

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS
APRÓTICOS NA VISCOSIDADE E NA QUEBRA DE
EMULSÕES DE PETRÓLEOS PESADOS**

Autor: Robson Luiz Moura Santos

Orientadores: Prof. Elton Franceschi, D.Sc.

Prof. Cesar Costapinto Santana, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JUNHO DE 2015

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS APRÓTICOS NA
VISCOSIDADE E NA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEOS
PESADOS.

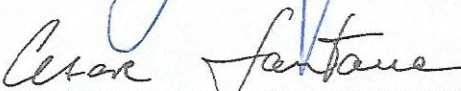
Robson Luiz Moura Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

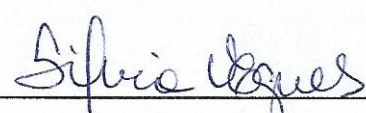
Aprovada por:



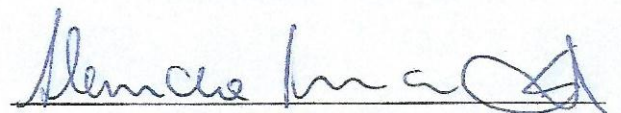
Elton Franceschi, D.Sc.



Cesar Costapinto Santana, D.Sc.



Silvia Maria Egues Dariva, D.Sc.



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

JUNHO DE 2015

S237i Santos, Robson Luiz Moura
Influência da estrutura de líquidos iônicos apróticos na viscosidade e na quebra de emulsões de petróleos pesados. / Robson Luiz Moura Santos ; orientação [de] Prof. Dr. Elton Franceschi , Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana. – Aracaju: UNIT, 2015.

51 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Petróleo. 2. Petróleos-pesados. 3. Viscosidade-bombeio e escoamento. 4. Asfaltenos. 5. Emulsão. 6. Líquido iônico. I. Franceschi, Elton. (orient.) II. Santana, Cesar Costapinto. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 622.276:622.692

Ficha catalográfica: Rosangela Soares de Jesus CRB/5 1701

Aos meus avós
Aos meus Pais
Aos meus irmãos
À minha família

AGRADECIMENTOS

“Por mais árdua que seja a luta, por mais distante que um ideal se apresente, por mais difícil que seja a caminhada, existe sempre uma maneira de vencer: A nossa Fé...”

Sou muito grato a Deus, fonte de todo conhecimento que me permitiu tudo isso, ao longo de toda a minha vida, e, não somente nestes anos de pesquisador, é a Ele que dirijo minha maior gratidão.

Agradeço muito a minha família: avós, tios, primos e aos meus irmãos Elisângela e Luis Eduardo, pela parceria e por todo amor. A minha namorada, Daniela, por ser tão companheira em todas as fases desde que se fez presente em minha vida. Por fim, e não menos importante meus pais (Ana Izabel e Robson Luiz). Símbolos de perseverança e dignidade, dentre muitas lições, a importância de uma boa educação, e me deram ferramentas para conquistá-la. Em diversos momentos, abriram mão de vosso conforto para dar o melhor a teus filhos. Vocês fizeram de mim a pessoa que hoje sou, e eu só tenho motivos para agradecer.

Aos diversos amigos e colegas da UNIT, NUESC e ITP (Aiala, Aline, Ana Luiza, Anderson, André Ornellas, Andriele, Arley, Ayslan, Belle, Camila, Carlos Eduardo, Cliff, David, Débora, Douglas, Elayne Emilia, Elisângela, Eloá, Fabi, Iasmim, Inaura, Jéssica, Joanna, João Henrique, Juliana Conto, Kátilla; Klebson, Leila, Lucas Freitas, Lucas Tenório, Leonardo, Maria Rosa, Marília, Mayara, Moema, Mozart, Reginaldo (um irmão, sempre presente e prestativo), Técio, Thereza e Wilson, pela convivência e todo apoio.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Elton Franceschi e Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana. Seria impossível citar toda a contribuição dada a mim, o aprendizado pessoal e profissional, sem dúvida os mais importantes.

Ao Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos, minha imensa gratidão. Uma pessoa de personalidade ímpar e bastante elogiada. Grandes contribuições desde a iniciação científica à metade do mestrado.

Ao Prof. Dr. Gustavo Borges por me mostrar como conduzir o aprendizado em sala de aula, sua simpatia e o grande apoio no laboratório.

Alexandre, Cesar, Dariva, Elton e Gustavo. Ser mestre é transmitir o conhecimento, é ser orientador e amigo, mentor e companheiro, transformar em dignos profissionais seus alunos. Meus sinceros agradecimentos.

A Denisson Santos, um grande irmão e amigo/orientador que a vida me deu. Sempre me apoiando e ensinando muito, foi quem me convidou a entrar na iniciação científica como seu aluno e hoje presença mais uma vitória minha. Palavras seriam insuficientes para retribuir todo apoio.

Aos irmãos que a pesquisa me concedeu. Walisson de Jesus (um dos grandes e primeiro incentivador ao meu início no mestrado, bastante prestativo e mentor de grandes ideias), Elvio Barreto que além da amizade construída, a enorme dedicação no desenvolvimento deste trabalho. Flávia Manuella, uma amizade que se deu início nas aulas de redação científica e até hoje se mantém firme e a Milson Barbosa que com sua personalidade forte e coração bom conquista a todos. A estes, sempre sou grato e lembrarei que sempre me deram a mão quando mais precisei.

Resumo da dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE LÍQUIDOS IÔNICOS APRÓTICOS NA VISCOSIDADE E NA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEOS PESADOS.

Robson Luiz Moura Santos

Petróleos pesados afetam o sistema de bombeio e escoamento e por razões econômicas e operacionais, faz-se necessário reduzir sua viscosidade. Quando produzido juntamente com água e sedimentos provenientes do reservatório, geram emulsões ao serem escoados através das tubulações onde são submetidos a uma tensão de cisalhamento. Estas emulsões resultam em diversos problemas para a indústria, por isto, é necessário separar a água do óleo. Portanto, há uma necessidade crescente em criar mecanismos que facilitem o processo de quebra de emulsões água/óleo pesado, assim como a redução da viscosidade deste petróleo. Para tanto, diversos métodos estão disponíveis atualmente na indústria. Alguns relatos recentes publicados na literatura têm mostrado a eficiência da adição de alguns líquidos iônicos no *upgrade* de petróleo, reduzindo sobretudo sua viscosidade e favorecendo a desestabilização de emulsões. Neste cenário, o presente trabalho se propõe a analisar o efeito da adição de determinados líquidos iônicos sobre a viscosidade de petróleos pesados em concomitância com a prevenção e remediação de emulsões água/óleo, utilizando tolueno como fluido carreador e uma temperatura de processo de 25°C. Os resultados mostraram que o bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butilpiridínio - [C₄pyr][NTf₂] foi o líquido iônico que apresentou maior eficiência desemulsificante (99%) e de inibição de formação de emulsão. Por outro lado, a interação dos líquidos iônicos estudados com o petróleo pode provocar aumento de sua viscosidade, originado da precipitação dos agregados de asfalto, a qual ocorre devido à formação do complexo líquido iônico-asfalto. Para os petróleos estudados, foi observado aumento de viscosidade ao petróleo A de até 11,23% e ao petróleo B 7,03%.

Palavras-chave: Petróleo, viscosidade, asfaltenos, emulsão, líquido iônico.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc).

INFLUENCE OF THE STRUCTURE APROTIC IONIC LIQUID IN THE VISCOSITY
AND IN THE BREAKING OF HEAVY CRUDE OIL EMULSIONS.

Robson Luiz Moura Santos

Heavy oil generally affect the pump and flowing systems in petroleum industry. It is necessary to reduce its viscosity because of economic and operational reasons. The oil is produced with water and sediments originated from reservoir. This mixture can generate stable emulsions due shear caused by flowing through pipes. Emulsions are the origin of many problems in industry. Thus, the operators must break the emulsions. Therefore, there is a crescent need related to creation of alternatives which will facilitate the breaking of heavy oil emulsion and will reduce its viscosity. Thereunto, very methods are available. Some studies recently published have showed the efficiency of ionic liquids as chemical additives to upgrade of heavy oil. They mainly reduce the oil viscosity and favoring the breaking of emulsion. Thereby, the aims of this work consists in to analyze the effects of ionic liquids addition over reduction of heavy oil viscosity simultaneously to inhibition and remediation of emulsions. For this was used toluene as carrier fluid and process temperature of 25° C. The results showed that bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butilpiridínio - [C4pyr][NtF2] was the most efficient (99%) ionic liquid about both functionalities. On the other hand, the interactions between heavy oil and the ionic liquids studied might promote the increase of oil viscosity. This increasing is caused by asphaltene aggregation which occur due formation of asphaltene-ionic liquid complex. It was verified an viscosity increase around 11,23 % for crude oil A and 7,03% for crude oil B.

Keywords: Petroleum; viscosity; asphaltene; emulsion; ionic liquid.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1. INTRODUÇÃO	14
1.1 <i>Objetivos</i>	15
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i>	15
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	15
CAPÍTULO 2	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 <i>Comportamento reológico</i>	17
2.1 <i>Emulsão</i>	20
2.1.1 <i>Formação e estabilização de emulsões</i>	22
2.2 <i>Desestabilização de Emulsões</i>	24
2.2.1 <i>Separação Gravitacional</i>	25
2.2.2 <i>Centrifugação</i>	26
2.2.3 <i>Tratamento térmico</i>	26
2.2.4 <i>Tratamento químico</i>	27
2.3 <i>Líquidos iônicos</i>	28
CAPÍTULO 3	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	32
3.1 <i>Pré - tratamento do óleo cru</i>	32
3.2 <i>Líquidos iônicos</i>	33
3.3 <i>Medida de viscosidade do petróleo</i>	34
3.4 <i>Adição de solvente com LI para medida de viscosidade e processamento de emulsões</i>	37
3.4.1 <i>Tratamento do petróleo</i>	37
3.4.2 <i>Análise de viscosidade do óleo antes da síntese de emulsões</i>	37
3.4.3 <i>Ensaio de desestabilização de emulsões</i>	38
3.5 <i>Determinação do tamanho de gotas (DTG)</i>	39
3.6 <i>Medida do teor de água (TA)</i>	40
CAPÍTULO 4	42

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 <i>Adição de diluente.....</i>	42
4.2 <i>Adição de solvente com LI</i>	43
4.3 <i>Adição de solvente com LI para medida de viscosidade e processamento de emulsões</i>	48
5. CONCLUSÕES.....	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: TIPOS DE EMULSÕES EM UM SISTEMA ÁGUA E ÓLEO (ADAPTADO DE MELO, 2008).....	21
FIGURA 2: TIPOS DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS. (A) MONODISPERSA; (B) POLIDISPERSA.....	22
FIGURA 3: PRESENÇA DE PARTÍCULAS SÓLIDAS NA EMULSÃO ÁGUA EM ÓLEO (ADAPTADO DE SULLIVAN E KILPATRIK, 2002).....	24
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÃO (ADAPTADO DE ALVARADO ET AL., 2011).....	25
FIGURA 5: HOMOGENEIZADOR ULTRA-TURRAX T – 25 BASIC – IKA.....	33
FIGURA 6: REÔMETRO PHYSICA MCR 301 DA ANTON PAAR E GEOMETRIA UTILIZADA: CC (CILINDRO COAXIAL). OS NUMERAIS QUE SEGUEM OS PREFIXOS INDICAM O DIÂMETRO (MM) DA GEOMETRIA.....	35
FIGURA 7: INSTRUMENTO MASTERSIZER 2000 MALVERN.....	40
FIGURA 8: DIFRAÇÃO DO FEIXE DE LUZ PARA PARTÍCULAS: A) MAIOR TAMANHO E B) MENOR TAMANHO.....	40
FIGURA 9: TITULADOR POTENCIOMÉTRICO TITRINO PLUS 870 METROHM.....	41
FIGURA 10: VISCOSIDADE VS CONCENTRAÇÃO DE TOLUENO PARA OS PETRÓLEOS A E B A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C).....	43
FIGURA 11: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISALHAMENTO DO PETRÓLEO A, A 25°C. VARIANDO LI EM RELAÇÃO AO ÓLEO CRU.....	44
FIGURA 12: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO A, VARIANDO A [LI] A (1 E 5 PPM) EM RELAÇÃO AO ÓLEO CRU E AO ÓLEO DOPADO COM 1% DE TOLUENO. A) C4PYR NTF2, B) C8MIM NTF2, C) C8MIM OTF, D) C8MIM BF4 E E) C8MIM PF6, F) C12MIM NTF2 E G) C12MIM CL.....	45
FIGURA 13: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B, VARIANDO A [LI] A (1 E 5 PPM) EM RELAÇÃO AO ÓLEO CRU E AO ÓLEO DOPADO COM 1% DE TOLUENO. A) C4PYR NTF2, B) C8MIM NTF2, C) C8MIM OTF, D) C8MIM BF4 E E) C8MIM PF6, F) C12MIM NTF2 E G) C12MIM CL.....	47
FIGURA 14: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO A, COM 1% DE TOLUENO E 5 PPM DE LI. VARIANDO O ÂNION E MANTENDO A CADEIA ALQUÍLICA (C8) E O CÁTION (IMIDAZÓLIO).....	48
FIGURA 15: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B, COM 1% DE TOLUENO E 5 PPM DE LI. VARIANDO O ÂNION E MANTENDO A CADEIA ALQUÍLICA (C8) E O CÁTION (IMIDAZÓLIO).....	48
FIGURA 16: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO A, COM 1% DE TOLUENO E 5 PPM DE LI. VARIANDO A CADEIA ALQUÍLICA E MANTENDO O ÂNION E O CÁTION (IMIDAZÓLIO).....	49
FIGURA 17: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B, COM 1% DE TOLUENO E 5 PPM DE LI. VARIANDO A CADEIA ALQUÍLICA E MANTENDO O ÂNION E O CÁTION (IMIDAZÓLIO).....	49
FIGURA 18: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B DILUÍDO COM SOLUÇÕES DE TOLUENO E LÍQUIDO IÔNICO A 10% (M/M).....	50
FIGURA 19: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B DILUÍDO A 10% COM SOLUÇÕES DE TOLUENO E [C8MIM]+[NTF2]- A CONCENTRAÇÕES DE 5, 10, 50 E 100 PPM (M/M – LÍQUIDO IÔNICO/PETRÓLEO).....	50

<i>FIGURA 20: VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B DILUÍDO A 10% COM SOLUÇÕES DE TOLUENO E [C4PYR]+[NTF2]- A CONCENTRAÇÕES DE 5 E 100 PPM (M/M – LÍQUIDO IÔNICO/PETRÓLEO).....</i>	<i>50</i>
<i>FIGURA 21: VISCOSIDADE DO ÓLEO B CRU E TRATADO COM 100 PPM DE [C8MIM-NTF2] (O) E FASE OLEOSA COM TEOR DE ÁGUA INFERIOR A 5% RECUPERADA DE UMA EMULSÃO PROCESSADA VIA CENTRIFUGAÇÃO (E).....</i>	<i>51</i>
<i>FIGURA 22: VISCOSIDADE DO ÓLEO B CRU E TRATADO COM 100 PPM DE [C4PYR-NTF2] (O) E FASE OLEOSA COM TEOR DE ÁGUA INFERIOR A 5% RECUPERADA DE UMA EMULSÃO PROCESSADA VIA CENTRIFUGAÇÃO (E).....</i>	<i>52</i>
<i>FIGURA 23: EFICIÊNCIA DO PROCESSAMENTO DE EMULSÃO VIA CENTRIFUGAÇÃO COM E SEM ADIÇÃO DE [C8MIM][NTF2] E [C4PYR][NTF2] EM DUAS CONCENTRAÇÕES (50 E 100 PPM) PARA O ÓLEO B.</i>	<i>53</i>

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DOS PETRÓLEOS ESTUDADOS.</i>	<i>32</i>
<i>TABELA 2: RELAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ESTUDADOS (NOMENCLATURA E ABREVIÇÃO).....</i>	<i>34</i>
<i>TABELA 3: CONJUNTO EXPERIMENTAL DA ANÁLISE DE VISCOSIDADE PARA OS PETRÓLEOS A E B DOPADOS COM DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE TOLUENO.....</i>	<i>36</i>
<i>TABELA 4: CONJUNTO EXPERIMENTAL DA ANÁLISE DE VISCOSIDADE PARA OS PETRÓLEOS A E B DOPADOS COM 1% DE TOLUENO, VARIANDO LÍQUIDO IÔNICO E SUA CONCENTRAÇÃO.</i>	<i>36</i>
<i>TABELA 5: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA MEDIDA DE VISCOSIDADE A 25°C, DO ÓLEO ORIGINADO DA QUEBRA DE EMULSÕES.....</i>	<i>38</i>
<i>TABELA 6: CONJUNTO EXPERIMENTAL DE QUEBRA DE EMULSÕES.</i>	<i>39</i>
<i>TABELA 7: VISCOSIDADE DOS PETRÓLEOS A E B. CRU E NA PRESENÇA DE DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE TOLUENO E A REDUÇÃO DA VISCOSIDADE EM (%) COM A ADIÇÃO DE TOLUENO A 25°C.</i>	<i>42</i>
<i>TABELA 8: DADOS DE VISCOSIDADE DO PETRÓLEO A, A 25°C NA PRESENÇA DE ADITIVOS QUÍMICOS. ÓLEO CRU; ÓLEO CRU DILUÍDO EM 1% DE TOLUENO E ÓLEO CRU DILUÍDO EM 1% DE TOLUENO COM 1 E 5 PPM DE LI. A) C4PYR NTF2, B) C8MIM NTF2, C) C8MIM OTF, D) C8MIM BF4 E E) C8MIM PF6, F) C12MIM NTF2 E G) C12MIM CL.</i>	<i>45</i>
<i>TABELA 9: DADOS DE VISCOSIDADE DO PETRÓLEO B, A 25°C NA PRESENÇA DE ADITIVOS QUÍMICOS. ÓLEO CRU; ÓLEO CRU DILUÍDO EM 1% DE TOLUENO E ÓLEO CRU DILUÍDO EM 1% DE TOLUENO COM 1 E 5 PPM DE LI. A) C4PYR NTF2, B) C8MIM NTF2, C) C8MIM OTF, D) C8MIM BF4 E E) C8MIM PF6, F) C12MIM NTF2 E G) C12 MIM CL.....</i>	<i>46</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LI's: *Líquidos iônicos*

O.C: *Óleo Cru*

T.A.: *Teor de água*

μ : *Viscosidade*

$\sigma \pm$: *Desvio Padrão*

API: *American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)*

NUESC: *Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais*

CENPES: *Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello*

$[\text{C}_4\text{pyr}]^+[\text{NTf}_2]^-$: *1- Butilpiridínio bis (trifluorometilsulfonil)*

$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$: *1-metil-3-octilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)*

$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{OTf}]^-$: *1-metil-3- octilimidazólio triflato*

$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$: *1-metil-3- octilimidazólio Hexafluorofosfato*

$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{BF}_4]^-$: *1-metil-3- octilimidazólio Tetrafluorborato*

$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$: *1-dodecil-3-metilimidazólio Bis(trifluorometilsulfonil)*

$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$: *1-dodecil-3-metilimidazólio cloreto*

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das commodities mais vendidas devido ao seu valor energético. Além da contribuição da oferta e demanda, as variações no seu preço são causadas também pelas características do óleo e pela dificuldade de produção e refino. Por um lado, a demanda mundial por óleo tem crescido anualmente. Por outro lado, o consumo de petróleo pesado e extra-pesado tem sido mínimo devido à alta complexidade de produção desses óleos (GHANNAM *et al.*, 2012).

As reservas de óleo pesado são consideradas as maiores reservas de petróleo do mundo. Porém, esse tipo de óleo ainda representa uma pequena fração da produção. Isso ocorre pelo motivo de as tecnologias convencionais de extração, transporte, processamento e refino terem sido desenvolvidas para óleos leves e intermediários. Dessa forma, a produção desse óleo ainda permanece como desafio para a indústria devido à sua elevada viscosidade, potencial emulsificante, altos índices de deposição de parafinas e asfaltenos e corrosão (MARTÍNEZ-PALOU *et al.*, 2011)

Neste cenário, os pesquisadores têm direcionado seus estudos ao desenvolvimento de técnicas que permitam superar o desafio que é a produção dos petróleos pesados. Dentre os diversos estudos, a adição de compostos químicos se apresenta como alternativa para solução dos problemas já mencionados.

A aplicação de líquidos iônicos como aditivo químico tem sido destacada nos últimos anos (LEMOS *et al.*, 2010; GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010). As múltiplas funcionalidades desses compostos têm apresentado bons resultados no tratamento de emulsões, inibição de precipitação de asfaltenos, redução de viscosidade e extração de compostos ácidos. Isso é proporcionado pela relativa facilidade de alterar as propriedades dos líquidos iônicos mudando a estrutura de sua molécula.

Assim, esse trabalho se propõe a analisar a influência de diversos líquidos iônicos na alteração da viscosidade de petróleos pesados brasileiros. O efeito da variação da estrutura molecular e da concentração dos LI's é estudado. Além disso, busca-se também

verificar a relação entre o efeito de alguns LÍ's no petróleo após serem empregados como agentes desemulsificantes.

A apresentação do trabalho está dividida em 6 capítulos. O primeiro capítulo descreve a introdução. O segundo consiste em uma revisão bibliográfica acerca do tema proposto. O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do estudo. No capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões, enquanto no Capítulo 5 são expostas as conclusões. Por fim, as referências bibliográficas no capítulo 6.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência de diversos líquidos iônicos na viscosidade de petróleos pesados e seu potencial desemulsificante nesses óleos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Verificar a contribuição da concentração e estrutura molecular dos líquidos iônicos na alteração de viscosidade dos petróleos estudados.
- ✓ Analisar o potencial desemulsificante de determinados líquidos iônicos.
- ✓ Estudar o efeito da emulsificação na alteração de viscosidade do petróleo quando utilizado líquido iônico como agente desemulsificante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo pode ser considerado um sistema químico delicadamente balanceado. Ele é geralmente dividido em classes de compostos com o objetivo de otimizar os estudos que tratam dos fenômenos a ele relacionados. A classificação atualmente aceita consiste em dividi-lo em hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos – SARA (MOHAMMADI *et al.*, 2012).

Vale ressaltar que a classificação SARA não é totalmente precisa. A composição de cada fração é uma função do processo de separação utilizado durante a caracterização de cada petróleo (SPEIGHT, 1999).

A presença de heteroátomos é verificada em todas as frações. Dentre esses heteroátomos destacam-se nitrogênio, oxigênio e enxofre. Contudo, os compostos saturados (ceras) e os asfaltenos destacam-se no sistema petróleo por serem considerados seu núcleo estruturante (SAFIEVA *et al.*, 2010).

Os asfaltenos são as moléculas mais pesadas e complexas encontradas no petróleo. Eles são definidos como uma classe de solubilidade, ou seja, são os compostos solúveis em tolueno e insolúveis em n-heptano (CHANDIO *et al.*, 2015). Conforme alterada a pressão, temperatura e composição, os asfaltenos podem desestabilizar e conseqüentemente formar agregados e precipitarem (JUYAL *et al.*, 2012).

As ceras são hidrocarbonetos saturados de cadeia longa e alta massa molecular. Assim como acontece com os asfaltenos, mudanças na temperatura, pressão e composição do petróleo provoca a cristalização das ceras. Contudo, a formação desses cristais depende mais significativamente da temperatura que das outras propriedades (JAMALUDDIN e KABIR, 2012).

A precipitação destes compostos causa diversos problemas para a indústria de petróleo. Dentre eles destaca-se o entupimento de tubulações, aumento na perda de carga e paradas de produção temporárias ou permanentes (HAJ-SHAFIEI *et al.*, 2014). A presença e o estado de agregação destes compostos ditarão propriedades físicas do petróleo como

viscosidade e densidade. Assim, quanto maior o teor de ceras e asfaltenos mais pesado e viscoso tenderá a ser o petróleo (TOMREN e BARTH, 2014).

Petróleo pesado é aquele com °API menor que 20. Ele tem um papel vital dentre as reservas mundiais de óleo recuperável. O grande aumento na demanda de óleo e a gradual depleção das reservas de óleo leve e intermediário tem provocado uma maior atenção nas maneiras mais eficazes tecnicamente e economicamente de se recuperar as reservas de óleo pesado (LUO e GU, 2007).

A inclusão dos óleos pesados no mercado internacional de energia encontra sérias dificuldades que demandam certos desenvolvimentos tecnológicos no sistema de produção, transporte e refino. Além do mais, os processos de mistura, dessalgação e desidratação desses óleos apresentam desafios tecnológicos devido a suas viscosidades elevadas (DE LA CRUZ *et al.*, 2013).

Por outro lado, as recentes descobertas de reservatórios de óleo leve em águas profundas e ultra-profundas a mais de 300 km da costa brasileira tem lançado outro desafio. O transporte da produção feito através de dutos expostos a baixa temperatura (~ 4°C) no fundo do mar provoca o aumento da viscosidade devido à gelificação do óleo. Essa alteração na viscosidade leva à superestimação da resistência ou dimensão dos dutos (OLIVEIRA e NEGRÃO, 2015).

Assim, a variação do comportamento reológico do petróleo é dependente da sua composição química e das condições de produção. Essa variação tem tornado as operações de produção, transporte e refino de petróleo viscoso complexas.

2.1 Comportamento reológico

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais em função de sua elasticidade e viscosidade quando submetidos a algum tipo de esforço. A deformação consiste na alteração da forma ou tamanho de um corpo por ação de uma força externa. O escoamento caracteriza-se pela variação contínua do grau de deformação com o tempo (STEFFE, 1996). Devido ao fato de diferentes materiais apresentarem distintos comportamentos quando submetidos às forças externas, faz-se necessário o estudo de suas propriedades reológicas para uma adequada classificação.

Quando a matéria está no estado sólido e sofre ação de uma força externa diz-se que ocorre deformação. Quando a matéria se encontra no estado líquido, diz-se escoamento. Assim, ao serem submetidos à tensão de cisalhamento os sólidos são elasticamente deformados enquanto os líquidos fluem (SCHRAMM, 2006).

A propriedade reológica de maior interesse em materiais sólidos e líquidos são a elasticidade e viscosidade, respectivamente. No entanto, quando os materiais não podem ser diferenciados reologicamente em sólidos ou líquidos, a propriedade reológica de interesse é a viscoelasticidade (PASQUEL, 1999).

A viscoelasticidade é uma importante propriedade reológica do petróleo pesado. Os materiais viscoelásticos são identificados por exibirem características de ambos os sólidos elásticos e os fluídos viscosos. Um sólido viscoso é definido como um material que responde a Lei de Hooke. Isto significa que a tensão de cisalhamento aplicada ao material é proporcional à deformação sofrida. Por outro lado, um fluido viscoso que sofre cisalhamento responde deformando-se linearmente conforme a taxa de tensão aplicada e a constante de proporcionalidade é conhecida como viscosidade (RODRIGUES e BATZLE, 2015). Ainda segundo os autores, a dependência dos óleos pesados com a temperatura apresenta duas regiões nas quais suas propriedades mudam sistematicamente: a transição vítrea e o ponto de fluidez. Em temperaturas acima do ponto de fluidez os óleos pesados comportam-se como líquido viscoso. Nas temperaturas abaixo da transição vítrea, por sua vez, eles se comportam como sólidos. Entre o ponto líquido e a transição vítrea os óleos apresentam comportamento viscoelástico.

A composição do petróleo desempenha um papel importante na viscoelasticidade dos óleos pesados. Os óleos que contêm uma grande quantidade de compostos polares como resinas e asfaltenos apresentam comportamento de um sólido. Já os óleos com maior teor de componentes leves tais como saturados e aromáticos comportam-se mais como líquidos (ROJAS, 2010).

Os óleos pesados apresentam viscosidade variando de 100 mPa.s a mais que 10^5 mPa.s. Entretanto, geralmente a viscosidade máxima recomendada para os dutos de transporte é de 400 mPa.s. Por esse motivo faz-se necessária a redução da viscosidade para facilitar as operações de escoamento do óleo na indústria. Para tanto, diferentes métodos são usados com objetivo de reduzir a viscosidade de petróleos. Como exemplo tem-se o melhoramento através de blendas, adição de diluentes, aquecimento, formação de emulsões entre outras técnicas (NUNEZ *et al.*, 1996; ARGILLIER *et al.*, 2002).

O método de aquecimento baseia-se no princípio de que a viscosidade do óleo pesado é reduzida quando ele é aquecido, assim facilitando seu bombeamento. Por esse motivo torna-se interessante a aplicação desta técnica. Porém, ela apresenta uma desvantagem principal que consiste no alto custo econômico e operacional de manter dutos aquecidos ao longo de grandes distâncias. Além disso, o transporte de óleo pesado através de dutos submarinos encontraria limitações geradas pela baixa temperatura do ambiente marinho (CHANG *et al.*, 1999; MA e WA, 1994).

A adição de compostos químicos também é utilizada para redução da viscosidade de óleos. Esses compostos consistem de polímeros de alta massa molecular. Eles geralmente agem de duas maneiras distintas (KUMAR *et al.*, 2014). Uma delas é o redutor de arraste. Ele é utilizado em pequenas concentrações e tem a capacidade de reduzir o fator de fricção do óleo. Dessa forma, a perda de pressão gerada pelo fluxo turbulento do óleo pesado é diminuída. Os redutores de ponto de fluidez, por sua vez, alteram as estruturas dos cristais de parafina, inibindo a aglomeração desses cristais que provocaria aumento de viscosidade do óleo (MANSOUR *et al.*, 1988; MACHADO *et al.*, 2001; DESHMUKH e BHARAMBE, 2008).

Outra técnica alternativa consiste no transporte de óleo pesado na forma de emulsão. Nesse método, através da ação de um tensoativo comercial, gotículas de óleo pesado são dispersas em água, que possui viscosidade consideravelmente menor. Neste caso o bombeamento é facilitado devido a viscosidade reduzida da emulsão resultante. Uma vez que a água é a fase contínua, o emulsionamento promove também menor atrito do óleo com a parede da tubulação, o que resulta em menos erosão e precipitação de orgânicos e inorgânicos (ASHRAFIZADEH e KAMRAN, 2010; PERAZZO *et al.*, 2015).

Por outro lado, ainda é necessário um maior entendimento dos mecanismos de formação das emulsões. Esse é um fator crítico para evitar o bloqueio do sistema. Tal bloqueio pode ocorrer quando o aumento no teor de óleo na emulsão resulta em uma inversão de fases do sistema, gerando emulsões água/óleo as quais são mais difíceis de serem separadas que as emulsões iniciais (LANGEVIN *et al.*, 2004).

Segundo SHIGEMOTO *et al.* (2007), a aplicação da emulsificação é mais barata quando relacionada ao aquecimento térmico. Por outro lado, a depender do arranjo das fases emulsionadas, as emulsões podem assumir viscosidades bastante superiores às viscosidades dos óleos. Neste contexto, os estudos reológicos são particularmente úteis para caracterizar os efeitos de composição sobre a viscosidade da emulsão resultante.

A ocorrência natural da formação de emulsão durante a produção de petróleo é também um fator que contribui para o aumento da viscosidade dos óleos. Isso ocorre porque a viscosidade da emulsão é geralmente maior que a do óleo original. Sobretudo, os petróleos pesados apresentam maior tendência a emulsificação e também geram maiores dificuldades de desemulsificação.

2.1 Emulsão

Segundo XIA *et al.* (2004), cerca de 80% do petróleo produzido no mundo é recuperado na forma de emulsão. Contudo, a co-produção de água e petróleo bruto sob a forma de uma emulsão é altamente indesejável. Além do aumento da viscosidade, a água emulsionada pode causar maior custo de transporte e armazenamento; corrosão nos equipamentos de refino e o envenenamento de catalisadores na refinaria (SJÖBLOM, 2003).

O estudo de desemulsificação do petróleo apresenta um grau de dificuldade elevado. Ele compreende desde a complexa composição dos emulsificantes naturais até a atuação de mecanismos de estabilização pouco conhecidos e a forte influência das condições experimentais na estabilidade das emulsões (SJÖBLOM *et al.* 2003; COUTINHO, 2005).

Segundo DICKINSON (1992), emulsão é uma dispersão coloidal de dois líquidos imiscíveis. No caso da indústria de petróleo, as emulsões são formadas por água e óleo. A água é proveniente dos reservatórios, injeções de vapor na recuperação secundária e no refino ela vem da lavagem de contaminantes.

De acordo com a definição de CAMBIELLA (2006), um líquido é disperso no outro sob a forma de gotas minúsculas, sendo encontrada em diferentes processos industriais tais como os processos químicos, de alimentos, produção de cosméticos entre outros. Contudo, a formação de emulsão água/óleo na indústria petrolífera é considerada indesejável e demanda tratamento (SJÖBLOM *et al.*, 2001). Este tratamento ainda apresenta alguns desafios devido à elevada estabilidade e complexibilidade verificadas (ORTIZ *et al.* 2010; KELEŞOĞLU *et al.* 2012).

Segundo BOUYER *et al.* (2012), as emulsões são classificadas em simples e complexas. As simples subdividem-se em emulsão óleo em água (O/A) e água-em-óleo

(A/O). As emulsões complexas, por sua vez, consistem na dispersão de gotas de água-em-óleo-em água (A/O/A) ou de óleo-em-água-em-óleo (O/A/O), como se pode verificar na Figura 1. Para o caso da indústria petrolífera em particular geralmente ocorre a geração de emulsões do tipo A/O. As emulsões O/A são denominadas inversas (THOMAS *et al.*, 2004).

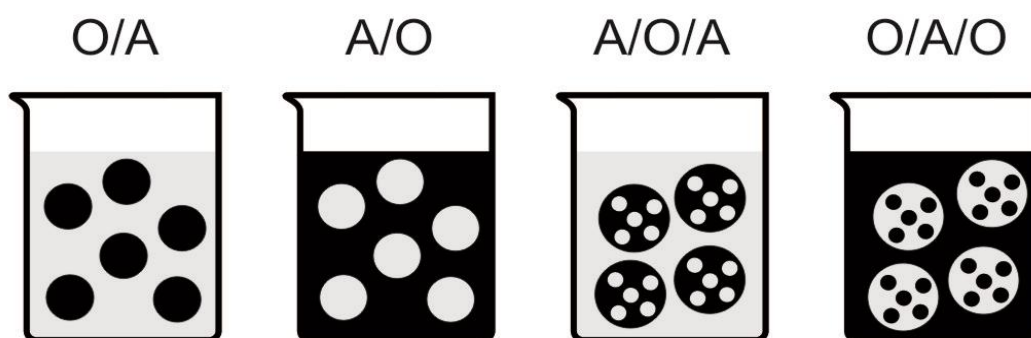


Figura 1: Tipos de emulsões em um sistema água e óleo (Adaptado de MELO, 2008).

Estudos têm sido conduzidos com o objetivo de relacionar a estabilidade das emulsões com suas propriedades viscoelásticas. Nestes estudos são realizados ensaios transientes e/ou dinâmicos em emulsões de petróleo previamente sintetizadas (ensaios “bulk”) assim como em interfaces nas quais ocorre formação de filmes entre a fase contínua e a fase dispersa (ensaios interfaciais) (SPIECKER E KILPATRICK, 2004).

Os ensaios bulk visam identificar relações entre as propriedades viscoelásticas determinadas com a composição do óleo e a estrutura das emulsões. Já os ensaios interfaciais permitem obter informações sobre os mecanismos e cinéticas de formação do filme interfacial, a adsorção das moléculas tensoativas e o mecanismo de ruptura do filme (SPIECKER E KILPATRICK, 2004).

O estudo de AL-MUTAIRI *et al.* (2007), por exemplo, verificou a influência do tamanho de gota (DTG) da fase dispersa na estabilidade da emulsão. Os autores confirmaram que quanto menor o diâmetro das gotas da fase dispersa, mais estável é a emulsão. Emulsões polidispersas possuem viscosidades inferiores às monodispersas devido justamente a forma na qual as gotas estão dispersas. Isso ocorre pelo motivo de as gotas

pequenas ficarem distribuídas espacialmente entre as gotas grandes (NUÑEZ *et al.*, 2000), conforme ilustrado na Figura 2.

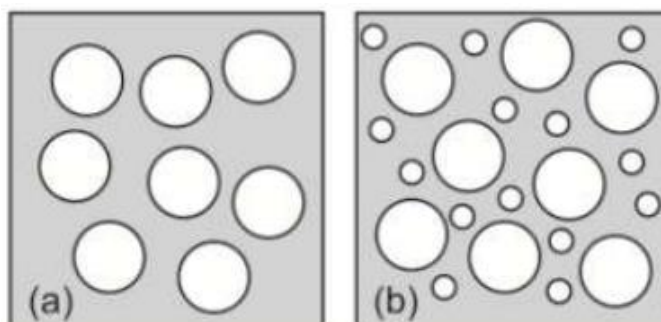


Figura 2: Tipos de distribuição do tamanho de gotas. (a) monodispersa; (b) polidispersa.

A distribuição de gotas em uma emulsão depende de muito fatores, incluindo a taxa de cisalhamento, natureza e quantidade de agentes emulsificantes, presença de sólidos, e propriedades do óleo e da solução aquosa. Esta distribuição influencia na estabilidade das emulsões e é uma propriedade levada em consideração na seleção dos procedimentos de tratamento (KOKAL *et al.*, 2002).

2.1.1 Formação e estabilização de emulsões

Segundo BORGES (2009) e YANG (2009), as emulsões são formadas devido à presença de água na produção de petróleo em conjunto com alta tensão de cisalhamento nas válvulas e tubulações. Elas podem se manter estáveis em um período que varia de minutos a anos, dependendo das características do petróleo bruto e da quantidade de água. Surfactantes naturais tais como asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos e sólidos finos são os responsáveis por estabilizar estas emulsões (ORTIZ *et al.*, 2010).

Asfaltenos e resinas

Segundo SJÖBLOM *et al.*, (2003), os asfaltenos e resinas são hidrocarbonetos poliaromáticos com presença de heteroátomos. A atividade interfacial deles tem relação com a estrutura da molécula e a formação de agregados. YANG *et al.* (2007) relatam que as resinas e asfaltenos adsorvem e acumulam-se nas interfaces água/óleo para formar filmes viscoelásticos, mecanicamente fortes que rodeiam as gotas de água. Dessa forma eles desempenham um importante papel na estabilização de emulsões água-em-óleo.

Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos ocorrem naturalmente no óleo cru, nas areias betuminosas (SEIFERT *et al.*, 1969; SEIFERT e TEETER, 1969; FAN e BUCKLEY, 2002) e também em águas residuais resultantes do processo de extração de petróleo e betume (DZIDIC *et al.*, 1988; SCOTT *et al.*, 2008). Estes compostos apresentam baixa volatilidade, são estáveis quimicamente e atuam como emulsificantes naturais.

Além de favorecer a estabilidade das emulsões de petróleos, os ácidos naftênicos estão entre os responsáveis pela corrosão em dutos e equipamentos nas refinarias. Diversos estudos apontam estes ácidos como os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino (TURNBULL *et al.*, 1998; SLAVCHEVA *et al.*, 1999; YU *et al.*, 2008; ZEINALOV *et al.*, 2009).

Sólidos finos

De acordo com KRALOVA *et al.*, (2011), as partículas sólidas provenientes do reservatório adsorvidas na interface água-óleo podem contribuir para a estabilidade das gotas de água emulsionadas. Elas adquirem caráter tensoativo ao interagirem com ceras e ácidos naftênicos. A presença de sólidos particulados auxilia a estabilidade da emulsão, e sendo satisfatoriamente pequenos, ao adsorverem nas resinas e asfaltenos tornam-se interfacialmente ativos, como apresenta a Figura 3 (SULLIVAN e KILPATRICK 2002).

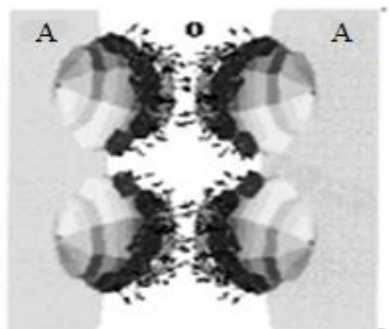


Figura 3: Presença de partículas sólidas na emulsão água em óleo (adaptado de SULLIVAN e KILPATRIK, 2002).

2.2 Desestabilização de Emulsões

Para satisfazer as especificações industriais e para minimizar os custos de produção, as emulsões precisam ser tratadas. Para superar as problemáticas causadas pelas emulsões estáveis a indústria dispõe de vários tratamentos. Assim como os tratamentos empregados para redução de viscosidade, eles são geralmente reunidos em tratamentos físicos (gravitacionais, térmicos e/ou eletrostáticos) e químicos (ELSHARKAWY *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2004; TCHOUKOV *et al.*, 2010; FILHO *et al.*, 2012).

Para que ocorra a quebra e separação das emulsões, as seguintes etapas devem ocorrer: floculação, coalescência e separação (MORADI *et al.*, 2011). O mecanismo caracterizado pela aproximação de gotas de água, com formação de agregados e sem perda de sua identidade é denominado floculação (KOKAL, 2005). De acordo com GRAHAM *et al.* (2008) a coalescência está relacionada à formação de gotas maiores por junção de gotículas agregadas anteriormente. Por fim, ocorre a separação das fases como apresenta a Figura 4.

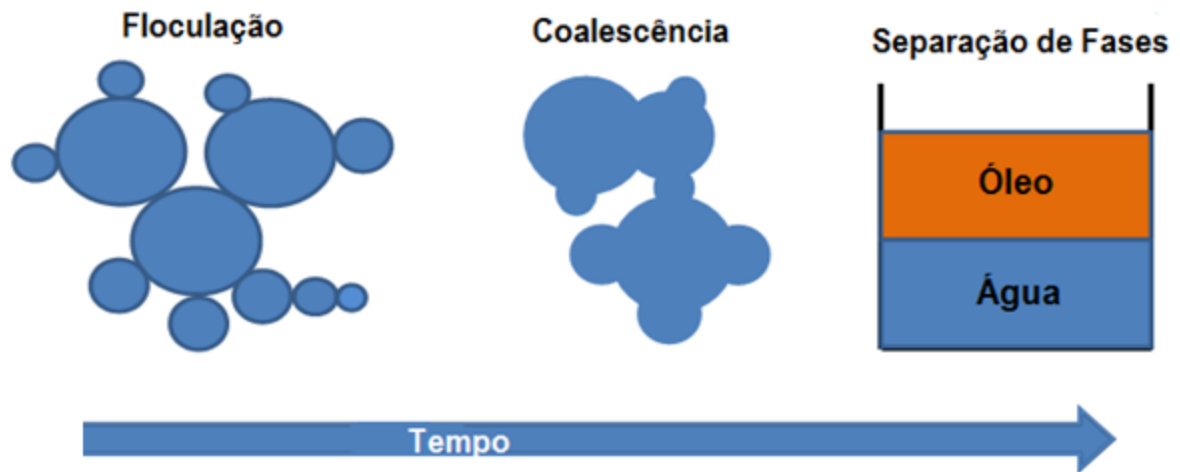


Figura 4: Representação esquemática do processo de separação de emulsão (adaptado de ALVARADO et al., 2011).

Para que todo esse processo aconteça, os métodos abaixo descritos são comumente empregados. São eles separação gravitacional, centrifugação, tratamento químico, e tratamento térmico (EOW e GHADIRI, 2002).

2.2.1 Separação Gravitacional

Separação gravitacional é uma das técnicas mais utilizadas na desestabilização de emulsões. Ocorre o processo de creaming quando as gotículas da fase dispersa têm uma densidade mais baixa que a fase contínua, movendo para cima tais gotas. Quando ocorre o inverso tem-se o processo de sedimentação. A diferença de densidade entre a fase dispersa e contínua, o tamanho das gotículas, e a reologia da fase contínua influenciam na taxa à qual o processo ocorre (BASARAN *et al.*, 1998).

A forma como as fases água/óleo estão associadas rege a complexibilidade do sistema de separação. A separação ocorre pela diferença de densidade. Desta forma, submete-se o fluxo de produção à passagem através de um vaso de separação gravitacional. Todavia, quando há formação de uma emulsão estável, onde a água está dispersa na fase óleo, determinados problemas surgirão em decorrência da aplicação desta metodologia. Para obter a separação das fases emulsionadas é necessário um tempo maior de residência da emulsão no vaso de separação gravitacional e ainda deve-se instalar barramentos e placas defletoras no interior do mesmo, visando aumentar a eficiência de separação (JACOCKS *et al.*, 1981).

2.2.2 Centrifugação

Quando é aplicada força centrífuga, a emulsão é desestabilizada devido ao íntimo contato entre as gotas da fase dispersa provocado pela diferença de densidade entre as fases. Alguns fatores que determinam a distância entre estas gotas são velocidade de centrifugação, forças elétricas e entrópicas relacionadas ao filme interfacial e, por fim, a viscosidade do meio (HAHN e MITTAL, 1979).

A técnica tem sido eficaz na quebra da emulsão e remoção das gotas de água dispersas. Contudo, se faz necessário a adição de desemulsificante químico para aumentar a eficiência de um determinado processo mantendo as especificações do projeto do vaso separador (DHULDHOYA *et al.*, 1998). Têm sido empregadas centrífugas na produção petrolífera. Porém, o seu custo de instalação e manutenção frequente limitam a aplicação desta tecnologia. (MEIKRANTZ *et al.*, 1999).

2.2.3 Tratamento térmico

Método que utiliza o ajuste de temperatura na desestabilização de emulsões. O tratamento térmico geralmente é associado a outra tecnologia para que se atinja o nível de enquadramento desejado da produção (KOKAL, 2005). Apesar de sua efetividade na resolução de emulsões água-em-óleo, o tratamento térmico é muito caro e necessita de um alto consumo energético (EOW e GHADIRI, 2002).

Há influência na estabilidade das emulsões pela aplicação de temperatura. Ao aquecer uma emulsão a viscosidade da fase contínua diminui e conseqüentemente desestabiliza o sistema devido a diferença de densidade entre a fase contínua e a fase dispersa (THOMPSON *et al.*, 1985; VOLD e MITTAL 1972 e RAMALHO, 2000).

O efeito mais importante da temperatura é sobre a viscosidade da emulsão, pois ela diminui consideravelmente com o aumento da temperatura. Esse decréscimo deve-se principalmente ao decréscimo da viscosidade da fase oleosa, já que a viscosidade da fase aquosa não é muito afetada pelo aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura a energia térmica da gota também aumenta e, por conseqüência, incrementa a difusão das gotas e a frequência de colisão entre elas. Além de reduzir a viscosidade interfacial resultando em uma rápida taxa de drenagem do filme entre as gotas, o que favorece o fenômeno da coalescência (KOKAL, 2006).

A aplicação de energia térmica possui grandes benefícios para o tratamento das emulsões. Para óleos pouco viscosos, o aquecimento aumenta a diferença de densidade entre o óleo e a água. Aumenta, também, a mobilidade e a dispersão dos desemulsificantes químicos para a região interfacial entre as gotas (SAMS e ZAOUK, 2000).

2.2.4 Tratamento químico

A maioria dos desemulsificantes químicos são tensoativos sintetizados em laboratório, para que atuem de acordo com as aplicações particulares do tipo de óleo estudado. Eles têm o objetivo de desestabilizar emulsões ao substituir o tensoativo que estabiliza a emulsão, localizado na interface óleo-água (MOHAMMED *et al.*, 1994). Contudo, pode-se obter um resultado inverso ao adicionar quantidade superior à concentração ótima deste tipo de aditivo. Nesse caso ocorre a formação de um novo filme interfacial no qual o aditivo químico passa a emulsionar, contribuindo para a estabilização da emulsão (PEÑA *et al.*, 2005).

Além da influência nas propriedades superficiais, interfaciais e químicas, a atuação do desemulsificante está diretamente relacionada com sua concentração e hidrofiliidade (XU *et al.*, 2005; RONDÓN *et al.*, 2006). SALAGER *et al.*, (2006) mostraram que a melhor condição para haver a quebra das emulsões ocorre quando se utiliza um desemulsificante com baixa propriedade hidrofílica em concentração relativamente não tão baixa. Contudo, o uso de desemulsificantes é desvantajoso ecologicamente devido a sua alta toxicidade (ANGLE, 2001).

Desemulsificantes comerciais são tipicamente misturas de diversos compostos com características e estruturas químicas diferentes. Ésteres, di-epóxidos, sulfonatos, aminas poliésteres, fenóis oxialcoilados, poliamidas oxialcoiladas, alcanolaminas, copolímeros de óxido de eteno e óxido de propeno (relação OP/OE) estão frequentemente presentes nestas formulações. Cada um destes componentes tem atuação específica, conferindo aos desemulsificantes comerciais diversas propriedades. Dentre essas destaca-se a habilidade de desestabilização do filme interfacial, ação como agente de molhamento de partículas sólidas e promoção de floculação e alteração das propriedades reológicas dos filmes interfaciais (AUFLEM, 2002; FIGUEIREDO *et al.*, 2004).

Atualmente vários autores têm investigado o uso de certas moléculas funcionalizadas para a desemulsificação. Essas moléculas consistem em íons líquidos que apresentam propriedades atrativas à indústria petrolífera. Os estudos de LEMOS *et al.* (2010), por exemplo, mostraram que a adição dos líquidos iônicos nas amostras de emulsões água/óleo contribuiu para desemulsificação do sistema.

2.3 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LI's) são definidos como sais orgânicos que geralmente apresentam-se como líquidos a temperatura ambiente ou que se fundem a temperaturas menores que 100 °C (FRIZZO, 2007). Eles apresentam propriedades muito atrativas tais como baixa densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica, miscibilidade e baixa pressão de vapor. Além disso, existe a possibilidade de mudança nas suas propriedades através da modificação de seus cátions e ânions (REBELO *et al.*, 2005; VAN RANTWIJK e SHELDON, 2007).

A estabilidade térmica e miscibilidade dependem principalmente do ânion, enquanto outras, tais como viscosidade, tensão superficial e densidade dependem do comprimento da cadeia alquílica do cátion e/ou forma ou simetria (BERTHOD *et al.*, 2008). A diferença na cadeia iônica gerada por combinações diversas de cátions e ânions dão origem a líquidos iônicos com propriedades específicas para cada aplicação. Essas características peculiares despertaram o interesse para sua aplicação na desestabilização de emulsões de petróleo (HALLET e WELTON, 2011; ANOUTI *et al.*, 2008; GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010).

Na indústria de petróleo, recentemente, diversas aplicações de LI's estão sendo desenvolvidas com sucesso. Alguns líquidos iônicos reduzem a tensão interfacial entre água e óleo. Essa propriedade associada à tolerância a alta salinidade da água produzida contribuiu para o aprimoramento da técnica de recuperação avançada de petróleo por injeção de químicos através da utilização de líquidos iônicos (HEZAVE *et al.*, 2013 a e b).

PEREIRA *et al.* (2014) também estudaram a aplicação de determinado LI com cátion imidazólio na recuperação avançada de petróleo pesado. O efeito do líquido iônico dobrou o fator de recuperação do óleo quando comparado a técnica convencional. Segundo

os autores, os compostos polares presentes no petróleo tais como asfaltenos e resinas se difundiriam no LI. Esse fenômeno resulta em redução da viscosidade e dos teores de enxofre e asfaltenos do óleo. Dessa forma, ocorre um aumento na densidade API do óleo pesado e diminuição da precipitação dos asfaltenos.

Os resultados de SAKTHIVEL *et al.* (2015) mostraram que a combinação de líquido iônico e salmoura apresentam eficiência comparativamente melhor na redução das tensões superficiais e interfaciais água/petróleo. O aumento da cadeia alquílica do LI, da temperatura e da concentração de líquido iônico também apresentaram efeito positivo na redução das tensões.

O caráter tensoativo dos LI's também contribui para a utilização de líquidos iônicos na desestabilização de emulsões. A desemulsificação é favorecida quando se utiliza LI's mais hidrofóbicos e com maior cadeia alquílica do cátion. Além disso, a combinação da adição de líquidos iônicos com o aquecimento via micro-ondas é tratada como uma técnica promissora para quebra de emulsões de petróleo altamente estáveis. Isso devido à habilidade desses compostos em absorver radiação micro-ondas e se posicionar na interface das gotas emulsionada, dessa forma facilitando a drenagem e ruptura do filme interfacial (SILVA, *et al.*, 2013).

No estudo de LEMOS *et al.* (2010), os ensaios comprovaram que os líquidos iônicos quando são submetidos à irradiação micro-ondas agem como excelentes desestabilizadores, promovendo a separação de emulsões de petróleo pesado. Com a realização dos testes ficou evidente que a eficiência de separação depende de vários fatores tais como estrutura e concentração dos líquidos iônicos, tempo e velocidade de aquecimento e adição de NaCl na fase aquosa dispersa.

Outra importante aplicação dos líquidos iônicos tem sido o melhoramento de propriedades do petróleo. No trabalho de SUN e SHI (2012) foram utilizados LI's da família dos imidazólios para desacidificação de petróleos com alto teor de acidez. Conforme aumentada a cadeia alquílica maior foi a eficiência do processo. Os autores conseguiram remover inclusive compostos naftênicos intratáveis com as técnicas comumente utilizadas. ANDERSON *et al.* (2013; 2015) também aplicaram líquidos iônicos para o mesmo fim e conseguiram reciclar 70% do LI utilizado na reação extrativa

dos ácidos. Eles encontraram estruturas ácidas monocíclicas a tetracíclicas com número de átomos de carbono variando entre 12 e 40.

As propriedades químicas de um inibidor de precipitação de asfaltenos “universal” devem ser facilmente alteradas de maneira que atendam a demanda gerada por um determinado óleo problemático. De acordo com BOUKHERISSA et al. (2009), os líquidos iônicos atendem a esse pré-requisito. Além de serem solúveis em petróleo, eles apresentam a habilidade de formar pontes de hidrogênio ou complexos de transferência de carga que pode ser modificada através de uma escolha apropriada da estrutura da molécula.

Ainda segundo os autores, as interações dos asfaltenos com certos líquidos iônicos podem levar à formação de agregados com diferentes geometrias e energias de complexação. Portanto, torna-se possível estabelecer uma relação entre esses parâmetros e as propriedades inibidoras dos LI's. Isso ocorre justamente porque os LI's atuam diretamente a nível molecular, enquanto dispersantes menos eficientes adsorvem na superfície de grandes agregados de asfalto. Foi demonstrado que alguns líquidos podem ser usados para controlar o tamanho dos agregados de asfalto, impedindo dessa forma a sua deposição (BOUKHERISSA et al., 2009).

Sobretudo, verificou-se que alguns líquidos iônicos provocam uma considerável redução na viscosidade de petróleos pesados. Essa redução é ainda maior quando se utilizam metais de transição como ânion em líquidos iônicos de cátion imidazólio. Dessa forma, aumentam a capacidade de escoamento do óleo pesado, o que é de alto interesse para a indústria petrolífera (FAN et al., 2007; FAN et al., 2009).

Recentemente, SUBRAMANIAN *et al.*, (2015) contribuíram com a compreensão do efeito dos líquidos iônicos na redução da viscosidade de óleo pesado e betume. Tolueno foi utilizado como fluido carreador dos LI's com o objetivo de facilitar a difusão dos aditivos no óleo. Segundo eles, a redução da viscosidade ocorre devido à redução do tamanho dos agregados de asfalto provocada pelos LI's. Ainda de acordo com os autores, o tamanho da cadeia alquílica do cátion, a densidade de carga do ânion, o grupo funcional do cátion e a concentração utilizada são os principais fatores a influenciar na redução de viscosidade.

Os estudos até então publicados acenam para a possibilidade de superar várias complicações tipicamente verificadas na indústria petrolífera por meio da aplicação de líquidos iônicos diversos. Neste cenário, este estudo busca contribuir investigando os efeitos causados por diferentes líquidos iônicos na viscosidade e no potencial emulsificante de petróleos pesados brasileiros.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho, desenvolvido no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), UNIT/Aracaju-SE.

Os petróleos foram disponibilizados pela PETROBRAS em barriletes e suas caracterizações de grau API e teor de asfaltenos (Tabela 1) foram realizadas no Centro de Pesquisas - CENPES/PETROBRAS.

Tabela 1: Características dos petróleos estudados.

Petróleo	°API	Asfaltenos (% m/m)
A	13,2	7,30
B	12,7	2,73

O estudo foi desenvolvido sob duas abordagens, primeiro foi realizada a medida de viscosidade dos petróleos diluídos com (1;2;3;4;5 e 10% m/m) de tolueno e com a mistura (1% de tolueno + líquido iônico a 1 e 5ppm).

Em uma segunda abordagem, para os testes de quebra de emulsão, os petróleos foram tratados com (10% m/m) de tolueno e com a solução (10% m/m de tolueno + líquido iônico variando sua concentração). Parte deste óleo foi utilizado para a medida de viscosidade e outra para a síntese de emulsões e desestabilização destas. Após o processo de quebra de emulsões é medida a viscosidade da parte oleosa.

3.1 Pré - tratamento do óleo cru

No intento de manter a amostra homogênea, dois procedimentos são realizados antes da realização dos experimentos. Primeiro, o barrilete que armazena o petróleo é

agitado manualmente por 3 minutos. Em seguida, parte da amostra pré-homogeneizada é transferida para um Becker de 1L e então homogeneizada por 1 minuto na velocidade 2 (9500 rpm) no dispersor rotor-estator (Ultra-Turrax T – 25 Basic – IKA), Figura 5.



Figura 5: Homogeneizador Ultra-Turrax T – 25 Basic – IKA.

3.2 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos $[C_4py]^+[NTf_2]^-$, $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$, $[C_8mim]^+[OTf]^-$, $[C_8mim]^+[PF_6]^-$, $[C_8mim]^+[BF_4]^-$, $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$, e $[C_{12}mim]^+[Cl]^-$, foram adquiridos da Ionic Liquids Technologies (Iolitec) com grau de pureza de 99%. Este trabalho foca apenas os líquidos iônicos que apresentam imidazólio e piridínio em sua estrutura, apesar de existirem muitos outros tipos (pirolidínios, fosfônios, amônios, guanidínios, isourônios). Os líquidos iônicos estudados neste estudo estão sumarizados na Tabela 2. O solvente utilizado como carreador foi o tolueno da Sigma Aldrich com 99,9% de pureza.

Tabela 2: Relação de líquidos iônicos estudados (Nomenclatura e abreviação).

Nomenclatura	Abreviação
Bis (trifluorometilsulfonyl) de 1-butilpiridínio	[C ₄ pyr] ⁺ [NTf ₂] ⁻
Bis (trifluorometilsulfonyl) de 1-metil-3-octilimidazólio	[C ₈ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻
1-metil-3-octilimidazólio triflato	[C ₈ mim] ⁺ [OTf] ⁻
1-metil-3-octilimidazólio hexafluorofosfato	[C ₈ mim] ⁺ [PF ₆] ⁻
1-metil-3-octilimidazólio tetrfluorborato	[C ₈ mim] ⁺ [BF ₄] ⁻
Bis (trifluorometilsulfonyl) de 1-dodecil-3-metilimidazólio	[C ₁₂ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻
1-dodecil-3-metilimidazólio cloreto	[C ₁₂ mim] ⁺ [Cl] ⁻

3.3 Medida de viscosidade do petróleo

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar (modelo Physica MCR 301). A caracterização reológica de dois petróleos nacionais foi realizada através de testes rotacionais de varredura da taxa de cisalhamento (entre 0,1 e 100 s⁻¹ com variação logarítmica)

Os testes consistiram na adição das amostras de petróleo devidamente homogêneas na geometria cilindro coaxial (CC 27), a temperatura ambiente (25°C). A temperatura é mantida constante devido ao isolamento com uma capa protetora, dispositivo inerente ao equipamento. A Figura 6 ilustra o aparato experimental utilizado assim como a geometria utilizada nesse estudo. Os testes foram realizados em triplicata.



Figura 6: Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar e geometria utilizada: CC (cilindro coaxial). Os numerais que seguem os prefixos indicam o diâmetro (mm) da geometria.

A adição do tolueno e da solução (tolueno + LI) no petróleo foi realizada antes da amostra ser submetida à medida de viscosidade. Assim, foram pesadas 90 g da solução em três béqueres de vidro de 50 mL, com 30 g em cada. O tolueno foi pesado e em seguida o petróleo, homogeneizados vigorosamente durante 30 segundos com bastão de vidro. O tolueno + LI foi homogeneizado por 10 minutos via agitação magnética antes de ser adicionado ao petróleo. Após a adição da solução no petróleo, a amostra foi homogeneizada com um bastão de vidro por 30 segundos.

Em seguida os béqueres são levados ao ultrassom por 1 hora, 20 minutos a (25°C) e 40 minutos a (40°C). Após 1 hora no banho ultrassônico, foi realizada a medida de viscosidade como citado no início deste tópico. Antes da medida de viscosidade, as amostras são arrefecidas durante 10 minutos no reômetro.

As soluções (tolueno + LI) foram preparadas com o objetivo de facilitar a mistura do LI no petróleo, agindo como carreador do aditivo químico. As medidas de viscosidade dos petróleos dopados com tolueno foram realizadas de 1 a 5 e 10% m/m do solvente, ilustrados na tabela 3. Para a solução (tolueno + LI), foi utilizado 1% m/m do solvente e (1 e 5ppm) do líquido iônico. Os testes realizados são descritos na tabela 4.

Tabela 3: Conjunto experimental da análise de viscosidade para os petróleos A e B dopados com distintas concentrações de tolueno.

EXPERIMENTO	PETRÓLEO	[TOLUENO] % m/m
1	A e B	1
2		2
3		3
4		4
5		5
6		10

Tabela 4: Conjunto experimental da análise de viscosidade para os petróleos A e B dopados com 1% de tolueno, variando líquido iônico e sua concentração.

EXP.	PETRÓLEO	[TOLUENO] % m/m	LÍQUIDO IÔNICO	[LÍQUIDO IÔNICO] ppm
1	A e B	1	[C4pyr-NtF2]	1
2				5
3			[C8 mim-NTf2]	1
4				5
5			[C8 mim-OTF]	1
6				5
7			[C8 mim-PF6]	1
8				5
9			[C8 mim-BF4]	1
10				5
11			[C12 mim-NTf2]	1
12				5
13			[C12 mim-Cl]	1
14				5

3.4 Adição de solvente com LI para medida de viscosidade e processamento de emulsões

3.4.1 Tratamento do petróleo

Antes de qualquer análise, os petróleos A e B foram dopados com os líquidos iônicos (C4pyr-NTf₂, C8 mim-NTf₂, C8 mim-PF₆ e C8 mim-BF₄). Uma vez que a viscosidade elevada do petróleo dificultaria a difusão dos LI's, estes foram dissolvidos inicialmente em tolueno ao invés de serem adicionados diretamente ao petróleo. Assim, foram preparadas diversas soluções dos LI's (50 e 100ppm) em 10% de tolueno (m/m) em relação ao óleo. A mistura foi então sonicada durante 20 minutos a temperatura ambiente e homogeneizada manualmente por 30 segundos. Em seguida ela foi novamente submetida ao banho ultrassônico por 40 minutos a temperatura de 40°C, totalizando 1 hora e 10 minutos para preparar cada amostra. Após esse processo a amostra foi resfriada até 25 °C no reômetro e submetida aos testes seguintes.

3.4.2 Análise de viscosidade do óleo antes da síntese de emulsões

Realizaram-se análises de viscosidade dos petróleos A e B puros e diluídos com tolueno a temperatura de 25 °C. Em seguida, desenvolveram-se também análises do petróleo diluído na mistura tolueno-líquido iônico. Por fim, a fase oleosa recuperada do processo de desestabilização de emulsão também foi analisada quanto a sua viscosidade. As condições utilizadas nos testes de viscosidade apenas (1% de tolueno + 1 e 5 ppm de LI), foram alteradas devido a ineficiência na quebra de emulsões e estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições experimentais para medida de viscosidade a 25°C, do óleo originado da quebra de emulsões.

		MEDIDA DE VISCOSIDADE	
		Antes da quebra da emulsão	Após da quebra da emulsão
LÍQUIDO IÔNICO	PETRÓLEO	Condições: 10% de Tolueno + (50 e 100 ppm de Li)	
[C4pyr-NTf2]	A	*	*
	B	*	*
[C8 mim-NTf2]	A		*
	B	*	*
[C8 mim-PF6]	A		
	B	* (100)	
[C8 mim-BF4]	A		
	B	* (100)	

* Teste realizado.

*(100) Teste realizado apenas com 100 ppm.

3.4.3 Ensaios de desestabilização de emulsões

Emulsões água/óleo estáveis com teor de água de 30% foram sintetizadas. Utilizaram-se duas fases oleosas distintas: petróleo diluído com tolueno e petróleo diluído com a mistura tolueno-líquido iônico. A fase aquosa, por sua vez, consistia de água destilada.

Após a pesagem, a mistura óleo/água foi agitada manualmente para incorporação da fase aquosa na fase oleosa, ocorrendo assim a pré-emulsificação. A mistura pré-emulsificada sofreu então agitação mecânica por meio de um dispersor rotor-estator a fim de reduzir o tamanho das gotas de água emulsionada (T-25 IKA Basic). A intensidade de cisalhamento aplicada foi aquela capaz de gerar emulsões com diâmetro e volume de gotas variando de 7 a 10 µm e de 8 a 12 µm, respectivamente.

Após a síntese, as emulsões foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho de gotas (DTG) e teor de água (TA). Na primeira caracterização utilizou-se da técnica de difração a laser por meio do analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000

(Malvern), conforme relatado em Fortuny *et al.* (2007). A segunda, por sua vez, foi desenvolvida através de titulação potenciométrica empregando reagente Karl-Fischer. Para qual utilizou-se do titulador Titrino plus 870 Metrohm equipado com eletrodo duplo de platina, seguindo procedimento ditado pela norma ASTM D4377.

A desestabilização das emulsões foi feita por centrifugação a 2000 rpm, de forma a acelerar a separação das fases emulsionadas. Para o método de centrifugação foi adicionado cerca de 50 mL de emulsão em 4 tubos de centrifuga devidamente identificados. O tempo total da centrifugação foi de 30 minutos, mas o procedimento foi interrompido de 5 em 5 minutos para registro do volume de água separada até o fim de todo o processo de separação, totalizando 45 minutos com a recuperação da fase oleosa. Em seguida, a fase oleosa recuperada do processo de desestabilização de emulsão também foi analisada quanto a sua viscosidade. A Tabela 6 apresenta o conjunto de experimento realizado na quebra de emulsões.

Tabela 6: Conjunto experimental de quebra de emulsões.

EXPRIMENTO	LÍQUIDO IÔNICO	PETRÓLEO	TOLUENO	[LÍQUIDO IÔNICO] ppm
1	C4pyr-NTf2	A	10%	50
2				100
3		B		50
4				100
5	C8 mim-NTf2	A		50
6				100
7		B		50
8				100

3.5 Determinação do tamanho de gotas (DTG)

A distribuição do tamanho de gotas – DTG da fase dispersa de emulsões sintetizadas foi adquirida através da técnica de difração a laser empregando o equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN ilustrado na Figura 7, a técnica se baseia na medida de variação angular da intensidade de luz espalhada quando um raio laser passa através das amostras analisadas. Este equipamento é apropriado para caracterização de diâmetros

compreendidos na faixa de 0,02 μm a 2000 μm dependendo do sistema analisado. Vale ressaltar que a sensibilidade do equipamento é bastante limitada nos extremos desta faixa.



Figura 7: Instrumento Mastersizer 2000 Malvern.

Partículas grandes tendem a espalhar luz a pequenos ângulos em relação ao ângulo de incidência do laser. Já pequenas partículas, por sua vez, espalham luz a grandes ângulos. Os dados de intensidade de espalhamento de luz são então analisados para calcular a distribuição do tamanho das partículas que geraram tal espalhamento, baseado na teoria de espalhamento de luz de Mie (WRIEDT, 2012), conforme ilustrado na Figura 8.

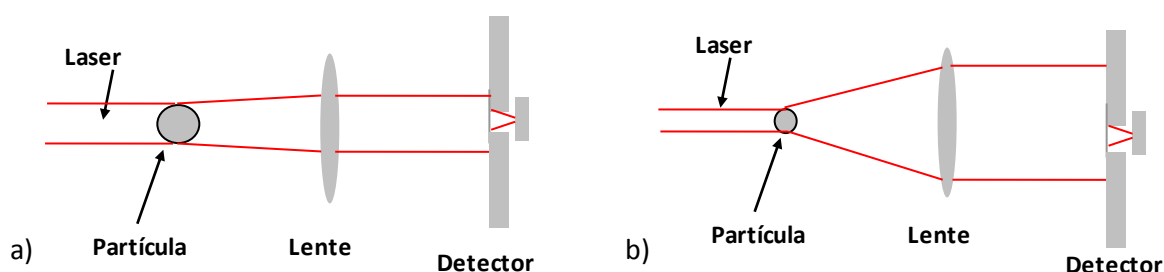


Figura 8: Difração do feixe de luz para partículas: a) maior tamanho e b) menor tamanho.

3.6 Medida do teor de água (TA)

Foi utilizada a técnica de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. Para tanto foi utilizado o titulador potenciométrico fabricado pela Metrohm modelo Titrimo plus 870 equipado com eletrodo duplo de platina, ilustrado na Figura 9.



Figura 9: Titulador potenciométrico Titrino plus 870 Metrohm.

O teor de água presente na amostra analisada foi calculado através da quantidade de reagente Karl-Fischer consumido na titulação. Essa ocorre devido à oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água, conforme fundamentos físico-químicos relatados em BRUTTEL e SCHLINK (2003). Como solvente para diluição da amostra durante as análises, foi utilizada uma mistura de metanol seco e clorofórmio na razão 3:1 em volume.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Adição de solvente

A adição de um diluente adequado facilita a recuperação destes óleos. Neste estudo é utilizado o tolueno por possuir capacidade de solubilizar os asfaltenos. Como resultado, a diluição do óleo com tolueno reduziu a viscosidade. A tendência à precipitação dos asfaltenos durante a produção pode diminuir o fluxo dos óleos ou até mesmo causar o bloqueio das linhas de processamento nos processos de produção, transporte e refino de óleos (SIDDIQUI, 2003).

Os dados de viscosidade obtidos sob influência da adição de tolueno (1 a 5 e 10% m/m) em comparação ao óleo cru são ilustrados na Tabela 7 para os petróleos A e B e foram obtidos através de testes em triplicata de três amostras, totalizando 09 medidas de viscosidade para cada condição, assim como também a redução de viscosidade de cada concentração em relação ao óleo cru, obtida via cálculo de regra de três simples. Para as análises de viscosidade selecionou-se a taxa de cisalhamento de 1(1/s). Nesse ponto os petróleos diluídos apresentaram comportamento newtoniano, característica necessária para os estudos desenvolvidos.

Tabela 7: Viscosidade dos petróleos A e B. Cru e na presença de diversas concentrações de tolueno e a redução da viscosidade em (%) com a adição de tolueno a 25°C.

Teor de tolueno (m/m)	Petróleos			
	A		B	
	μ (Pa.s)	Redução de μ (%)	μ (Pa.s)	Redução de μ (%)
Óleo Cru	35,43 ± 0,35		6,88 ± 0,01	
1%	20,82 ± 0,1	41,23	5,12 ± 0,13	25,58
2%	14,78 ± 0,12	58,28	3,73 ± 0,02	45,78
3%	9,39 ± 0,15	73,49	2,77 ± 0,01	59,73
4%	6,67 ± 0,18	81,17	2,18 ± 0	68,31
5%	3,55 ± 0,22	89,98	1,71 ± 0,07	75,14
10%	1,17 ± 0,04	96,69	0,56 ± 0	91,86

Observa-se a partir dos resultados apresentados na tabela 7, uma redução ainda maior na adição de tolueno ao óleo A em todas as concentrações utilizadas em comparação ao B. A Figura 10 ilustra de uma melhor forma esta redução. Este comportamento se deve ao maior número de compostos solúveis (asfaltenos) no tolueno presentes neste petróleo. Uma vez contendo maior quantidade de compostos solúveis no diluente utilizado, maior será a redução da viscosidade do óleo.

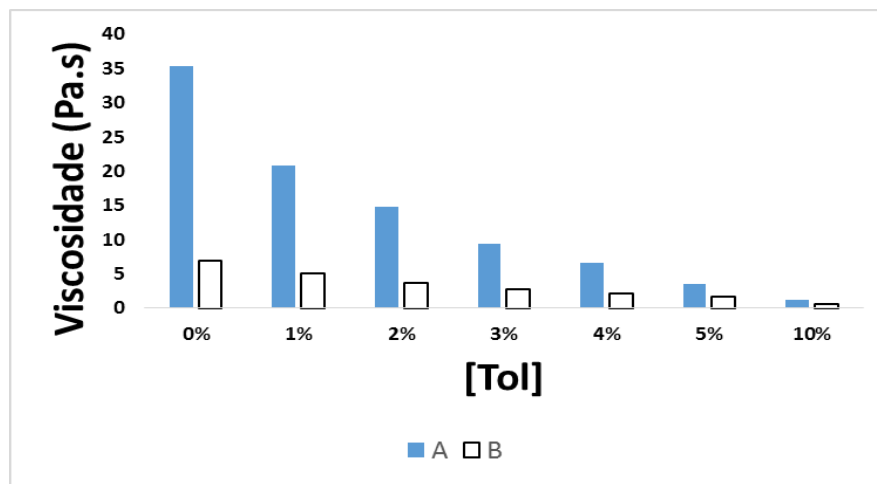


Figura 10: Viscosidade vs concentração de tolueno para os petróleos A e B a temperatura ambiente (25°C).

Em termos de escala industrial, o uso de baixas concentrações de diluente e líquido iônico contribuem para o fator econômico. Nesse sentido foi selecionado a concentração de 1% de tolueno. A adição de 1% deste solvente apresentou uma maior amplitude na redução da viscosidade dos petróleos estudados. Baixas concentrações de LI's foram utilizadas (1 e 5ppm), favorecendo a condição financeira dos processos industriais.

4.2 Adição de solvente com LI

As curvas de (viscosidade vs taxa de cisalhamento) foram determinadas para as amostras dos petróleos A e B diluídos com 1% de tolueno sob distintos líquidos iônicos. Observa-se através destas curvas o comportamento newtoniano na faixa de 0,1 a 10 s⁻¹ da taxa de cisalhamento para os distintos líquidos iônicos e para o óleo cru, Figura 11. Assim,

a taxa (1 s^{-1}) foi escolhida, por estar no range com este comportamento para reportar os dados de viscosidade dos petróleos na presença de tolueno e líquido iônico.

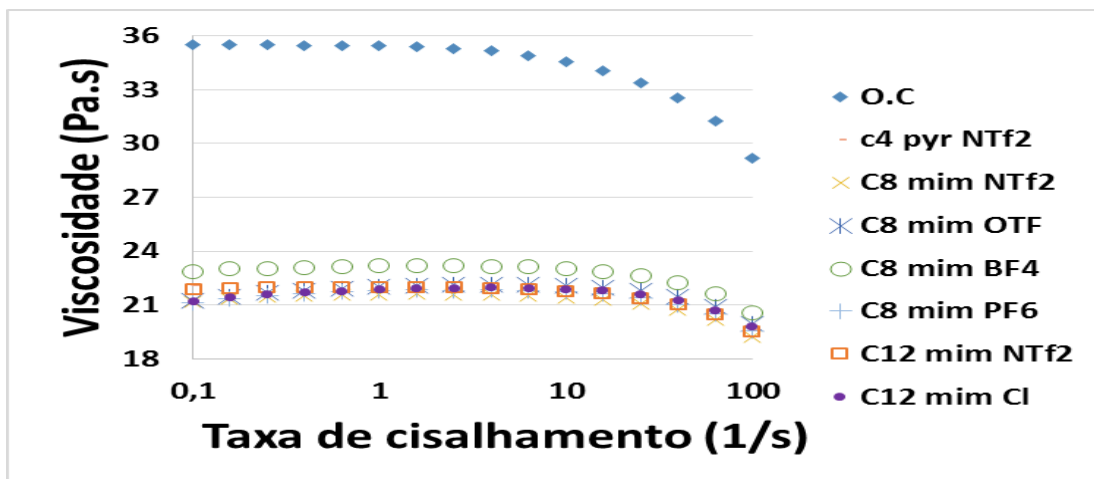


Figura 11: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento do petróleo A, a 25°C. Variando LI em relação ao óleo cru.

Na Figura 12, a medida de viscosidade para o petróleo A foi realizada a temperatura ambiente (25°C), com diversos líquidos iônicos variando suas concentrações, com teor de tolueno (1%) em comparação ao óleo cru. A viscosidade do óleo cru cai bruscamente ao ser dopado com o solvente. Contudo, a mistura (solvente + LI) resulta no acréscimo da viscosidade em relação ao óleo dopado apenas com tolueno.

As maiores influências foram notadas nos testes com o LI C4pyr NTf2 a 1ppm, contudo, esta influência é reduzida no aumento de sua concentração para 5ppm e C8mim BF4 a 5ppm, reduzida na menor concentração estudada. Uma relação inversa, da concentração com a viscosidade ao utilizar C4pyr NTf2 é observada. Quanto maior a concentração utilizada, consequentemente menor será a viscosidade. Para o C8mim BF4, comportamento diferente é notado, a maior concentração resulta em uma maior viscosidade.

O petróleo A dopado com a solução (tolueno + LI) apresenta a menor viscosidade quando utilizado o LI C8mim NTf2 a 5ppm. No entanto, este comportamento não resulta em uma viscosidade inferior àquela do óleo dopado apenas com tolueno. Fica claro que a adição de LI promove uma interação deste com os compostos presentes no petróleo. A Tabela 8 apresenta os valores da viscosidade do óleo A cru, óleo cru diluído em 1% de tolueno e óleo cru diluído em 1% de tolueno com 1 e 5 ppm de cada líquido iônico.

Tabela 8: Dados de viscosidade do petróleo A, a 25°C na presença de aditivos químicos. Óleo Cru; óleo cru diluído em 1% de tolueno e óleo cru diluído em 1% de tolueno com 1 e 5 ppm de LI. A) C4pyr NTf2, B) C8mim NTf2, C) C8mim OTF, D) C8mim BF4 e E) C8mim PF6, F) C12mim NTf2 e G) C12mim Cl.

	A	B	C	D	E	F	G
O.C				35,43			
1%				20,82			
1% + 1ppm	22,9	22,33	21,78	22,75	22,31	21,86	22,28
1% + 5ppm	22,6	21,56	22,02	23,16	21,78	21,98	21,86

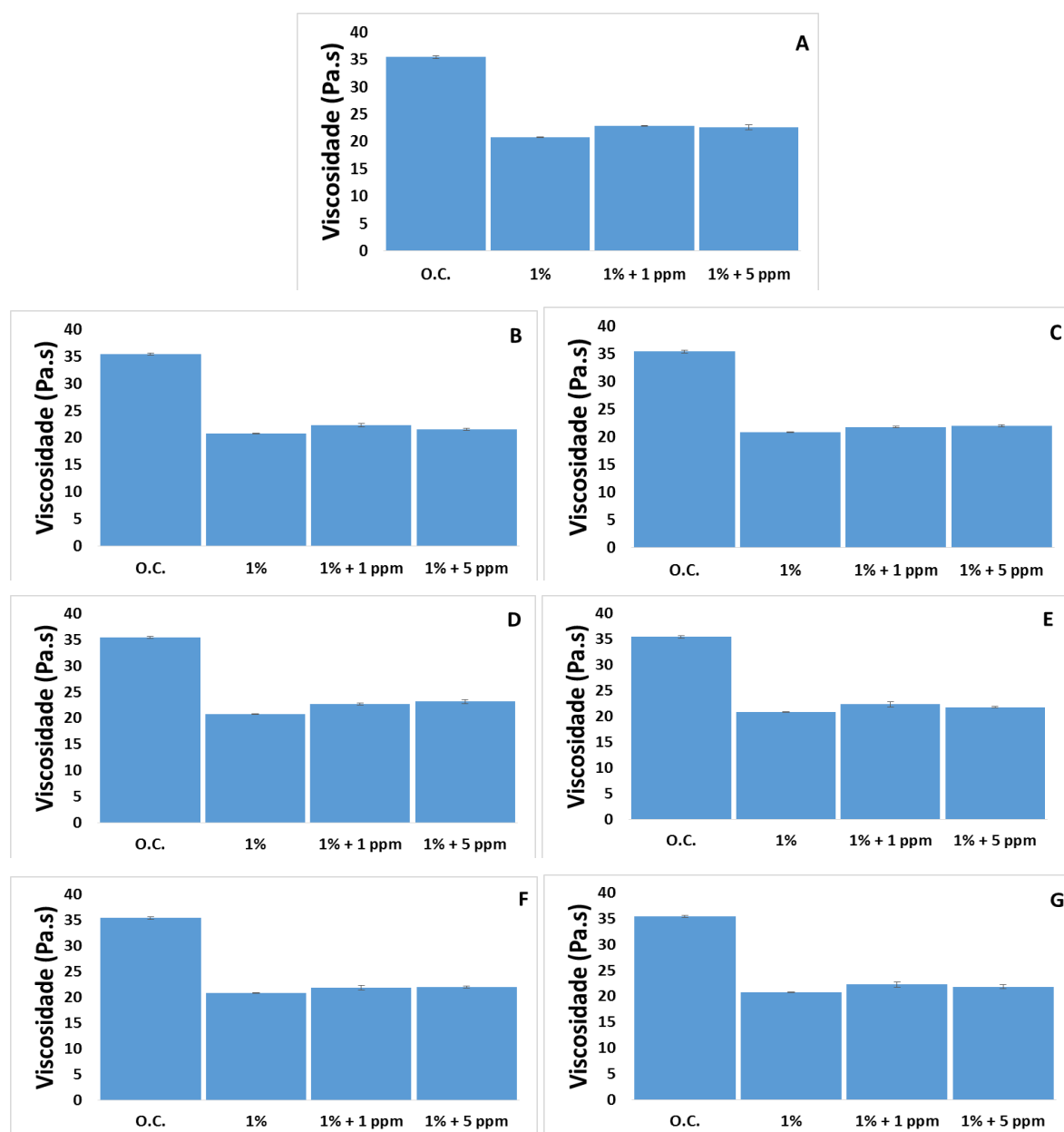


Figura 12: Viscosidade do petróleo A, variando a [LI] a (1 e 5 ppm) em relação ao óleo cru e ao óleo dopado com 1% de tolueno. A) C4pyr NTf2, B) C8mim NTf2, C) C8mim OTF, D) C8mim BF4 e E) C8mim PF6, F) C12mim NTf2 e G) C12mim Cl.

A adição de solvente ao óleo B resulta também no decréscimo da viscosidade, com uma amplitude muito menor quando comparado ao óleo A. Este comportamento é devido ao óleo B possuir um teor de asfaltenos (2x) menor em sua composição. Entretanto, a combinação (solvente + LI), na maioria dos casos eleva a viscosidade em relação ao óleo dopado apenas com tolueno (C4pyr NTf2, C8mim NTf2 e C12mim NTf2 a 1 e 5ppm), C8mim PF6, C8mim OTF a 1ppm) e (C8mim BF4 e C12mim Cl a 5ppm), Figura 13.

Para os LI's (C8mim PF6, C8mim OTF a 5ppm e C12mim Cl a 1ppm), a viscosidade se comporta da mesma forma ao óleo dopado apenas com 1% de tolueno. Uma pequena redução de viscosidade é notada ao utilizar C8mim BF4 na menor concentração (1ppm).

Nos testes com C4pyr NTf2 e C8mim NTf2 a 1 e 5 ppm e C12mim Cl a 5 ppm são observadas as maiores influências no acréscimo de viscosidade. A [LI] do C12mim Cl influencia mais fortemente onde o aumento de 1 para 5ppm é notado com maior intensidade, acresce em 0,32 (Pa. s). Os valores da viscosidade do óleo B cru, óleo cru diluído em 1% de tolueno e óleo cru diluído em 1% de tolueno com 1 e 5 ppm de cada líquido iônico estão listados na Tabela 9.

Tabela 9: Dados de viscosidade do petróleo B, a 25°C na presença de aditivos químicos. Óleo Cru; óleo cru diluído em 1% de tolueno e óleo cru diluído em 1% de tolueno com 1 e 5 ppm de LI. A) C4pyr NTf2, B) C8mim NTf2, C) C8mim OTF, D) C8mim BF4 e E) C8mim PF6, F) C12mim NTf2 e G) C12 mim Cl

	A	B	C	D	E	F	G
O.C				6,88			
1%				5,12			
1% + 1ppm	5,316	5,47	5,23	5,055	5,24	5,18	5,12
1% + 5ppm	5,33	5,48	5,11	5,2	5,13	5,18	5,44

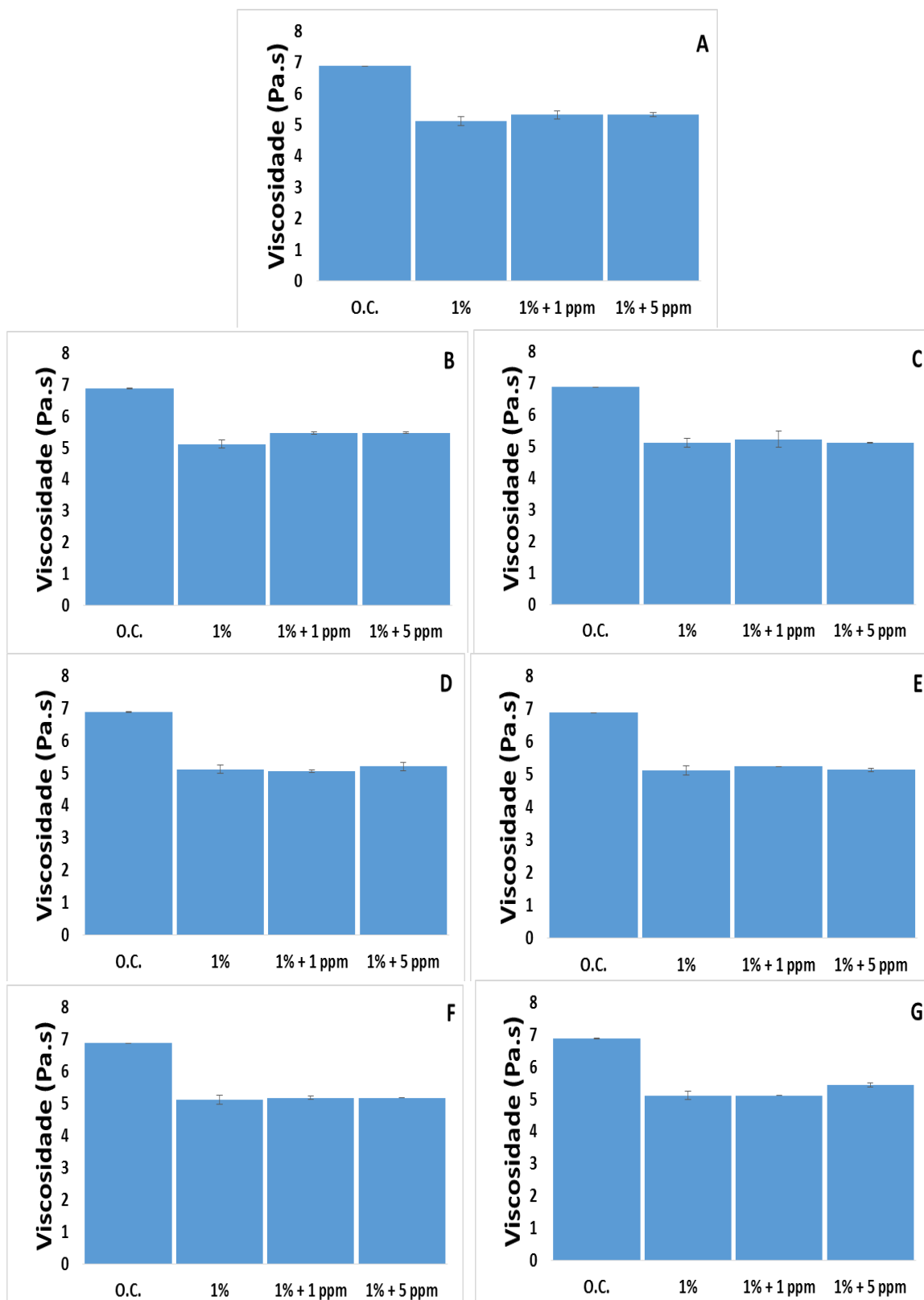


Figura 13: Viscosidade do petróleo B, variando a [LI] a (1 e 5 ppm) em relação ao óleo cru e ao óleo dopado com 1% de tolueno. A) C4pyr NTf2, B) C8mim NTf2, C) C8mim OTF, D) C8mim BF4 e E) C8mim PF6, F) C12mim NTf2 e G) C12mim Cl.

4.3 Influência do tipo de ânion do LI

Ao investigar a influência do tipo de ânion na viscosidade do óleo foram mantidos o cátion e o tamanho da cadeia alquílica do líquido iônico. Pode-se notar na Figura 14 que todos os LIs provocam o aumento de 1 Pa.s na viscosidade do óleo A. Contudo, o líquido iônico com ânion BF₄ foi aquele que mais interagiu com o óleo, aumentando mais sua viscosidade.

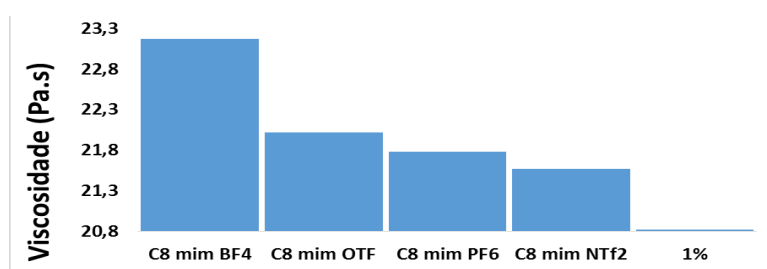


Figura 14: Viscosidade do petróleo A, com 1% de tolueno e 5 ppm de LI. Variando o ânion e mantendo a cadeia alquílica (C8) e o cátion (imidazólio).

O ânion BF₄ juntamente com o OTF aqueles que permitem interações de hidrogênio mais fortes do LI com outras moléculas. Porém, a geometria tetraédrica do BF₄ favorece ainda mais essas interações. Por esse motivo, provavelmente, esse Ânion provocou maior aumento de viscosidade gerado pela interação do LI com os asfaltenos que estão em maior teor no óleo A (HALLET e WELTON, 2011).

Por outro lado, o ânion NTf₂ foi aquele que provocou maior aumento de viscosidade no óleo B, Figura 15. Porém, esse ânion é aquele que provoca interações de hidrogênio mais fracas dentre os LIs estudados. O óleo B é aquele que possui menor teor de asfaleno. Talvez a relação entre teor de asfaleno do óleo e a hidroflicidade seja um fator preponderante na ação do LI quanto à redução de viscosidade dos óleos.

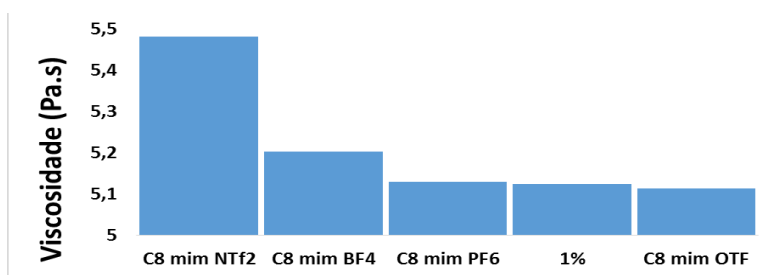


Figura 15: Viscosidade do petróleo B, com 1% de tolueno e 5 ppm de LI. Variando o ânion e mantendo a cadeia alquílica (C8) e o cátion (imidazólio).

4.4 Influência do tamanho da cadeia alquílica do LI

Ao analisar a influência da cadeia alquílica nota-se nas Figuras 16 e 17 que há uma relação inversa. No petróleo com maior teor de asfalto o LI com 12 átomos de carbono na cadeia proporcionou maior aumento de viscosidade. Já no óleo com menor teor de asfaltos, o líquido iônico com 8 átomos de carbono interagiu mais com o óleo aumentando sua viscosidade. Isso se dá provavelmente pelos diferentes níveis de difusividade do LI nos dois óleos, favorecendo a interação com a molécula de LI menor em um caso e o inverso no outro caso.

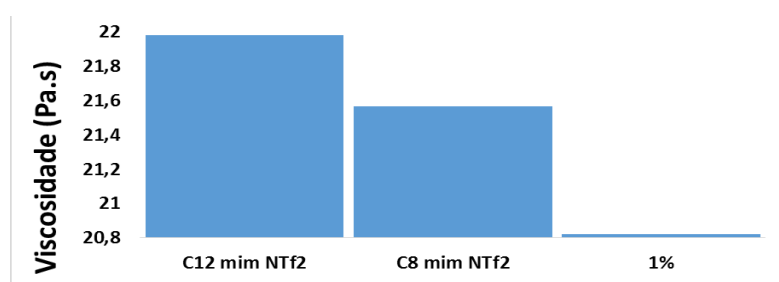


Figura 16: Viscosidade do petróleo A, com 1% de tolueno e 5 ppm de LI. Variando a cadeia alquílica e mantendo o ânion e o cátion (imidazólio).

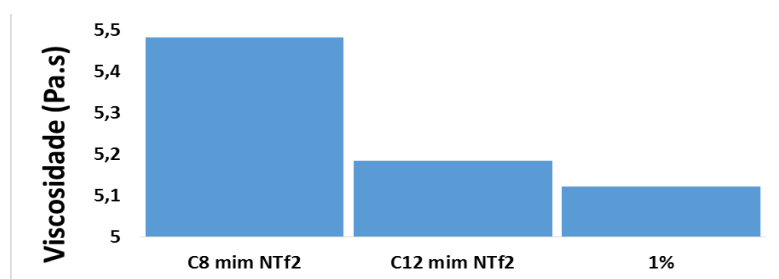


Figura 17: Viscosidade do petróleo B, com 1% de tolueno e 5 ppm de LI. Variando a cadeia alquílica e mantendo o ânion e o cátion (imidazólio).

4.5 Adição de solvente com LI para medida de viscosidade e ensaios de desestabilização de emulsões

O efeito da adição de líquido iônico no petróleo está apresentado na Figura 18. A concentração inicial utilizada foi de 100 ppm (m/m – líquido iônico/petróleo), determinada com base no trabalho de SUBRAMANIAN et al. (2015). Vale ressaltar, porém, esta concentração condiz com aquela empregada no tratamento químico de petróleo durante a produção e processamento primário.

As medidas de viscosidade apresentadas na Figura 18 comprovam a interação dos líquidos iônicos com o petróleo. Essa interação é verificada através da sensível elevação de viscosidade quando da presença de líquido iônico na mistura Óleo Cru-tolueno.

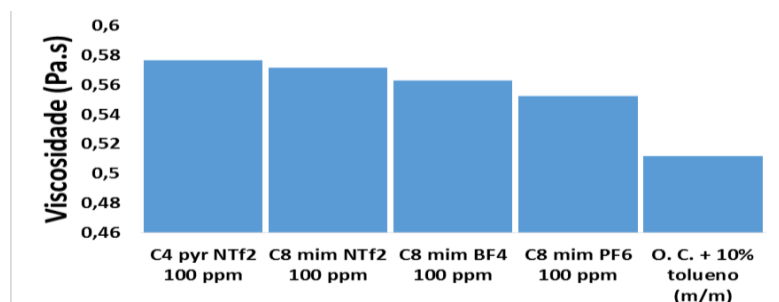


Figura 18: Viscosidade do petróleo B diluído com soluções de tolueno e líquido iônico a 10% (m/m).

Selecionou-se os dois LI's que mais apresentaram interação com o petróleo e variou-se sua concentração. Pode ser visto através da Figura 19 que concentrações de [C8mim-NTf2] menores que 100 ppm não provocam alteração na viscosidade do óleo. Isso constatado ao considerar-se o erro experimental.

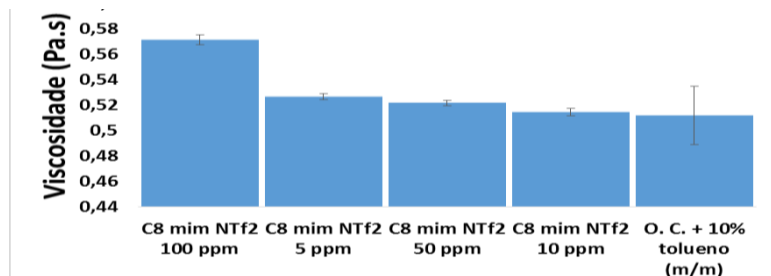


Figura 19: Viscosidade do petróleo B diluído a 10% com soluções de tolueno e [C8mim]+[NTf2]- a concentrações de 5, 10, 50 e 100 ppm (m/m – líquido iônico/petróleo).

Assim como observado com o [C8mim-NTf2], a redução da concentração do [C4pyr-NTf2] não causou efeito considerável na viscosidade do petróleo (Figura 20).

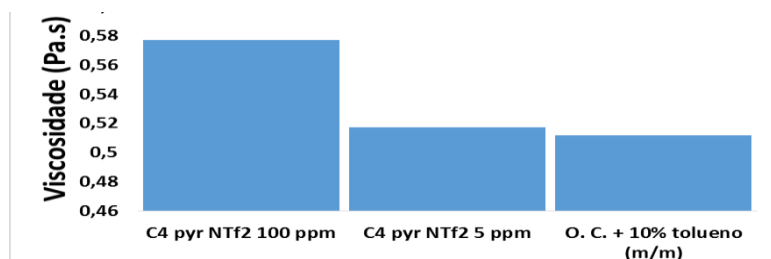


Figura 20: Viscosidade do petróleo B diluído a 10% com soluções de tolueno e [C4pyr]+[NTf2]- a concentrações de 5 e 100 ppm (m/m – líquido iônico/petróleo).

A alteração da viscosidade do óleo provocada pela adição de líquido iônico se dá principalmente pela formação de agregados desses compostos com os asfaltenos (BOUKHERISSA et al., 2009; SUBRAMANIAN et al., 2015).

Contudo, essa interação é mínima quando se adiciona apenas o líquido iônico ao petróleo. Neste caso, a probabilidade de ambas as moléculas de asfalto e líquido iônico se encontrarem no complexo sistema químico que é o petróleo é reduzida.

Contudo, assim como os asfaltenos, os líquidos iônicos aqui estudados consistem de moléculas anfifílicas. Estas moléculas possuem alta tendência de migrar para a interface óleo-água. Logo, quando há formação de emulsão de petróleo, ambas as moléculas estarão na composição do filme interfacial, aumentando assim a probabilidade de interagirem entre si.

Pode-se verificar através das Figuras 21 e 22 a viscosidade do óleo cru diluído com tolueno e da fase oleosa recuperada de uma emulsão de petróleo processada. Essa fase oleosa consistia inicialmente de uma diluição do óleo B com 10% de tolueno e distintas concentrações de [C8mim-NTf2] e [C4pyr-NTf2], respectivamente.

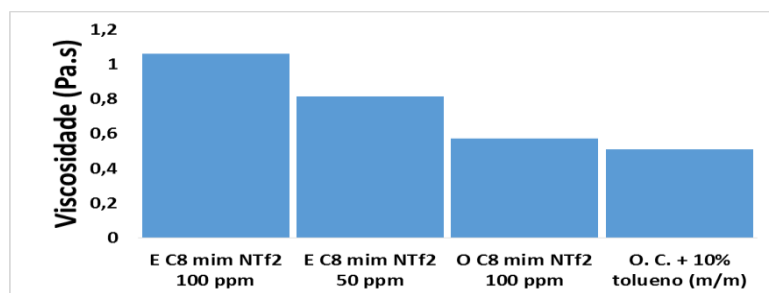


Figura 21: Viscosidade do óleo B cru e tratado com 100 ppm de [C8mim-NtF2] (O) e fase oleosa com teor de água inferior a 5% recuperada de uma emulsão processada via centrifugação (E).

Como se verifica na Figura 21, a viscosidade da fase oleosa oriunda de uma emulsão processada (E) é quase o dobro da viscosidade do óleo cru tratado com líquido iônico (O), assim como do óleo diluído. Sobretudo, há ainda um aumento de viscosidade quando a concentração de [C8mim-NTf2] é duplicada. Esse efeito é provocado pelo aumento da interação asfalto-líquido iônico ocorrida na interface óleo/água.

Nota-se através da Figura 22 o mesmo efeito para o [C4pyr-NTf2]. Por propiciar uma maior interação ácido-base com os asfaltenos devido à presença do piridínio no cátion, era de se esperar uma maior elevação da viscosidade quando empregado este LI (SUBRAMANIAN et al., 2015). Contudo, observou-se uma peculiaridade neste caso.

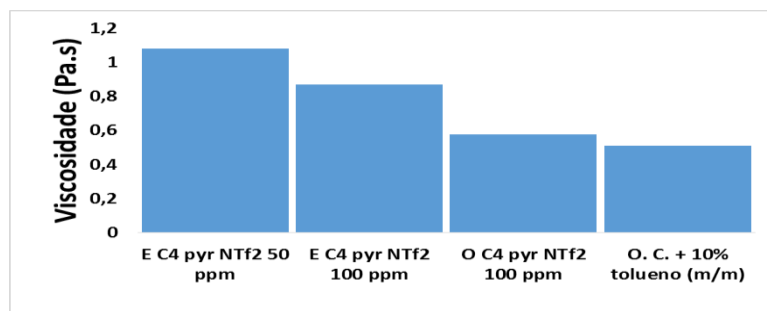


Figura 22: Viscosidade do óleo B cru e tratado com 100 ppm de [C4pyr-NTf2] (O) e fase oleosa com teor de água inferior a 5% recuperada de uma emulsão processada via centrifugação (E).

A menor concentração de [C4pyr-NTf2] gerou uma maior elevação da viscosidade. Isso ocorreu pela impossibilidade de ser sintetizada uma emulsão estável quando o óleo foi tratado com 100 ppm de [C4pyr-NTf2]. Assim, uma vez que não houve a formação de uma região interfacial óleo/água estável naquela concentração, a interação asfalteno-líquido iônico deve ter se dado em menor magnitude.

As análises da eficiência desemulsificante dos LI's são apresentadas a seguir para o petróleo B. Testes de quebra com o óleo A e LI's C4pyr NTf2 e C8mim NTf2 foram realizados e resultaram em uma quebra ineficiente. Observa-se através da Figura 19 a eficiência de separação de emulsão utilizando o óleo B via centrifugação. Como se pode notar, a emulsão isenta de líquido iônico apresentou alta estabilidade, uma vez que não foi verificada separação de água livre mesmo após aplicação de centrifugação. Dessa maneira, pode-se constatar que a eficiência de separação verificada na presença de LI é provocada tão somente pela ação deste aditivo.

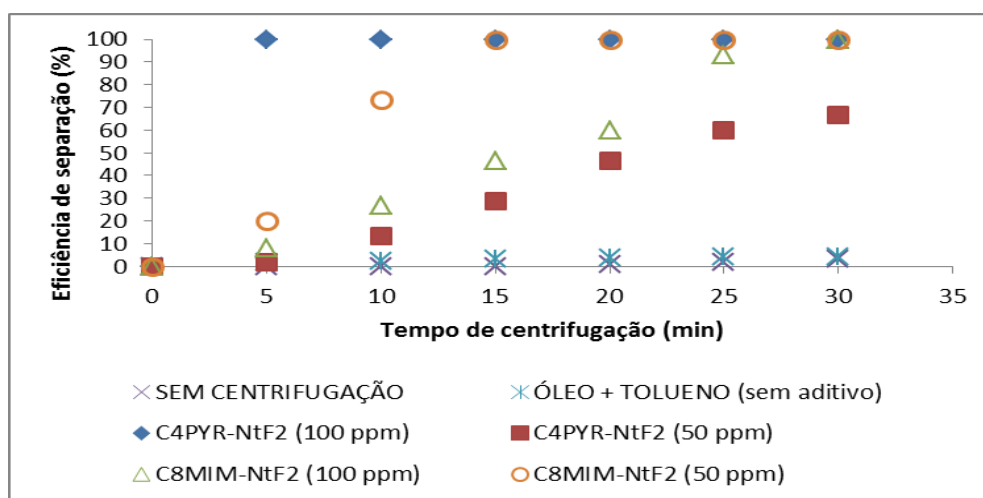


Figura 23: Eficiência do processamento de emulsão via centrifugação com e sem adição de [C8mim][NTf2] e [C4pyr][NTf2] em duas concentrações (50 e 100 ppm) para o óleo B.

Nota-se ainda na Figura 23 que os LI's estudados apresentaram comparativamente efeitos contrários em relação à variação de sua concentração. O [C8mim][NTf2] produziu maior separação da emulsão na menor concentração estudada (50 ppm). Por outro lado, com o [C4pyr][NTf2] verificou-se maior eficiência de separação na concentração de 100 ppm, a maior utilizada. Sobretudo, o [C4pyr][NTf2] foi aquele que permitiu maior separação em menor tempo de centrifugação.

Mais uma vez, a ação mais efetiva do [C4pyr][NTf2] foi observada devido à presença do grupo piridínio no cátion. Sua maior interação com os asfaltenos permite deslocá-los da interface óleo-água e conseqüentemente provocar a desestabilização da emulsão. Esse líquido iônico apresentou ainda o potencial de inibir a formação de emulsão, uma vez que não foi possível sintetizar emulsão estável do óleo dopado com este LI.

5. CONCLUSÕES

A interação dos líquidos iônicos estudados com os petróleos pode provocar aumento de sua viscosidade. Embora ainda se encontre em fase de comprovação em laboratório, esse aumento pode ser originado da precipitação dos agregados de asfalto, a qual ocorre devido à formação do complexo líquido iônico-asfalto.

A utilização de um solvente como tolueno auxilia na redução da viscosidade e a difusão do líquido iônico no petróleo pesado.

Para o óleo B o modo de dispersão do líquido iônico neste, influencia diretamente a sua eficiência como agente desemulsificante e/ou inibidor da formação de emulsão.

Dentre os LIs estudados para os testes de quebra, o 1-butilpiridínio bis(trifluorometilsulfonil)- [C₄pyr][NTf₂] foi aquele que apresentou maior eficiência de desestabilização da emulsão com óleo B. A grande dificuldade em sintetizar emulsão com o óleo dopado com este líquido iônico evidencia a sua capacidade de também atuar como inibidor de formação de emulsão. Isso acontece devido à grande interação ácido-base entre o LI e os asfaltenos, os quais perdem provavelmente seu caráter emulsificante.

Os estudos relacionados a este trabalho continuam sendo desenvolvidos. Eles são de extrema importância para a plena compreensão dos efeitos causados por determinados líquidos iônicos nas propriedades do petróleo.

Portanto, partindo das conclusões apresentadas neste estudo propõe-se como recomendações para trabalhos futuros:

- Verificar a viscosidade de cada líquido iônico e sua influência na viscosidade final de um petróleo dopado com o mesmo;
- Aplicar a variação de maiores temperaturas nas medidas de viscosidade;
- Estudar a aplicação da radiação micro-ondas, na quebra de emulsões sintetizadas com óleos que possuam características bem diferentes e em conjunto com o LI [C₄pyr][NTf₂] e novos líquidos iônicos, variando temperatura de processamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-MUTAIRI, S. H.; HILL, A. D.; SPE; TEXAS, A&M U.; NASR-EL-DIN, H. A.; ARAMCO, S. Effect of Droplet Size Emulsifier Concentration, and Acid Volume Fraction on the Rheological Properties and Stability of Emulsified Acids, SPE 107741, 2007.
- ALVARADO, V.; WANG, X.; MORADI, M. Stability Proxies for Water-in-Oil Emulsions and Implications in Aqueous-based Enhanced Oil Recovery. *Energies*, 4, p. 1058-1086, 2011.
- ANDERSON, K.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C.; HUSSAIN, A.; ROONEY, D. W.; WASSEL, D. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. *Fuel*, 108, p. 715-722, 2013
- ANDERSON, K.; ATKINS, M. P.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C.; HUSSAIN, A. S.; PILUS, R.; ROONEY, D. W. Naphtenic acid extraction and speciation from Doba crude oil using carbonate-based ionic liquids. *Fuel*, 146, p. 60-68, 2015.
- ANGLE, C. W. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review. In: SJÖBLOM, J. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Chap. 24, Marcel Dekker, 2001.
- ANOUTI, M. CAILLON-CARAVANIER, M. LE FLOCH, C. LEMORDANT, D. Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties Fragility and Ionicity Rule. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, p. 9412-9416, 2008.
- ARGILLIER, J-F.; COUSTET, C.; HÉNAUT, I. Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature. *SEP/PS-CIM/CHOA 79496*, 2002.
- ASHRAFIZADEH, S. N.; KAMRAN, M. Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation. *Journal of Petroleum Science Engineering*, 71, p. 205-211, 2010.
- AUFLEM, I. H. Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability. D.Sc. thesis, Department of Chemical Engineering - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002.

- BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M.J.; CARDA-BROCH, S. Ionic Liquids in Separation Techniques, *Journal of Chromatography A*, 1184, p. 6–18, 2008.
- BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, O.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 23, p. 1568-1574, 2009.
- BOUKHERISSA, M.; MUTELET, F.; MODARRESSI, A.; DICKO, A.; DAFRI, D.; ROGALSKI, M. Ionic Liquids as Dispersants of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 23, p. 2557-2564, 2009.
- BOUYER, E.; MEKHLouFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J.; L.; AGNELY, F.? Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field *International Journal of Pharmaceutics*, 436, p. 359-378, 2012.
- CAMBIELLA, A.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J.; RATOI, M.; SPIKES, H. A. The Effect of Emulsifier Concentration on the Lubricating Properties of Oil-in-Water Emulsions, *Tribology Letters*, v. 22 (1), p. 53-65, 2006.
- CHANDIO, Z. A.; RAMASAMY, M.; MUKHTAR, H. B. Temperature effects on solubility of asphaltenes in crude oils. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, p. 573-583, 2015.
- CHANG, C.; NGUYEN, Q. D.; RONNINGSEN, H. P. Isothermal start-up of a pipeline transporting waxy crude oil. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 87, p. 127-154, 1999.
- COUTINHO, R.C.C. Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- DE LA CRUZ, J. L. M.; ALVAREZ-BADILLO, S.; RAMÍREZ-JARAMILLO, E.; AQUINO-OLIVOS, M. A.; OREA, P. Measurements and correlation of Mexican heavy dead crude oil viscosities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 110, p. 184-192, 2013.

- DESHMUKH, S.; BHARAMBE, D. P. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology. *Fuel Processing Technology*, 22, p. 3930-3938, 2008
- DICKINSON, E. Interfacial interactions and the stability of oil-in-water emulsions. *Pure and Applied Chemistry*, 64, p 1721–1724, 1992.
- DZIDIC, I.; SOMERVILLE, A. C.; RAIA, J. C.; HART, H. V. *Anal. Chem.* 1988, 60, 1323.
- EOW, J. S.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chemical Engineering Journal*, 85, p. 357-368, 2002.
- FAN, T. and BUCKLEY, J. S. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils, *Energy Fuels*, 16, p.1571, 2002.
- FAN, H-F.; LI, Z-B.; LIANG, T. Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 35, p.32-35, 2007.
- FAN, Z-X.; WANG, T-F.; HE, Y-H. Upgrading and viscosity reduction of heavy oils by [BMIM][AlCl₄] ionic liquid. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37 (6), p.690-693, 2009.
- FIGUEIREDO, A. M. P., PASSOS, F. B., RIBEIRO, P. H. M. Q., Análise Experimental do Processo de Dessalgação Eletrostática de Petróleos - Revisão Bibliográfica, Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S. A., 2004.
- FILHO, D. C. M.; RAMALHO J. B. V. S.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 396, 208– 212, 2012.
- FRIZZO, C. P. Líquidos Iônicos: Aplicação na Síntese de Beta-dimetilaminovinilcetonas e na N-alquilação de Pirazóis. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Brasil, 2007.
- GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Measuring Asphaltenes and Resins, and Dipole Moment in Petroleum Fluids, *AIChE Journal*, Vol. 48, No.11, p. 2643-2663, 2002.

- PERAZZO, A.; PREZIOSI, V.; GUIDO, S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, Article in press, 2015.
- GRAHAM, B. F.; MAY, E. F.; TRENGOVE, R. D. Emulsion Inhibiting Components in Crude Oils. *Energy & Fuels*, 22, p. 1093-1099, 2008.
- GUZMÁN-LUCERO, D.; FLORES, P.; ROJO, T.; MARTÍNEZ-PALOU, R. Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect. *Energy&Fuels*, v. 24, p. 3610-3615, 2010.
- HALLET, J. P.; WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 111, p. 3508-3576, 2011.
- HAJ-SHAFIEI, S.; SERAFINI, D.; MEHROTRA, A. K. A Steady-state heat-transfer model for solids deposition from waxy mixtures in a pipeline. *Fuel*, 137, p.346–359, 2014.
- HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJAD, B. Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride [C12mim][Cl] + distilled or saline water/heavy crude oil) as a new surfactante. *Journal of Molecular Liquids*, 187, p. 83-89, 2013.
- HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJAD, B. Investigating the effect of ionic liquid (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl])) on the water/oil interfacial tension as a novel surfactant. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 421, p. 63-71, 2013.
- JACOCKS, C. L.; LAFLEUR, R. J.; GRIMSLEY, R. L. **METHOD AND APPARATUS FOR OIL-WATER SEPARATION**. 4.425.239, 24 December 1981.
- JAMALUDDIN, A. K. M.; KABIR, C. S. Flow assurance: Managing flow dynamics and production chemistry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 100, p. 106-116, 2012.

- JUYAL, P.; HO, V.; YEN, A.; ALLENSON, S. J. Reversibility of Asphaltene Flocculation with Chemicals. *Energy & Fuels*, 26, p. 2631-2640, 2012.
- KELEŞOĞLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJÖBLOM, J. Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 100, 14–23, 2012.
- KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, SPE Annual Technical Conference and exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 Setembro – 2 Outubro 2002.
- KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, *Society of Petroleum Engineers* – revision of SPE 77497, p. 1-13, 2005.
- KOKAL, S.L. Crude oil emulsions. In: LAKE, L.W. (ed) *Petroleum Engineering Handbook*, v. 1, chapter 12, Texas, Society of Petroleum Engineers, 2006.
- KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J.; ØYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169, p. 106–127, 2011.
- KUMAR, R.; MOHAPATRA, S.; MANDAL, A.; NAIYA, T. K. Studies on the Effect of Surfactants on Rheology of Synthetic Crude. *Journal of Petroleum Science Research*, 3 (2), p. 90-99, 2014
- LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and Their Application to Heavy Oil Transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59, p. 511-521, 2004.
- LEMONS, R. C. B.; SILVA, E. B.; SANTOS, A.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy Fuels*, 24, p. 4439–4444, 2010.
- LUO, P.; GU, Y. Effects on asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*, 86, p. 1069-1078, 2007.

- MA, A.; WA, N. Application of high performance liquid chromatography for hydrocarbon group type analysis of crude oils. *Fuel Science and Technology International*, 12(1), p. 21-33, 1994.
- MACHADO, A. L. C.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, p. 159-165, 2001.
- MANSOUR, A.; SWAITI, O.; ALDOSS, T.; ISSA, M. Drag reduction in turbulent crude oil pipe line using a new chemical solvent. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 9, p. 316-320, 1988.
- MARTÍNEZ-PALOU, R.; MOSQUEIRA, M. L.; ZAPATA-RENDÓN, B; MARJUARÉZ, E.; BERNAL-HUICOCHEA, C.; CLAVEL-LÓPEZ, J. C.; ABURTO, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75, p. 274-282, 2011
- MELO, E. M. Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados. Dissertação de Mestrado, NDTR/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.
- MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. *Energy & Fuels*, 25, p. 260-268, 17 December 2011.
- MOHAMMADI, A. H.; ESLAMIMANESH, A.; GHARAGHEIZI, F.; RICHON, D. A novel method for evaluation of asphaltene precipitation titration data. *Chemical Engineering Science*, 78, p. 181-185, 2012.
- NUÑEZ, G. A.; SANCHEZ, G.; GUTIERREZ, X.; SILVA, F.; DALAS, C.; RIVAS, H. Rheological Behavior of Concentrated Bitumen in Water Emulsions, *Langmuir*, 16, p. 6497-6502, 2000.
- NUNEZ, G.; BRICENO, M.; MATA, C.; RIVAS, H.; JOSEPH, D. Flow characteristics of concentrated emulsions of very viscous oil in water systems. *Journal of Rheology*, 40, p. 405-423, 1996.
- OLIVEIRA, G. M.; NEGRÃO, C. O. R. The effect of compressibility on flow start-up of waxy crude oils. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 220, p. 137-147, 2015.

- ORTIZ, D.P., BAYDAK, E.N., YARRANTON, H.W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, 542–555, 2010.
- PASQUEL, A. G. Utilização e aspectos reológicos. Boletim da Sociedade Brasileira da Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, 33, p. 86-97, 1999.
- PEREIRA, J. F. B.; COSTA, R.; FOIOS, N.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquid enhanced oil recovery in sand-pack. *Fuel*, 134, p. 196-200, 2014.
- RAMALHO, J. B. V. S. Efeito do envelhecimento sobre viscosidade e estabilidade de emulsões de petróleo do tipo Água-Óleo. Boletim Técnico PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 43 (2): p.100-103, 2000
- REBELO, L. P. N.; LOPES, C. J. N.; ESPERANÇUA, J. M. S. S.; FILIPE, E. On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 109, p. 6040-6043, 2005.
- RODRIGUES, P. R.; BATZLE, M. L. Shear modulus of heavy oils: Confinement effects in rheometer measurements. *Fuel*, 153, p. 520-525, 2015.
- ROJAS, M. A. Viscoelastic properties of heavy-oil saturated rocks. PhD dissertation, University of Houston, 2010.
- RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 20, p. 1600-1604, 2006.
- SAFIEVA, J. O.; LIKHATSKY, V. V.; FILATOV, V. M.; SYUNYAEV, R. Z. Composition of Asphaltene Solvate Shell at Precipitation Onset Conditions and Estimation of Average Aggregate Sizes in Model Oils. *Energy&Fuels*, 24, p.2266-2274, 2010.
- SAKTHIVEL, S.; VELUSAMY, S.; GARDAS, R. L.; SANGWAI, J. S. Adsorption of aliphatic ionic liquids at low waxy crude oil-water interfaces and the effect of brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 468, p. 62-75, 2015.

- SAMS, G. W.; ZAOUK, M. Emulsion Resolution in Electrostatic Process. *Energy & Fuels*, 14, p. 31-37, 2000.
- SCHRAMM, G. Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos. Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C. G. *et al.* São Paulo: Ed. Artliber, 2006.
- SCOTT, A. C.; YOUNG, R. F.; FEDORAK, P. M.; Comparison of GC-MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples, *Chemosphere*, 73, p.1258-1264, 2008.
- SEIFERT, W. K.; TEETER, R. M.; HOWELLS, W. G.; CANTOW, M. J. R.; Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons. *Anal. Chem.* 41, p.1638-1647, 1969.
- SEIFERT, W. K.; TEETER, R. M.; Preparative thin-layer chromatography and high-resolution mass spectrometry of crude oil carboxylic acids. *Anal. Chem.*, 41, p.786-795, 1969.
- SHIGEMOTO, N.; AL-MAAMARI, R. S.; JIBRIL, B. Y.; HIRAYAMA, A. Effect Water Content and Surfactant Type on Viscosity and Stability of Emulsified heavy Mukhaizna Crude Oil, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1014-1018, 2007.
- SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLÉN, I. H., BRANDAL, ., HAVRE, T. E., STHER, ., WESTVIK, A., JOHNSEN, E. E., KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, pp. 399-473, 2003.
- SIDDIQUI, M.N. Alkylation and Oxidation Reactions of Arabian Asphaltenes, *Fuel*, 82, p. 1323-1329, 2003.
- SILVA, F. M.; LACERDA, P. S. B.; JUNIOR, J. J. Desenvolvimento Sustentável e Química Verde. *Revista Química Nova*, 28, 103-110, 2005.
- SILVA, E. B.; SANTOS, D.; ALVES, D. R. M.; BARBOSA, M. S.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, 27, p. 6311-6315.

- SJÖBLOM, J. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.
- SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL A. Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oilrefining, *British Corrosion Journal*, 34, p.125-131, 1999.
- SPEIGHT, J. G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, p. 3-15, 1999.
- SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface. *Langmuir*, 20, p. 4022-4032, 2004.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. USA: Freeman Press. 1996.
- SUBRAMANIAN, D.; WU, K.; FIROOZABADI, A. Ionic liquids as viscosity modifiers for heavy and extra-heavy crude oils. *Fuel*, 143, p. 519-526, 2015.
- SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles On Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p. 3389-3404, 2002.
- SUN, Y.; SHI, L. Basic ionic liquids with imidazole anion New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number. *Fuel*, 99, p. 83-87, 2012.
- TCHOUKOV, P.; CZARNECKI, J, DABROS, T. Study of water-in-oil thin liquid films: Implications for the stability of petroleum emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 372, 15–21, 2010.
- THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; ITOMO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V.

Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo, 2ª ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2004.

TOMREM, A. L.; BARTH, T. Comparison of partial least square calibration models of viscosity, acid number and asphaltene content in petroleum, based on GC and IR data. *Fuel*, 120, p. 8-21, 2014.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. -W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, v. 30, p. 1055-1071, 1999.

TOMREN, A. L; BARTH, T. Comparison of partial least squares calibration models of viscosity, acid number and asphaltene content in petroleum, based on GC and IR data. *Fuel*, 120, p. 8-21, 2014.

TURNBULL, A.; SLAVCHEVA, E.; SHONE, B. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion, *Corrosion*, 54, p.922, 1998.

VAN RANTWIJK, F.; SHELDON, R. A. Biocatalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 107, p. 2757-2785, 2007.

WRIEDT, T. Mie Theory: A Review. In: HERGERT, W.; WRIEDT, T. **The Mie Theory: Basics and Applications**. v. XIV, chap 2, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.

XIA, L.; LU, S.; CAO, G. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 504-506, 2004.

XU, Y.; WU, J.; DABROS, T.; HAMZA, H. Optimizing the Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide Contents Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. *Energy & Fuels*, 19, p. 916-921, 2005.

YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1343-1349, 2007.

YU, J.; JIANG, L.; GAN, F.; High Temperature Naphthenic Acid Corrosion of Steel in High TAN refining media, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 5, p.257-263, 2008.

ZEINALOV, E. B.; ABBASOV, V. M.; ALIEVA, L. I. Petroleum acids and corrosion, *Petroleum Chemistry*, 49, p.185-192, 2009.

ZHANG, Z.; XU, G.Y.; WANG, F.; DONG, S.L.; LI, Y.M. Characterization and demulsification of poly (ethylene oxide) –block–poly (propylene oxide) –block–poly (ethylene oxide). Copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 464–470, 2004.