com o biomaterial.

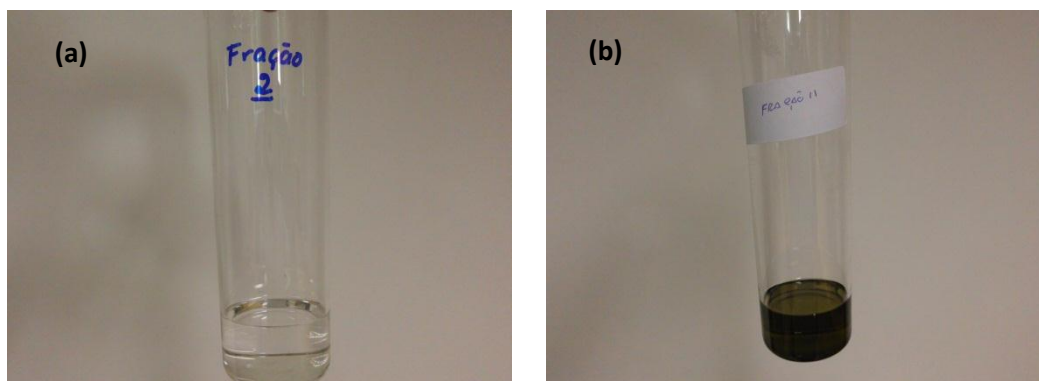


Figura 37. Frações tipicamente parafínica (a) e naftênica (b).

Como pode ser visto nas Figuras 38 (a), (b) e (c) após a aplicação do biopolímero quitosana, foram observadas variações de áreas sob o pico no intervalo entre 5% (fração 4) a 70% (fração 11). Este resultado demonstra que frações mais pesadas possuem uma maior quantidade de substâncias capazes de interagir mais fortemente com a quitosanas, o que indica que o biopolímero terá maior efeito biosorvente sobre óleos mais pesados, como já observado na seção 4.5, constituindo possivelmente numa das hipótese de desestabilização das emulsões provocadas por intermédio deste biomaterial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

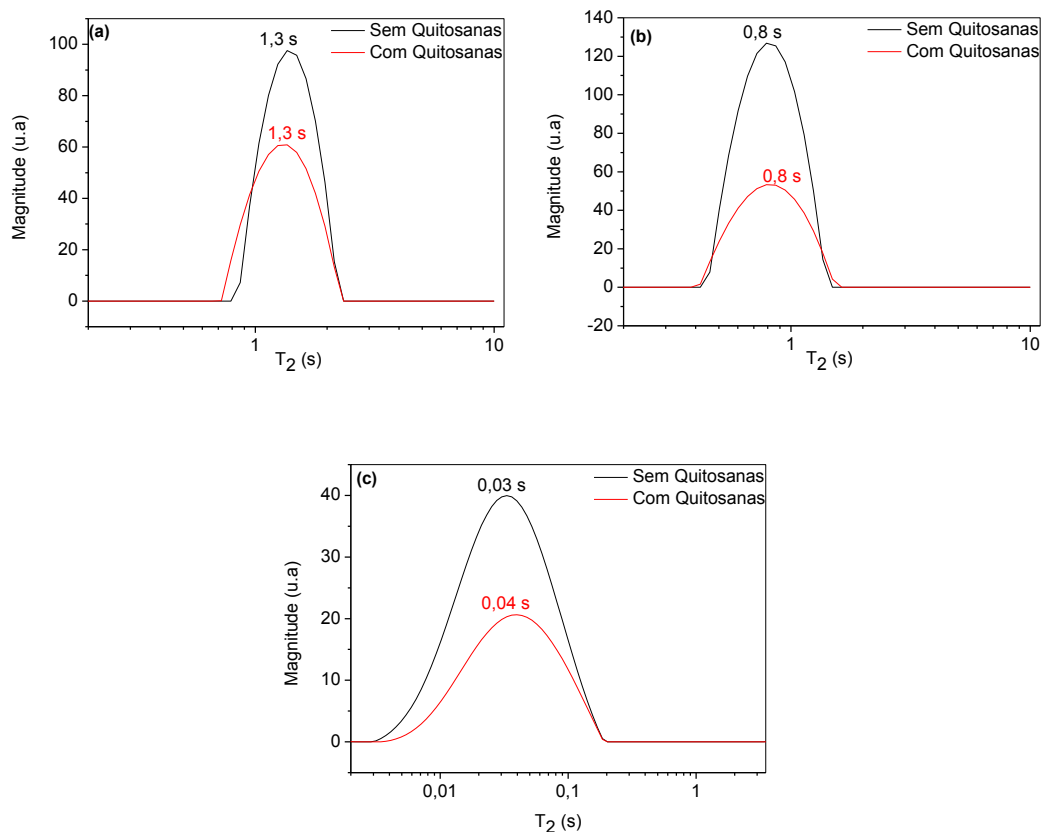


Figura 38. Efeito do copolímero quitosana sobre as frações (a) 4, (b) 6 e (c) 11.

Nestes casos a redução de área ocorre devido ao surgimento de um precipitado como observado nas Figuras 39(a) e (b), formado por quitosana e constituintes das frações, que evidentemente não emitem sinal de RMN, pois possuem valores de T₂ inferiores a 70 μs, que constitui o tempo morto do equipamento.

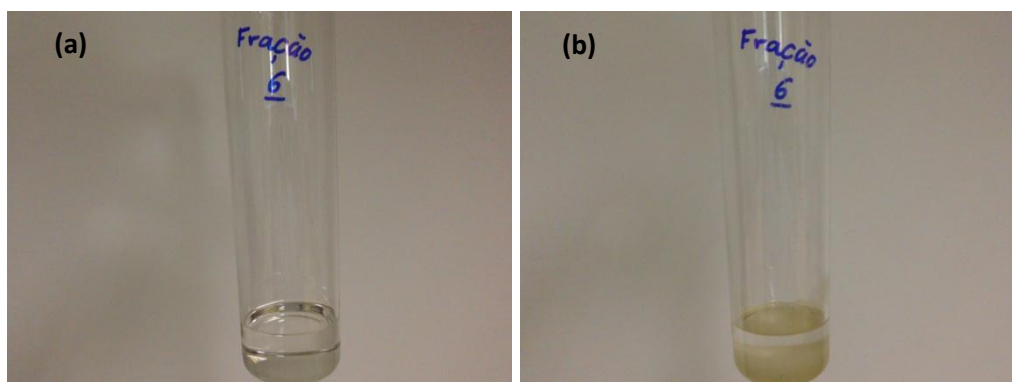


Figura 39. Frações antes (a) e após a adição de quitosanas (b).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela XII compila todas as variações de áreas observadas para o conjunto de frações pesquisadas. Fica evidente que a quitosana interage de forma mais eficiente com as frações mais densas presentes no petróleo. Esta conclusão é possível ao se analisar nesta tabela, que as frações mais leves como a fração 2, compostas predominantemente por parafinas, não houve redução apreciada de área quando comparada com a fração 11, de natureza naftênica.

Tabela XII. Variação da área sob o pico das frações na presença de quitosana.

Fração	Percentual de Redução de Área
2	5,67 %
4	30,00 %
6	51,50 %
10	53,00 %
11	69,33 %

4.6. RMN-DT Bidimensional

O uso de RMN-DT bidimensional tornou possível o esclarecimento sobre a dinâmica dos processos de interação do biopolímero quitosana com os sistemas anteriormente descritos.

4.6.1. Ensaios bidimensionais de T_1 - T_2

Os ensaios bidimensionais envolvendo tempo de relaxação longitudinal e transversal, abreviados por (T_1 - T_2), foram realizados para o conjunto das sete primeiras amostras de petróleos, presentes na tabela VII. Nestes estudos foi possível confirmar, visualmente através dos mapas de contornos fornecidos pela técnica de RMN bidimensional, a influência do biopolímero. A Figura 40 ilustra um mapa de contorno para uma medida de T_1 - T_2 para água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este mapa bidimensional evidencia a partir de uma única medida, os valores de T_1 e T_2 para os hidrogênios contidos na água. O valor encontrado foi de 2,6 s tanto para T_1 quanto para T_2 .

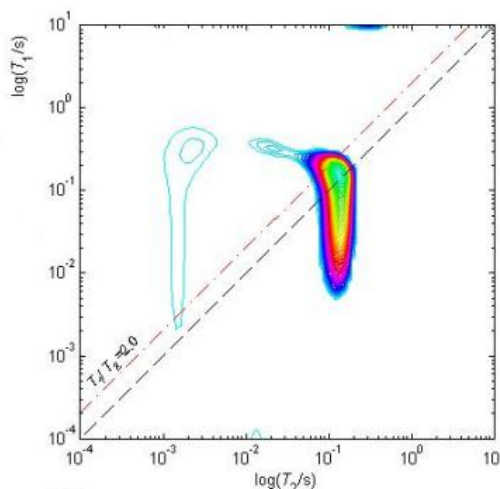


Figura 40. Mapa de contorno de T_1 - T_2 para a água destilada.

A similaridade nos resultados não é uma simples coincidência. No caso de substâncias líquidas tanto os processos de relaxação longitudinal quanto de relaxação transversal são longos, e, portanto os valores das constantes que regem estes decaimentos são muito próximos, por vezes idênticas.^{62,63,65,66}

A Figura 41 ilustra a significativa diferença para o caso de petróleos contendo emulsões do tipo água em óleo, nos mapas bidimensionais de T_1 - T_2 . Diferentemente do caso descrito anteriormente, nesta situação o mapa de contorno apresenta duas regiões bem distintas. Nesta figura, é possível claramente observar dois ambientes químicos diferentes. O primeiro ambiente, com tempos de relaxação na ordem de 10^{-3} a 10^{-1} s corresponde ao óleo, por ser tratar da fase de maior viscosidade dentro do sistema sob análise. A segunda com tempos de relaxação maiores, da ordem de 10^0 a 10^1 s, somente pode corresponder à água emulsionada, por se tratar de um ambiente químico bem menos restrito, que necessita de maiores tempos para sofrer completamente a relaxação.

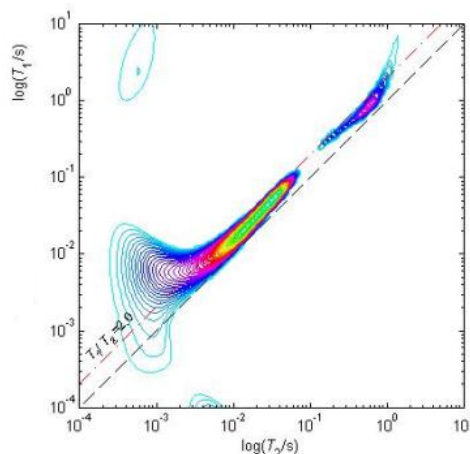
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 41. Ilustração de um mapa bidimensional T_1 - T_2 para petróleo contendo emulsão do tipo água em óleo.

A Figura 42, ilustra um conjunto de seis mapas de contorno típicas para 3 amostras de petróleos pesados pesquisadas, Figuras 41(a), (c) e (e). É possível concluir que o biopolímero quitosana atua sobre os tempos de relaxação dos hidrogênios, como observado nos mapas complementares, das Figuras 41(b), (d) e (f).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

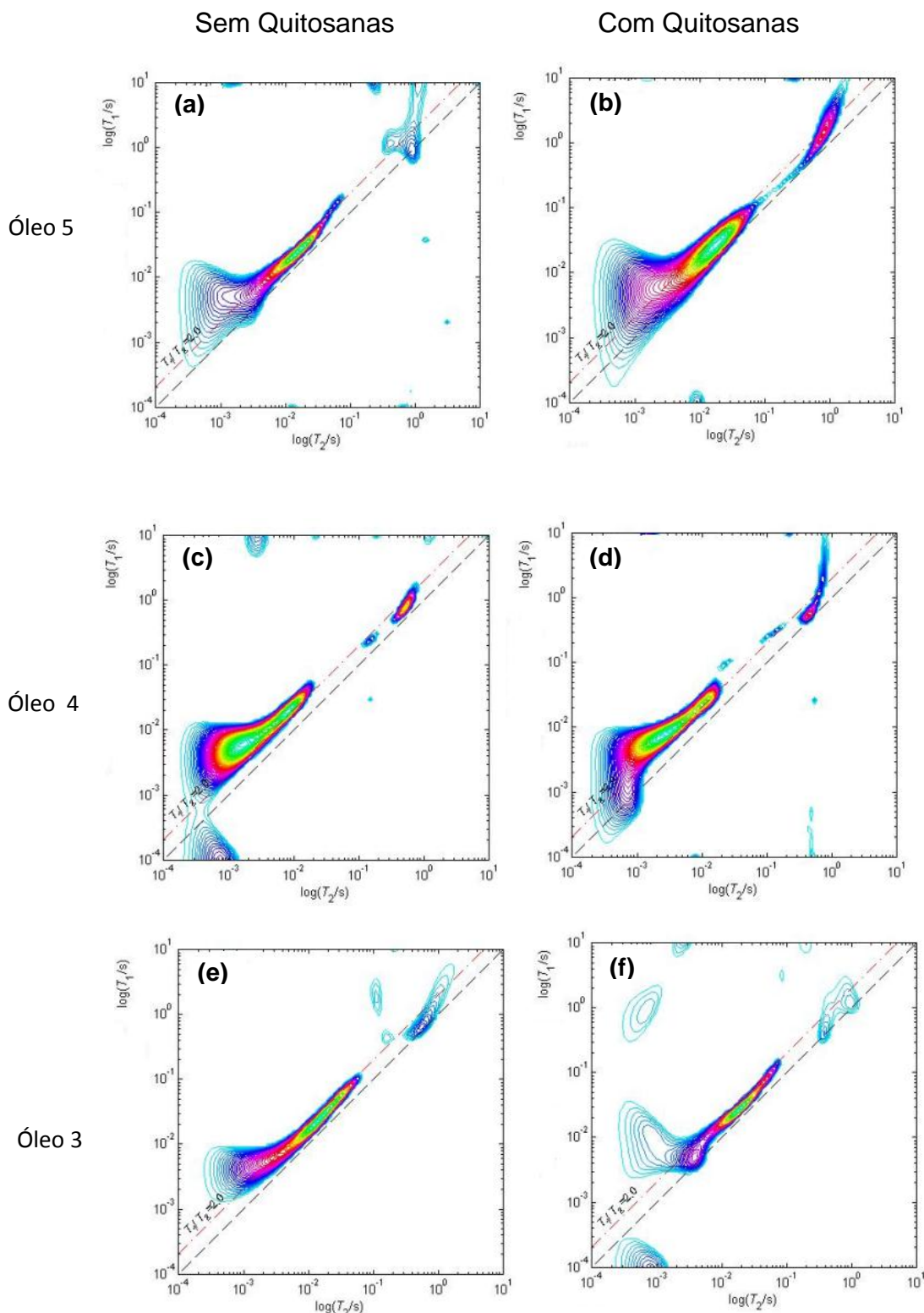


Figura 42. Ensaios bidimensionais de T_1 - T_2 para a ação da quitosana em amostras de petróleo.

Sendo assim, as observações experimentais demonstraram, que o software utilizado fornece um único valor de T_2 , que após a adição do biopolímero quitosana, houve em alguns casos, conforme indicado na

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XIII, redução devido ao aumento da viscosidade do meio reacional, conforme discutido em seções anteriores. Contudo, amostras que apresentam viscosidade elevada como a amostra 4 (Tabela VIII), foi exceção, pois possuiu o seu valor de T_2 , acrescido em 15%, possibilitando inferir que o biomaterial, neste sistema interage de forma distinta dos demais componentes do sistema amostral.

Tabela XIII. Variações nos tempos de relaxação após aplicação de quitosanas.

Amostra	Sem Quitosanas		Com Quitosanas	
	T_1 (ms)	T_2 (ms)	T_1 (ms)	T_2 (ms)
1	13,2	5,8	13,1	5,3
2	16,3	7,0	17,7	5,8
3	7,8	2,3	8,1	2,4
4	15,3	6,0	15,7	7,0
5	17,5	6,6	17,8	7,2
6	20,4	8,3	16,1	7,9

Por fim, é possível notar que em nenhum dos casos pesquisados, os valores de T_1 e T_2 são idênticos, devido à complexidade intrínseca presente em um sistema emulsionado composto por água e óleo. Esta complexidade, não possibilita que todos os spins após serem excitados por um pulso de r.f., retornem ao equilíbrio precessando com a frequência de Larmor, devido à alta viscosidade e dependência da densidade, a qual estes spins estão submetidos em um sistema altamente viscoso como o petróleo⁷⁸. Este distúrbio é decorrente da variação do campo magnético ao longo da amostra, provocando pelos próprios núcleos atômicos e pelo campo magnético aplicado não ser homogêneo, deste modo o campo magnético na direção z altera-se ao longo da amostra, induzindo variações nas frequências de Larmor.⁷⁹

Contudo, maiores esclarecimentos acerca da ação do biopolímero quitosana sobre os sistemas de petróleos contendo emulsões de água em óleo, são obtidos através dos mapas bidimensionais de D- T_2 . Estes mapas bidimensionais fornecem mais informações do que os de T_1 - T_2 , pois se encontram largamente na literatura os valores de difusão referente à água, que se situa na ordem de grandeza de 10^{-9} m²/s^{71,72}. Logo, é possível retirar

RESULTADOS E DISCUSSÃO

conclusões mais apuradas acerca dos distintos processos relaxométricos de forma separada, como será abordado na próxima seção.

4.6.2. Ensaios bidimensionais de D-T₂.

A princípio demonstrar-se-á o mapa de D-T₂, para o sistema mais simples isto é, água livre, Figura 43. O mapa bidimensional mostra que existe um ambiente químico muito definido sob a linha horizontal, que reflete exatamente a região onde ocorre a difusão dos hidrogênios relativos a este sistema. Portanto, nota-se que a difusão para a molécula de água, é de $1,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, valor o qual corrobora com a literatura.^{71,72}

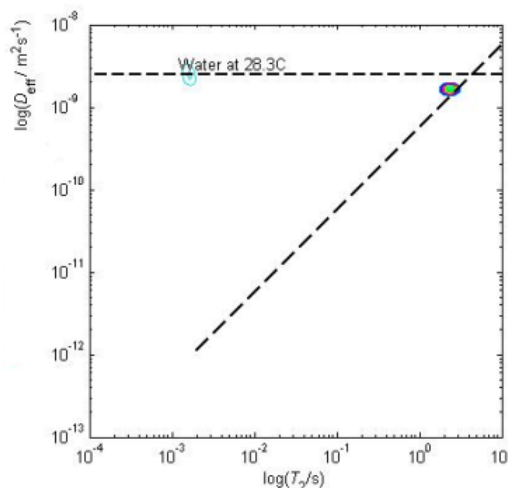


Figura 43. Mapa de contorno D-T₂ para a água livre.

Contudo, foram analisadas as amostras de petróleo que possuíam °API superior a 22,0. Estas amostras são classificadas, segundo a Agência Nacional de petróleo, gás e biocombustíveis (ANP), como petróleos médios. Pode-se observar a partir das Figuras 44(a) e (b) dois mapas de D-T₂ para um petróleo pesado (a) e médio (b), respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

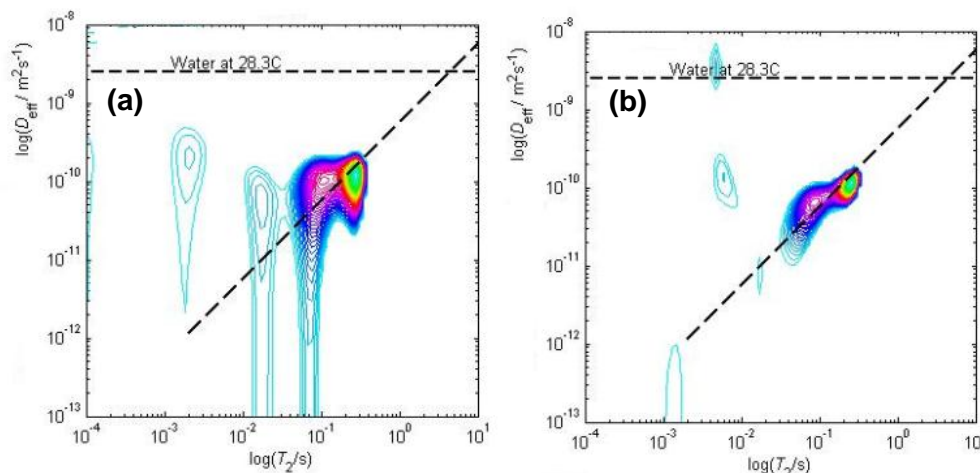


Figura 44. Exemplos de diferenças de atenuações para ensaios de RMN-DT bidimensional para um petróleo pesado (a) e médio (b).

Esta diferença nas atenuações é devido a limitações instrumentais ou incorreções nas sequências de pulsos. Para corrigir tais problemas duas soluções são requeridas individualmente.³⁸

(1) Aumentar o tempo de difusão dos spins, parâmetro este conhecido como “ Δ ” na sequência de PFGSTE. No entanto, esta alternativa não seria tão viável, tendo em vista, que à medida que se aumenta o tempo de difusão dos spins, se existirem nos sistemas ambientes químicos que sofram difusão mais rápida, indubitavelmente a atenuação para estes ambientes ficariam comprometidas.

(2) Aumentar a força do gradiente, parâmetro este conhecido como “ g ” na sequência de PFGSTE. Esta alternativa é a mais comumente utilizada para a melhoria de problemas de atenuação de sinal, no entanto, na presente pesquisa, encontra-se um a limitação instrumental do gradiente, que possui uma intensidade máxima de $32,96 \text{ G.cm}^{-1}$.

Esta atenuação é fornecida pelo software, como apresentado na Figura 45 a partir de cálculos experimentais que possibilitam ajustar os parâmetros mais eficientes, que possibilitam o estudo da ação floculante da quitosana sobre o petróleo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

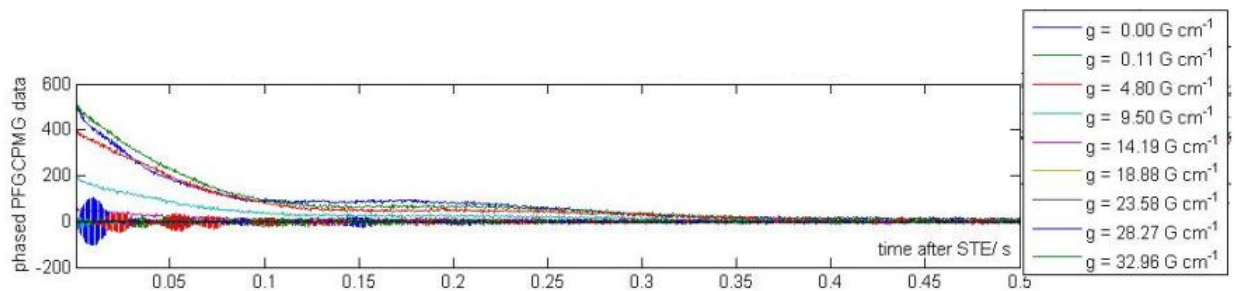


Figura 45. Atenuação do sinal pelo tempo.

Sendo assim, a Figura 46 mostra pares de mapas para as amostras de óleos médios na ausência de quitosanas (esquerda) e na presença do biopolímero (direita), obtidos com as melhores condições experimentais para a atenuação do sinal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

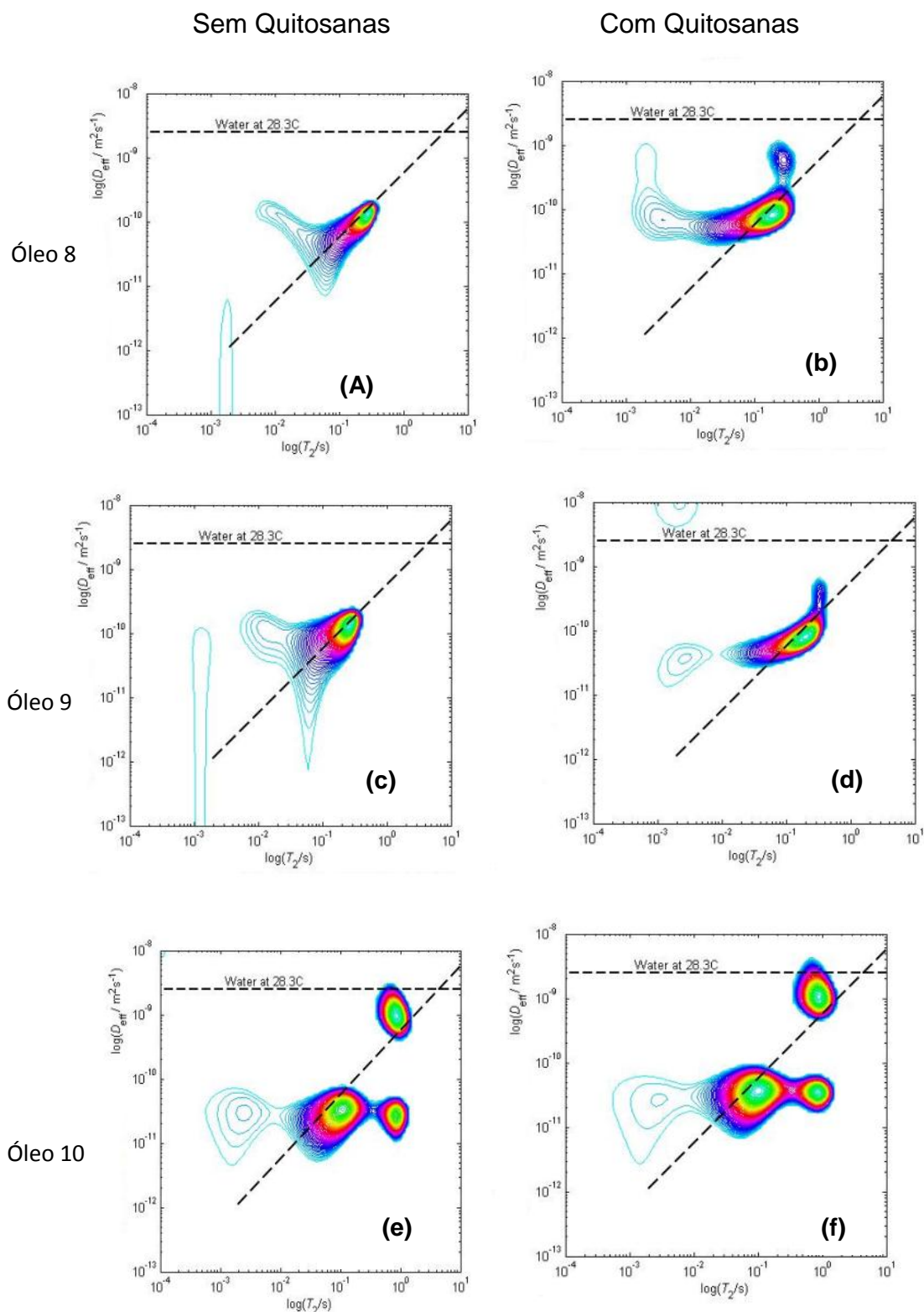


Figura 46. Ensaios da ação do biosorvente quitosana por D-T₂ em amostras de petróleo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos mapas bidimensionais, foi possível observar um aspecto mais evidente da ação do biopolímero quitosana sobre as amostras de petróleo, ou seja, os mapas 2D mostraram que existiu uma forte interação deste biopolímero com a fase oleosa, fato este observado através do aumento do coeficiente de difusão, para todas as amostras pesquisadas, conforme o observado na Tabela XIV. Este aumento pode ser interpretado como a precipitação provocada pelo biomaterial de compostos pesados, devido às interações com frações mais densas, confirmando os resultados obtidos em seções anteriores.

Por fim, é possível notar que em alguns casos, existe o princípio do surgimento de um novo ambiente químico menos restrito, como observado nas Figuras 46(a) e (b) e Figuras 46(c) e (d), fruto da interação da quitosana nestes sistemas, que acabam por promover o aumento da mobilidade molecular do sistema, refletindo sobre os valores de D.

Tabela XIV. Valores dos coeficientes de difusão dos petróleos na ausência e presença de quitosana.

Petróleo	Difusão (x 10 ⁻¹¹ m ² /s)	
	Sem Quitosanas	Com Quitosanas
8	6,00	7,30
9	6,40	7,90
10	6,80	7,40
11	3,20	3,60
12	3,60	4,90

4.7. Simulação de acidentes petroquímicos

Simulações de acidentes petroquímicos foram conduzidas, para avaliar *on line*, isto é, dentro de um equipamento de RMN-DT e em tempo real a dinâmica de ação do biosorvente quitosana em tais situações. Os testes de simulação de acidentes petroquímicos, na presença e ausência do biopolímero são mostrados nas Figuras 47(a) e (b), respectivamente.

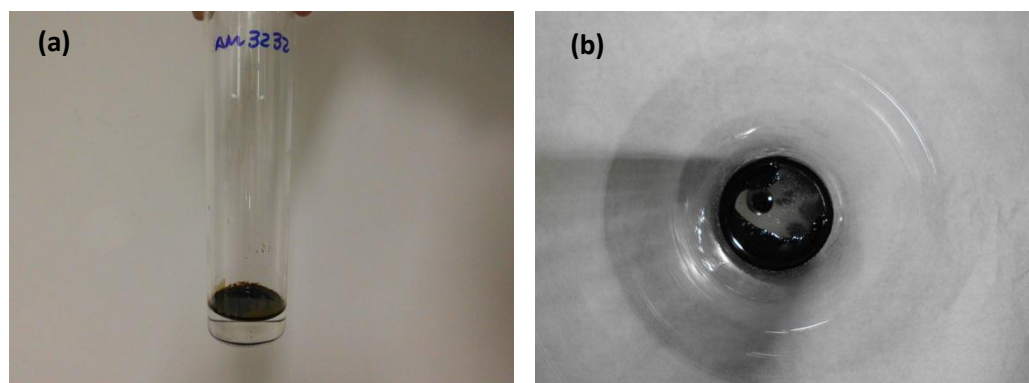


Figura 47. Ação *on line* sobre o petróleo, antes (a) e (b) após a adição de quitosanas dentro de um equipamento de RMN-DT.

Para este conjunto de ensaios, observou-se o deslocamento do pico de T_2 do óleo para maiores valores, e inalteração dos valores referentes ao T_2 e a área do pico da água, indicando que o biopolímero interage preferencialmente com o óleo, através de interações discutidas em seções anteriores.

Este resultado pode ser interpretado, a partir da adsorção e ação floculante provocada por este biomaterial em acidentes petroquímicos, causando a desestabilização de coloides presentes neste sistema e possíveis rompimentos de gotas refletindo no aumento da mobilidade molecular, fatos estes observados nas medidas relaxométricas, por meio do deslocamento de T_2 para maiores valores e aumento da área correspondente ao pico do óleo.^{11,12}

Os gráficos de distribuição de T_2 , apresentado na Figura 48 revelam nitidamente este comportamento de maior interação do biopolímero com a fase oleosa, fornecendo uma alternativa ecologicamente sustentável de agregação de petróleo em ambientes químicos contaminados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

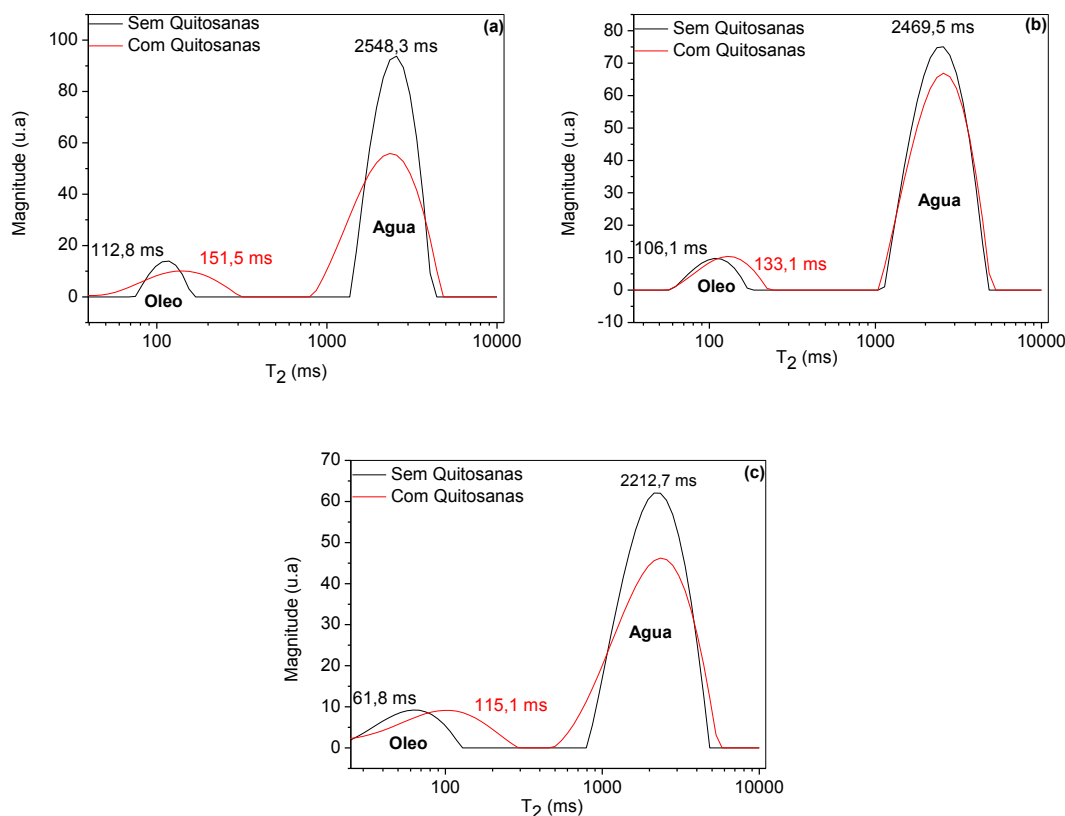


Figura 48. Efeito da adição de quitosanas nas emulsões (a) 8, (b) 9 e (c) 11 em simulações de acidentes petroquímicos.

Além do mais, a avaliação dos resultados de interação em acidentes simulados do biopolímero quitosana através do uso da RMN-DT bidimensional é apresentada na Figura 49. Estes resultados mostram claramente dois ambientes químicos distintos, um relacionado à água marinha livre, presente sobre a linha horizontal, que possui um coeficiente de difusão de $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, o qual é pouco afetado com a adição do biosorvente, como já indicado anteriormente pelos gráficos de distribuição.

A outra região observada por meio das linhas de contorno do mapa 2D é atribuída aos hidrogênios em ambientes mais restritos (linha diagonal), cujo coeficiente de difusão é $6.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Este último valor de difusão (D) para o petróleo é superior ao valor de $9.64 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ antes da adição do biomaterial para este conjunto de medidas relaxométricas. Este resultado pode ser atribuído às diversas formas de interações da quitosana com o petróleo, como a desestabilização de emulsões e afinidade por frações mais densas deste material, como apresentado e discutido em seções anteriores, que

RESULTADOS E DISCUSSÃO

permitem o surgimento de ambientes químicos menos restritos, que possuem maiores coeficientes de difusão.

Por fim, a técnica de RMN-DT bidimensional, foi de grande relevância para o entendimento químico inédito, acerca da ação do biosorvente quitosana sobre a contenção do avanço de petróleo em simulações de acidentes petroquímicos, visualmente observada nos ensaios preliminares.

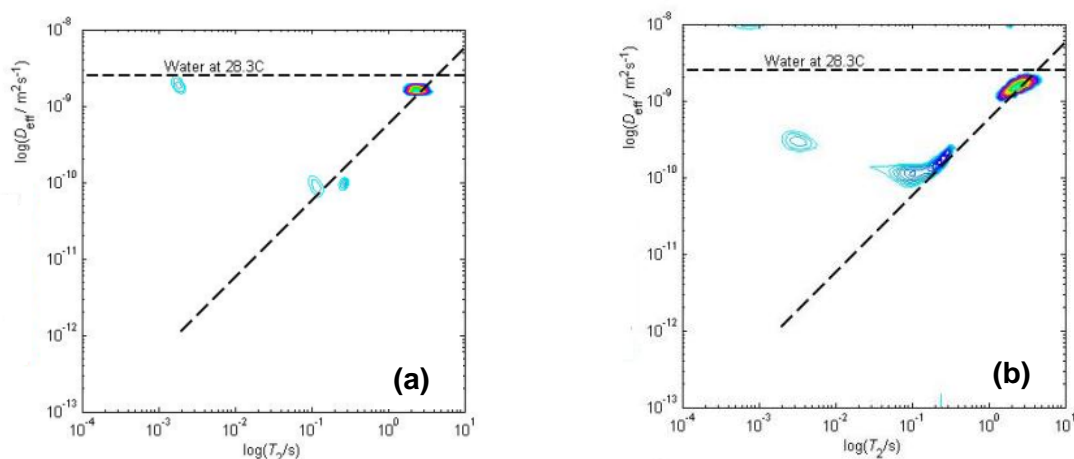


Figura 49. Avaliação em acidentes petroquímicos simulados com a amostra 9, antes (a) e após a aplicação do biopolímero quitosana (b).

5. CONCLUSÃO

Pode ser concluído a partir dos resultados obtidos por RMN-DT, que esta técnica foi sensível para inferir indiretamente acerca de correlações de propriedades físico-química de frações de petróleo, a partir dos valores de T_2 , que se situaram na faixa de 1,3 a 0,3 s. Além do mais, foi possível avaliar a interação do biopolímero quitosana, principalmente com as frações mais pesadas, fato este comprovado por significativas reduções de áreas, na faixa de 5% a 70%.

Os ensaios bidimensionais permitiram uma análise acerca da dinâmica do processo de interação da quitosana sobre as amostras de petróleo de forma *on line*, possibilitando concluir que este biomaterial quando em contato com o óleo promove o aumento da difusão deste sistema, ocasionado pela ocorrência de precipitação e desestabilização das emulsões. Com relação aos ensaios de EPR, estes possibilitaram inferir que o biosorvente estudado não foi capaz de interagir com óleos pesados, sob as condições experimentais aplicadas, por meio de complexação com íons paramagnéticos, especialmente o vanádio.

Por fim, os ensaios preliminares de simulações de acidentes petroquímicos *on line*, demonstrou a quitosana ser um biorremediador eficiente na contenção do petróleo. Esta ação foi confirmada, de forma inédita por medidas de CPMG, onde se observou que o pico do óleo é deslocado 20% para maiores valores de T_2 , permitindo em conjunto com técnicas bidimensionais (D- T_2) inferir no poder de separação do óleo de água marinha contaminada por petróleo e do potencial da técnica de RMN-DT para mensurar estas alterações.

6. REFERÊNCIAS

1. ANNUCIADO, T . R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.106 p.
2. BP BRITISH. Disponível em: www.veja.abril.com.br. Acessado em 16/01/2013.
3. TOP KILL. Disponível em: www.ngoilgas.com/news. Acessado em 05/04/2013.
4. SANTOS,H.F.,CARMO,F.L.,PAES,J.E.S.,ROSADO,A.S.,PEIXOTO,R.S. Biorremediation of mangroves impacted by petroleum. *Water, Air and Soil Pollut.* **216** , 329-350, 2011.
5. JOVANCICEVIC,B.,ANTIC,M.,PAVLOVIC,I.,VRVIC,M.,BESKOSKI,V., KRONIMUS,A. SCHWARZBAUER,J. Transformation of petroleum saturated hydrocarbons during soil bioremediation experiments. *Water, Air and Soil Pollut.* **190**, 299-307, 2008.
6. STEMPTVOORT,V.D., BIGGAR,K. Potential for bioremediation of petroleum hydrocarbons in groundwater under cold climate conditions: A review. *Cold Regions Science and Technology.* **53**, 16-41, 2008.
7. WIGGERS,D.,ANNUNCIADO,T.R.,AMICO,C.S.,SYDENSTRICKER,D.H. **T. Fibras Vegetais Utilizadas como Sorventes do Setor do Petróleo.** Anais do 4º RAA, 29 de Setembro de 2004. Curitiba-PR.
8. FILHO-CAMPANA,S.P,BRITTO,D.,CURTI,E.,ABREU,F.R, CARDOSO,M.B., BATTISTI,M.V., SIM,P.C., GOY,R.C., SIGNINI,R., LAVALL,L.R. Extração, estruturas e propriedades de α e β - quitinas. *Química Nova*, **30**, (3), 644-650, 2007.
9. AZEVEDO,V.C.C., CHAVES,S.A., BEZERRA,D.C., LIA FOOK,M.V., COSTA,A.C.F.M. Quitina e Quitosanas: Aplicações como biomateriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **2.3**, 27-34, 2007.
10. ANTONINO, N.A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- pesqueira paraibana.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007. 89 p.
11. AHMAD, A.L., SUMATHI, S., HAMEED, B.H., Adsorption of residue oil from palm, oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies. *Water Research*. **39**, 2483-2494, 2005.
 12. AHMAD, A.L., SUMATHI, S., HAMEED, B.H., Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. **108**, 179-185, 2005.
 13. BARRETO, R.V.G., HISSA, D.C., PAES, F.A., GRANGEIRO, T.B., NASCIMENTO, R.F., REBELO, L.M., CRAVEIRO, A.A., MELO, V. M.M., New approach for petroleum hydrocarbon degradation using bacterial spores entrapped in chitosan beads. *Bioresource Technology*, **101**, 2121-2125, 2010.
 14. BHATNAGAR, A., SILLANPAA, M., Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review. *Advances in colloid and Interface science*. **152**, 26—38, 2009.
 15. CHAVES, J.A.P., BEZERRA, C.W.B., SILVA, H.A.S., SANTANA, S.A.A., Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso. *Caderno de Pesquisa de São Luís*, **16**, (2), 36-43, 2009.
 16. DUTTA, P.K., DUTTA, J., TRIPATHI, V.S., Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*. **63**, 20-31, 2004.
 17. GUINESI, L.S., ESTEVES, A.A., CAVALHEIRO, E.T.G. Adsorção de íons cobre (II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. *Química Nova*, **30**, (4), 809-814, 2007.
 18. AIROLDI, C., A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, **31**, (1), 144-153, 2008.
 19. PRADO, A.G.S., PESCARA, I.C., EVANGELISTA, S.M., HOLANDA, M.S., ANDRADE, R.D., SUAREZ, P.A.Z., ZARA, L.F. Adsorption and preconcentration of divalent metal ions fossil fuels and biofuels:
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gasoline, diesel, biodiesel, diesel-like and ethanol by using chitosan microspheres and thermodynamic approach. *Talanta*, **84**, 759-765, 2011.
20. XU, R., LAU, A.N.L., LIM, Y.G., OBBARD, J.P. Bioremediation of oil-contaminated sediments on an inter-tidal shoreline using a slow-release fertilizer and chitosan. *Marine Pollution Bulletin*, **51**, 1062-1070, 2005.
21. HILLS, B.P., WRIGHT, K.M., GILLIES, D.G. A low-field, low-cost Halbach magnet array for open-access NMR. *Journal of Magnetic Resonance*, **175**, 336-339, 2005.
22. BRYAN, J. KANTZAS, A., BELHUMEUR, C. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2002, SPE 77329.
23. BARBOSA, L.L., KOCK, F.V.C., CASTRO, E.V.R., LACERDA JUNIOR, V., FREITAS, J.C.C., SILVA, R.C. Application of low field NMR for determination of simultaneous physical properties of petroleum fractions. *Energy and Fuels*, 2013. In press.
24. HONORATO, H.D.A., SILVA, R.C., PIUMBINI, C.K., ZUCOLOTTI, C.G., SOUZA, A.A., CUNHA, A.G., EMMERICH, F.G., LACERDA JUNIOR, V., CASTRO, E.V.R., BONAGAMBA, T.J., FREITAS, J.C.C. ^1H low- and high-field NMR study of the effects of plasma treatment on the oil and water fractions in crude oil heavy oil. *Fuel*, **92**, 62-68, 2012.
25. LATORRACA, A.G., DUNN, J.K., WEBBER, P.R. Low field NMR determinations of heavy oils and water-in-oils emulsions. *Magnetic Resonance Imaging*, **16**, 659-662, 1998.
26. COLNAGO, L.A., ENGELSBERG, M., SOUZA, A.A., BARBOSA, L.L. High-Troughput, non-destructive determination of oil content in intact seeds by continuous wave-free precession NMR. *Analytical chemistry*, 2006.
27. RIBEIRO, F.Z., MARCONCINI, L.V., TOLEDO, I.B., AZEREDO, R.B.V., BARBOSA, L.L., COLNAGO, L.A. Nuclear Magnetic Resonance Water relaxation time changes in bananas during ripening: a new mechanism. *J. Sci. of Food and Agriculture*, **90**, (12), 2052-2057.
28. HURLIMANN, M.D., BURCAW, L., SONG, Y.Q., Quantitative characterization of food products by two-dimensional $D\text{-}T_2$ and $T_1\text{-}T_2$ distribution functions in a static gradient. *Journal of colloid and interface science*, **297**, 303-311, 2006.
29. Data & Statistics. Disponível em: www.ITOPF.com. Acessado em
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 17/01/2013.
30. Chevron. Disponível em: www.greepeace.org/brasil/pt. Acessado em 17/01/2013.
31. Chevron. Disponível em: www.ibama.gov.br. Acessado em 17/01/2013.
32. Grandes acidentes. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br. Acessado em 17/01/2013.
33. Vazamento de petróleo em Tramandaí. Disponível em: www.zerohora.clicrbs.com.br. Acessado em 05/04/2013.
34. Acidente Chevron. Disponível em: www.cafecomnoticias.blogspot.com.br. Acessado em 05/04/2013.
35. CAPREZ, A.M., BORGES, L.A., Biorremediação: Tratamento para derrames de petróleo. *Ciência Hoje*, **30**, 32-37, 2002.
36. Acidente Chevron. Disponível em: www.folha.uol.com.br. Acessado em 16/01/2013.
37. MORGAN, V.G., **Medida de ρ API e viscosidade do petróleo do pós-sal por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de baixo campo**. Monografia de conclusão de curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2011. 82 p.
38. CARNEIRO, G.F., **Avaliação do coeficiente de difusão de fluidos com diferentes viscosidades por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de baixo campo**. Monografia de conclusão de curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2010. 63 p.
39. SILVA, R.C., **Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo em estudos de petróleos**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2009. 87 p.
40. THOMAS, J.E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2001. 278 p.
41. MOTHÉ, C.G., JÚNIOR, C.S.S. Petróleo Pesado e Ultrapesado: Reservas e Produção Mundial. *TN Petróleo*, **57**, 76-81.
42. SIMANZHENKOV, V., IDEM, R., *Crude Oil Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 2003. 500 p.
43. Formação do Petróleo. Disponível em:
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- www.petrogasnews.wordpress.com. Acessado em 20/02/2013.
44. ROCHA, O.N., GONZALÉZ G., VAITSMAN, D.S. Efeito do Campo Magnético na Precipitação de parafinas. *Química Nova*, **21**, (1), 11-15, 1998.
45. DURRAND, E., CLEMANCEY, M., MARC-LANCELIN, J., VERSTRAETE, J., ESPINAT, D., QUOINEAUD, A. Effect of chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. *Energy & Fuels*, **24**, 1051-1062, 2010.
46. KOKAL, S.L., ARAMCO, S., Crude Oil Emulsions, *Petroleum Engineering Handbook*, Chapter 12, Vol. I, 533-570.
47. SILVA, A.L.F., FILHO, J.E.S., RAMALHO, J.B.V.S., MELO, M.V., LEITE, M.M., BRASIL, I.N., PEREIRA JÚNIOR, O.A., OLIVERIA, R.C.G., ALVES, R.P., COSTA, R.F.D., KUNERT, R., GOMES, W. Processamento Primário de Petróleo. PETROBRAS, 2007, 54p.
48. FORTUNY, M., RAMOS, A.L.D., DARIVA, C. Principais Aplicações das Microondas na Produção e Refino de Petróleo. *Química Nova*, **31**, (6), 1553-1561, 2008.
49. KOCK, F.V.C., **Isolamento e Caracterização do Copolímero β -(1,4)-D-Glicosamina**. Monografia de conclusão de curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2010. 48p.
50. HENNIG, E.L., **Utilização de Quitosana obtida de resíduos de camarão para a avaliar a capacidade de adsorção de íons Fe^{3+}** . Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009. 73 p.
51. PESCARA, I.C., **Aplicação de microesferas de quitosana em sistema de pré-concentração para a determinação de metais em combustíveis fósseis e biocombustíveis**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química da Universidade de Brasília. Brasília. 2008. 88 p.
52. VIEIRA, P.M.C., **Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de cromo**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Gestão de tecnologia de Bragança. Bragança. 2009. 92 p.
53. SOKKER, H.H., EL-SAWY, N.M., HASSAN, M.A., EL-ANADOULI, B.E.
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 359-365, 2011.
54. Fungos. Disponível em: www.cantinhodaunidade.com.br. Acessado em 05/04/2013.
55. Lagosta. Disponível em: www.ideia.web.org. Acessado em 05/04/2013.
56. FRANCO, L.O., MAIA, R.C.C., PORTO, A.L.F., MESSIAS, A.S., FUKUSHIMA, K., TAKAKI, G.M.C. Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from *Cunninghamella Elegans*. *Brazil Journal of Microbiology*. **35**, 243-247, 2004.
57. SILVA, R.C., CARNEIRO, G.F., BARBOSA, L.L., LACERDA JÚNIOR, V., FREITAS, J.C.C., CASTRO, E.V.R., . Studies on Crude Oil-Water Bifhasic Mixtures by Low-Field NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **50**, 85-88, 2012.
58. PIKE, B., DUEY, R. Logging history rich with innovation. *Subsurface Data Integration*, **September 2002**. 52-55, 2002.
59. TOMA, D., **Análise da qualidade de óleos vegetais em sementes intactas por RMN de baixa resolução**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2009. 114 p.
60. CORRÊA, C.C., **Análise da qualidade de carne bovina por Ressonância Magnética Nuclear em baixa resolução**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2007. 119 p.
61. GIL, M.V., GERALDES, G.F.C. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*. Lisboa : Fundação Calouste, 1987, 1012 p.
62. KEELER, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd, 2002, 511 p.
63. LEVITT, M. H. *Spin Dynamics: basic of nuclear resonance*. 2nd. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd, 2008, 752 p.
64. PALOMINO, D.K., **Estudo de íons paramagnéticos em petróleos e meio aquoso por Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo**.
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Monografia de conclusão de Curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2012. 68 p.
65. ATKINS, P., PAULA, J. Physical Chemistry. 8ª edição. New York, W.H. Freeman and Company, 2006, 1085 p.
66. BAKHUMUTOV, V.I., Practical NMR Relaxation for Chemists. 2ª edição. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2004, 209 p.
67. MARSALOLI, A.J., Difusão Molecular por RMN. 1º edição. Rio de Janeiro, AURENM, 2008, 61p.
68. PENA, A.A., HIRASAKI, G.J., Enhanced Characterization of Oilfield Emulsions via NMR Diffusion and Transverse Relation Experiments. Advances in Colloid and Interface Science, **105**, 103-150, 2003.
69. TANNER, J.E., Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies. J.Chem.Phys. **52**, 2523-2528, 1970.
70. SONG, Y.Q., A 2D NMR method to characterize granular structure of dairy products. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, **55**, 324-334, 2009.
71. HURLIMANN, M.D., FREED, D.E., ZIELINSKI, L.J., SONG, Y.Q., LEU, G., STRALEY, C., CAO MINH, C., BOYD, A., Hydrocarbon Composition from NMR diffusion and relaxation data, SPWLA 49th Annual Logging Symposium, May 25-28, 2008.
72. OXFORD INSTRUMENTS MOLECULAR BIOTOOLS Ltd. RINMR, Version 5.1, November, 2006.
73. HURLIMANN, M.D., BURCAW, L., SONG, Y.Q., Quantitative characterization of food products by two-dimensional D-T₂ and T₁-T₂ distribution functions in a static gradient. Journal of Colloid and Interface Science, **297**, 303-311, 2006.
74. American Society for Testing Materials (ASTM), ASTM D7042-12: Standard test Method for Dynamic viscosity and Density of liquids by Stanbiger Viscosimeter (and the calculation of Kinematic Viscosity), 2012.
75. American Society for testing Materials (ASTM), ASTM D4007-11: Standard test for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter, 2011.
76. American Society for testing Materials (ASTM), ASTM D2892-11:
-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum, 2011.
77. NOVOTNY, E.H., **Estudos Espectroscópicos e Cromatográficos de Substâncias Húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo.** Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Química da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2002, 231 p.
78. DE RESENDE, E.I.P., MANGRICH, A.S., MANGONI, A.P., SCARPELLINI, M., CASELLATO, A., FERNÁNDEZ, T. Estudo Espectroscópico de Compósito Obtido da Reação no Estado sólido entre um Complexo Mononuclear de Vanádio (IV) e Caulinita. *Química Nova*, **35**, (2), 257-261, 2012.
79. FREED, D.E., Temperature and Pressure Dependence of the Diffusion Coefficients and NMR Relaxation Times of Mixtures of Alkanes. *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 4293-4302, 2009.
80. BATHISTA, S.B.L.A., **Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido.** 1ª Edição, 2005, 50p.