

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE DE SISTEMAS
ÁGUA/PETRÓLEO E SUA RELAÇÃO COM A ESTABILIDADE DE
EMULSÕES.**

Autor: Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

Orientadores: Prof. Cesar Costapinto Santana, D. Sc.
Prof. Alexandre Ferreira Santos, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL.
MAIO DE 2014

REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE DE SISTEMAS ÁGUA/PETRÓLEO E
SUA RELAÇÃO COM A ESTABILIDADE DE EMULSÕES.

Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

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

Aprovada por:

Prof. Cesar Costapinto Santana, D. Sc.

Prof. Alexandre Ferreira Santos, D. Sc.

Prof. Álvaro Silva Lima, Dr.

Prof. Elton Franceschi, D. Sc.

Prof. André Luís Dantas Ramos, D. Sc.

Prof. João Baptista Severo Júnior, D. Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL.
MAIO DE 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

C!!!e Oliveira, Cesar Bündchen Záccaro de Oliveira.

Reologia interfacial cisalhante de sistemas água/petróleo e sua relação com a estabilidade de emulsões. / Cesar Bündchen Záccaro de Oliveira; orientadores Cesar Costapinto Santana, Alexandre Ferreira Santos. – Aracaju, 2014.

125p.: il.

Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2014.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Reologia Interfacial Cisalhante. 4. Líquido Iônico. 5. Interface Líquido-líquido. 6. Engenharia de processos. I. Santana, Cesar Costapinto (orient.). II. Santos, Alexandre Ferreira (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: XXX.XXX

XXX.X

À minha esposa e filhos,
A minha família.

Agradecimentos

À minha esposa Fabiana e filhos Isabella e Gabriel que estiveram sempre presentes ao longo destes anos, pacientes, carinhosos e dispostos a encarar esta jornada. Agradeço por superarmos juntos todas as nossas dificuldades nestes anos que se passaram e pela alegria em tê-los em minha vida. Ao nosso Futuro!

Aos meus pais Antônio Carlos e Clari, aos meus irmãos Tales e Taís pelo incentivo/apoio, por acreditar e apostar na minha capacidade e por estarem sempre dispostos a ajudar e superar os momentos difíceis.

Aos professores e orientadores: Alexandre Ferreira Santos, Montserrat Fortuny Heredia e Cesar Costapinto Santana pela confiança, paciência, apoio, amizade e pela excelente orientação durante todas as fases do doutorado.

Ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes pelo conhecimento repassado. Em especial aos professores Claudio Dariva e Elton Franceschi pela amizade, disposição e atenção e principalmente pelas contribuições e apoio no desenvolvimento deste trabalho. Ao Coordenador do PEP, professor Álvaro Silva Lima que sempre me atendeu com atenção e deu o seu apoio.

Aos meus colegas e amigos do NUESC, em especial Fabiane, Aline, Denisson Robson, Fábio Rocha, Técio, Arley, Kátilla, Reginaldo, Ana Luiza, Leonardo, Bruna Araújo, Marcela Menezes, Inaura, Milson, João Henrique, Alexandre, Davi, Lucas Tenório, Elisângela, Adélia, Cliff e Carlos Eduardo.

Aos grandes amigos que os anos de doutorado me deixaram, em especial ao Walisson de Jesus Souza e Anderson Alles de Jesus e Dheiver Francisco com os quais compartilhei grande parte da minha vida pessoal. Espero encontra-los no futuro! Aos alunos de iniciação científica, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado, Camila Santana e Said Moreno.

Aos demais companheiros de Doutorado e de Laboratório, Wilson Linhares, Joanna Santos, Alexander Junges, Veruska Henrique, Leila Medeiros, Douglas Rafael, Gustavo Borges, Juliana Conto, Leonardo e Cleiton José.

À Universidade Tiradentes pela estrutura e colaboradores que prepararam o nosso dia a dia.

À CAPES e a PETROBRAS pelo apoio financeiro e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) – ITP.

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

REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE DE SISTEMAS ÁGUA/PETRÓLEO E SUA RELAÇÃO COM A ESTABILIDADE DE EMULSÕES.

Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

A técnica de reologia interfacial cisalhante tem sido aprimorada nas últimas décadas, com equipamentos com maior sensibilidade às interações moleculares, tornando-se um novo campo de estudo. O principal objetivo deste trabalho é investigar o efeito de dois líquidos iônicos - $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$, $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ - e diversas condições operacionais do processo de formação do filme interfacial (tempo de envelhecimento), concentração do líquido iônico (0,75 e 1,5 $\mu\text{mol/g}$ da emulsão), composição da fase aquosa sobre as propriedades viscoelásticas interfaciais cisalhantes de sistemas água-petróleo. Foram realizados ensaios de quebra de emulsões via ultracentrifugação visando avaliar a estabilidade de emulsões formadas pelo sistema estudado. Além disso, foram avaliadas as propriedades tensoativas dos líquidos iônicos por meio das técnicas de tensiometria e reologia dilatacional. Ensaio reológico interfacial com fase aquosa isenta de sais e pH 7 apresentaram propriedades viscoelásticas bastante elevadas para tempo de envelhecimento de 24h. No que se refere a sistemas com líquidos iônicos, as propriedades viscoelásticas interfaciais foram reduzidas e as condições avaliadas indicaram que líquido iônico favorece o processo de separação das fases. Tais resultados foram convalidados pela técnica de tensiometria de gota pendente e por ensaios de ultracentrifugação. Ao utilizar líquidos iônicos no processo de ultracentrifugação sistemas isentos de sais e pH 7, pode-se atingir eficiências de remoção de água da ordem de 92%. Com base nas informações obtidas neste trabalho, a técnica de reologia interfacial cisalhante é apresentada como uma ferramenta útil para avaliar a atividade interfacial de tensoativos em sistemas reais envolvendo petróleo.

Palavras-chave: Petróleo, emulsão, reologia interfacial cisalhante, líquido iônico.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor (Dr.).

INTERFACIAL SHEAR RHEOLOGY OF WATER/CRUDE OIL SYSTEMS AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE WATER-IN-CRUDE OIL EMULSION STABILITY.

Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

The interfacial shear rheology technique has been enhanced in the last decades, with equipment with greater sensitivity to molecular interactions, becoming a new field of study. The main objective of this work is to investigate the effect of two ionic liquids - $[C_8mim]^+ [NTf_2]^-$, $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ - and various operating conditions of the process of formation of the interfacial film (aging time), concentration of the ionic liquid (0.75 and 1.5 $\mu\text{mol} / \text{g}$ emulsion) composition of the aqueous phase of the interfacial shear viscoelastic properties of water-oil systems. Assays break emulsions under ultracentrifugation were conducted to evaluate the stability of emulsions formed by the studied system. Furthermore, the surfactants properties of the ionic liquids were evaluated by tensiometry techniques dilatational rheology. Interfacial rheological tests with aqueous phase free of salts and pH 7 were elevated viscoelastic properties for aging time of 24h. With regard to systems with ionic liquids, the reduced interfacial viscoelastic properties were evaluated and conditions indicated that the ionic liquid enhanced the phase separation process. These results were validated by the technique of pendant drop tensiometry and by ultracentrifugation assays. When using ionic liquids in ultracentrifugation systems free of salts and pH 7 conditions, it is possible to achieve water removal efficiencies up to 92%. Based on information obtained in this work, the interfacial shear rheology technique is presented as a useful tool to evaluate the interfacial activity of surfactants in real systems involving real crude oil systems.

Keywords: Crude oil, emulsion, interfacial shear rheology, ionic liquid.

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO 1</i>	18
1 INTRODUÇÃO	18
<i>CAPÍTULO 2</i>	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 EMULSÕES DE PETRÓLEO	21
2.1.1 ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	23
2.1.2 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	23
2.1.2.1 Efeito Gibbs-Marangoni	24
2.1.2.2 Estabilização por Filme interfacial rígido/Filme delgado	24
2.1.2.3 Estabilização estérica	25
2.1.2.4 Outros mecanismos de estabilização	26
2.1.3 AGENTES ESTABILIZANTES DE EMULSÕES DE PETRÓLEO	27
2.1.3.1 Tensoativos Naturais de Petróleo	27
2.1.3.2 Sólidos Finos	31
2.1.3.3 Acidez – pH	32
2.1.3 SEPARAÇÃO DAS EMULSÕES ÁGUA EM PETRÓLEO	33
2.1.3 FENÔMENOS DO PROCESSO DE DESEMULSIFICAÇÃO.	34
2.1.4 ULTRACENTRIFUGAÇÃO – SEDIMENTAÇÃO CENTRÍFUGA	35
2.1.5 LÍQUIDOS IÔNICOS:	37
2.1.5.1 Propriedades dos Líquidos Iônicos	37
2.1.5.2 Aplicações dos Líquidos Iônicos	38
2.2 REOLOGIA	40
2.2.1 ENSAIOS ESTACIONÁRIOS	42
2.2.2 ENSAIOS OSCILATÓRIOS	43
2.2.3 ENSAIOS DINÂMICOS	44
2.3 REOLOGIA INTERFACIAL	49
2.3.1 EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS INTERFACIAIS DILATAACIONAIS	52
2.3.1.1 Módulo Interfacial Dilatacional	56
2.3.1.2 Aplicações da tensiometria de gota pendente na área de petróleo	56
2.3.2 EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS INTERFACIAIS CISALHANTES	57
2.3.3 REÔMETRO INTERFACIAL CISALHANTE COM ELEMENTO BICÔNICO	59
2.3.3.1 Análise do campo de fluxo	59
2.3.3.2 Medida Interfacial em Modo Estacionário	60
2.3.3.3 Medida Interfacial em Modo Dinâmico	62
2.3.4 REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE APLICADO A SISTEMAS DE PETRÓLEO	63
<i>CAPÍTULO 3</i>	69
3 METODOLOGIA	69
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO	69

3.1.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	69
3.1.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	69
3.1.2.1	Densidade	69
3.1.2.2	Reologia “Bulk”	70
3.2	LÍQUIDOS IÔNICOS	71
3.3	TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES INTERFACIAIS	72
3.3.1	TENSÃO INTERFACIAL	73
3.3.2	REOLOGIA INTERFACIAL DILATAACIONAL	74
3.3.3	REOLOGIA INTERFACIAL CISALHANTE	75
3.4	ENSAIOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES	76
3.4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES	77
3.4.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA	78
3.4.3	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS	79
3.4.4	ENSAIOS DE QUEBRA DE EMULSÕES POR ULTRACENTRIFUGAÇÃO	80
	<i>CAPÍTULO 4</i>	82
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
4.1	COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO	82
4.2	TESTES DE TENSÃO INTERFACIAL.	83
4.3	TESTES REOLÓGICOS INTERFACIAIS DILATAACIONAIS	86
4.4	TESTES REOLÓGICOS INTERFACIAIS CISALHANTES	90
4.4.1	ENSAIOS DE VARREDURA DE TENSÃO CISALHANTE	91
4.4.2	ENSAIOS DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA	92
4.4.2.1	Efeito do pH.	96
4.4.2.2	Efeito da salinidade	99
4.4.2.3	Efeito da salinidade e do pH	101
4.4.2.4	Efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion.	102
4.5	TESTES DE QUEBRA DE EMULSÕES VIA ULTRACENTRIFUGAÇÃO	107
	<i>CAPÍTULO 5</i>	111
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	111
	<i>CAPÍTULO 6</i>	113
6	REFERENCIAS	113
	<i>CAPÍTULO 7</i>	124
7	ANEXOS	124

LISTAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de emulsões: (a) óleo em água, (b) água-em-óleo, (c) água em óleo em água e (d) óleo em água em óleo (BOUYER et al., 2012; SOUZA, 2014).	22
Figura 2: Mecanismo de estabilização Gibbs-Marangoni. ASKE et al. (2002), adaptado de COUTINHO (2005).	24
Figura 3: Estrutura representativa dos Ácidos Naftênicos (MANSOORI, 2009).	28
Figura 4: Modelo de estrutura molar padrão. a) resina de betume de Athabasca b) resina de petróleo de Athabasca (MANSOORI, 2009).	29
Figura 5: Moléculas de asfaltenos apresentada por: a) (YEN, 1994); b) (MULLINS, 2010).	30
Figura 6: Modelo do fenômeno de solvatação dos asfaltenos por resinas(SPEIGHT, 1999)	31
Figura 7: (acima) Posição de uma pequena partícula esférica em uma interface planar óleo-água por ângulo de contato (medida através da fase aquosa) é menor que 90° (esquerda), igual a 90° (centro) e maior que 90° (direita). (Abaixo) Corresponde às posições prováveis das partículas em uma interface curva. Para $\theta < 90^\circ$, o sólido estabiliza emulsões O/A. Para $\theta > 90^\circ$, emulsões A/O podem ser formadas (AVEYARD et al., 2003).	32
Figura 8: Processos disponíveis para a separação de emulsões EOW et al. (2001), adaptado de CUNHA (2007).	33
Figura 9: Diagrama do escoamento de um fluido entre duas placas planas (adaptado de FOX e MCDONALD, 2001).	41
Figura 10: Curva de tensão vs taxa de deformação para diferentes tipos de escoamento: A) Newtoniano; B) Dilatante; C) Pseudoplástico; D) Plástico de Bingham (adaptado de FOX e MCDONALD, 2001).	43
Figura 11: Ilustração da resposta de um material após a aplicação de uma tensão/deformação senoidal.	46
Figura 12: Ilustração do funcionamento de um sistema para obtenção das propriedades viscoelásticas de um material após a aplicação de uma tensão/deformação senoidal.	47
Figura 13: Dependência da frequência angular para sistemas bulk ou interfaciais consolidados em ensaios reológicos cisalhantes oscilatórios (VERRUTO et al., 2009).	49
Figura 14: Esquema de deformação interfacial. a) expansão/compressão ou dilatacional; b) cisalhamento(MILLER et al., 2010).	50
Figura 15: Principais elementos referentes ao comportamento mecânico de filmes interfaciais: a) Mola e b) amortecedor(MILLER et al., 2010)	51
Figura 16: Modelos mecânicos viscoelásticos interfaciais. a) Maxwell. b) Kelvin-Voigt (MILLER et al., 2010).	51
Figura 17: Modelo mecânico de um material viscoelástico de acordo com o modelo de Burger (SCHRAMM, 2000).	51
Figura 18: Gota pendente (esquerda) e o princípio de ajuste do perfil calculado da gota (direita) de gotas teóricas (perfil preto) e através da equação de Laplace para coordenadas esféricas (MILLER et al., 2010).	53
Figura 19: Sistema de coordenadas usado na solução numérica da Equação de Laplace para sistemas de interfaces líquido-líquido assimétricas (TARIQ et al., 2012).	55
Figura 20: Esquema de moléculas anfifílicas adsorvidas nas interfaces ar-água e óleo-água e o gradiente de cisalhamento interfacial no filme interfacial(LÄUGER, 2007).	61
Figura 21: Densímetro digital DMA-4500 (Anton Paar)	70

Figura 22: Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar (esquerda) e geometria bicônica para realizar a medição das propriedades interfaciais (direita).	71
Figura 23: Tensiômetro de gota pendente modelo IT Concept (Teclis Traker).....	73
Figura 24: Ilustração do sistema de reologia interfacial cisalhante com elemento bicônico. $H_1=22,5\text{mm}$, $H_2=45\text{mm}$, $R_1=40\text{mm}$, $R_2=34,14\text{mm}$, $\alpha=5^\circ$, $\eta^{(2)}$ e $\rho^{(2)}$ representam a viscosidade dinâmica e a densidade da fase superior (fase óleo) e $\eta^{(1)}$ e $\rho^{(1)}$ representam a viscosidade dinâmica e a densidade da fase inferior (fase aquosa).	75
Figura 25: Equipamento para a geração de emulsões - homogeneizador Ultra-Turrax.....	77
Figura 26: Titulador Potenciométrico - Modelo Titrand 836 (Metrohm).	78
Figura 27: Analisador de tamanho de partículas - Modelo Mastersizer 2000.	80
Figura 28: Varredura de tensão do Petróleo A (“bulk”) sob temperatura constante ($T=20^\circ\text{C}$) (escala log-log). η' (vazios) e η'' (preenchidos).....	83
Figura 29: Curva de decaimento da tensão interfacial (x) entre a água e o óleo como função do tempo e de LIs. (vermelho) isento de LI; (azul) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]=2,664\text{mM}$ e (verde) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]=2,664\text{mM}$. As linhas sólidas representam a equação de ajuste biexponencial de quatro parâmetros.....	86
Figura 30: (a) Módulos interfaciais dilatacionais elástico (E' , círculos vazios) e viscoso (E'' , círculos preenchidos) e, (b) ângulo de fase (Φ , cruces) para interfaces formadas em sistemas petróleo bruto e fase aquosa neutra com e sem NaCl para tempo de envelhecimento de 24 horas e temperatura ambiente ($T=29,1^\circ\text{C}$). (vermelho) sem sal. (azul) 50g/L; (verde) 150g/L.	88
Figura 31: (a) Módulos interfaciais dilatacionais elástico (E' , círculos vazios) e viscoso (E'' , círculos preenchidos) e (b) ângulo de fase (Φ , cruces) para interfaces formadas em sistemas petróleo bruto e fase aquosa (pH 7 e isenta de sais) com e sem líquidos iônicos para tempo de envelhecimento de 24 horas e temperatura ambiente ($T=29,1^\circ\text{C}$). (vermelho) isento de Lis; (azul) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; (verde) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	90
Figura 32: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) como uma função tensão cisalhante a frequência angular e temperatura constantes (1 rad/s Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12h (escala log-log). As cores (azul e vermelho) representam réplicas experimentais.	91
Figura 33: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para distintos tempos de envelhecimento. (\square) 2h; (\circ) 4h e (Δ) 10h.....	93
Figura 34: Ângulos de fase δ ($^\circ$) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para distintos tempos de envelhecimento. (\square) 2h; (\circ) 4h e (Δ) 10h.....	93
Figura 35: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C). As cores (vermelho e azul) referem-se aos ensaios realizados em duplicata.....	95
Figura 36: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para distintos tempos de envelhecimento. (vermelho) 12h; e (azul) 24h.....	96
Figura 37: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12 horas. (azul) pH 2; (vermelho) pH 7; (verde) pH 12.....	97
Figura 38: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma em função da	

frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 24horas. (azul) pH 2; (vermelho) pH 7; (verde) pH 12.....	97
Figura 39: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de (a)12h e (b) 24h para fase aquosa neutra, pH 7. (vermelho) 0g/L; (azul) 50g/L e (verde) 150g/L.	100
Figura 40: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12horas para fase aquosa ácida, pH 2. (vermelho) 0g/L; (azul) 50g/L e (verde) 150g/L.	101
Figura 41: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12horas para fase aquosa básica, pH 12. (vermelho) 0g/L; (azul) 50g/L e (verde) 150g/L.	102
Figura 42: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) distintos tempos de contato; (vermelho) 12h; e, (azul) 24h. Fase aquosa composta por água ultrapura e isenta de sais; fase óleo composta por petróleo [C ₈ mim][NTf ₂] com solubilizados.	103
Figura 43: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) distintos tempos de contato; (vermelho) 12h; e, (azul) 24h. Fase aquosa composta por água ultrapura e isenta de sais; fase óleo composta por petróleo [C ₁₂ mim][NTf ₂] com solubilizados.	103
Figura 44: Efeito dos líquidos iônicos nos módulos interfaciais cisalhantes (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) e ângulo de fase (δ , cruz) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12horas e fase aquosa com pH 7. (vermelho) isento de Lis; (verde) [C ₈ mim][NTf ₂]; e, (laranja) [C ₁₂ mim][NTf ₂].	104
Figura 45: Efeito dos líquidos iônicos nos módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12horas e fase aquosa com pH 7. (azul) isento de Lis; (verde) [C ₈ mim][NTf ₂]; e, (laranja) [C ₁₂ mim][NTf ₂].	105
Figura 46: Módulo elástico interfacial cisalhante (G_i') para interfaces formadas em sistemas petróleo bruto e fase aquosa (pH 7 e isenta de sais) com e sem líquidos iônicos como uma função do cátion do liquido iônico para tempos de contato e T= 20°C). (●) 12h. (■) 24h.	107
Figura 47: Propriedades viscoelásticas interfaciais do sistema água-petróleo para tempos de contato de 12h e 24h. Composição da fase aquosa (pH 7 e isenta de sais) e oleosa (petróleo com e sem líquido iônico) a 20°C.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de emulsões encontradas em campo(SCHRAMM, 2005).....	22
Tabela 2: Lista de estudos experimentais de reologia interfacial cisalhante de interfaces água – óleo.....	65
Tabela 3: Normas utilizadas na análise da amostra.....	69
Tabela 4: Relação de líquidos iônicos estudados nesta tese.....	72
Tabela 5: Concentrações de líquidos iônicos utilizados no processo de quebra.	81
Tabela 6: Propriedades do petróleo A.	82
Tabela 7: Valores de TIF, E , E' e E'' em função da amplitude a temperatura ambiente $29\pm 0,1^\circ\text{C}$. Os parâmetros definidos para realização dos experimentos foram: volume da gota $31,38\ \mu\text{L}$, área inicial da gota ($46,24\ \text{mm}^2$) e período de oscilação igual (10s).	84
Tabela 8: Dados de TIF após 24h de contato entre a fase aquosa (pH7 isenta de sais) e o petróleo.....	84
Tabela 9: Parâmetros estimados e erro de predição dos distintos modelos para sistemas água-petróleo. Os parâmetros definidos para realização dos experimentos foram: área inicial da gota ($46,24\ \text{mm}^2$) e período de oscilação igual (10s).	85
Tabela 10: Desvios padrão amostral de G_i' e G_i'' para tempos de envelhecimento de 12 horas e 24 horas e fase aquosa isenta de sais.	99
Tabela 11: Módulos interfaciais cisalhantes em função da presença de líquidos iônicos na fase óleo e fase aquosa isenta de sais e pH 7.	106
Tabela 12: Eficiências de separação para os testes realizados em ultracentrifugação a 15.000rpm, com tempo de operação de 30min e temperatura constante de 20°C	108
Tabela 13: Eficiências de quebra de emulsões utilizando LI como agente tensoativo para os testes realizados por ultracentrifugação e comparativo com a literatura consultada.....	109
Tabela A1: Dados obtidos a partir dos ensaios de ultracentrifugação a temperatura constante ($T=20^\circ\text{C}$) e velocidade rotacional igual a 15.000rpm durante 30 minutos com o líquido iônico $[\text{C}_8\text{min}][\text{NTf}_2]$	123
Tabela A2: Dados obtidos a partir dos ensaios de ultracentrifugação a temperatura constante ($T=20^\circ\text{C}$) e velocidade rotacional igual a 15.000rpm durante 30 minutos com o líquido iônico $[\text{C}_{12}\text{min}][\text{NTf}_2]$	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O	Água/Óleo
O/A	Óleo/Água
A/O/A	Água/Óleo/Água
TIF	Tensão Interfacial
TNs	Tensoativos Naturais do Petróleo
RCOOH	Ácidos Naftênicos
R/C	Razão atômica de carbono/hidrogênio
θ	Ângulo de contato
V_t	Velocidade terminal da gota
r	Raio da gota
g	Aceleração da gravidade
η_2	Viscosidade da fase contínua
ρ_1	Densidade da Água
ρ_2	Densidade do Óleo
F _c	Força Centrífuga
m_s	Massa do sólido
m_L	Massa do Líquido
ρ_L	Massa Específica do líquido
r	Raio
a_c	Aceleração Centrífuga
Ω	Velocidade Angular
C	Fator Centrífugo
Δp_c	Diferença de Pressão centrífuga
A	Área da gota
LIs	Líquidos Iônicos
BF ₄ ⁻	Tetrafluoroborato
PF ₆ ⁻	Hexafluorofosfato
CF ₃ SO ₃ ⁻	Triflato
NTf ₂	Bis(trifluorometilsulfonil

RTILs	Líquidos iônicos à temperatura ambiente
[C ₈ mim][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio
[C ₈ mim][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolólio
τ	Tensão cisalhante
G	Módulo Elástico
γ	Deformação
μ	Viscosidade Dinâmica
$\dot{\gamma}$	Taxa de Deformação
η_{ap}	Viscosidade Aparente
δ	Ângulo de fase
γ_0	Amplitude de deformação
τ_0	Amplitude de tensão
G^*	Módulo Complexo
G'	Módulo Elástico
G''	Módulo Viscoso
η^*	Viscosidade Complexa
η'	Viscosidade real
η''	Viscosidade Imaginária
$\tan(\delta)$	Ângulo de Perda
G_i^*	Módulo interfacial cisalhante complexo
G_i'	Módulo interfacial cisalhante elástico
G_i''	Módulo interfacial cisalhante viscoso
η_i^*	Viscosidade interfacial cisalhante complexa
η_i'	Viscosidade interfacial cisalhante real
η_i''	Viscosidade interfacial cisalhante imaginária
R_1	Raio da interface curva
R_2	Raio da interface curva
ΔP_0	Diferença de Pressão no plano de Referência
$\Delta \rho$	Diferença entre as massas específicas das fases
z	Altura vertical medida a partir do plano de referência
x	Abcissa do perfil
R	Raio da curvatura no ponto (x,z)
E	Módulo dilatacional Interfacial

E'	Módulo Elástico Dilatacional
E''	Módulo Viscoso Dilatacional
Heptol	Mistura Heptano:Tolueno
NaCl	Cloreto de Sódio
$T^{(\sigma)}$	Tensor interfacial
K	Viscosidade interfacial dilatacional
η	Viscosidade interfacial cisalhante
$div_{(\sigma)}$	Divergente interfacial
v^σ	Vetor de velocidade interfacial
$D^{(\sigma)}$	Tensor de taxa de deformação interfacial
P	Tensor de Projeção interfacial
Bo	Número de Boussinesq (adimensional)
M	Torque exercido sobre o disco
\bar{M}	Torque reduzido
Y	Razão das viscosidades “bulk”
$\bar{v}_\theta^{(j)}$	Componente da distribuição da velocidade na fase j
v/v	Razão volumétrica
m/m	Razão mássica
NUESC	Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais
UNIT	Universidade Tiradentes
SARA	Fracionamento em Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
CC27	Cilindro coaxiais com 27 mm de diâmetro
Iliotec	Ionic Liquids Technologies
$[C_8mim]^+[NTf_2]^-$	Bis(trifluorometilsulfonil de 1-metil-3-octilimidazólio
$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$	Bis(trifluorometilsulfonil de 1-dodecil-3-metilimidazólio
γ	Tensão interfacial
γ	Tensão interfacial inicial
γ_{eq}	Tensão interfacial de equilíbrio
t	Tempo
τ_1	Tempo característico de difusão
τ_2	Tempo característico de reorganização
A	Fator pré-exponencial

B	Fator pré-exponencial
DSO	Direct Strain Oscillation
DTG	Distribuição do tamanho de gotas
API	American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
IAT	Índice de Acidez Total
TA	Teor de água
AL	Água livre

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O petróleo vem cada vez mais sendo utilizado para compor parte da demanda energética mundial. Durante a produção de petróleo, os fluidos oriundos do poço produtor são compostos por óleo, gás e água. Esses fluidos são enviados à unidade de Processamento Primário de Petróleo, onde tal etapa tem como objetivo a separação das fases envolvidas, e, quando for necessário, tratá-los individualmente. O gás é facilmente removido devido a sua flotação no vaso separador; já a remoção de água é a fase mais complicada e importante do processo, pois ao incorporar-se ao petróleo pode formar emulsões estáveis, além de contribuir para a elevação da viscosidade, incidência de corrosão, formação de hidratos, etc.

A presença de água emulsionada durante as etapas de produção, transporte e processamento é ainda um dos grandes desafios a serem vencidos, pois apesar da quantidade e volume de reservas de petróleos leves no Brasil, existe uma grande incidência de petróleos pesados nos campos de petróleo em produção. Além disso, a emulsificação de água em óleo também ocorre na refinaria, constituindo uma importante etapa do processo de dessalgação ou dessalinização de petróleos. Este processo visa à remoção de sais presentes no óleo cru.

As emulsões do tipo água em óleo (A/O) formadas nas etapas supracitadas, frequentemente, apresentam elevada estabilidade e viscosidade. É de conhecimento geral que, a estabilidade de emulsões eleva-se em parte devido à formação de um filme interfacial entre as fases, o qual possui rigidez mecânica ou viscoelasticidade. O comportamento reológico do filme interfacial é controlado pela presença de diversos agentes tensoativos naturais encontrados no petróleo, tais como, asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, sais inorgânicos ou pequenas partículas sólidas. Além do efeito “protetor” da interface água-óleo, a estabilidade de uma emulsão tende a aumentar com a viscosidade do óleo cru (e de sua emulsão), como uma consequência da estrutura coesa formada por macromoléculas e partículas na interface.

Neste contexto, as estratégias de quebra de emulsões estáveis dependem da compreensão do comportamento mecânico do filme interfacial existente em torno das gotas. Dentre as técnicas existentes para caracterização de propriedades mecânicas do filme interfacial, destaca-se a técnica de Reologia Interfacial Cisalhante. Com base nesta técnica, podem-se obter informações diretas sobre as interações intramolecular e intermolecular através da aplicação de deformações cisalhantes no filme interfacial, permitindo compreender os processos de adsorção de tensoativos na interface, os mecanismos existentes na formação do filme interfacial e a resistência mecânica provida pela camada interfacial. Para um melhor entendimento do comportamento das interfaces do sistema proposto, a Tensiometria de Gota Pendente vem como uma ferramenta fundamental para avaliar a dinâmica de migração dos agentes tensoativos da fase bulk para a interface.

Visando o controle das propriedades viscoelásticas das interfaces formadas, uma opção é o emprego de compostos específicos que possuam a capacidade de alterar as propriedades viscoelásticas interfaciais, com propriedades desemulsificantes bastante eficazes, favorecendo a redução das propriedades viscoelásticas interfaciais.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o comportamento interfacial de sistemas água-petróleo através da técnica de reologia interfacial cisalhante, com vistas à desestabilização de emulsões de petróleo com e sem líquidos iônicos. Para atingir a meta desse objetivo foi adotada a seguinte estratégia:

- Identificar a atividade interfacial de sistemas petróleo-água através de medidas interfaciais dilatacionais e cisalhantes;
- Identificar o efeito do pH e da salinidade da fase aquosa na elasticidade de filmes interfaciais;
- Obter informações sobre a desestabilização das emulsões mediante a aplicação da técnica de ultracentrifugação, com e sem a adição de líquidos iônicos.

A apresentação do trabalho encontra-se organizada em 5 capítulos. A revisão bibliográfica no Capítulo 2 aborda as emulsões de petróleo, seus mecanismos de estabilização e desestabilização, o estudo reológico de filmes interfaciais das emulsões, os líquidos iônicos e sua atuação como agente desemulsificante. O Capítulo 3 apresenta os materiais e a metodologia utilizados neste estudo e o Capítulo 4 apresenta os

resultados e as discussões dos dados obtidos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e desdobramentos deste trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este Capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de estabilização e desestabilização de emulsões de petróleo, as propriedades de tensoativos naturais e líquidos iônicos e o comportamento dinâmico-mecânico de filmes interfaciais.

2.1 Emulsões de Petróleo

Emulsão é um sistema coloidal, onde um líquido apresenta-se disperso em outro líquido (imiscível) a partir da criação de uma interface líquido-líquido, geralmente definido por gotículas com diâmetros de alguns microns (1-10 μm) (SCHRAMM, 1992). Toda emulsão é estável por um determinado tempo, o qual pode variar de alguns minutos até meses (GEOGIEVA *et al.*, 2009). A estabilidade de uma emulsão depende especialmente da interação entre as partículas coloidais dissolvidas ou particuladas em ambas as fases, desde agentes tensoativos naturais, sólidos finos, polímeros e eletrólitos (MENON e WASAN, 1988; SPIECKER e KILPATRICK, 2004).

THOMAS *et al.* (2004) definem uma emulsão de petróleo como uma dispersão de água e óleo em emulsões simples – água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A); e emulsões múltiplas ou complexas – água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O). Uma representação esquemática dos tipos de emulsões é apresentada na Figura 1. Para os casos de emulsões simples o primeiro termo representa a fase dispersa e o segundo termo a fase contínua, enquanto que para as emulsões múltiplas o segundo termo é a fase contínua em relação ao primeiro termo e o terceiro termo é a fase contínua em relação ao segundo termo.

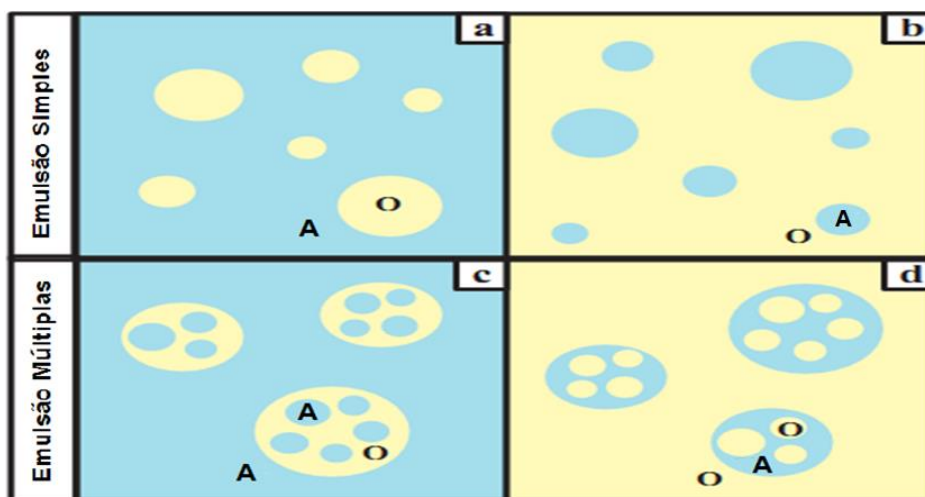


Figura 1: Tipos de emulsões: (a) óleo em água, (b) água-em-óleo, (c) água em óleo em água e (d) óleo em água em óleo (BOUYER *et al.*, 2012; SOUZA, 2014).

Em particular, a indústria de petróleo, geralmente ocorre a geração de emulsões do tipo A/O e, de acordo com a regra de Bancroft, o líquido na qual o agente tensoativo é solúvel representa a fase contínua (SCHRAMM, 2005). A Tabela 1 apresenta as emulsões desejáveis e indesejáveis, que podem ser encontradas em algumas operações na indústria de petróleo.

Tabela 1: Tipos de emulsões encontradas em campo(SCHRAMM, 2005).

	Ocorrência	Tipo
Desejável	Emulsão de óleos pesados para transporte	O/A
	Fluido de perfuração, lama óleo-emulsão	O/A
	Fluido de perfuração, lama óleo-base	A/O
	Emulsão asfáltica	O/A
	Recuperação avançada de petróleo, emulsões in situ	O/A
Indesejável	Emulsões da cabeça do poço	A/O
	Emulsões de óleo combustível (marinho)	A/O
	Emulsões de derramamento (espuma)	A/O
	Água de lastro	O/A

Uma vez que as emulsões são geradas, as espécies tensoativas dispersas na fase contínua tendem a migrar para a interface e consolidar na interface, causando o aumento da estabilidade (SPIECKER e KILPATRICK, 2004). A estabilidade da emulsão é relacionada à persistência da mesma no ambiente e, tem sido identificada como uma das principais características de uma emulsão A/O (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009). De acordo com SCHRAMM (2005), a estabilidade das emulsões ocorre devido à existência de pequenas gotas da fase dispersa e pela presença de um filme interfacial que envolve as gotas, tornando-as estáveis.

2.1.1 Estabilização de emulsões

Uma emulsão pode ser formada se houver dois líquidos imiscíveis, tensoativos e cisalhamento necessário para criar uma dispersão do tipo líquido-líquido. Uma vez formadas, as emulsões podem se tornar estáveis devido aos diversos mecanismos de estabilização de emulsões, que são descritos a seguir.

2.1.2 Mecanismos de estabilização de emulsões

Diversos trabalhos foram realizados nas últimas três décadas visando elucidar os mecanismos de formação e estabilização das emulsões a partir de petróleos leves e pesados (MENON e WASAN, 1988; FINGAS e FIELDHOUSE, 2009). Os principais mecanismos envolvidos na estabilização de emulsões de petróleo são o Efeito Gibbs-Marangoni, decorrente do gradiente de tensão interfacial (TIF) entre as gotas, a estabilização estérica e a formação de um filme interfacial rígido/delgado a partir de tensoativos naturais de petróleo (TN) e/ou agregados de TN na interface água-óleo (KUMAR *et al.*, 2001; SZTUKOWSKI e YARRANTON, 2005; DICHARRY *et al.*, 2006; VARADARAJ e BRONS, 2007; VERRUTO *et al.*, 2009).

2.1.2.1 Efeito Gibbs-Marangoni

Durante o processo de coalescência entre duas gotas, as superfícies das gotas tendem a achatar-se, formando um canal entre as gotas, gerando assim, um gradiente de tensão interfacial entre as superfícies. O gradiente de tensão interfacial favorece a drenagem do canal e a convecção dos tensoativos para fora da interface, deixando uma região de baixa concentração de tensoativos na interface. Neste momento, o efeito Gibbs-Marangoni mantém o sistema estável devido à autodifusão dos tensoativos no sentido contrário ao da convecção, eliminando o gradiente de tensão interfacial e, aumentando a estabilidade da emulsão, conforme ilustrado na Figura 2. Este efeito ocorre em tempos demasiadamente curtos, onde as espécies tensoativas de baixa massa molar migram para a interface, pois a elevados tempos de contato, a tensão interfacial tende a se aproximar do valor de equilíbrio. Por outro lado, a elasticidade pode ainda variar consideravelmente sob elevados tempos de contato devido ao rearranjo, deslocamento, transporte interfacial e, conseqüente consolidação do filme interfacial devido à presença dos TN que, em função de suas elevadas massas molares não estariam aptos a migrar em tempos curtos (VERRUTO *et al.*, 2009).

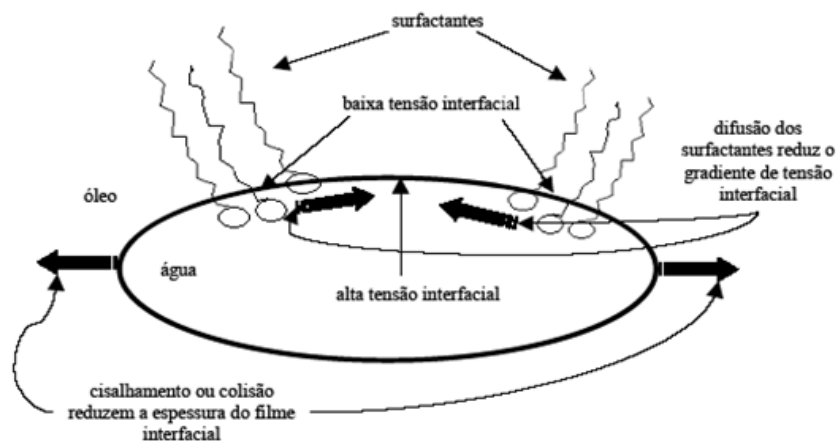


Figura 2: Mecanismo de estabilização Gibbs-Marangoni. ASKE *et al.* (2002), adaptado de COUTINHO (2005).

2.1.2.2 Estabilização por Filme interfacial rígido/Filme delgado

Os filmes interfaciais presentes em emulsões de petróleo são formados a partir da auto-organização dos TNs de petróleo, que se adsorvem espontaneamente na interface água-petróleo. Inicialmente as cadeias polares tendem a migrar do petróleo para a interface, um ambiente mais estável termodinamicamente (LEÓN *et al.*, 2001). Inicialmente, os TNs de menor massa molar (e.g., ácidos naftênicos) tendem a migrar para a interface devido à sua maior mobilidade e, ao decorrer do tempo, as resinas e os asfaltenos seguem o mesmo comportamento. A proporção das frações de TNs presentes na interface decresce com o aumento da massa molar, onde os principais TNs seguem uma ordem preferencial: asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos (ACEVEDO *et al.*, 1993; OSTLUND *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2007; MULLER *et al.*, 2009). Entretanto, a migração dos asfaltenos para a interface depende da composição química e de seu grau de solvatação, e ainda dos fenômenos de difusão e adsorção, na fase óleo e na interface, respectivamente (SPIECKER e KILPATRICK, 2004).

A dinâmica de formação da adsorção dos tensoativos naturais na interface fluida é um dos grandes desafios da modelagem molecular (WIJMANS e DICKINSON, 1998; SONG *et al.*, 2010). As propriedades das interfaces estão intrinsicamente relacionadas com a cinética de formação do filme interfacial e da desestabilização das emulsões (KIM *et al.*, 1995; SPIECKER, 2001). A cinética de formação do filme interfacial apresenta distintos estágios, tais como:

- ❖ Difusão do tensoativo da fase contínua para a interface;
- ❖ Adsorção do tensoativo na interface;
- ❖ Conformação e reorganização do tensoativo;
- ❖ Consolidação estrutural.

2.1.2.3 Estabilização estérica

A estabilização estérica ocorre quando os TNs e sólidos finos e/ou asfaltenos adsorvidos na superfície de uma gota interagem com os materiais adsorvidos na superfície de outras gotas, evitando assim, a coalescência (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). De fato, a estabilização de uma emulsão por materiais adsorvidos depende da mudança da energia livre associada com a transferência da

partícula da fase contínua para as gotas dispersas; caso a mudança de energia livre seja negativa, a formação da emulsão é favorecida (MENON e WASAN, 1988).

Este fenômeno é comumente encontrado em sistemas onde as energias de solvatação podem ser altas, assim como as forças de intermoleculares, a exemplo da formação de pontes de hidrogênio no sistema (e.g. sistemas estabilizados com polímeros não iônicos) (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). No entanto, para realizar a solubilização de resinas e asfaltenos, geralmente, utilizam-se misturas de solventes (saturado e aromático). Tal mistura, geralmente, possui baixa interação com resinas e asfaltenos, no entanto, acredita-se que a estabilização estérica seja responsável por grande parte da estabilidade de dispersões de asfaltenos (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.1.2.4 Outros mecanismos de estabilização

Além dos mecanismos descritos acima, outros fatores podem ainda favorecer a estabilidade das emulsões (SCHRAMM, 2005). Tais fatores são válidos entre os estados de agregação e coalescência, e podem ser resumidos como:

- ❖ *Baixa tensão interfacial* – baixa energia livre na interface torna mais fácil manter uma área interfacial maior.
- ❖ *Repulsão por dupla camada elétrica* – esta repulsão age para prevenir colisões e agregação, e conseqüentemente a coalescência.
- ❖ *Baixas forças atrativas* – causa o decréscimo da taxa de agregação e coalescência.
- ❖ *Gotas pequenas* – se as gotas não interagem eletrostaticamente e/ou estericamente.
- ❖ *Baixa concentração da fase dispersa* – reduz a frequência de colisões e agregação.
- ❖ *Elevada viscosidade da fase contínua e pequena diferença entre as densidades das fases* – reduz a taxa de floculação e coalescência.

2.1.3 Agentes estabilizantes de emulsões de petróleo

Além dos mecanismos que favorecem a estabilização das emulsões de petróleo, diversos fatores e parâmetros de processo podem favorecer a sua estabilidade, tal como a presença de TNs de petróleo na fase óleo, ou mesmo a composição da fase aquosa, a salinidade, o pH entre outros (SCHORLING *et al.*, 1999; FORTUNY *et al.*, 2007).

2.1.3.1 Tensoativos Naturais de Petróleo

Os tensoativos naturais (TNs) encontrados no petróleo são hidrocarbonetos que possuem em sua estrutura compostos com atividade superficial, tais como ácidos carboxílicos, anéis aromáticos, hetero-átomos elementares, metais entre outros compostos. Os TNs apresentam distintas composições químicas, e conseqüentemente, diferentes valores de solubilidades em solventes orgânicos, apresentando ainda massas molares características.

Os ácidos naftênicos são os compostos TNs mais simples e definidos como misturas complexas de ácidos carboxílicos acíclicos e ciclos-alifáticos com um substituto alquil de fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n é o número de carbonos e z a deficiência de hidrogênio. Representam 0,3-4 % da composição de petróleos (BARROW *et al.*, 2003; BITSCH-LARSEN e ANDERSEN, 2008; BARROW *et al.*, 2009). De forma geral, são chamados de ácidos naftênicos todos os ácidos carboxílicos presentes no petróleo com massa molar entre 200 e 700 $g.mol^{-1}$ (PAUCHARD *et al.*, 2009).

Análises elementares de amostras de ácidos naftênicos comerciais (Fluka e Pfaltz e Bauer-P&B) apresentam composição carbono (Fluka – 74,23% e P&B - 75,29%), oxigênio (Fluka – 14,94% e P&B – 13,57%), hidrogênio (11,33%), nitrogênio (<0,05%) e enxofre (<0,10%), indicando que grande parte do oxigênio presente nos ácidos naftênicos está associada aos ácidos carboxílicos de fórmula geral RCOOH (RUDZINSKI *et al.*, 2002). Particularmente, na mistura de ácidos saturados, predominando os monocarboxílicos com a carboxila ligada à parte alquílica e contendo um ou mais anéis aromáticos (FAN e BUCKLEY, 2002; YEN *et al.*, 1994). A Figura 3 apresenta estruturas representativas de ácidos naftênicos.

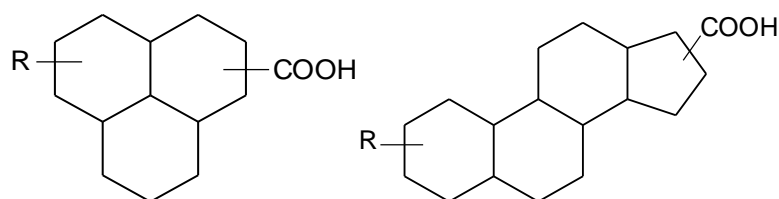


Figura 3: Estrutura representativa dos Ácidos Naftênicos (MANSOORI, 2009).

As resinas diferem-se dos ácidos naftênicos por suas elevadas massas molares (500 a 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) que possuem em sua estrutura hidrocarbonetos aromáticos naftênicos com cadeias cíclicas alifáticas e presença de compostos polares heterocíclicos, tais como ácidos, bases, fenóis, hetero-átomos (enxofre-S, níquel-Ni, vanádio-Va, etc.) em sua estrutura (SCHORLING *et al.*, 1999). Devido à distribuição de sua massa molar e sua polaridade, as resinas são miscíveis em frações leves de petróleo (e.g. gasolina e éter de petróleo), ao contrário dos asfaltenos que precipitam na presença de compostos classificados como saturados (e.g. parafinas). Dentre as frações do petróleo, as resinas são as principais responsáveis por manter os asfaltenos dispersos na fase óleo devido à similaridade entre suas estruturas, no entanto, as resinas possuem massa molar bastante inferior e propriedades físico-químicas distintas (SAFIEVA *et al.*, 2010).

YANG *et al.* (2007) apresentaram uma caracterização elementar de resinas e asfaltenos de um petróleo árabe pesado isolado via precipitação e estratigrafia (extração e cromatografia). As resinas apresentaram teor de carbono (79,72%), hetero-átomos de enxofre (6,35%) e de oxigênio (3,58%) mais elevados que os ácidos naftênicos, entretanto, obtiveram menor teor de hidrogênio (9,95%) e hetero-átomos de nitrogênio (1,48%). A Figura 4 representa duas estruturas distintas de resinas.

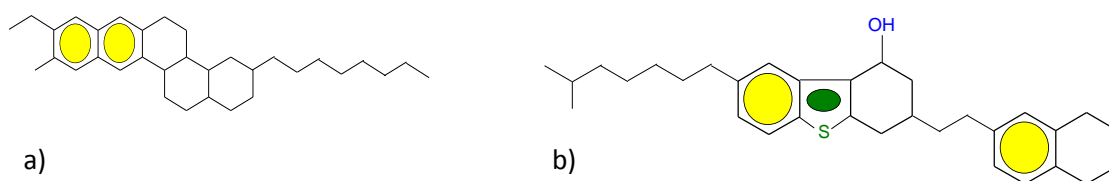


Figura 4: Modelo de estrutura molar padrão. a) resina de betume de Athabasca b) resina de petróleo de Athabasca (MANSOORI, 2009).

Os asfaltenos constituem uma fração de moléculas orgânicas quimicamente e fisicamente heterogênea e são definidos como a fração de hidrocarbonetos solúveis em hidrocarbonetos aromáticos leves e insolúveis em parafinas com baixo peso molecular, tal como o heptano, e apresentam maior aromaticidade que as resinas (JADA e SALOU, 2002). Análise elementar de asfaltenos mostra que sua composição é dada principalmente por carbono (80%) e hidrogênio (8%), com uma razão atômica de C/H da ordem de 1,1. Contém ainda baixo percentual de hetero-átomos de oxigênio (0,3-7%), nitrogênio (0,1-3%), enxofre (0,5-12%) e baixas concentrações (ppm) de metais, tais como níquel, vanádio, sódio e ferro (ANTON, 2006; VERRUTO e KILPATRICK, 2007). A presença de hetero-átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre confere o elevado grau de polaridade dos mesmos e estão presentes em distintos grupos funcionais ácidos e básicos, os quais possuem estrutura linear ou aromática análoga ao ácido carboxílico, éster, éter, aminas ou amida (JADA e SALOU, 2002).

A estrutura dos asfaltenos consiste em parte por ácidos naftênicos cicloalifáticos e policíclicos ou de sais de cálcio ou magnésio solúveis na fase óleo, substituindo fenóis e ácidos esteárico-carbônicos, possuindo desta forma, grande parte das ligações inorgânicas presentes no petróleo (SCHORLING *et al.*, 1999). Podem ainda estar presentes em piridinas, carbazóis, pirróis, grupos de ácido benzóico e índico, os quais são capazes de participar de interações de seus respectivos radicais (GAWRYS *et al.*, 2006).

Em relação à massa molar de asfaltenos, valores típicos entre 300 e 1000 g.mol⁻¹, são encontrados na literatura por espectroscopia de absorção óptica e fluorescência (BADRE *et al.*, 2006). GROENZIN e MULLINS (1999, 2000) encontraram valores de massa molar dos asfaltenos de 750 g.mol⁻¹ para moléculas contendo um ou dois anéis aromáticos fundidos ao redor de cadeias alifáticas. Em relação à sua estrutura, a molécula de asfaltenos, em muitas das vezes, é constituída de vários núcleos com anéis poli aromáticos condensados formando uma região (ou ilha) geométrica plana, possuindo ainda regiões alifáticas e polares (ANTON, 2006; MULLINS, 2010). A Figura 5 ilustra duas moléculas de asfaltenos e seus respectivos grupamentos.

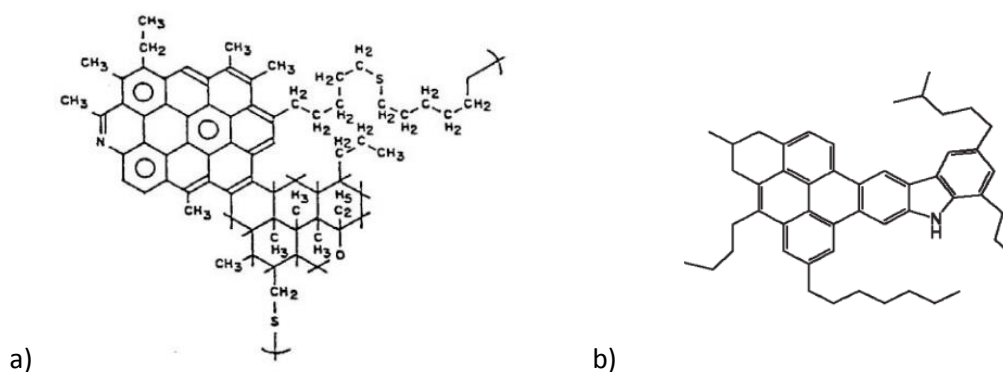


Figura 5: Moléculas de asfaltenos apresentada por: a) (YEN, 1994); b) (MULLINS, 2010).

A molécula individual de asfalteno consiste em 1 núcleo aromático com 1 a 20 anel(éis) aromáticos fundidos e são suspensos como um microcolóide em partículas de 1,2 a 2,4 nm (MULLINS, 2010). Cada partícula coloidal consiste em um ou mais monômeros de asfaltenos, denominadas micelas, as quais possuem resinas adsorvidas sob o papel de agente tensoativo que estabiliza a suspensão coloidal. Trabalhos sugerem que os asfaltenos possuem pré-disposição a agregar-se a partir de concentrações moderadas (10-50ppm), formando nano-agregados superficialmente ativos, os quais tendem a migrar para a interface água/óleo e consolidar como um filme interfacial elástico que evita ou retarda o processo de coalescência entre as gotas (ACEVEDO *et al.*, 1999; RAHMANI *et al.*, 2005). A literatura sugere que as interações moleculares e intra-agregados são fortes, tais como ligações entre heteroátomos polares, ligações $\pi - \pi$ entre moléculas aromáticas ou mesmo interação do tipo Van der Waals, as quais regem a agregação dos asfaltenos, podendo ainda apresentar interação de Coulomb (ponte de hidrogênio) através de moléculas polares de oxigênio e nitrogênio (SPIECKER *et al.*, 2003). Por outro lado, forças dispersivas fracas não definidas são responsáveis pela precipitação de asfaltenos (PORTE *et al.*, 2003).

O estado de agregação dos asfaltenos tem sido o foco de diversos trabalhos a partir de frações de asfaltenos de diferentes petróleos, visto que a química dos petróleos possui grande influência sobre o estado de agregação dos mesmos, resultando assim, em asfaltenos com diferentes comportamentos em solução (MCLEAN e KILPATRICK, 1997). A literatura corrente apresenta dois modelos moleculares bastante aceitos de

forma geral. Tais modelos diferem-se pela distribuição de seus anéis aromáticos e cadeias alifáticas.

O “*modelo continental*” é representado por um monômero de estrutura molecular ampla com núcleo aromático altamente condensado com cadeias alifáticas ao redor (GROENZIN e MULLINS, 2000; SHARMA *et al.*, 2002). MURGICH *et al.* (2003) apresentam um modelo alternativo, denominado “*modelo arquipélago*”. Este modelo considera que um (1) monômero de asfalto é composto por vários grupamentos policondensados, contendo de 5 a 7 anéis aromáticos conectados a cadeias alifáticas curtas, possivelmente contendo partes de heteroátomos polares. Os autores ainda sugerem que os espaços entre as moléculas de asfaltenos são ocupados preferencialmente por resinas, as quais podem solvatá-los (Figura 6).

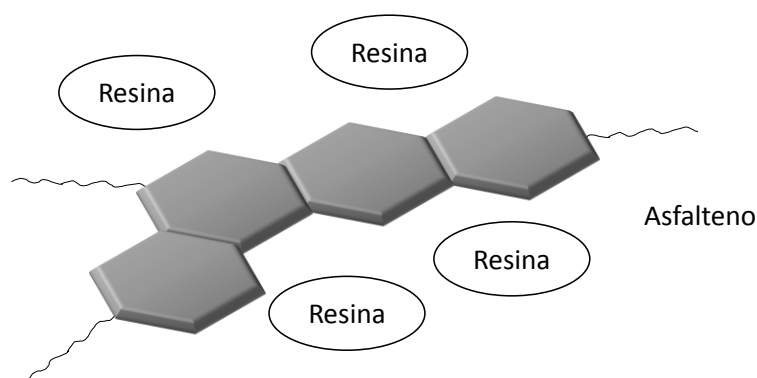


Figura 6: Modelo do fenômeno de solvatação dos asfaltenos por resinas(SPEIGHT, 1999)

2.1.3.2 Sólidos Finos

A interface pode adsorver partículas sólidas finas (inorgânicas), que tendem a se depositar entre as moléculas de asfaltenos, transmitindo assim, maior estabilidade ao filme interfacial. Assim como os asfaltenos, as partículas sólidas também podem formar um filme interfacial mecanicamente rígido na interface água-óleo, no entanto, é importante que as partículas sejam altamente hidrofóbicas, formando assim um ângulo de contato, Θ , com a superfície aquosa igual a 90° . Desta forma, as gotículas de água são completamente revestidas com as partículas, evitando a coalescência entre gotas ou mesmo da interface A/O da fase “bulk” após agitação intensa, como pode ser observado na Figura 7(MENON e WASAN, 1986a; b).

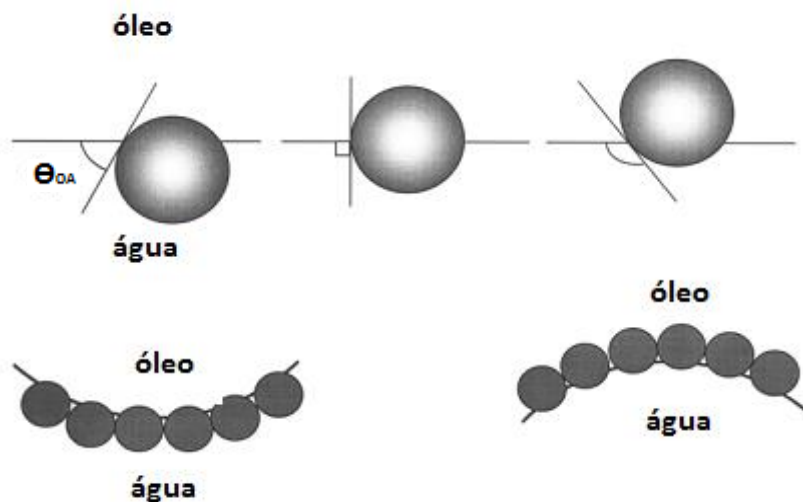


Figura 7: (acima) Posição de uma pequena partícula esférica em uma interface planar óleo-água por ângulo de contato (medida através da fase aquosa) é menor que 90° (esquerda), igual a 90° (centro) e maior que 90° (direita). (Abaixo) Corresponde às posições prováveis das partículas em uma interface curva. Para $\theta < 90^\circ$, o sólido estabiliza emulsões O/A. Para $\theta > 90^\circ$, emulsões A/O podem ser formadas (AVEYARD *et al.*, 2003).

2.1.3.3 Acidez – pH

Diversos trabalhos relatam a forte influência do pH na estabilidade de emulsões. De forma geral, fases aquosas ácidas e básicas tendem a tornar as emulsões mais estáveis quando comparadas com o ponto isoelétrico (SALAGER, 1999; POTEAU e ARGILIER, 2005; FORTUNY *et al.*, 2007).

POTEAU *et al.* (2005) estudaram a dinâmica interfacial de asfaltenos na interface água heptol. Observaram que a mudança do pH pode favorecer a estabilidade de emulsões, pois sua mudança influencia nas propriedades superficiais dos asfaltenos na interface em valores baixos e elevados de pH. Observaram a redução da tensão interfacial para condições de pH extremas (pH 3 e pH 10) em relação ao pH 7, onde grupos funcionais ácidos/básicos modificam seu comportamento hidrofílico. A condições de pH intermediárias (pH 6 - 8) a estabilidade do filme aumenta com a adição de asfaltenos.

FORTUNY *et al.* (2007) estudaram o efeito do pH, salinidade e teor da fase aquosa na desestabilização de emulsões de petróleo utilizando a técnica de micro-ondas. O estudo mostrou que emulsões com fase aquosa com pH próximo ao ponto isoelétrico, obtiveram melhor eficiência na separação. Experimentos com pH elevado e presença de sais aumentam a estabilidade das emulsões.

2.1.3 Separação das emulsões Água em Petróleo

Apesar do grande avanço tecnológico nos processos de separação, a separação em sistemas do tipo líquido-líquido ainda é um grande desafio e necessita do aprimoramento contínuo de métodos e processos utilizados em campo. Estes sistemas geralmente apresentam emulsões de petróleo altamente estáveis, podendo ocorrer a aplicação de diversas técnicas para a resolução destas emulsões, como ilustrado na Figura 8.

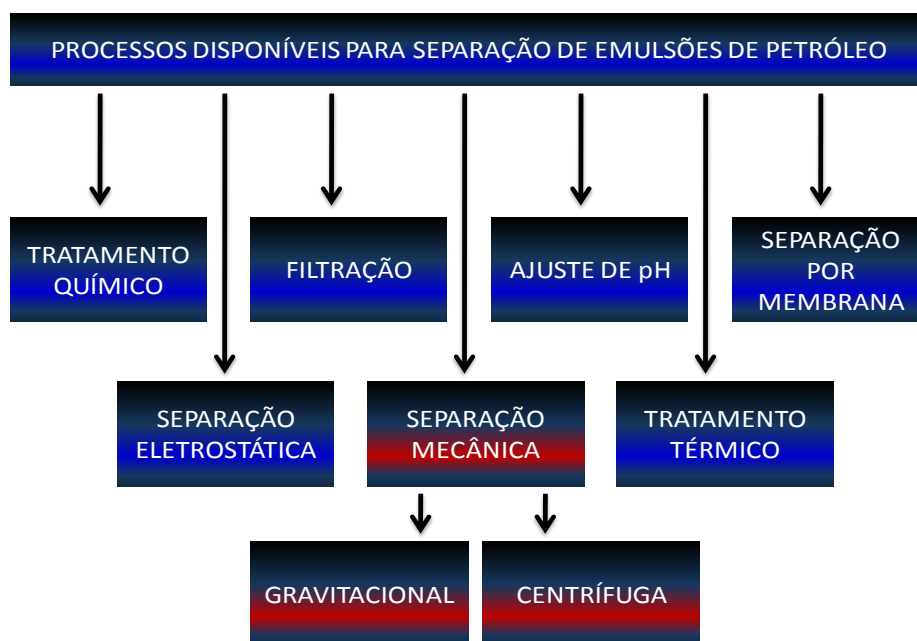


Figura 8: Processos disponíveis para a separação de emulsões EOW *et al.* (2001), adaptado de CUNHA (2007).

THOMAS *et al.* (2004) relataram que as técnicas supracitadas são comumente utilizadas combinadas, afim de obter melhor eficiência de separação. A técnica de

separação gravitacional é amplamente utilizada com os demais métodos, em especial, associada à adição de desemulsificantes e aquecimento.

2.1.3 Fenômenos do processo de desemulsificação.

O processo de desemulsificação das emulsões é realizado através de fenômenos físico-químicos e das condições em que as mesmas se apresentam. Tal processo é geralmente subdividido em três etapas, sedimentação ou cremação, agregação e coalescência (KOKAL, 2002).

Sedimentação ou cremação: a fase dispersa deposita-se em função da ação da gravidade, onde a velocidade terminal da sedimentação é governada pela Lei de Stokes (Eq. 1) e é válida para uma gota esférica sem carga elétrica. No caso da cremação, as gotas de óleo tendem a formar uma camada estabilizada de gotas próxima à superfície da emulsão, sendo um fenômeno similar à sedimentação, mas contrário à ação gravitacional.

$$V_t = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9 \cdot \eta_2} \quad \text{Eq. 1}$$

V_t é a velocidade terminal da gota, r é o raio da gota, g é a aceleração da gravidade, η_2 é a viscosidade da fase contínua e ρ_1 e ρ_2 são as densidades da água e do óleo, respectivamente.

Agregação: ocorre quando duas ou mais gotas se agregam através do contato entre as mesmas, e virtualmente não modificam a área superficial. Este fenômeno pode ser relacionado a dois estados coloidais, tanto ao fenômeno de floculação quanto à coagulação entre as gotas. O processo de floculação entre as gotas está relacionado à agregação das partículas desestabilizadas, enquanto que a coagulação tem por objetivo desestabilizar uma suspensão coloidal estável.

Coalescência: acontece quando duas ou mais gotas coalescem ou fundem para formar uma única gota, com maior peso e com menor área superficial total. Este fenômeno pode ser intensificado pelo aumento da taxa de floculação do sistema.

Para acelerar o processo de separação de fases, podemos aplicar os métodos supracitados. A ultracentrifugação, em particular, é um método altamente flexível comparado aos métodos térmicos, uma vez que a sedimentação em um campo centrífugo do mesmo pode ser realizada a temperatura ambiente, ou seja, não é necessário o aquecimento para aumentar a eficiência do método em relação à sedimentação gravitacional. A seguir são apresentadas as principais características deste processo.

2.1.4 Ultracentrifugação – Sedimentação centrífuga

A ultracentrifugação é um dos principais métodos empregados na separação do tipo líquido-líquido a temperatura ambiente ou não. Sua importância se dá em virtude da elevada aceleração centrífuga comparada à aceleração gravitacional, sendo aplicadas na separação de fases, soluções ou mesmo filtração (ANLAUF, 2007). O funcionamento das centrífugas é baseado na atuação do campo centrífugo, que permite acelerar o fenômeno de decantação por meio do movimento de rotação (FOUST *et al.*, 1982). O equacionamento da força centrífuga para sedimentação e filtração de partículas são dadas pelas equações 2 e 3 respectivamente (ANLAUF, 2007):

$$F_c = m_s a_c = m_s r \omega^2 = m_s C g \quad \text{Eq. 2}$$

$$\Delta p_c = \frac{F_c}{A} = \frac{m_L C g}{A} = \frac{V_L \rho_L C g}{A} = \rho_L C g h \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo: F_c é a força centrífuga, m_s é a massa do sólido, m_L é a massa do líquido, ρ_L é a massa específica do líquido, r é o raio, a_c é a aceleração centrífuga, ω é a velocidade angular, C é o fator centrífugo, Δp_c é a diferença de pressão centrífuga, A é a área e g é a aceleração da gravidade.

Na indústria petrolífera, os separadores centrífugos são operados mediante elevadas forças centrífugas, geralmente em combinações com outras técnicas, que possam permitir a separação de emulsões estáveis de acordo com a densidade dos líquidos envolvidos (ANLAUF, 2007). Na prática, os processos de separação normalmente são combinados juntamente com o tratamento térmico (aquecimento) e o tratamento químico (adição de agentes desmulsificantes), onde tais agentes tem a

capacidade em interagir com o filme interfacial, podendo acelerar o processo de separação das fases da emulsão (ALLENDE *et al.*, 2008; KANG *et al.*, 2011).

2.1.5 Líquidos Iônicos:

Os líquidos iônicos (LIs) são definidos como sais orgânicos, geralmente líquidos à temperatura ambiente ou fundem até 100°C. Sua natureza química permite a combinação com distintos cátions e ânions natureza orgânica ou inorgânica a fim de definir suas propriedades físico-químicas, tais como polaridade, acidez, etc. (BRENNECKE e MAGINN, 2001; HUDDLESTON *et al.*, 2001; OLIVEIRA, 2004). Devido a sua estrutura molecular, são comumente denominados de compostos com elevado caráter anfifílico, podendo assim ser utilizados nos mais variados processos industriais. A maior parte dos estudos envolvendo líquidos iônicos utilizam cátions orgânicos, de baixa simetria e volumosos (OLIVEIRA, 2004). Esses estudos concentram-se em alguns cátions e ânions. Os principais cátions são: amônio, imidazolíneo, piridínio, tiazolíneo e pirrolidíneo. Os ânions são principalmente poliatômicos e inorgânicos, tais como: BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , NTf_2^- . Possuem ainda alguns ânions orgânicos de fórmula geral FCO_2^- .

2.1.5.1 Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos, comumente chamados de líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) têm sido foco de diversos estudos, sendo analisados e testados com objetivo de substituir solventes tradicionais (orgânicos), introduzindo uma nova classe de solventes, catalisadores e tensoativos em diversos processos da indústria química (HALLET e WELTON, 2011).

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos podem ser especificadas, ao alterar os cátions e ânions. Tal possibilidade permite trabalhar com diferentes combinações e, desta forma, ajustar as propriedades para aplicações específicas. Este interesse também se dá devido aos líquidos iônicos apresentarem propriedades de interesse industrial, tais como: baixa pressão de vapor, miscibilidade, baixa viscosidade e densidade, redução dos custos e redução das emissões de compostos orgânicos voláteis, presentes em diversos processos industriais. Os líquidos iônicos podem ainda agir como catalizador, e, suas propriedades não corrosivas e não inflamáveis permitem utilizá-los em operações abertas à atmosfera com menor risco (cap. 24, KOKORIN, 2011),

2.1.5.2 Aplicações dos Líquidos Iônicos na desestabilização de emulsões de petróleo.

Atualmente, vários estudos vêm sendo realizados com o objetivo de analisar seu potencial como agente desemulsificantes (LEMOS *et al.*, 2010; GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010; MURILLO-HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; HEZAVE *et al.*, 2013). Entre os principais LIs utilizados nessas investigações, o cátion imidazólio [$C_n\text{mim}$] é o que mais tem recebido atenção, devido a sua inerente anfifilidade (LEMOS, 2009). Diversos trabalhos avaliam o seu uso como aditivo químico no processo de desemulsificação por micro-ondas em virtude das propriedades dielétricas dos mesmos e, desta forma, apresentou-se como uma técnica bastante promissora para o setor (LEMOS *et al.*, 2010; ANDERSON *et al.*, 2011; GUIMARÃES *et al.*, 2011; OROPEZA *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2013).

LEMOS *et al.* (2010) investigaram os dois líquidos iônicos baseados no grupo imidazólio, o tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio [$C_8\text{mim}$][BF_4] e o hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolólio [$C_8\text{mim}$][PF_6], ambos selecionados por possuírem elevadas propriedades dielétricas, adequadas para a desestabilização das emulsões via irradiação de micro-ondas. Tais emulsões foram sintetizadas utilizando como fase óleo o petróleo P1 e como fase aquosa água destilada com concentração de cloreto de sódio igual a 50g.L^{-1} para teores de água entre 30% e 50%. As dispersões dos LIs foram realizadas utilizando um dispersor Ultra-Turrax T-25 na velocidade mínima por 1 minuto e, em seguida era realizada a agitação com um bastão de vidro. A partir dos ensaios realizados, os autores confirmaram a ação dos líquidos iônicos como agentes desemulsificantes, promovendo a desestabilização das emulsões de petróleo. Os ensaios contendo o líquido iônico [$C_8\text{mim}$][PF_6] apresentou melhor eficiência de separação no processo realizado neste trabalho quando comparado aos ensaios contendo o líquido iônico [$C_8\text{mim}$][BF_4]. Este trabalho constatou aplicabilidade de líquidos iônicos com o aquecimento via irradiação de micro-ondas, uma técnica bastante promissora para a desestabilização de emulsões de petróleo.

A patente de ANDERSON *et al.* (2011) utilizou um método de separação para recuperar o petróleo da emulsão formada. Tal método consiste em: a) irradiar microondas na emulsão; b) separar a emulsão para uma fase de líquido iônico e uma fase oleosa e, c) recuperar pelo menos uma das fases. Os autores relatam que a presença de

líquidos iônicos na emulsão (líquido iônico – petróleo) em processos de separação de fases via irradiação microondas tende a agir preferencialmente sobre os líquidos iônicos e, desta forma favorecer o processo de separação.

A patente de GUIMARÃES *et al.* (2011) consiste em um processo para o tratamento de emulsões de petróleo (A/O e O/A) que utiliza líquidos iônicos como aditivo. O processo de aquecimento consiste em irradiação de microondas em emulsões contendo teor de água entre 0,5% e 0,85% (v/v), que inclui a adição de um líquido iônico na emulsão, onde sua concentração permanece dentro do intervalo de 0,01 mL/g para 100 mL/g. O método de aquecimento inclui o aquecimento convencional e o aquecimento por meio de microondas. No aquecimento via microondas, os sais da fórmula geral $C^+ A^-$ apresentam comportamento sinérgico na eficiência de separação em relação ao aquecimento convencional. Os autores concluíram que o processo de desestabilização se dá de forma preferencial e promove o aquecimento do filme interfacial formado por líquidos iônicos.

A patente de OROPEZA *et al.* (2012) está relacionada com formulações, incluindo um ou mais copolímeros com baixa polidispersividade e bifuncionalizados com aminas, em um líquido iônico. Um método de desemulsificação, desidratação, e dessalgação de óleos crus de grau API variando entre 8° a 30° API, compreendendo a etapa de combinar o petróleo bruto e de uma formulação que compreende uma mistura de a) um copolímero poli(óxido de etileno) poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno) tendo um peso molecular de 400 a 800 Daltons e uma polidispersividade de 1,02 a 1,5, e sendo difuncionalizado com uma amina, e; b) um líquido iônico tendo um cátion selecionado a partir do grupo consistindo de 1,5-dicarboxi-pentano-2-amônio, piridínio, isoquinolínio, imidazólio, de amônio e de amônio-carboximetano, e um ânion selecionado a partir do grupo que consiste em R_5COO^- , Cl^- , Br^- , $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[R_6SO_4]^-$, $[OTs]^-$, $[OMs]^-$, onde R_5 é um grupo alquila, cicloalquila, benzila, alcenila, aromático ou de cadeia alquila funcionalizada, tendo de 1 a 18 átomos de carbono; e R_6 é metila ou etila, a uma concentração de 5 a 300 ppm. A mistura resultante da agitação possui tempo de quebra superior a 40 minutos, tempo suficiente para desemulsificar, desidratar e dessalinizar o petróleo cru.

SILVA *et al.* (2013) estudaram o processo de desestabilização de emulsões de petróleo a partir de cinco líquidos iônicos baseados nos grupos imidazólio e piridina - $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$, $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$, $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$, $[C_4py]^+[NTf_2]^-$ e $[C_8mim]^+[OTf]^-$. Este trabalho contemplou a avaliação do tipo de aquecimento,

convencional e micro-ondas, a concentração do líquido iônico na emulsão e, em especial, os cátions e ânions que compõem os líquidos iônicos. Os autores afirmaram que a adição de LIs em amostra de emulsão de água-em-óleo permitiu a desemulsificação parcial do sistema, e que em concentrações crescentes de LIs a desemulsificação pode ser aumentada. Para o caso particular do líquido iônico $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$, que possui elevada hidrofobicidade, a eficiência de separação chegou a 92%. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram o potencial dos líquidos iônicos com caráter mais hidrofóbico nas aplicações de interesse.

2.2 Reologia

A Reologia é uma ciência bem definida e consiste no estudo da deformação e escoamento de materiais quando submetidos a algum esforço. A deformação consiste na alteração da forma ou tamanho de um corpo a partir de uma tensão externa e o escoamento consiste na variação contínua da deformação de um corpo ao longo do tempo (BARNES, 2000; MACOSKO, 1994). A reologia baseia-se nas leis clássicas de Hooke e Newton, as quais estudaram a aplicação de uma tensão tangencial em sólidos e líquidos, respectivamente. Estudos realizados por Hooke mostraram um comportamento elástico de um material ao cessar um esforço externo sobre o mesmo, permitindo assim a total recuperação da forma e tamanho, desde que não exceda o limite elástico do material. Este material, denominado de sólido Hookeano (e.g. sólido ideal) é representado pelo produto da tensão cisalhante τ (Pa) e do grau de deformação γ (adimensional). A constante de proporcionalidade (Pa) foi definida como módulo de elasticidade, ou seja, a capacidade de um material resistir à deformação.

$$\tau = G\gamma \quad \text{Eq. 4}$$

Para o caso de líquidos, Newton observou que a tensão tangencial gerou uma tensão cisalhante na camada fluida, sendo esta diretamente proporcional à taxa de deformação do líquido. Um líquido denominado Newtoniano (e.g. líquido ideal) segue uma relação linear entre tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação do fluido $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), através de uma constante de proporcionalidade independente da taxa de

deformação, denominada viscosidade μ (Pa.s), que representa a resistência do fluido ao escoamento.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 5}$$

A Figura 9 ilustra o comportamento de um fluido situado entre duas placas planas paralelas sujeita a uma força cisalhante contínua, sendo a placa inferior fixa e a superior móvel. A força F aplicada através da área da placa superior gera tensões cisalhantes que transferem a energia camada a camada perpendicularmente e, desta forma, coloca o fluido em movimento. Decorrente do atrito entre camadas e, conseqüentemente, variação de velocidade entre elas, podemos definir que a variação de camadas é perpendicular à direção do escoamento, assim como gradiente de velocidade, o qual é equivalente à taxa de deformação. Diante do exposto, podemos definir a viscosidade como a medida da resistência de uma substância ao escoamento e, para líquidos, esta resistência está diretamente relacionada com as forças de coesão entre as moléculas.

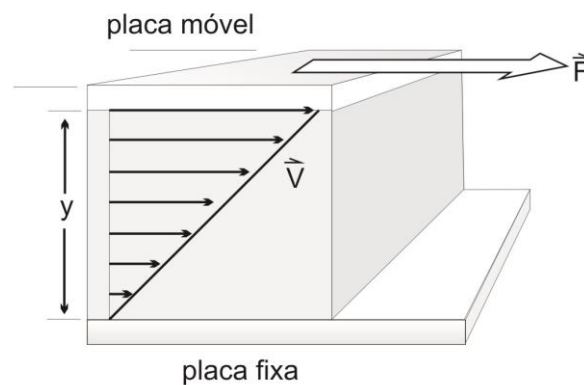


Figura 9: Diagrama do escoamento de um fluido entre duas placas planas (adaptado de FOX e MCDONALD, 2001).

Analogamente, o perfil do escoamento pode ser definido pelo grau e pela taxa de deformação, os quais são definidos como a deformação relativa por comprimento e a relação da diferença entre as velocidades de duas camadas com a distância y entre elas, respectivamente. O grau de deformação e a taxa de deformação são representados pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad \text{Eq. 6}$$

dx é a derivação do comprimento e dy a derivação da distância entre as placas.

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta y} \quad \text{Eq. 7}$$

Δv é a diferença de velocidade entre duas camadas do líquido adjacentes e Δy é a variação da distância entre elas.

2.2.1 Ensaios estacionários

A partir do conceito de fluido Newtoniano, é possível estabelecer uma relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação para um fluido qualquer e, desta forma, introduzimos a viscosidade aparente. Aplicando uma tensão cisalhante contínua a uma taxa de deformação constante a um fluido, a viscosidade aparente é definida pela Eq. 8.

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. 8}$$

No entanto, os fluidos que distinguem-se do comportamento Newtoniano são chamados de não-Newtonianos, onde destacam-se os fluidos pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham (FOX e MCDONALD, 2001; OLIVEIRA, 2010). Os fluidos pseudoplásticos e dilatantes podem ser dados genericamente pela Equação 9 e o plástico de Bingham pela Equação 10.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 9}$$

$$\tau = \tau_L + \eta_p \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 10}$$

K e n são o índice de consistência e comportamento do fluido, respectivamente, τ_L é a tensão limítrofe de escoamento e η_p a viscosidade plástica.

Este índice de comportamento distingue os fluidos pseudoplástico dos dilatantes. Quando n assume valores entre zero e um, o fluido possui comportamento

pseudoplástico. E quando assume valores maiores que um, se comporta como um fluido dilatante. Caso n assumira o valor unitário, tem-se o fluido Newtoniano. Um diagrama de deformação *versus* tensão é apresentado na Figura 10.

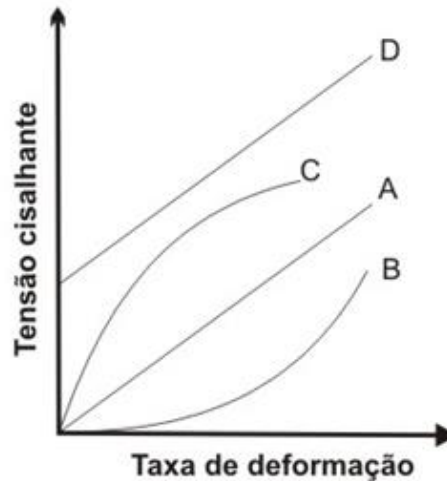


Figura 10: Curva de tensão *vs* taxa de deformação para diferentes tipos de escoamento: A) Newtoniano; B) Dilatante; C) Pseudoplástico; D) Plástico de Bingham (adaptado de FOX e MCDONALD, 2001).

2.2.2 Ensaio oscilatórios

Conforme já apresentado, os materiais podem assumir características similares aos dos sólidos ideais (comportamento elástico) ou líquidos ideais (comportamento viscoso). De forma geral, ao aplicar uma força em um sólido elástico, eles se deformam e, ao cessar a força eles retornam à sua forma original. Por outro lado, quando aplicarmos uma força em um líquido, ele se deforma continuamente após a sua aplicação, dissipando toda a energia absorvida. Neste momento, introduziremos materiais com propriedades intermediárias entre sólidos e líquidos. Tal comportamento é denominado de viscoelasticidade.

SCHRAMM (2006) introduziu o estudo da viscoelasticidade baseando-se nos arranjos intramoleculares e intermoleculares, podendo ser tanto reversíveis, quanto

irreversíveis. É comum o estudo de estruturas de polímeros, que possuem cadeias longas e muitas vezes em forma de “ziguezague” e, ao aplicar uma força ela se deforma, mas quando cessada a força externa o material retorna à sua conformação inicial. Pode ainda ocorrer a deformação de materiais até que junções se desfaçam e as cadeias comecem a fluir, isto vai depender de diversos fatores, tais como: tamanho da cadeia, principalmente da sua viscosidade e entre outros.

É importante salientar que os fenômenos de relaxação são dependentes do tempo. A mensuração das propriedades viscoelásticas (ou mecânicas) se dá, a partir de ensaios conduzidos em reômetros com tensão/deformação controlada. A determinação das propriedades mecânicas ocorre a partir de ensaios transientes e dinâmicos, sendo possível determinar a dependência das propriedades viscoelásticas do material a partir de ensaios cisalhantes. Um parâmetro importante nos ensaios estacionários e não estacionários é a região de viscoelasticidade estudada, onde o nível da deformação estabelecida define as regiões de trabalho: a região de viscoelasticidade linear (típica de deformações suaves de até 1%) e a região de viscoelasticidade não linear (STEFFE, 1996). A região de viscoelasticidade linear é definida como uma região onde a deformação é proporcional à tensão aplicada. Em muitos processos, porém, observam-se os materiais se comportarem na região de não linearidade. Entretanto, não é possível obter informações quantitativas precisas sobre o comportamento dos materiais nesta região.

2.2.3 Ensaios dinâmicos

A resposta do material a ser analisada neste tipo de ensaio é a função que descreve a tensão resultante em função do tempo. A resposta de materiais viscoelásticos a uma tensão está correlata com uma função harmônica, se caracteriza por um “atraso” referente à tensão, que será crucial, quanto maior for a componente viscosa do material. Se a velocidade angular é ω e γ_0 é a amplitude da deformação exercida sobre a mola, então, a deformação em função do tempo pode ser escrita como:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq. 11}$$

Em termos de tensão,

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. 12}$$

sendo: τ_0 é a amplitude da tensão e δ representa o ângulo de fase, o qual quantifica o “atraso” entre a deformação e a tensão resultante.

Deste modo, é possível introduzir o módulo complexo G^* , o qual é definido pelo quociente entre a amplitude de tensão τ_0 e a deformação máxima γ_0 .

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad \text{Eq. 13}$$

sendo: G' é o módulo elástico (ou armazenamento), o G'' é o módulo viscoso (ou perda) e i é a parte imaginária. O módulo complexo é constante a uma dada frequência radial ω .

Resultados de testes transientes com baixas amplitudes podem ser descritos através de medidas do módulo complexo e do deslocamento da fase como funções dependentes da frequência, conforme ilustrado na Figura 11. Os termos G' e G'' são em função da frequência e podem ser definidos pela razão da amplitude de tensão e o ângulo da fase.

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cos(\delta) \quad \text{Eq. 14}$$

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \text{sen}(\delta) \quad \text{Eq. 15}$$

Os módulos elástico e viscoso descrevem as propriedades viscoelásticas e estruturais do sistema, onde G' é a quantidade de energia armazenada durante o procedimento de vibração e G'' é a quantidade de energia dissipada durante a oscilação. Se $G'' = 0$, representará um fluido puramente elástico. Enquanto que, $G' = 0$ é um fluido puramente viscoso e δ é o tempo de resposta do material a uma tensão senoidal.

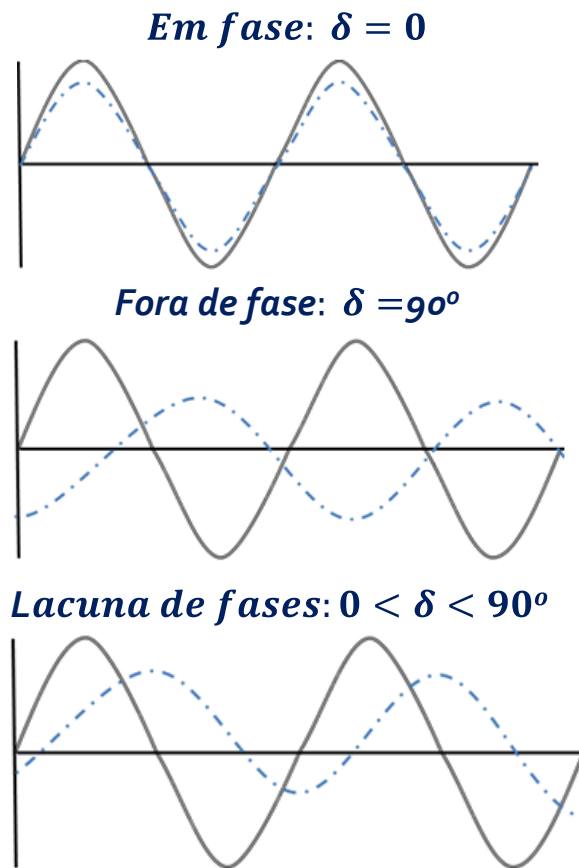


Figura 11: Ilustração da resposta de um material após a aplicação de uma tensão/deformação senoidal.

A Figura 12 apresenta uma ilustração do ensaio reológico oscilatório (dinâmico). A amostra é adicionada ao sistema do reômetro, onde é aplicada uma tensão senoidal à mesma e, ao final de cada período a tensão cisalhante é igual à zero.

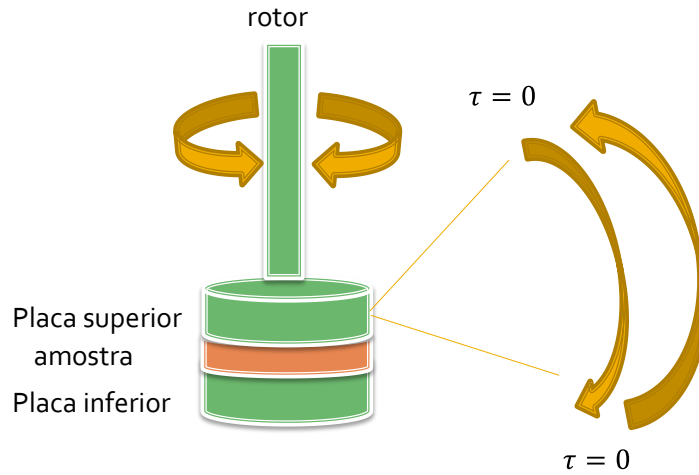


Figura 12: Ilustração do funcionamento de um sistema para obtenção das propriedades viscoelásticas de um material após a aplicação de uma tensão/deformação senoidal.

A partir destas novas definições, a tensão reposta em função do tempo pode ser descrita a partir da seguinte maneira:

$$\tau(t) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 16}$$

e,

$$G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Eq. 17}$$

Além da definição do módulo complexo, pode também ser definida a viscosidade complexa, a partir da expressão:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad \text{Eq. 18}$$

Outra função para descrever o comportamento viscoelástico de uma mistura é a tangente do ângulo de perda [$\tan(\delta)$], também conhecida como fricção interna ou amortecimento, que é conceituada pela razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada em cada ciclo.

$$\text{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. 19}$$

Desde que $0 \leq \delta \leq \pi/2$, $\tan(\delta)$ pode variar de zero ao infinito (Figura 11). O ângulo de fase se aproxima do valor máximo de $\pi/2$ com fluidos exibindo comportamento altamente Newtoniano ($G' = 0$). Destaca-se que os valores de $\tan(\delta)$ são elevados para polímeros (pois possuem módulos elásticos menores) e baixos para compostos metálicos. O comportamento viscoelástico está diretamente relacionado com as propriedades dos materiais e suas estruturas são avaliadas mediante dos ensaios de varredura de frequência. Tais ensaios servem para avaliar o comportamento dos materiais em função da frequência angular e são comumente classificados em cinco comportamentos distintos para os sistemas bulk e interfaciais, assim demonstrado na Figura 13. Em estágios iniciais de sistemas, os mesmos podem exibir comportamento similar a Figura 13a, típico de polímeros fundidos, onde $G' \propto \omega^2$ e $G'' \propto \omega^2$. A Figura 13b apresenta um espectro após a consolidação de uma estrutura intermolecular formada, ambos os módulos são proporcionais a ω^n , onde $0 < n < 1$, mas $G' > G''$. Se o material estiver coeso, ou seja, com uma rede intermolecular formada através de uma substância superficialmente ativa, então, $G' > G''$ e baixa dependência da frequência é observada (Figura 13c). A Figura 13d apresenta ensaios de frequência com moléculas de asfaltenos pré-consolidadas na interface, com asfaltenos adsorvidos. O ajuste de potência indica que $G' \propto \omega^{1,55}$ e $G'' \propto \omega^{0,72}$, similar ao encontrado na Figura 13a. A Figura 13e apresenta uma rede de moléculas de asfaltenos completamente consolidadas, que possui comportamento similar ao encontrado em **b**, demonstrando uma baixa dependência com a frequência (VERRUTO *et al.*, 2009).

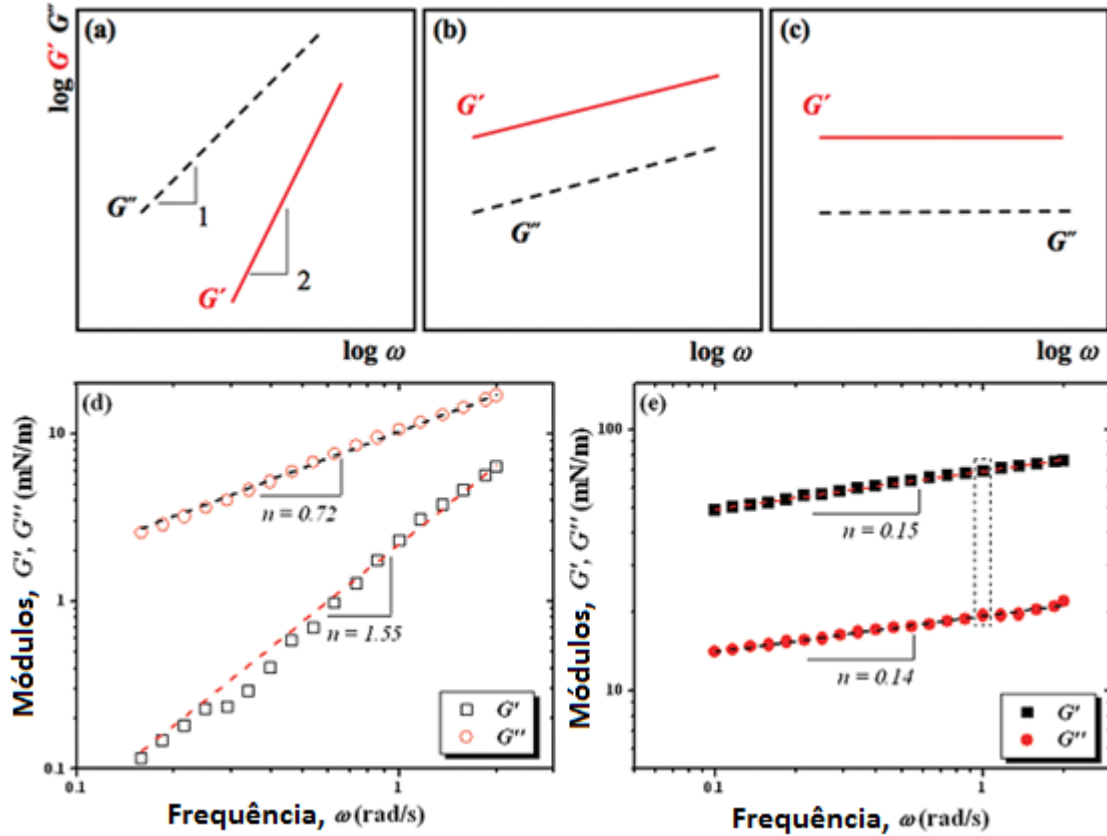


Figura 13: Dependência da frequência angular para sistemas bulk ou interfaciais consolidados em ensaios reológicos cisalhantes oscilatórios (VERRUTO *et al.*, 2009).

2.3 Reologia Interfacial

MILLER e LIGGIERI (2009) definiram a reologia interfacial como a resposta de uma fase móvel bidimensional à deformação, sendo ainda um campo científico relativamente novo. Baseia-se em teorias clássicas da reologia bulk, onde a “superfície” possui uma condição de contorno especificada pela componente normal tensorial da fase “bulk”. Tal condição de contorno, não leva em consideração à massa, sendo introduzida pela força tensorial bidimensional, bem como as forças elásticas e viscosas, as quais são ações localizadas sob as duas dimensões, movendo e deformando a interface.

A deformação do filme interfacial pode ocorrer através da expansão e compressão (mesmo perfil e mudança de área) ou cisalhamento (mesma área com mudança de perfil) (KRÄGEL e DERKATCH, 2010). A Figura 14 esquematiza o princípio da deformação em um sistema de cilindros concêntricos.

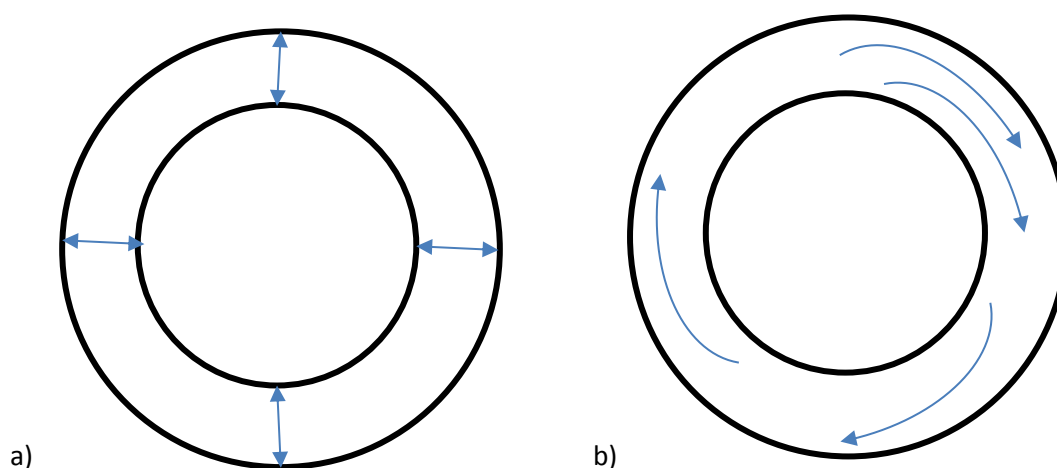


Figura 14: Esquema de deformação interfacial. a) expansão/compressão ou dilatacional; b) cisalhamento (MILLER *et al.*, 2010).

A terminologia da reologia interfacial foi apresentada por BOUSSINESQ (1913), que propôs analogias em duas dimensões (bidimensionais) de um fluido Newtoniano para explicar o “retardo” da velocidade terminal de gotas e bolhas em líquidos e ainda caracterizar a dinâmica interfacial, utilizando o conceito de viscosidade superficial cisalhante e dilatacional. A mola representa um comportamento equivalente a um elástico ideal e, é descrito pela Lei de Hooke (Figura 15a) e o amortecedor representa um comportamento equivalente a um fluido puramente viscoso, o qual é descrito pela Lei de Newton na Física Mecânica (Figura 15b) (SCHRAMM, 2000).

Em geral, os filmes interfaciais reais apresentam comportamentos reológicos intermediários entre o elástico (mola) e o viscoso (mola), denominados de viscoelásticos e, são representados por molas e amortecedores, que podem ser tanto em série quanto em paralelo, com dois ou mais análogos mecânicos.

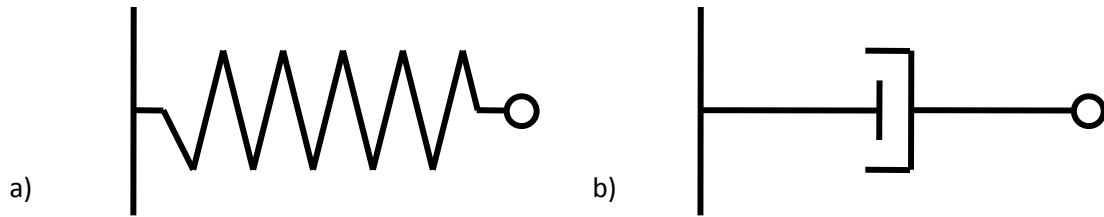


Figura 15: Principais elementos referentes ao comportamento mecânico de filmes interfaciais: a) Mola e b) amortecedor(MILLER *et al.*, 2010)

As interfaces viscoelásticas são comumente relacionadas aos modelos completos em série (Modelo de Maxwell) ou em paralelo (Modelo de Kelvin-Voigt), visando uma boa representação numérica de ensaios interfaciais (Figura16).

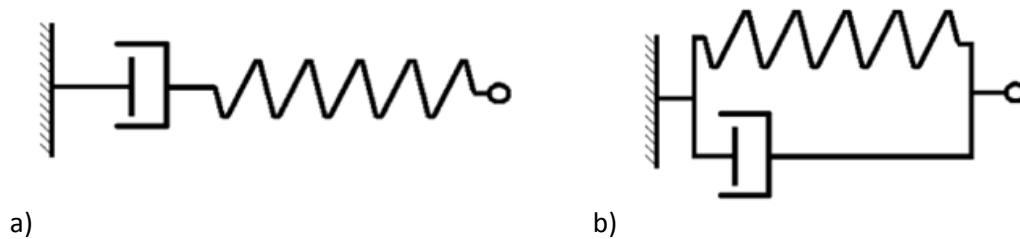


Figura 16: Modelos mecânicos viscoelásticos interfaciais. a) Maxwell. b) Kelvin-Voigt (MILLER *et al.*, 2010).

Quando os modelos de sólido viscoelástico e líquido viscoelástico são demasiadamente simples para representar materiais viscoelásticos ideais, pode então ser representados por ambos, conforme observado na Figura 17. O modelo de Burger com um sólido de Kelvin-Voigt e um líquido de Maxwell unidos em série um com o outros, possuem melhor representação numérica para os materiais reais (SCHRAMM, 2000).

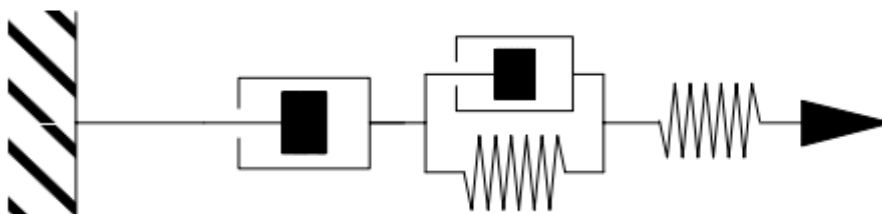


Figura 17:Modelo mecânico de um material viscoelástico de acordo com o modelo de Burger (SCHRAMM, 2000).

Recentemente, relatos com fundamentação teórica de reologia interfacial e ferramentas para validação experimental foram descritos em capítulos de livros e artigos de revisão (EDWARDS *et al.*, 1991; MILLER *et al.*, 1996; SLATTERY *et al.*, 2007; MILLER e LIGGIERI, 2009). Na última década, a técnica de reologia interfacial foi bastante utilizada por diversos pesquisadores visando o estudo da estabilidade de dispersões na superfície ar/líquido e na interface líquido/líquido, isto porque a estabilidade do filme interfacial é fortemente dependente das propriedades reológicas interfaciais (REIS *et al.*, 2009; KRÄGEL e DERKATCH, 2010; MURRAY, 2011; SOLOMON, 2011). Em geral, a análise baseia-se na relação entre a deformação de uma interface, a tensão exercida sobre ela e o fluxo resultante nas fases adjacentes (SCHRAMM, 2000; MILLER *et al.*, 2010).

Em relação aos métodos de obtenção das propriedades reológicas interfaciais, diversos trabalhos vêm apresentando resultados a partir de técnicas de reologia interfacial, a exemplo de tensiometria, reologia interfacial dilatacional e cisalhante.

2.3.1 Equipamentos de medição de propriedades reológicas interfaciais dilatacionais

A área entre duas fases que está em contato é denominada interface. É nela que ocorrem os fenômenos físico-químicos de interação entre as fases, sendo os principais: a tensão superficial e a tensão interfacial para os casos de sistemas gás-líquido/fluido-sólido e líquido-líquido, respectivamente (ROSENTHAL, 2001). De uma forma geral, as forças de coesão entre as moléculas presentes no fluido são compartilhadas por suas vizinhanças e, o aumento de tais forças se dá o nome de Tensão Interfacial.

Neste contexto, podemos dizer que as tensões superficiais e interfaciais estão diretamente relacionadas à interação entre as fases. Para o caso da água, é observada uma elevada tensão interfacial quando em contato com líquidos imiscíveis e reduzidas tensões interfaciais para líquidos miscíveis. Podemos ainda citar o fenômeno de capilaridade que, a diferença de pressão de superfícies curvas resulta na formação dos meniscos (RHOSENTAL, 2001). A tensão interfacial pode ser medida através de métodos diretos ou por métodos de deformações harmônicas (MILLER *et al.*, 2010).

Diversas técnicas são empregadas para obtenção da tensão superficial e interfacial, sendo classificados como métodos estáticos, dinâmicos e de

desprendimento/separação, dentre as quais podemos citar: Placa de Wilhelmy, Anel de Du Nouy, Pressão máxima de bolha, Gota pendente e outras (LIGGIERI *et al.*, 1995; MILLER *et al.*, 2010). A principal diferença entre os métodos é a forma da interface (planar/elipsoidal) e o parâmetro de resposta.

Em um estudo reológico interfacial dilatacional de interfaces líquido-gás geralmente utiliza-se a Placa de Wilhelmy para avaliar o processo de adsorção de moléculas tensoativas na interface e as propriedades reológicas das monocamadas a partir da viscosidade dilatacional. No caso de interfaces líquido-líquido, é comum utilizar o anel Du Nouy, visto que o mesmo possui área superficial bastante reduzida, no entanto, este método é pouco preciso. Os métodos de gota pendente ou o método de pressão máxima de bolha são mais precisos quando trata-se de interfaces líquido-líquido (POTEAU *et al.*, 2005; MILLER *et al.*, 2010).

Os distintos métodos de medição das propriedades interfaciais diferenciam-se entre si por sua aplicabilidade. O método de pressão máxima de bolhas é indicado para sistemas altamente diluídos, ou seja, baixa concentração de tensoativos na fase contínua (MAKIEVSKI *et al.*, 1998). Já o método da gota pendente estuda a deformação do perfil da gota em função da tensão interfacial. O princípio deste método é ilustrado na Figura 18.

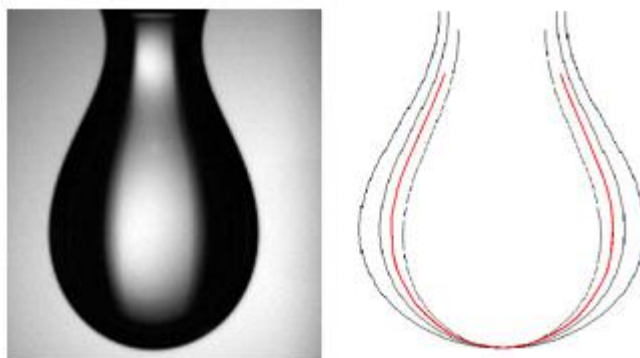


Figura 18: Gota pendente (esquerda) e o princípio de ajuste do perfil calculado da gota (direita) de gotas teóricas (perfil preto) e através da equação de Laplace para coordenadas esféricas (MILLER *et al.*, 2010).

A partir de uma imagem da gota, a forma do perfil é extraída via software e então comparados com a equação de Gauss-Laplace da capilaridade, conforme Eq. 20 a seguir:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_0 + (\Delta \rho)gz \quad \text{Eq. 20}$$

sendo: R_1 e R_2 são os dois principais raios da interface curva, γ é a tensão interfacial, ΔP_0 é a diferença de pressão no plano de referência, $\Delta \rho$ é a diferença de densidades das fases, g é a aceleração da gravidade e z a altura vertical medida a partir do plano de referência.

A resolução da Equação 20 é dada a partir de um sistema de equações diferenciais de primeira ordem expressos pelos parâmetros geométricos do perfil da gota, o comprimento do arco s e o ângulo normal ϕ entre o raio da gota e o plano vertical z .

$$\frac{dx}{ds} = \cos \phi \quad \text{Eq. 21}$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin \phi \quad \text{Eq. 22}$$

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{1}{R} = \pm \beta z + \frac{2}{b} - \frac{\sin(\phi)}{x} \quad \text{Eq. 23}$$

O vértice da gota é localizado no ponto (0,0). Logo, o ponto x é a abcissa do perfil, z é a ordenada do perfil, R é o raio de curvatura no ponto (x,z) , b é o raio no vértice $\beta = \Delta \rho g / \gamma$. O sistema de coordenadas pode ser observado na Figura 19. O sinal (\pm) da Equação 23 assume o valor negativo (-) quando se trabalha com sistemas de gotas pendentes ou ascendentes e positivo (+) para o caso de gota séssil. A partir dos testes de tensiometria de gota pendente são obtidas as tensões interfaciais como uma função do tempo devido a mudança de área interfacial, bem como devido as oscilações harmônicas.

Na Figura 19 onde x e z elementos dos eixos X e Z , por consequência as coordenadas de um ponto no perfil reduzido reduzidas a variáveis adimensionais quando divididas por R_0 ($z = \frac{z}{R_0}$, $x = \frac{x}{R_0}$, $s = \frac{s}{R_0}$), que o raio de curvatura no ápice. Do mesmo modo que s é o comprimento de arco adimensional a partir do vértice para o ponto (x, z) , ϕ é o ângulo de inclinação naquele ponto.

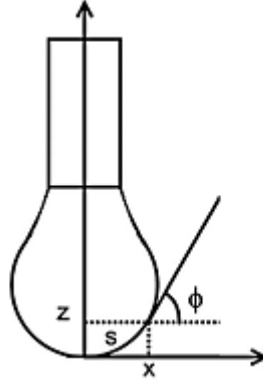


Figura 19: Sistema de coordenadas usado na solução numérica da Equação de Laplace para sistemas de interfaces líquido-líquido assimétricas (TARIQ *et al.*, 2012).

Na Equação 12, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre os dois líquidos, g é a aceleração da gravidade, e γ é a tensão interfacial. Integração simultânea as Equação (9, 10 e 11), sujeita à condição inicial $x(0) = z(0) = \phi(0) = 0$, os rendimentos das funções $x(s)$ e $z(s)$ definem a curva que descreve o perfil da gota. As funções x , z , e ϕ dependem do parâmetro β . A solução para o problema de otimização para se obter a tensão interfacial requer as funções x' e z' , onde o primeiro denota a derivada parcial com respeito a β . Diferenciando as Equações (24, 25 e 26) em relação à β tem-se:

$$\frac{dx'}{ds} = -\phi \sin \phi \quad \text{Eq. 24}$$

$$\frac{dz'}{ds} = \phi' \cos \phi \quad \text{Eq. 25}$$

$$\frac{d\phi'}{ds} = z + \beta z' - \frac{\phi' \cos \phi}{x} + \frac{x' \sin \phi}{x^2} \quad \text{Eq. 26}$$

Com as condições iniciais $x'(0) = z'(0) = \phi'(0) = 0$. Fixando o valor de β as Equações (8, 9 e 10) e as Equações (13, 14 e 15) formam um sistema de seis equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, com a variável independente (s), esse sistema em conjunto com as condições iniciais pode ser resolvido numericamente usando o método de segunda ordem implícita de Euler (GERISCHER *et al.*, 1976; GERISCHER *et al.*, 1979; BRUCKENSTEIN, 1980). A utilização deste método produz um conjunto de valores, x_j , z_j , x'_j , e z'_j , aproximados dos obtidos através das funções $x(s)$, $z(s)$, $x'(s)$, e $z'(s)$ com os pontos de s_j . Para esta aplicação dos pontos espaçados de $s_j = j\Delta s$, onde $j =$

1, 2, 3, ..., J, em que J é um número calculado do perfil da gota, calculado pelas coordenadas que foram escolhidas.

2.3.1.1 *Módulo Interfacial Dilatacional*

Uma deformação dilatacional altera a área interfacial e ao mesmo tempo mantém a forma inalterada à temperatura constante. O módulo dilatacional interfacial representa uma medida da resistência a mudanças de área da interface sob temperatura constante. Enquanto que, as medidas de elasticidade interfacial são obtidas variando a área interfacial e pela respectiva variação da tensão interfacial, de acordo com a equação:

$$E = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad \text{Eq. 27}$$

sendo: γ é a tensão interfacial e A é a área interfacial.

As medidas de elasticidade interfacial foram realizadas por meio das oscilações sinusoidais em torno da área interfacial, sendo possível obter os valores de seus componentes reais e imaginários, definidas como:

$$E = E' + iE'' \quad \text{Eq. 28}$$

sendo: E' é a componente real, ou módulo elástico dilatacional, e E'' é a parte imaginária ou módulo viscoso dilatacional.

2.3.1.2 *Aplicações da tensiometria de gota pendente na área de petróleo*

ASKE *et al.* (2004) estudaram sistemas emulsionados, utilizando como parâmetro de processo: a concentração de tensoativos e suas respectivas áreas interfaciais. Este estudo consistiu em diluições de petróleos para uma mistura de tolueno:heptano a diversas proporções visando obter aromaticidades distintas. A diluição foi realizada para reduzir a quantidade de tensoativos dispersos (disponíveis) no óleo e a viscosidade da mesma. Os autores relataram que a redução da aromaticidade da fase óleo implica no aumento do estado de agregação dos tensoativos naturais do petróleo e desta forma torna a interface elástica.

ALVES *et al.* (2014) utilizaram um tensiômetro de gota pendente para avaliar as propriedades interfaciais dilatacionais de sistemas, compostos por petróleo e água ultrapura com três concentrações de sais (0, 50 e 250g/L) em função do tempo de contato. Os autores realizaram testes dinâmicos, monitorados por 24h e testes de compressibilidade a 40°C. Resultados os ensaios dinâmicos mostraram que os módulos interfaciais aumentam com o tempo de contato para sistemas com e sem sal. A elasticidade interfacial de sistemas isentos de sal foi menos sensível ao longo dos experimentos. Já os sistemas contendo 150g/L apresentaram rápido aumento de elasticidade desde o início dos testes. A elevada elasticidade observada nos testes dinâmicos resulta em interfaces mais elásticas e resistentes a alterações de áreas. A partir dos experimentos de compressibilidade, os autores não identificam mudança da compressibilidade para tempo de contato de 30min nas três concentrações de sal avaliadas, validando assim o comportamento elástico destes sistemas.

2.3.2 Equipamentos de medição de propriedades reológicas interfaciais cisalhantes

Poucos trabalhos são encontrados aplicando a reologia interfacial cisalhante que, ao contrário da reologia interfacial dilatacional, não leva em consideração a mudança de área interfacial e, desta forma, a concentração da superfície não é afetada pela deformação do filme (MOHAMMED *et al.*, 1993a; SPIECKER e KILPATRICK, 2004; VERRUTO *et al.*, 2009; FAN *et al.*, 2010; KHRISTOV e CZARNECKI, 2010).

Os reômetros baseados na técnica de reologia interfacial cisalhante trabalham a torques extremamente pequenos e, em grande parte das vezes, suspenso por um eixo de torção a fim de permitir a rotação e/ou oscilação da geometria a uma posição fixa (ERNI *et al.*, 2003; REYNAERT *et al.*, 2008; MILLER *et al.*, 2010). Diversos modelos de equipamentos de reologia interfacial cisalhante são encontrados na literatura e são classificados como reômetros de medidas indireta e direta. O reômetro de medida indireta utiliza correlações de imagem das partículas na interface. Já os reômetros de medidas diretas medem *in situ* ou *in place* as propriedades da amostra a partir de um torque gerado pelo instrumento em uma geometria localizada na interface. Entendem-se como reômetro cisalhante de medida indireta os reômetros de canal profundo e de “faca-em-parede”, acoplados como dispositivo de imagem. Enquanto que os reômetros cisalhantes de medida direta são os que possuem geometrias de rotação de disco ou

bicone, de gume de faca, canal profundo e anel Du Noüy (EDWARDS *et al.*, 1991; STEFFE, 1996; SCHRAMM, 2000).

LÄUGER (2007) realizou um estudo reológico comparativo entre as geometrias bicônica e anel Du Noüy de interfaces ar-solução de café. Avaliou o comportamento reológico de duas geometrias a partir de ensaios de varredura de deformação, de varredura de frequência e de tempo. Identificou que a geometria de elemento bicônico apresentou melhor resolução em todos os casos, possibilitando realizar medições as deformações mais baixas e as reduzidas tensões devido ao tamanho da geometria. Verificou ainda que apesar da boa precisão da força normal, o reconhecimento da superfície/interface foi melhor reproduzido pelo bicone, por este possuir maior área de contato quando comparado ao anel Du Noüy. As duas geometrias obtiveram valores absolutos para filmes interfaciais mais viscosos e/ou elásticos. Por outro lado, os resultados obtidos com o anel Du Noüy apresentaram, somente, um comportamento qualitativo quando aplicado a filmes com baixa elasticidade. Já a geometria bicônica apresentou comportamento quantitativo mesmo para estes filmes. O autor afirmou ainda que, a geometria de elemento bicônico é ideal para o estudo reológico interfacial por cisalhamento em relação ao anel Du Noüy.

Dentre os distintos reômetros interfaciais cisalhantes, o reômetro interfacial com elemento bicônico de tensão/deformação controlada tem sido amplamente utilizado para o estudo reológico interfacial, seja em modo estacionário/permanente ou em modo dinâmico/transiente (oscilatório livre ou forçado) na interface gás-líquido e líquido-líquido (ACEVEDO *et al.*, 1993; MOHAMMED *et al.*, 1993a; ERNI *et al.*, 2003; KRÄGEL *et al.*, 2008; BALDURSDOTTIR *et al.*, 2010). Entretanto, sua aplicação pode ser encontrada em diversas áreas de estudos, tais como: filmes interfaciais de proteínas (MURRAY, 2002; FREER *et al.*, 2004; BALDURSDOTTIR *et al.*, 2010), enzimas (FAERGEMAND e MURRAY, 1998), polímeros (KHRISTOV e CZARNECKI, 2010; VON KLITZING *et al.*, 2010) e tensoativos naturais de petróleo (ACEVEDO *et al.*, 1993; MOHAMMED *et al.*, 1993a; SPIECKER e KILPATRICK, 2004; FAN *et al.*, 2010).

2.3.3 Reômetro Interfacial Cisalhante com elemento bicônico

2.3.3.1 Análise do campo de fluxo

Para introduzir as medidas reológicas interfaciais assume-se uma interface Newtoniana e, visando descrever o comportamento do material da interface é necessária adaptação de equações em função do tensor interfacial. Em seu trabalho, BOUSSINESQ (1913) apresentou uma relação linear entre a tensão e a taxa de deformação para um sistema de coordenadas coincidentes com o eixo principal da deformação, onde o torque exercido pelo equipamento é decomposto na superfície planar da interface em contato com a geometria utilizada, juntamente com um torque tracional em relação à fase bulk. Décadas mais tarde, STERNLING e SCRIVEN (1959) consideraram o sistema bidimensional com dois líquidos imiscíveis semi-infinitos com transferência de soluto através de uma interface planar e identificaram que o gradiente de tensão interfacial foi induzido pelo gradiente da concentração de soluto ao longo da interface, obtendo assim, critérios de estabilidade promovido pelo Efeito Marangoni (gradiente de tensão interfacial). SCRIVEN (1960) propôs uma análise deste problema, utilizando uma equação dinâmica para um caso de coordenadas generalizadas, definindo que para deformações baixas e lentas, a relação tensão/deformação pode ser bem representada pela equação linear de Boussinesq-Scriven, conhecida também como modelo para Interfaces Newtonianas (SCRIVEN, 1960; EDWARDS *et al.*, 1991; SLATTERY *et al.*, 2007; KRÄGEL *et al.*, 2008; KRÄGEL e DERKATCH, 2010).

Eq. 29

$$T^{(\sigma)} = [(k - \eta)div_{\sigma}v^{\sigma}]P + 2\eta D^{(\sigma)}$$

Sendo: $T^{(\sigma)}$ o tensor interfacial, k a viscosidade interfacial dilatacional, η a viscosidade interfacial cisalhante, $div_{(\sigma)}$ o divergente interfacial, v^{σ} o vetor de velocidade interfacial, $D^{(\sigma)}$ o tensor de taxa de deformação interfacial e P o tensor de projeção interfacial, ou seja, transforma cada vetor em um componente tangencial à interface.

A análise dinâmica interfacial consiste das contribuições individuais do fluxo da fase bulk e da interface a partir de uma deformação. Estas contribuições à resistência da geometria podem ser expressas pelo número adimensional de Boussinesq (Bo), o qual

reflete a importância da interface na reologia bulk (ERNI *et al.*, 2003; SLATTERY *et al.*, 2007; DERKACH *et al.*, 2009).

$$Bo = \frac{\eta}{(\eta^{(1)} + \eta^{(2)})R} \quad \text{Eq. 30}$$

Os sobrescritos (1) e (2) representam a fase inferior e superior, respectivamente e, R é a distância característica do fluxo da geometria. Se $Bo \gg 1$, significa que o fluxo interfacial não é acompanhado pelo fluxo nas subfases e a viscosidade interfacial cisalhante pode ser considerada como um fluido em 2-dimensões independente da fase bulk. Para $Bo \ll 1$, ocorre o inverso, ou seja, a resistência da fase “bulk” governa sobre a tração da camada interfacial. No caso de valores intermediários, as duas fases são relevantes.

2.3.3.2 Medida Interfacial em Modo Estacionário

Um importante fator ao projetar reômetros é provê-los de elevada sensibilidade para detectar a tensão da camada interfacial em relação à resistência das fases adjacentes. OH e SLATTERY (1978) determinaram uma solução exata para a distribuição do perfil de velocidade em ambos os líquidos e em um plano da interface (Eq. 31 e 32). O gradiente de velocidade interfacial é formado a partir do tensor cisalhante aplicado pela extremidade da geometria em duas interfaces distintas, ar-líquido e líquido-líquido, conforme pode ser observado na Figura 20.

Gradiente de velocidade interfacial

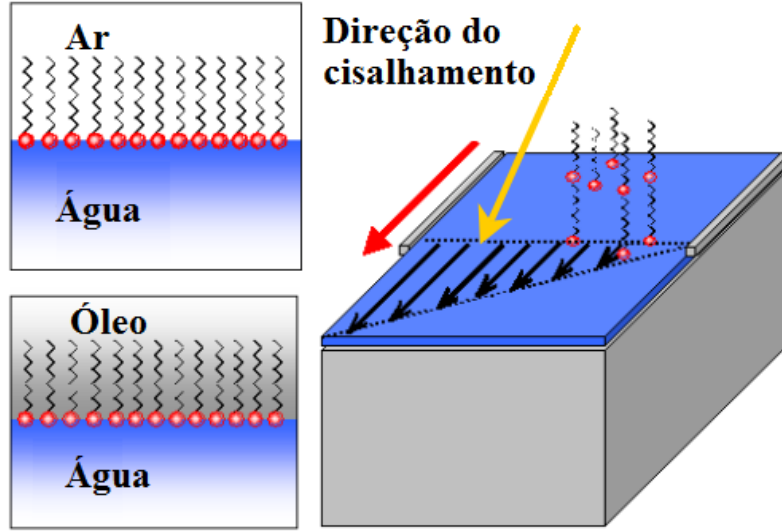


Figura 20: Esquema de moléculas anfifílicas adsorvidas nas interfaces ar-água e óleo-água e o gradiente de cisalhamento interfacial (LÄUGER, 2007).

A partir da distribuição de velocidade, o torque exercido pelo elemento em ambos os líquidos e a interface é calculada a partir das seguintes formulações matemáticas:

$$\bar{M} = \frac{M}{2\pi\Omega R_1^3(\eta^{(1)} + \eta^{(2)})} \quad \text{Eq. 31}$$

e,

$$\begin{aligned} \bar{M} = \bar{R}_2^3 Bo \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\frac{\bar{v}_\theta^{(\sigma)}}{\bar{r}} \right) \Big|_{\bar{r}=\bar{R}_2} - \int_0^{\bar{R}_2} \frac{\partial \bar{v}_\theta^{(1)}}{\partial \bar{z}} \Big|_{\bar{z}=\bar{H}_1} \bar{r}^2 \bar{r} dr \\ + \frac{1}{Y} \int_0^{\bar{R}_2} \frac{\partial \bar{v}_\theta^{(2)}}{\partial \bar{z}} \Big|_{\bar{z}=\bar{H}_1} \bar{r}^2 \bar{r} \end{aligned} \quad \text{Eq. 32}$$

onde são utilizados sobretornos para identificar as grandezas adimensionais. M é o torque exercido sobre o disco e \bar{M} é o torque reduzido. $Y = \eta^{(1)}/\eta^{(2)}$ é a razão da viscosidade bulk, $\bar{r} = r/R_1$, $\bar{z} = z/R_1$, $\bar{H}_j = H_j/R_1$ e $\bar{v}_\theta^{(j)} = v_\theta^{(\sigma)}/R_1\Omega - \bar{r}$, onde $\bar{v}_\theta^{(j)}$ e θ são os componentes da distribuição da velocidade na fase j . Equação anterior relaciona \bar{M} ao número de Boussinesq, do qual a viscosidade interfacial pode ser obtida.

ERNI *et al.* (2003) apresentaram um método numérico para a distribuição da velocidade na célula interfacial de um reômetro interfacial cisalhante (MCR 301, Anton Paar). Ambos os fluidos e a camada interfacial são Newtonianas e incompressíveis. Assume-se uma interface planar e a distribuição de velocidade da forma sobre a mesma, é considerada independente do tempo (estado estacionário). A análise hidrodinâmica assume Reynolds igual a zero e inexistência de fluxo secundário. Somente são consideradas camadas de tensoativos insolúveis com revestimento uniforme da interface. Assim, o balanço de massa interfacial simplifica a zero, o termo divergente de superfície e o balanço do tensor tangencial não inclui o efeito Marangoni.

2.3.3.3 Medida Interfacial em Modo Dinâmico

Ensaio dinâmico são bastante utilizados para o estudo do comportamento de fluidos viscoelásticos. Para a realização destes ensaios, são empregados instrumentos transientes, os quais aplicam tensões harmônicas ou deformações harmônicas mediante do movimento alternado do elemento da geometria específica (cilindro coaxial, cone-placa, placa-placa, placas paralelas ou bicônica) e segue um movimento senoidal em relação ao tempo onde descreve um pequeno ângulo (inferior a 1°), garantindo a resposta do material na região da viscoelasticidade linear. Quando os testes são realizados em reômetros, nos quais a deformação é controlada, o modelo representa uma mola que, ao ser submetido a uma deformação oscilante quando o mancal de uma manivela faz uma volta completa e sua outra extremidade comprime e estica a mola.

Para realizar medidas reológicas interfaciais em modo dinâmico/oscilatório, ERNI *et al.* (2003) substituíram o tensor de cisalhamento interfacial (Eq. 33) por um modelo de fluido interfacial complexo descrito por:

$$T^{(\sigma)*} = (k^* - \eta^*)tr(D^\sigma) + 2\eta^*D^{(\sigma)*} \quad \text{Eq. 33}$$

onde, $k^* = k' - ik''$, $\eta^* = \eta' - i\eta''$, sendo k^* o componente de viscosidade dilatacional interfacial e η^* o componente de viscosidade cisalhante interfacial, os parâmetros k' e k'' e η' e η'' são as partes viscosas e elásticas das viscosidades interfaciais por dilatação

e cisalhamento, respectivamente, o i é a parte imaginária e $D^{(\sigma)*}$ é a taxa superficial do tensor deformação.

Em seguida, as variáveis k e η são substituídas por suas respectivas contrapartes complexas. A análise do sistema é análoga às Medidas Interfaciais em Modo Estacionário e os parâmetros adimensionais diferem-se apenas pelo fato que em modo dinâmico, em um experimento oscilatório pode ser considerado que $\omega \rightarrow 0$ e amplitude de deformação $\gamma_0 \rightarrow \infty$. O problema da medida interfacial em modo oscilatório é discutido de diversas maneiras na literatura (RAY *et al.*, 1986; LEE *et al.*, 1991; NAGARAJAN *et al.*, 1998; ERNI *et al.*, 2003; REYNAERT *et al.*, 2008).

ERNI *et al.* (2003) apresentaram a análise do reômetro interfacial considerando duas etapas. i) cálculo do torque exercido na geometria e ii) cálculo da forma da oscilação, levando em consideração a constante de rotação. Neste método, somente o torque precisa ser calculado, desde que seja diretamente dependente da medida. São adotadas as mesmas equações integrais como a do modo estacionário, que permitem um cálculo mais abrangente. Propõem ainda o uso de viscosidades complexas da fase bulk, as quais permitem o cálculo para fases bulk não Newtonianas.

Poucos trabalhos são encontrados na literatura utilizando a técnica de reologia interfacial cisalhante no estudo da estabilidade interfacial de sistemas envolvendo petróleo, conforme descritos na próxima seção.

2.3.4 Reologia Interfacial Cisalhante aplicado a sistemas de petróleo

A técnica de reologia interfacial cisalhante aplicada a sistemas contendo petróleo vem para contribuir no melhor entendimento do efeito das propriedades interfaciais sobre as propriedades de fluxo e volume. Isto porque, os fluidos oriundos da indústria de petróleo são definidos como sistemas coloidais complexos, apresentando diversos fenômenos de estabilização, em função dos diversos tensoativos naturais, sólidos suspensos e outros compostos químicos, como descritos anteriormente nos Capítulos 1 e 2.

Nos últimos 30 anos, o estudo do comportamento reológico interfacial de emulsões de petróleo tornou-se alvo de diversos pesquisadores, em virtude da necessidade de conhecer a influência de vários fatores na estabilidade e rigidez do filme interfacial (MENON e WASAN, 1988). Geralmente, busca-se avaliar filmes asfálticos em interfaces de sistemas água-hidrocarboneto, uma vez que é possível confiná-los em um sistema bidimensional e identificar fenômenos envolvidos na estabilidade do filme interfacial, os quais possuem grande importância do ponto de vista tecnológico devido à interpretação microscópica dos sistemas (MENON e WASAN, 1988; NORDGARD *et al.*, 2010).

A dinâmica de formação e a estrutura de filmes asfálticos bidimensionais são pouco exploradas quando comparadas a outros sistemas (e.g. polímeros e proteínas) e ainda não são bem compreendidos (KRÄGEL *et al.*, 2008; MILLER e LIGGIERI, 2009; BALDURSDOTTIR *et al.*, 2010; FAN *et al.*, 2010). Estudos têm estabelecido que medidas reológicas interfaciais cisalhantes em função do tempo são altamente valiosas devido à sua elevada sensibilidade a composição interfacial e às interações moleculares (MILLER e LIGGIERI, 2009). A elevada viscoelasticidade de camadas de tensoativos naturais de petróleo é atribuída à elevada densidade gerada pela formação do empacotamento de monocamadas a partir do “inchamento” de asfaltenos e interações entre estes com ácidos naftênicos e resinas (ESE e KILPATRICK, 2004; GAWRYS *et al.*, 2006; VERRUTO e KILPATRICK, 2008).

Sistemas envolvendo tensoativos naturais de petróleo tem sido alvo de estudos nos últimos anos, visando elucidar fenômenos envolvidos na estabilização de emulsões de petróleo. Informações sobre a estrutura e composição de camadas adsorvidas na interface têm sido apresentadas para sistemas de petróleo. Geralmente, estes estudos são baseados na análise de propriedades interfaciais do meio em função de seus tensoativos naturais dispersos em distintas fases óleo e fase aquosa sob distintas características. A presença de ligações $\pi - \pi$ entre moléculas e/ou aglomerados de asfaltenos comumente apresenta efeito positivo na formação do filme interfacial (PORTE *et al.*, 2003), enquanto que a presença de eletrólitos apresenta “efeito tardio” devido à formação de uma camada que retarda as interações eletrostáticas de longo alcance (VERRUTO *et al.*, 2009). Estudos reológicos interfaciais cisalhantes de sistemas envolvendo soluções de petróleos e soluções de TN são encontrados na literatura, entretanto, não são

encontrados estudos considerando a fase oleosa composta somente por petróleo, conforme observado na Tabela 2.

Tabela 2: Lista de estudos experimentais de reologia interfacial cisalhante de interfaces água – óleo.

Fase óleo	Agente tensoativo	Referência
Heptol/xileno	Asfalteno	(MOHAMMED <i>et al.</i> , 1993b)
Petróleo/Xileno	Asfalteno	(ACEVEDO <i>et al.</i> , 1993)
Heptol	Asfalteno e Resina	(SPIECKER e KILPATRICK, 2004)
Heptol	Asfalteno	(VERRUTO <i>et al.</i> , 2009)
Heptol	Asfalteno	(FAN <i>et al.</i> , 2010)
Petróleo/querosene	Polímero / desemulsificante	(KANG <i>et al.</i> , 2011).

A seguir são descritos os principais trabalhos envolvendo o estudo reológico interfacial de filmes asfáltênicos com reometria interfacial cisalhante.

MOHAMMED *et al.* (1993b) realizaram uma descrição detalhada do comportamento reológico interfacial óleo-água com o petróleo de Buchan e o efeito do desemulsificante na rigidez e na viscosidade do filme interfacial. Este reômetro possui elemento bicônico, sendo que o movimento oscilatório é realizado pela base do equipamento. Utilizaram ainda, uma mesa anti-vibração para remoção da interferência do meio ($f < 3Hz$). Observaram um filme totalmente rígido após 8h de envelhecimento, sem resposta às tensões aplicadas para tempos inferiores, com um excelente ajuste ao modelo viscoelástico de quatro elementos (Burger). Verificaram ainda, que os módulos G' e G'' decrescem com o aumento da temperatura, sendo o decréscimo de G' mais acentuado que o de G'' , transformando o filme interfacial de elástico a ($T= 20^{\circ}C$) para altamente viscoso ($T= 40^{\circ}C$). Por fim, avaliaram a influência de dois agentes desemulsificantes (Uniderm 120 e BJ18) após 8 horas de formação do filme interfacial, verificando maior influência do desemulsificante na viscosidade do que na elasticidade do filme interfacial, visto que, a elasticidade do filme aumenta após a adição de 50ppm do desemulsificante Uniderm 120. Já para o caso do desemulsificante BJ18, verificou-se uma diminuição na viscosidade do filme interfacial de 2800 mN/m (8h a $25^{\circ}C$) para

0,412 mN/m após a adição do desemulsificante. O desemulsificante BJ18 possibilitou a desestabilização do filme interfacial devido à adsorção do desemulsificante na interface, transformando o comportamento do filme de elástico para puramente viscoso.

ACEVEDO *et al.* (1993) determinaram propriedades reológicas interfaciais de filmes água-óleo, empregando um reômetro com elemento de medição bicônico. Os testes consistiam em ensaios de fluência, aproximando os resultados de compliança em função do tempo a um modelo mecânico de Burger [mesmo modelo já empregado por MOHAMMED *et al.* (1993)]. Os autores estudaram duas fases óleo distintas, a primeira consistia em uma solução de petróleo extrapesado e xileno (30% v/v) e a segunda era contida por asfaltenos extraídos (via precipitação em hexano) e solubilizados em xileno (3,2% m/m). Os resultados dos testes mostraram elevados módulos elásticos, caracterizando o comportamento reológico das interfaces próximo a um sólido ideal e um sólido viscoelástico. Este estudo contemplou ainda, a influência da composição da fase aquosa (pH e salinidade) nas propriedades reológicas das interfaces formadas. Os autores identificaram o aumento do módulo elástico interfacial do sistema xileno-petróleo com o acréscimo da concentração de sais da fase aquosa. Relataram ainda, que tal comportamento seja resultante da neutralização de espécies na interface, diminuindo as repulsões eletrostáticas e favorecendo a coesão do filme.

SPIECKER e KILPATRICK (2004) estudaram o comportamento mecânico de filmes asfálticos na interface óleo/água a partir de quatro petróleos distintos através de um reômetro de tensão controlada com elemento bicônico. Os asfaltenos utilizados possuíam diferentes níveis de aromaticidade. Observaram o aumento de ambos os módulos durante as 24h de envelhecimento, identificando dois possíveis fenômenos: adsorção de asfaltenos na interface óleo/água nas primeiras horas de contato (2h a 8h de contato), consolidação e, posteriormente, um rearranjo molecular dos asfaltenos na interface (8h a 24h de contato). Além disso, em função dos distintos níveis de aromaticidade, os autores verificaram que um filme mais rígido é formado por solventes mais polares e de menor aromaticidade. Por outro lado, solventes com maior aromaticidade tendem a criar filmes com menor resistência mecânica e, conseqüentemente, emulsões menos estáveis.

POTEAU e ARGILLIER (2005) avaliaram o efeito do caráter ácido/básico na dinâmica interfacial de asfaltenos em um sistema tolueno-água. Através de ensaios de tensiometria de gota dinâmica, verificaram a redução da tensão interfacial para

condições de pH extremas (pH 3 e pH 10) quando comparadas ao pH neutro, nestas regiões a protonação/desprotonação de grupos funcionais ácidos/básicos modificam o balanço hidrofílico-lipofílico dos asfaltenos e geram filmes bastante elásticos, evitando a coalescência das emulsões. Portanto, a coalescência é um fenômeno muito importante sob condições de pH intermediárias e as emulsões são muito estáveis sob pHs extremos (elevados e reduzidos). Observaram ainda, que o aumento da estabilidade das emulsões com o tempo, comportamento este relacionado com o longo tempo de reorganização das moléculas de asfaltenos na interface. Os resultados de estabilidade foram convalidados por ensaios dinâmicos de tensiometria de gota pendente, onde perceberam um aumento do módulo elástico ao longo do tempo.

VERRUTO *et al.* (2009) avaliaram a influência da aromaticidade da fase óleo (heptol), do pH e concentração de eletrólitos da fase aquosa. Obtiveram uma redução da tensão interfacial a baixos e elevados valores de pH (3 e 10), favorecendo a adsorção de asfaltenos na interface, mesmo comportamento identificado por POTEAU e ARGILLIER (2005). A partir dos experimentos com a adição de eletrólitos (NaCl), identificaram uma redução da tensão interfacial para a mesma região de pH encontrada, na ausência de eletrólitos (pH 3 e pH 10), criando desta forma, uma superfície carregada (pH-dependente) que possibilita a adsorção de agregados de asfaltenos na interface. Os agregados possuem carga positiva e negativa em pH 3 e 10, respectivamente. No entanto, a interação das forças eletrostáticas repulsivas a baixas forças iônicas limita-se pelo empacotamento dos agregados na interface, de modo que, o filme interfacial demora a se consolidar na presença de eletrólitos.

FAN *et al.* (2010) estudaram as propriedades do filme interfacial de asfaltenos na interface de óleo/água de acordo com a concentração de asfaltenos e aromaticidade dos solventes. Os asfaltenos estudados neste trabalho foram extraídos de um petróleo brasileiro. Além disso, a desestabilização química de emulsões de petróleo por uma série de surfactantes não iônicos foi estudada em um trabalho anterior (FAN *et al.*, 2009). Alguns desses surfactantes também foram utilizados nesse trabalho, para examinar seu efeito sobre a reologia interfacial do filme asfáltico e água na estabilidade de emulsões modelo (água/heptol/asfaltenos), a fim de compreender melhor a desestabilização química das emulsões de petróleo do trabalho anterior. A faixa de concentração utilizada foi de 2-10g/L. Para o filme viscoelástico interfacial, as medições do tempo de varredura foram realizadas no intervalo de viscoelasticidade

linear. Para 2 g/L de asfaltenos, o módulo G_i' estava abaixo do limite de detecção dentro de 20h, o que indicou que o filme interfacial era apenas viscoso. Em maiores concentrações de 5-10 g/L, os módulos G_i' e G_i'' permaneceram na região de viscoelasticidade linear. Os autores chegaram à conclusão que, tanto a aromaticidade do solvente quanto a concentração de asfaltenos pode influenciar o estado de agregação dos mesmos.

KANG *et al.* (2011) estudaram os mecanismos de estabilização de emulsões água em óleo estabilizadas por polímeros e tensoativos. As emulsões foram sintetizadas com uma mistura de petróleo purificado e água produzida contendo uma concentração de polímero e tensoativo (1:1, v/v) utilizando o homogeneizador FM-20^a uma velocidade rotacional de 14000rpm por 10min. Depois de geradas as emulsões, os autores monitoraram a estabilidade das emulsões, utilizando um analisador de transmitância por espalhamento de luz ($\lambda=880\text{nm}$) da Turbiscan Lab Expert. O sistema estudado utilizou tensiometria interfacial e reologia interfacial cisalhante para avaliar a contribuição do polímero e do tensoativo na formação do filme interfacial. Os autores confirmaram a elevada estabilidade das emulsões e, de acordo com os resultados de tensão interfacial e reologia interfacial, o tensoativo reduz a tensão interfacial, enquanto que o polímero pode aumentar a elasticidade da interface água-óleo. Logo, o polímero contribui mais para a estabilidade das emulsões do que o tensoativo, formando uma rede consolidada na interface água-óleo.

Com base no que foi exposto nesta revisão da literatura, constatou-se a inexistência de trabalhos na literatura, focalizando o estudo reológico interfacial pela técnica de reologia cisalhante de sistemas água-petróleo, utilizando líquidos iônicos como agentes desemulsificantes. É de extrema importância, o conhecimento do comportamento reológico das interfaces em emulsões, onde a fase óleo constitui-se do petróleo ao invés de sistemas modelo, pois permite buscar correlações mais próximas de emulsões encontradas em campo. Esta tese propõe utilizar a técnica de reometria interfacial cisalhante para avaliar as propriedades de filmes interfaciais em sistema água-petróleo (com e sem sal) e o uso de líquidos iônicos como agentes redutores da elasticidade interfacial.

3 METODOLOGIA

Esta seção tem como objetivo apresentar os equipamentos e métodos utilizados para a realização dos experimentos deste trabalho.

3.1 Caracterização do Petróleo

3.1.1 Caracterização Química

Foi selecionado um petróleo nacional (Petróleo A) com histórico de formação de emulsões bastante estáveis nos campos de produção da Petrobras. Tal petróleo faz parte do inventário do NUESC (Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais da UNIT). A caracterização da composição química (Análise SARA, metais e salinidade) foi realizada no Cenpes/Petrobras. A Tabela 3 sumariza as normas utilizadas na análise do petróleo.

Tabela 3: Normas utilizadas na análise da amostra

Análise	Técnica	Norma
Teor de Sal	Extração por solventes e titulação potenciométrica da fase aquosa	ASTM D-6470
Teor de água e sedimentos	Titulação potenciométrica via reação de oxirredução	ASTM D-7042

3.1.2 Caracterização Física

3.1.2.1 Densidade

As análises de densidade foram realizadas em um equipamento digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500 (Figura 21). O equipamento funciona com base no princípio de tubo oscilatório e fornece a densidade da mistura líquida (g/cm^3) e resolução de 10^{-5} . Foram realizados ensaios de validação com água MilliQ (Ultra-pure Inc.) à temperatura de 20°C . Em seguida, retirou-se uma alíquota do Petróleo A para a realização das medidas de densidade, os quais foram realizados em triplicata na temperatura de 20°C .



Figura 21: Densímetro digital DMA-4500 (Anton Paar)

3.1.2.2 Reologia “Bulk”

As medidas reológicas “bulk” e interfaciais foram realizadas, utilizando um reômetro de tensão controlada da Anton Paar, modelo Physica MCR 301 (Figura 22). Antes da realização dos ensaios interfaciais, fez-se necessário o prévio conhecimento das propriedades viscoelásticas “bulk” do petróleo em estudo para estimação das propriedades reológicas interfaciais. Para tanto, foram realizados ensaios de varredura de tensão a partir de um sistema de cilindros concêntricos acoplado ao reômetro. A geometria utilizada foi a geometria cilindro coaxial com 27 mm de diâmetro (CC27), a qual é indicada para baixas viscosidades devido à sua elevada área superficial; o numeral representa o diâmetro da geometria em milímetros. Os testes foram realizados em duplicata.

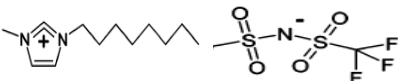
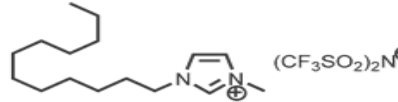


Figura 22: Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar (esquerda) e geometria bicônica para realizar a medição das propriedades interfaciais (direita).

3.2 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos utilizados possuem grau de pureza de 99% e foram adquiridos da Ionic Liquids Technologies (Iliotec) e estão apresentados na Tabela 4. Os líquidos iônicos estudados nesta tese, foram o Bis(trifluorometilsulfonil de 1-metil-3-octilimidazólio - $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ e Bis(trifluorometilsulfonil de 1-dodecil-3-metilimidazólio - $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$. Tal escolha foi fundamentada em suas propriedades físico-químicas, pois apesar de viscosidade elevada, os mesmos possuem um elevado grau de hidrofobicidade. Os líquidos iônicos com o cátion imidazólio são um dos mais estudados devido as suas propriedades físico-químicas. Cabe salientar que estes líquidos iônicos são utilizados pelo grupo de pesquisa em processos de desestabilização de emulsões de petróleo via micro-ondas (SILVA *et al.*, 2013). Desta forma, este trabalho foca os líquidos iônicos com o cátion imidazólio. Os líquidos iônicos com o ânion $[NTf_2]^-$ possuem elevada hidrofobicidade e, o aumento das cadeias alquílica do cátion imidazólio confere ao LI melhores propriedades tensoativas (GENG *et al.*, 2010).

Tabela 4: Relação de líquidos iônicos estudados nesta tese.

Nomenclatura	Estrutura Química	Peso molecular (g/mol)	Abreviação
Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-metil-3-octilimidazólio		475,47	[C ₈ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻
Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-dodecil-3-metilimidazólio		531,58	[C ₁₂ mim] ⁺ [NTf ₂] ⁻

3.3 Técnicas de medição de propriedades interfaciais

Medidas das propriedades viscoelásticas interfaciais e da tensão interfacial foram realizadas, buscando avaliar a influência dos filmes interfaciais formados entre as fases petróleo-água na estabilidade de emulsões de petróleo.

Os ensaios interfaciais com a presença de líquidos iônicos tiveram sua fase óleo preparada conforme metodologia a seguir:

- O volume de óleo necessário para a execução do ensaio foi pesada em uma balança analítica (Shimadzu);
- A massa de líquido iônico adicionada na fase óleo é proporcional à massa de líquido iônico presente na emulsão, considerando que a fase óleo é 60% m/m da emulsão.
- Após a adição do LI no petróleo, a fase óleo é agitada por 24 horas em um agitador magnético para dispersão do líquido iônico antes de usar.

3.3.1 Tensão Interfacial

A avaliação da atividade interfacial dos líquidos iônicos entre as fases de uma emulsão foi avaliada em função da tensão interfacial. A tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa (sem e com concentrações pré-definidas de LIs) foram medidas utilizando a técnica de tensiometria de gota pendente Teclis Traker, modelo IT Concept (Figura 23). Os experimentos consistiam na medição da tensão interfacial entre uma gota de petróleo (ascendente) em fase aquosa, ultrapura (Milli-Q). Os ensaios de tensão interfacial foram realizados no intervalo de 12h à 24h a 27°C. A concentração molar dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho foi igual ao valor relatado na literatura e



corresponde a 4,18mM (SILVA *et al.*, 2013).

Figura 23: Tensiômetro de gota pendente modelo IT Concept (Teclis Traker).

A tensiometria permite ainda observar o tempo característico relativo à adsorção e reorganização das moléculas tensoativas na interface, onde uma função exponencial é utilizada para descrever a escala de tempo característica de adsorção e de organização das moléculas tensoativas no filme interfacial (POTEAU *et al.*, 2005; ARAGÃO *et al.*, 2012). O processo pode ser descrito por uma função exponencial.

$$\gamma = \gamma_{eq} + (\gamma_0 - \gamma_{eq})e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (\gamma_0 - \gamma_{eq})e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad \text{Eq. 34}$$

sendo: γ é a tensão interfacial, γ_0 é a tensão interfacial inicial, γ_{eq} é a tensão de equilíbrio, t é o tempo de contato das fases e τ_1 e τ_2 são os tempos característicos de difusão e reorganização, respectivamente.

A estimação de parâmetros do modelo apresentado (Equação 31) ajustou os dados experimentais, utilizando um método numérico “Simulated Annealing” descrito por VAN LAARHOVEN (1987). O modelo introduzido no sistema para simulação computacional foi representado conforme a seguir:

$$\gamma = \gamma_{eq} + A \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + B \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad \text{Eq. 35}$$

sendo: γ é a tensão interfacial, γ_{eq} é a tensão de equilíbrio, t é o tempo de contato das fases, A e B são os fatores pré-exponenciais e τ_1 e τ_2 são os tempos característicos de difusão e reorganização, respectivamente.

3.3.2 Reologia Interfacial Dilatacional

Com o objetivo avaliar a influência do sal e do pH da fase aquosa nas propriedades interfaciais dilatacionais, os experimentos foram conduzidos com o tensiômetro já mencionado. Para esta análise, foram efetuadas medições de tensão interfacial, elasticidade interfacial e os seus módulos elásticos e viscosos. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente ($29 \pm 1^\circ\text{C}$).

Nesta técnica, uma seringa é preenchida com o petróleo bruto e imersa na fase aquosa. Uma gota de óleo é formada em uma agulha em U e a tensão interfacial é obtida pela digitalização do perfil da queda por uma câmara CCD pela equação de Laplace e o cálculo hidrostático. Para as medições, é necessário o conhecimento das densidades das fases.

Para as medições de elasticidade interfacial, inicialmente, a amplitude e frequência da oscilação são escolhidas. A escolha da amplitude foi realizada utilizando a mesma metodologia utilizada no trabalho de ALVES *et al.* (2014), onde expansões de gotas são realizadas em triplicatas, utilizando amplitudes de 1% a 6%. As frequências usadas na técnica de dilatação foram usadas na técnica relacionada de cisalhamento interfacial (0,097, 0,174, 0,299, 0,523, 0,897, 1,570 e 2,093 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$).

3.3.3 Reologia Interfacial Cisalhante

O reômetro descrito anteriormente possui um sistema interfacial acoplado que permite o estudo reológico interfacial de interfaces gás/líquido e líquido/líquido. As medidas foram realizadas a 20°C e a geometria é posicionada na interface, conforme ilustrado na Figura 24. O recipiente possui as seguintes dimensões: 40mm de raio e 45mm de altura. A geometria possui 34,14 mm de raio e ângulo cônico de 5°. A análise de influência das fases superior e inferior é compensada, por meio do desempenho computacional do software Reoplus[®] após a realização do experimento. O controle da temperatura é realizado utilizando um elemento Peltier. O reômetro possui uma jaqueta para o isolamento da célula interfacial. Descrição detalhada deste equipamento é apresentada por ERNI *et al.* (2003). Por outro lado, para evitar erros devido a “perturbações externas”, o equipamento situa-se em uma sala climatizada e, é montado sobre uma mesa anti-vibração (TMC - Sys 63-561) com um pistão a gás, para absorção de vibração horizontal e vertical.

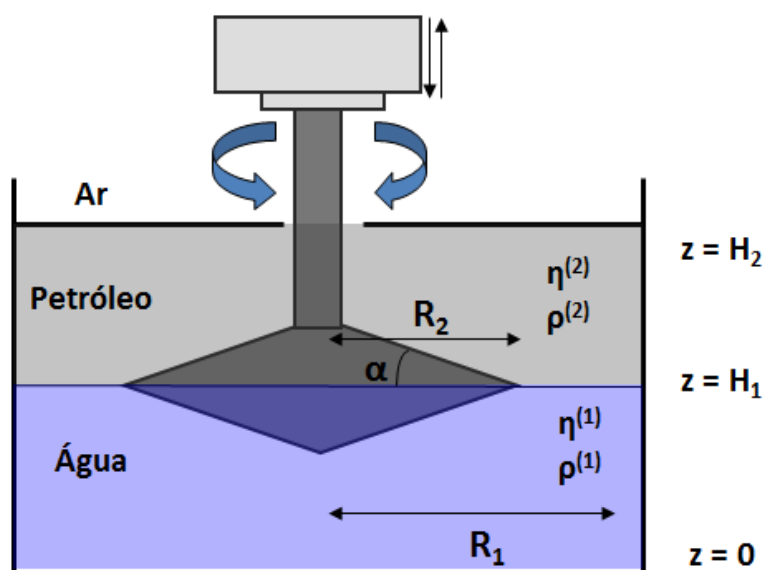


Figura 24: Ilustração do sistema de reologia interfacial cisalhante com elemento bicônico. $H_1=22,5\text{mm}$, $H_2=45\text{mm}$, $R_1=40\text{mm}$, $R_2=34,14\text{mm}$, $\alpha=5^\circ$, $\eta^{(2)}$ e $\rho^{(2)}$ representam a viscosidade dinâmica e a densidade da fase superior (fase óleo) e $\eta^{(1)}$ e $\rho^{(1)}$ representam a viscosidade dinâmica e a densidade da fase inferior (fase aquosa).

O procedimento empregado para a realização das medidas interfaciais envolve as seguintes etapas: **Etapa 1:** inicialmente efetua-se o *gap setting*, no qual o equipamento reconhece a superfície de referência. Em seguida, o *software* do equipamento reconhece o momento de inércia da geometria e realiza uma varredura em toda a faixa de torque em que o instrumento possui precisão. Estes reconhecimentos e ajustes permitem que, o equipamento opere a baixas deformações com o auxílio do método de correção do torque *Direct Strain Oscillation* (DSO). **Etapa 2:** o líquido da fase inferior (114 mL) é inserido no recipiente. Para reconhecimento da superfície do fluido inferior, o equipamento possui um transdutor com reconhecimento da força normal da geometria por meio do sistema de reconhecimento de superfície *TrueGap*[®]. A posição de medida é definida por meio de extrapolação pelo *software* e, em seguida, a geometria é posicionada na superfície. Neste momento, a fase superior (114 mL) é inserida lentamente com uma pipeta de Pasteur para não ocasionar flutuações da fase inferior e, conseqüentemente, a mistura das fases. Após a adição da fase superior o recipiente é fechado/isolado para manter todo o sistema à temperatura constante e o ensaio é iniciado.

Foram realizados ensaios interfaciais transientes para avaliar as propriedades viscoelásticas da interface água-petróleo e buscou-se ainda, definir a faixa de tensão mínima sob frequência angular constante para definição da região de viscoelasticidade linear do filme formado, pois tal região permite a análise das propriedades viscoelásticas, sem a influência das condições experimentais. Em seguida, foram realizados os ensaios dinâmicos de varredura de frequência sob tensão constante para avaliação do comportamento viscoelástico do filme interfacial ao longo do tempo de contato. As condições experimentais iniciais foram adotadas a partir de condições de trabalhos adotadas na literatura corrente (SPIECKER e KILPATRICK, 2004; VERRUTO *et al.*, 2009; FAN *et al.*, 2010).

3.4 Ensaios de desestabilização de emulsões

Para avaliar a estabilidade dos sistemas estudados via reometria interfacial, foram realizados ensaios de desestabilização de emulsões de petróleo via ultracentrifugação.

3.4.1 Síntese e caracterização das emulsões

Síntese das emulsões

As emulsões do tipo água em óleo foram sintetizadas, utilizando como fase aquosa água ultrapura (pureza MilliQ) nas concentrações de 0,50 e 150 g/L de cloreto de sódio, utilizando como fase óleo o petróleo sumarizado na Tabela 6. As Tabelas A1 e A2 apresentam as características iniciais das emulsões sintetizadas nesta tese. O procedimento experimental é apresentado a seguir:

- 1) Pesagem das massas das fases: fase aquosa e fase oleosa;
- 2) Incorporação da fase dispersa na fase contínua utilizando a agitação manual;
- 3) Geração da emulsão utilizando uma velocidade rotacional de 13.500 rpm durante 3 minutos.
- 4) Para as emulsões contendo líquidos iônicos, a concentração do líquido iônico é adicionada e a emulsão é misturada por mais 30 segundos na mesma rotação.

O equipamento utilizado para a geração das emulsões utilizadas foi o Ultra-Turrax T-25 Basic (IKA) e está ilustrado na Figura 25. Possui uma escala de velocidades de rotação, variando de 0 a 24.000 RPM distribuídas em seis níveis.



Figura 25: Equipamento para a geração de emulsões - homogeneizador Ultra-Turrax.

As emulsões sintetizadas possuíam teor de água aproximado de 45% e diâmetro de gota médio entre 10 e 25 μm . Conforme seu histórico de produção, as emulsões aqui sintetizadas possuíam elevada estabilidade, desta maneira, a formação de água livre no processo de separação por ultracentrifugação foi observada com a adição de líquidos iônicos como agentes desemulsificantes. Com o objetivo de realizar a separação das fases aquosa e oleosa e ao mesmo tempo, comparar os resultados de separação com a elasticidade dos filmes interfaciais destes sistemas, realizaram-se ensaios a temperatura dos ensaios reológicos interfaciais cisalhantes. Os ensaios de desestabilização por ultracentrifugação foram realizados a temperatura constante de 20°C e tempo de processo de 30 minutos.

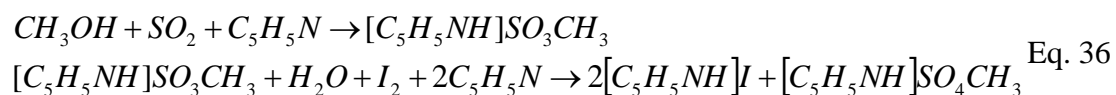
3.4.2 Determinação do Teor de água

Para determinação do teor de água presente na emulsão foi utilizado um Titulador Potenciométrico METROHM (modelo Titrando 836), empregando o reagente de Karl Fischer. O teor de água é determinado a partir do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade de amostra conhecida. O método aplicado é uma modificação da norma ASTM D 1744, de acordo com as instruções fornecidas pelo fabricante. A Figura 26 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho.



Figura 26: Titulador Potenciométrico - Modelo Titrando 836 (Metrohm).

A reação de titulação consiste na oxidação do dióxido de enxofre por iodo, em presença de água. É utilizada uma base composta de iodo e dióxido de enxofre para favorecer o deslocamento da reação. O solvente de titulação empregado é composto por uma mistura de metanol seco (Vetec, 99,8% PA) e clorofórmio (Vetec, 99% PA) na proporção 3:1. A Equação 12 apresenta a reação de Karl-Fischer.



O álcool metílico reage com o dióxido de enxofre formando um sal, que é oxidado pelo iodo presente no reagente de Karl Fischer. A reação de oxidação encerra ao consumir a água presente. Logo, o teor de água é determinado através do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra (massa da amostra inferior a 0,5 g).

3.4.3 Distribuição de Tamanho de Gotas

Para realizar a determinação da Distribuição do tamanho de gotas – DTG das emulsões, utilizou-se o equipamento Mastersizer 2000 (MALVERN INSTRUMENTS), o que emprega a técnica de difração a laser (Figura 27). Este equipamento possui uma faixa de trabalho que, permite a determinação de partículas com diâmetros entre 0,02 µm a 2000 µm. Neste trabalho, a curva de distribuição de tamanho de gotas e o diâmetro médio volumétrico D(4,3) foram escolhidos afim de avaliar as emulsões. Este parâmetro corresponde ao diâmetro de esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema. Foi ainda avaliado o parâmetro D(0,5), que é definido como o diâmetro abaixo do qual se encontra 50% do volume total da fase dispersa.

A técnica de Difração a Laser utiliza um feixe de luz gerado por um laser que atravessa a amostra e, desta forma, gera um espalhamento de luz. O espalhamento de luz é avaliado em função do ângulo de espalhamento e relacionado com a distribuição do tamanho de gotas de acordo com modelos matemáticos baseados em teorias óticas propostas por Mie e Fraunhofer (BINKS e LUMSDON, 2001). Esta técnica é bastante

utilizada na determinação da DTG de emulsões de petróleos (MABILLE *et al.*, 2000; BINKS *et al.*, 2006; FORTUNY *et al.*, 2007; ALVES *et al.*, 2014).



Figura 27: Analisador de tamanho de partículas - Modelo Mastersizer 2000.

Para a execução dos testes de difração a laser fez-se necessário o uso de um diluente para reduzir a opacidade e permitir a difração por meio do sistema em estudo. O diluente utilizado foi um óleo mineral translúcido EMCA70® (19,3 cP @25°C), resultando em uma obscuridade de 10 a 20%. Diversos trabalhos na literatura utilizaram este óleo mineral para mensurar a DTG em emulsões de petróleo (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999; CARDOZO-FILHO *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2008).

3.4.4 Ensaios de quebra de emulsões por ultracentrifugação

Os ensaios foram realizados utilizando uma ultracentrífuga refrigerada para fins de comparação com a elasticidade dos ensaios reológicos interfaciais.

Os testes de ultracentrifugação foram realizados em uma ultracentrífuga modelo Z 36 HK (HERMLE Labortechnik GmbH). Foram utilizados seis tubos de Teflon® com o objetivo da fase oleosa não aderir nas paredes internas do recipiente. Cada tubo possui capacidade de 50mL, no entanto, para máxima eficácia do equipamento utiliza-se 80% da capacidade, ou seja, 40mL. A ultracentrífuga possui um *rotor angular* do tipo

221.22. V01, o qual permite resfriar a amostra até temperaturas de $5 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A temperatura dos ensaios foi mantida a $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Os testes de quebra consistiram em corridas de 30min com velocidade de rotação de 15.000 RPM. Quando ocorreu a separação das fases, a fase aquosa foi coletada com uma seringa e quantificada em uma proveta de 25 mL. Os parâmetros de processo avaliados foram a salinidade (NaCl = 0, 50 e 150 g/L), o pH (2, 7 e 12), o tipo e a concentração dos líquidos iônicos. A Tabela 5 apresenta os líquidos iônicos utilizados nos ensaios de quebra de emulsões executados neste trabalho, tais concentrações foram estudadas a fim de avaliar o efeito da salinidade e do pH da fase aquosa na separação de emulsões A/O.

Tabela 5: Concentrações de líquidos iônicos utilizados no processo de quebra.

Líquido Iônico	$\mu\text{mol/g}$ de emulsão	
$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	0,75	1,50
$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	0,75	1,50

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Composição do petróleo

A partir da caracterização do petróleo disposta na Tabela 6, verifica-se que o petróleo utilizado é enquadrado como leve, pois possui grau API bastante elevado e os compostos das frações Saturados e Aromáticos da análise SARA representam em torno de 80% da composição do petróleo. Entretanto, conforme informado anteriormente, este petróleo tem elevada capacidade de formação de emulsões estáveis, impondo sérias dificuldades para sua desestabilização, motivando assim, o estudo de suas propriedades ao nível interfacial.

Tabela 6: Propriedades do petróleo A.

Propriedade		Propriedade	
°API	29,5	Cinzas, % (m/m)	0,003
Densidade relativa	0,8748	Sais, % (m/m)	0,004
Enxofre, % (m/m)	0,376	Teor de Água, % (m/m)	<0,05
Enxofre mercaptídico (mg/Kg)	48	Sedimentos, % (m/m)	0,0251
Nitrogênio Básico, % (m/m)	0,106	Análise SARA, % (m/m)	
Nitrogênio total, % (m/m)	0,31	<i>Saturados</i>	53,1
Número de acidez total, mg KOH/g	0,29	<i>Aromáticos</i>	25,6
Níquel, mg/Kg	9	<i>Resinas</i>	21,13
Vanádio, mg/Kg	9	<i>Asfaltenos</i>	0,17

Para realização de um estudo reológico interfacial, é de extrema importância conhecer as propriedades do petróleo, pois as propriedades viscoelásticas de interfaces são calculadas a partir de solução matemática (ver Item 2.3.2.2). Desta forma, faz-se necessário o conhecimento das viscosidades real (η') e imaginária (η'') do petróleo (“bulk”) nas mesmas condições dos ensaios reológicos interfaciais executados. A Figura 28 apresenta curvas das viscosidades real e imaginária, observa-se um comportamento linear em toda a faixa de tensão cisalhante aplicada para a viscosidade real e, por outro lado, que baixas tensões geram certa instabilidade para a viscosidade imaginária. Os

valores de viscosidade real (η') e viscosidade imaginária (η'') adotados para os estudos interfaciais foram de $4,3 \times 10^{-2}$ Pa.s e $8,96 \times 10^{-4}$ Pa.s, respectivamente. Para a definição dos valores das viscosidades real e imaginária levou-se em consideração uma tensão cisalhante dentro da região de viscoelasticidade linear ($\tau = 0,01 Pa$).

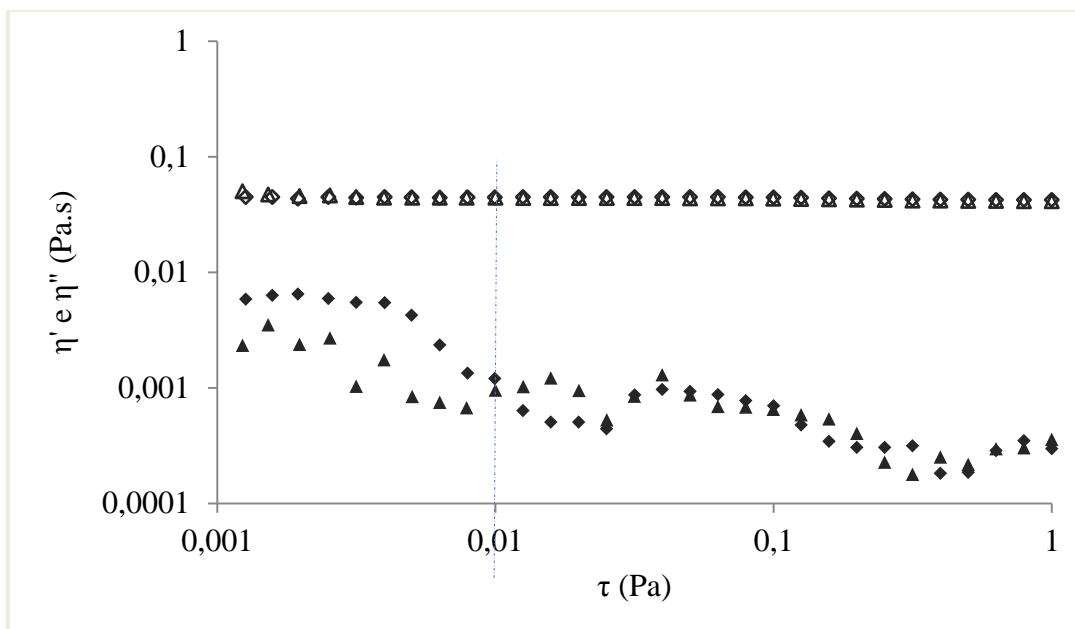


Figura 28: Varredura de tensão do Petróleo A (“bulk”) sob temperatura constante ($T=20^{\circ}C$) (escala log-log). η' (vazios) e η'' (preenchidos).

4.2 Testes de tensão interfacial.

Para a realização dos ensaios no tensiômetro de gota pendente, realizaram-se ensaios de amplitude, visando identificar a amplitude com uma resposta linear em função da frequência utilizada para um tempo de envelhecimento de 30 min. A Tabela 7 apresenta os valores de tensão interfacial e dos módulos viscoelásticos dilatacionais em função da varredura de amplitude para gotas com volume e área inicial de $31,38 \mu L$ e $46,24 \text{ mm}^2$, respectivamente. O valor de amplitude de 6% foi adotado para a realização dos ensaios interfaciais dilatacionais devido à reprodutibilidade dos ensaios e por ser um valor de amplitude encontrado na literatura para sistemas água-petróleo (ALVES *et al.*, 2014). O valor da área foi truncado em 2 casas, pois o equipamento não possui boa precisão a partir da terceira casa decimal.

Tabela 7: Valores de TIF, E , E' e E'' em função da amplitude a temperatura ambiente $29\pm 0,1^\circ\text{C}$. Os parâmetros definidos para realização dos experimentos foram: volume da gota $31,38 \mu\text{L}$, área inicial da gota ($46,24 \text{ mm}^2$) e período de oscilação igual (10s).

Amplitude, %	Varição da Área, mm^2	TIF, mN/m	E , mN/m	E' , mN/m	E'' , mN/m
10%	4,624	17,98	8,94	8,56	2,60
8%	3,699	17,82	9,43	8,94	3,00
7%	3,237	17,75	9,30	8,84	2,91
6%	2,774	17,76	9,94	9,45	3,09
6%	2,774	17,68	9,93	9,43	3,11
5%	2,312	17,78	9,78	9,22	3,26

A variação da tensão foi medida durante 24h, buscando avaliar a redução da tensão interfacial em função da presença de líquidos iônicos. A Tabela 8 apresenta a tensão interfacial final para sistemas contendo petróleo e água ultrapura sem e com LIs. Verifica-se que o decréscimo da TIF ao longo das 24h pode refletir a reorganização das moléculas tensoativas adsorvidas na interface durante as primeiras horas de contato. Resultados similares aos encontrados nesta tese, já fora outrora relatados na literatura para sistemas modelos, de asfaltenos em fase orgânica (ARLA *et al.*, 2006, BOURIAT *et al.*, 2005; ARAGÃO, 2012). Recentemente, ARLA *et al.* (2011) estudaram as interfaces formadas em sistemas contendo água e petróleo ácido e verificaram uma redução da TIF ao longo de 14h de contato.

Tabela 8: Dados de TIF após 24h de contato entre a fase aquosa (pH7 isenta de sais) e o petróleo.

Amostras	LI	TIF a 29°C (mN/m)
1	-	$18,08 \pm 0,3$
3	$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	$17,79 \pm 0,3$
4	$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	$15,30 \pm 0,4$

O decaimento da tensão interfacial ao longo das 24 horas de contato foi ajustado pelo modelo apresentado na Equação 31 para sistemas contendo fase aquosa neutra e isenta de sais e Lis; já a fase aquosa neutra e isenta de sais com concentrações de 2,664 μmol de $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ na fase óleo. Os experimentos foram realizados em duplicata. A Tabela 9 apresenta os parâmetros estimados e o erro de predição (determinado a partir da Equação 34) para cada um dos sistemas. A Figura 29 apresenta o decaimento da tensão interfacial predita pelo modelo e os dados experimentais determinados para cada sistema. Verifica-se que a tensão interfacial decaiu aproximadamente 2mN/m para cada sistema individualmente ao longo das primeiras 24 horas de contato. O valor da tensão interfacial apresentou-se bastante similar para os sistemas isento de LI e com o LI $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ nas 6 (seis) primeiras horas. Após 6 horas de contato, a TIF do sistema contendo o LI $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ foi reduzida de forma mais eficaz. Tal fato deve-se ao potencial deste LI como agente desemulsificante. Finalmente, o sistema contendo o LI $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ permitiu reduzir a TIF em aproximadamente 2 mN/m na primeira hora de contato, e manteve esta diferença ao longo das 24 horas de contato.

Apesar da diferença significativa entre os valores de TIF entre os sistemas contendo LI, os parâmetros pré-exponenciais (A e B) das equações mantiveram-se praticamente os mesmos, no entanto, os tempos de relaxação foram iguais. Diferenciando-se apenas do sistema sem a presença de LI, o qual apresentou tempo de relaxação superior aos sistemas contendo LI.

Tabela 9: Parâmetros estimados e erro de predição dos distintos modelos para sistemas água-petróleo. Os parâmetros definidos para realização dos experimentos foram: área inicial da gota (46,24 mm²) e período de oscilação igual (10s).

Líquido Iônico	A	B	τ_1	τ_2	Erro de Predição	R ²
-	0,851	1,218	1,364	13,777	4,99	0,49
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0,851	1,218	1,545	14,288	4,67	0,98
$[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0,851	1,218	1,364	13,777	6,65	0,63

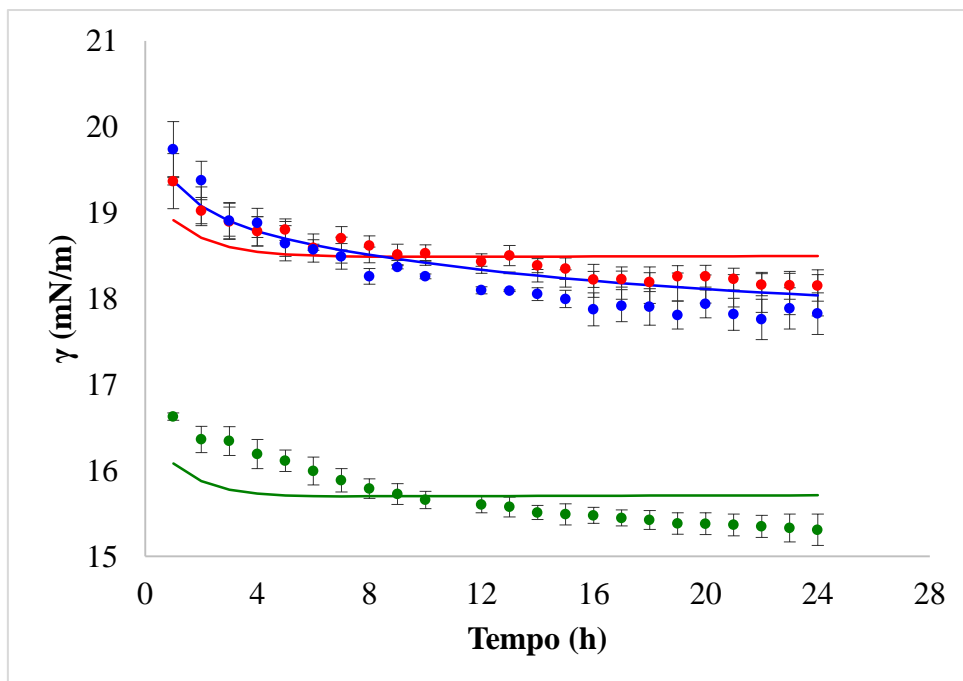


Figura 29: Curva de decaimento da tensão interfacial (γ) entre a água e o óleo como função do tempo e de LIs. (vermelho) isento de LI; (azul) $[C_8mim][NTf_2]=2,664mM$ e (verde) $[C_{12}mim][NTf_2]=2,664mM$. As linhas sólidas representam a equação de ajuste biexponencial de quatro parâmetros.

4.3 Testes reológicos interfaciais Dilatacionais

Ao final dos ensaios de tensão interfacial, utiliza-se interface formada para execução dos ensaios dinâmicos para obtenção das propriedades interfaciais dilatacionais. A Figura 30 apresenta resultados dos ensaios interfaciais dilatacionais com e sem a presença de sais (NaCl). Apesar dos módulos elásticos dilatacionais serem bastante similares, não conferem uma tendência clara do comportamento reológico dilatacional devido a magnitude os valores apresentados (Figura 30a). No entanto, podemos observar na Figura 30b que os ângulos de fase destas interfaces apresentam uma tendência de redução do ângulo de fase, e conseqüentemente, um aumento da elasticidade interfacial com a concentração de sais na fase aquosa. A redução do ângulo de fase entre concentrações de 0 e 50 g/L possuem uma redução discreta, quando comparada com a concentração de 150 g/L. Tal tendência foi recentemente verificado por ALVES *et al.* (2014) e YANG *et al.* (2006).

ALVES *et al.* (2014) estudaram a elasticidade interfacial por tensiometria de gota pendente com sistema composto por petróleo e água ultrapura com três concentrações de NaCl (0, 50 e 250g/L) para tempo de contato de 24h. Os autores relatam a formação de um filme interfacial bastante rígido devido à elevada atividade interfacial dos tensoativos, resultando no aumento da elasticidade e compressibilidade interfacial. YANG *et al* (2006) observaram esta tendência quando estudaram sistemas contendo asfaltenos dispersos em heptol e água ultrapura. Os autores verificaram uma dependência inicial da elasticidade interfacial com o tempo de contato, para a qual a elasticidade estabilizou-se. DICHARRY *et al.* (2006) avaliaram as propriedades de um petróleo cru e suas frações de destilação com água para tempos de contato de até 24h. Observam ainda que, ocorre um aumento discreto na elasticidade interfacial dos sistemas estudados.

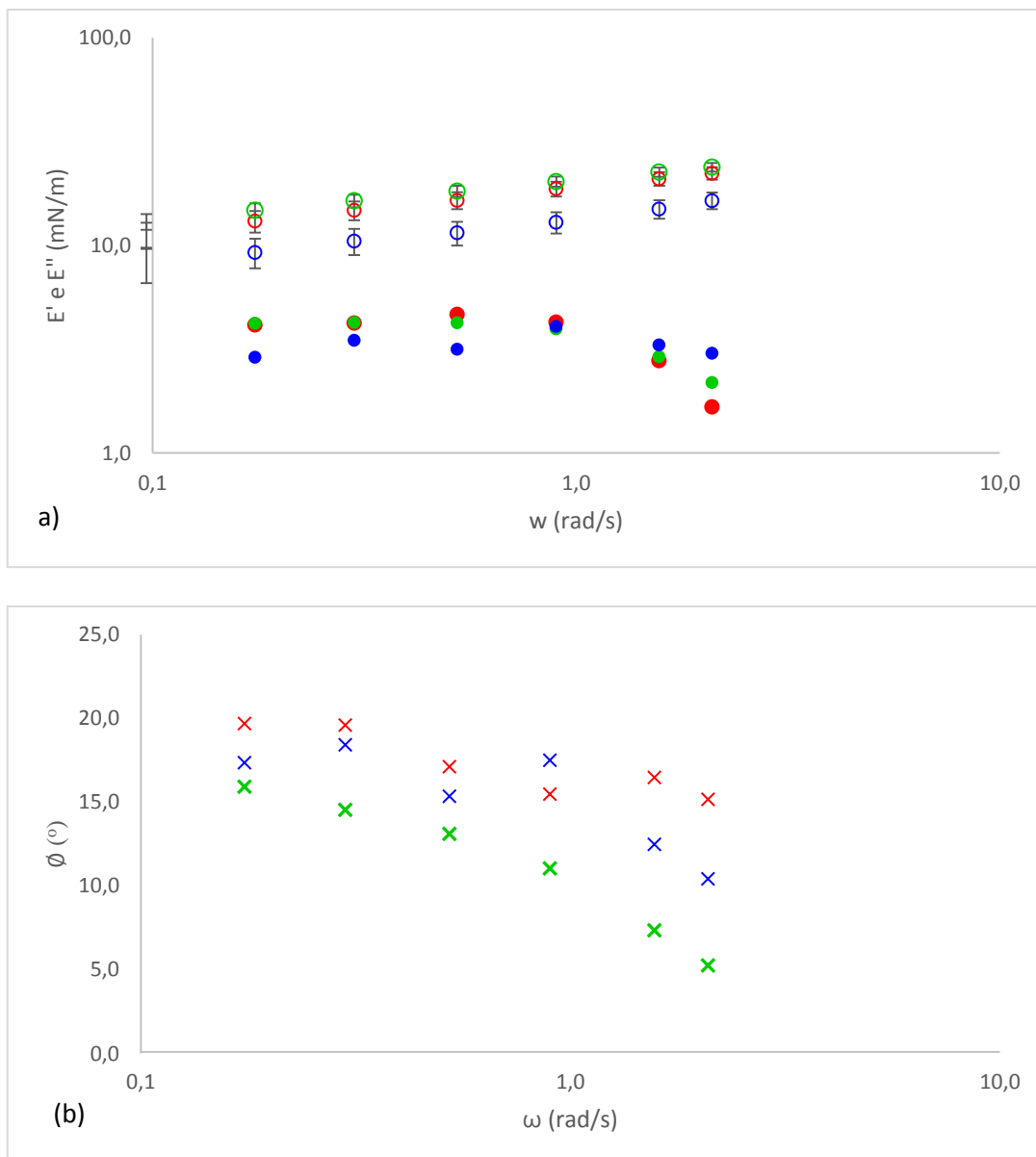


Figura 30: (a) Módulos interfaciais dilatacionais elástico (E' , círculos vazios) e viscoso (E'' , círculos preenchidos) e, (b) ângulo de fase (ϕ , cruces) para interfaces formadas em sistemas petróleo bruto e fase aquosa neutra com e sem NaCl para tempo de envelhecimento de 24horas e temperatura ambiente ($T=29,1^\circ\text{C}$). (vermelho) sem sal. (azul) 50g/L]; (verde) 150g/L.

Testes buscando avaliar o efeito dos líquidos iônicos sobre as propriedades de filmes interfaciais foram realizados para a fase aquosa neutra (água ultrapura – pH 7) para tempos de contato de 24horas. As Figuras 31a e 31b apresentam os módulos dilatacionais interfaciais e ângulos de fase, respectivamente. Conforme pode ser

observado na Figura 31a, interfaces sem a presença de líquidos iônicos apresentam um comportamento elástico bastante pronunciado, pois as moléculas tensoativas presentes no petróleo migram para a interface A/O, criando um filme interfacial com elevada elasticidade entre as fases. Por outro lado, a presença de líquidos iônicos reduz a componente elástica do filme interfacial de 17,01 mN/m (isento de LIs) para 2,65 mN/m e 0,57mN/m para sistemas contendo os LIs $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ e $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ dispersos na fase óleo, respectivamente. A Figura 31b apresenta os ângulos de fase dos sistemas avaliados, onde se observa uma tendência de aumento do ângulo de fase com a adição do líquido iônico e ainda com o tamanho da cadeia alquílica, tornando a interface mais viscosa. Verifica-se que os líquidos iônicos hidrofóbicos possuem boas propriedades tensoativas para o processo de tratamento de emulsões de petróleo, reduzindo a tensão interfacial entre as fases e, ao mesmo tempo sua elasticidade interfacial. SILVA *et al.* (2013) estudaram a quebra de emulsões de petróleo via micro-ondas utilizando líquidos iônicos como agentes desemulsificantes. Os autores também encontraram a dependência do tempo nas propriedades interfaciais dilatacionais a partir de três ensaios dilatacionais distintos.

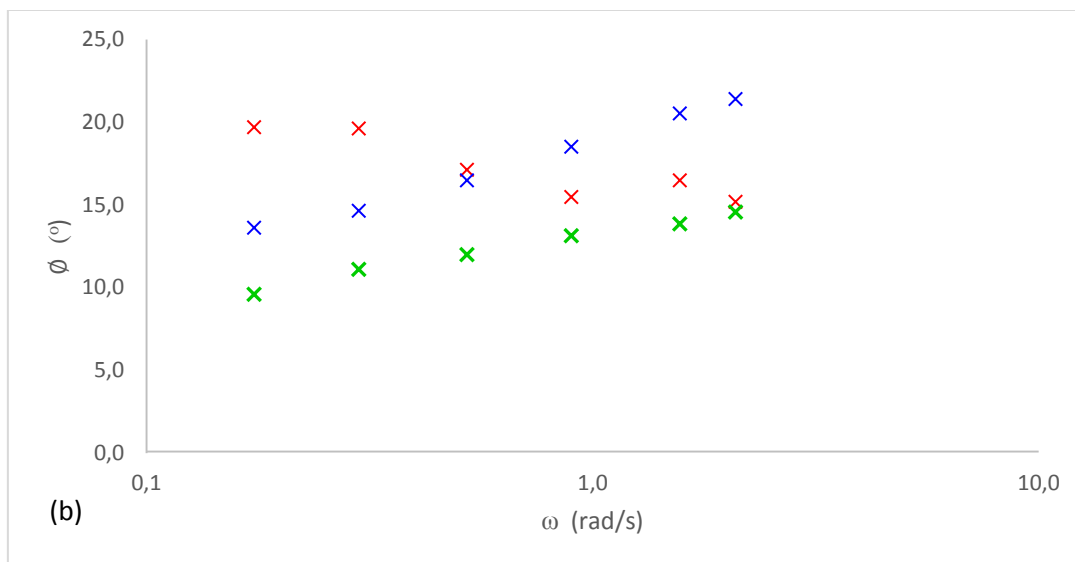
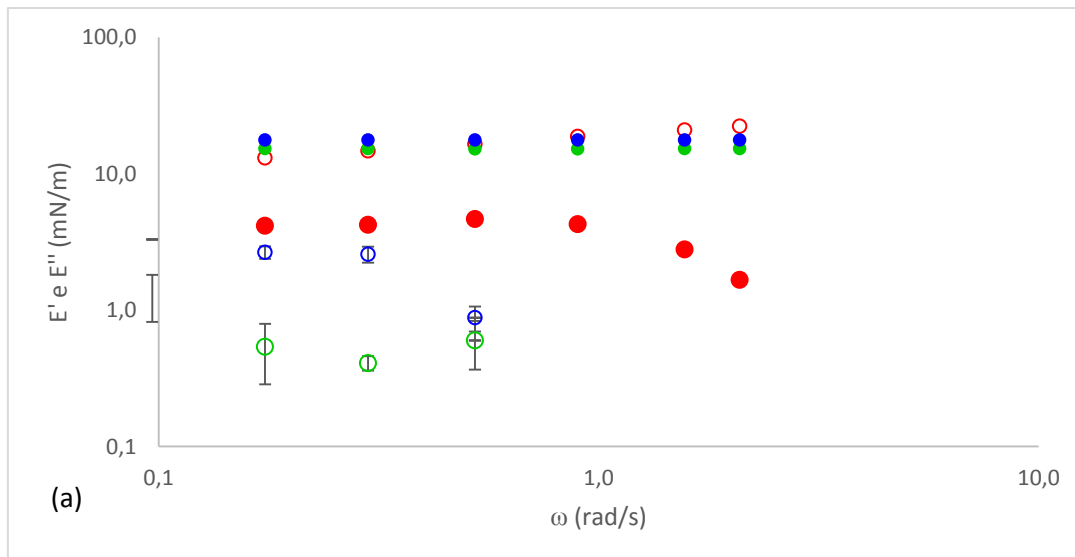


Figura 31: (a) Módulos interfaciais dilatacionais elástico (E' , círculos vazios) e viscoso (E'' , círculos preenchidos) e (b) ângulo de fase (ϕ , cruces) para interfaces formadas em sistemas petróleo bruto e fase aquosa (pH 7 e isenta de sais) com e sem líquidos iônicos para tempo de envelhecimento de 24 horas e temperatura ambiente ($T=29,1^\circ\text{C}$). (vermelho) isento de Lis; (azul) $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$; (verde) $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$.

4.4 Testes reológicos interfaciais Cisalhantes

Este tópico apresenta os resultados de reologia interfacial cisalhante, bem como o efeito do tempo de contato, salinidade, pH e líquidos iônicos nas propriedades viscoelásticas interfaciais.

4.4.1 Ensaios de varredura de tensão cisalhante

Para conhecer as propriedades reológicas transientes, buscou-se inicialmente, conhecer as propriedades da interface água-petróleo na região de viscoelasticidade linear a partir de ensaios de varredura de tensão cisalhante. O aumento da tensão tende a um comportamento não linear, podendo ter a existência de deslocamento do filme em contato com a geometria, e conseqüentemente, a quebra do filme interfacial.

Os ensaios de varredura de tensão (0,01 a 10 Pa) foram realizados em interfaces com tempo de contato de 12h e temperatura de 20°C. A Figura 32 apresenta curvas de G_i' e G_i'' vs τ em interfaces água-petróleo. Resultados dos testes de varredura de frequência estão em consonância com a literatura e são qualitativamente reprodutíveis, uma vez que a elevada complexidade do petróleo e podem resultar em desvios elevados (FAN *et al.*, 2010).

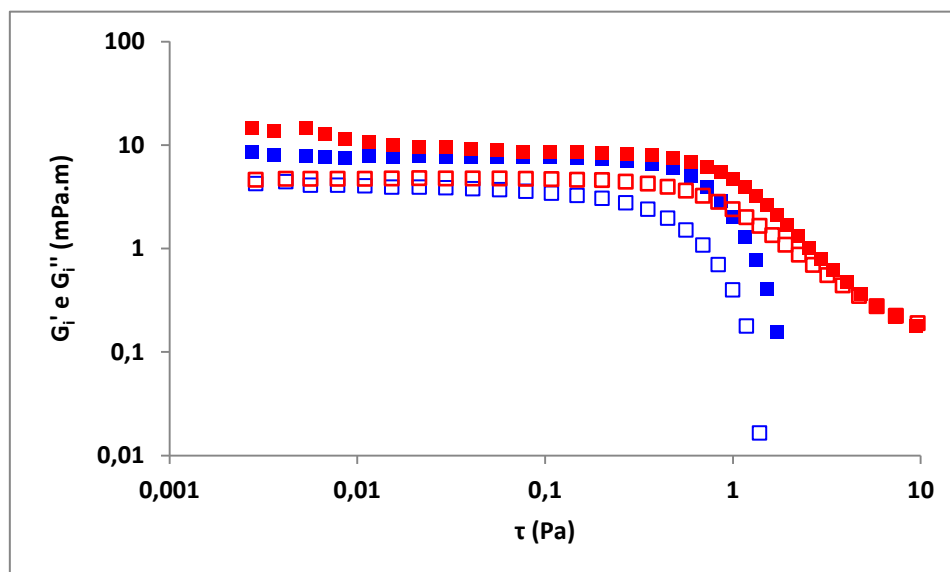


Figura 32: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) como uma função tensão cisalhante a frequência angular e temperatura constantes (1 rad/s Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12h(escala log-log). As cores (azul e vermelho) representam réplicas experimentais.

O valor da tensão cisalhante definido foi de 0,01 Pa (região de viscoelasticidade linear), onde $G_i' = 5,86 \pm 1,95$ mPa.m e $G_i'' = 7,70 \pm 2,94$ mPa.m. Em seguida, buscou-se realizar os ensaios de varredura de frequência para conhecimento do comportamento das propriedades viscoelásticas das interfaces água-petróleo em função da frequência. SPIECKER e KILPATRICK (2004) e VERRUTO *et al.* (2009) recomendam o uso de baixos valores de frequência para os ensaios de varredura de frequência, tais como 0,01 a 3 rad/s e 0,01 a 2 rad/s para evitar estresse excessivo no filme interfacial e modificar sua estrutura e/ou a conformação de tensoativos na interface.

4.4.2 Ensaios de varredura de frequência

Com o objetivo de avaliar a estrutura de filmes interfaciais do sistema em estudo, inicialmente, foram realizados ensaios de varredura de frequência para tempos de contato reduzidos ($t \leq 10h$). A partir de interfaces formadas, foram realizados ensaios de varredura de frequência para três tempos de contato, $t=2h$, 4h e 10h para uma mesma interface (Figura 33). Observa-se que, as componentes viscoelásticas interfaciais são bastante suscetíveis à aplicação da tensão cisalhante durante as dez primeiras horas de contato, quando o filme interfacial não está completamente formado. Por outro lado, a interface recupera-se rapidamente ao cessar a tensão. Os comportamentos reológicos apresentados por estes filmes interfaciais indicam a existência de uma estrutura coesa entre as fases e que intensifica com o aumento do tempo de contato. Comportamento similar é apresentado por VERRUTO *et al.* (2009) ao estudarem um sistema modelo [1% de asfalto em uma mistura de heptano/tolueno (40:60 v/v)]. Os autores relataram que o comportamento reológico apresentado é típico de uma solução polimérica, com uma rede de moléculas consolidadas (Figura 13b). A Figura 34 apresenta o ângulo de fase para estes experimentos. Podemos observar que, os ângulos de fase reduziram de 2h para 10h de contato, tal comportamento confirma o enrijecimento do filme interfacial por tensoativos presente no petróleo.

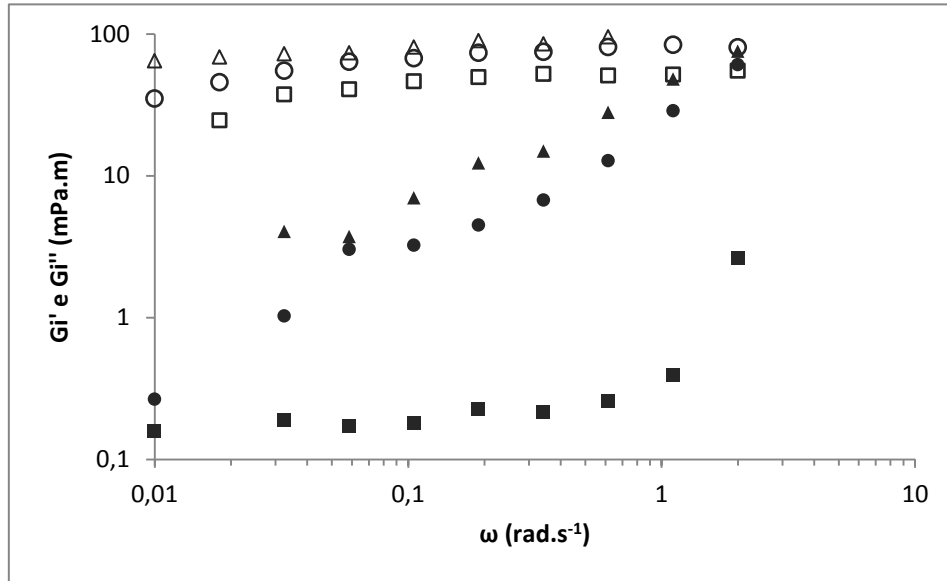


Figura 33: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_1' , vazios) e viscoso (G_1'' , preenchidos) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para distintos tempos de envelhecimento. (\square) 2h; (\circ) 4h e (Δ) 10h.

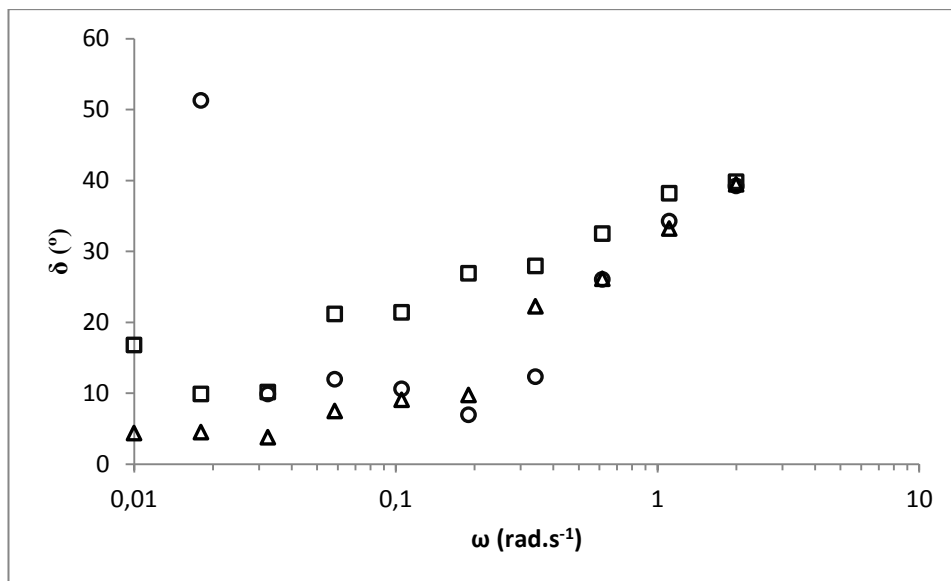


Figura 34: Ângulos de fase δ ($^\circ$) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para distintos tempos de envelhecimento. (\square) 2h; (\circ) 4h e (Δ) 10h.

A partir dos dados dispostos nas Figuras anteriores (Figuras 33 e 34), verificou-se que, as interfaces tendem a sair de um comportamento de líquido viscoelástico e, ao passar

do tempo, tendem a se comportar como sólidos viscoelásticos (ângulos de fase inferiores a 45°). O baixo tempo de contato resultou em filmes interfaciais altamente elásticos, pois a literatura relata que valores superiores a 5-10mPa.m são significativos (SPIECKER e KILPATRICK, 2004).

Para a validação da reprodutibilidade experimental, foram realizados ensaios de varredura de frequência a 12 horas de contato e água ultrapura- isenta de sais. A Figura 35 apresenta as curvas dos módulos interfaciais como função da frequência, de acordo com a Figura 13 (Cap. 2). Especificamente, os módulos apresentados nesta Figura, correspondem a testes em duplicata para 12h de contato. No experimento de varredura de frequência, a resposta dinâmica descreve a zona de fluxo (baixas frequências), onde a componente elástica é menos significativa que a componente viscosa ($G'' > G'$). Nestes casos a interface, é considerada como um líquido viscoelástico, já que existe uma componente elástica e $\delta < 90^\circ$. A inclinação das curvas de G' e G'' vs ω segue a lei de Potência ($G \propto \omega^n$), com $n=3,7$ para G' , $n=0,44$ para G'' . Os parâmetros n apresentados por estes ensaios se aproximam da Figura 13d, onde a existência de moléculas previamente consolidadas interface, vale ressaltar que os ângulos de fase nestes experimentos são menores que 30° , resultando em um comportamento de sólido viscoelástico. O sólido viscoelástico é definido por ângulos de fase compreendidos entre $0^\circ < \delta < 45^\circ$.

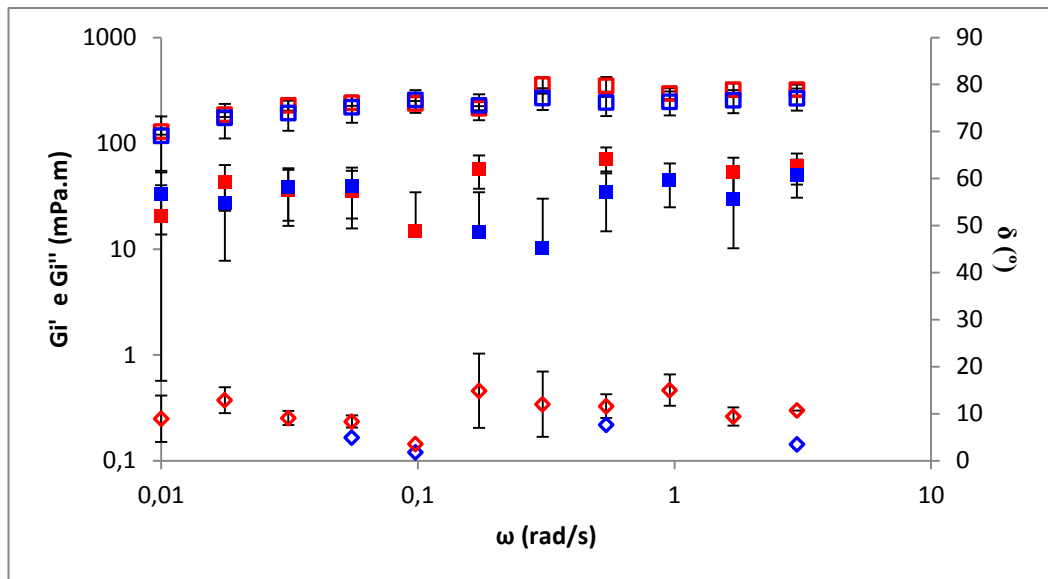


Figura 35: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C). As cores (vermelho e azul) referem-se aos ensaios realizados em duplicata.

Cabe ressaltar que uma resposta viscoelástica diferente é observada para cada filme formado, visto que, a formação do filme interfacial de sistemas complexos auto-organizáveis pode resultar em estruturas com diferentes níveis de consolidação, em consonância com o tempo de contato. Em outras palavras, o tempo de envelhecimento do sistema influencia diretamente as características mecânicas do filme interfacial. De fato, a ação do tempo de envelhecimento sobre a estabilização de emulsões tem sido relatada na literatura e está de acordo com o que se observa na prática industrial e laboratorial (SPIECKER e KILPATRICK, 2004; FAN *et al.*, 2010). Diante desta avaliação, realizaram-se ensaios com tempo de envelhecimento de 24 horas para avaliar a elasticidade em um filme consolidado. A Figura 36 apresenta dados experimentais de ensaios realizados em tempos de envelhecimento de 12 e 24 horas. Observa-se que a componente elástica apresenta um incremento para frequências angular abaixo de 0,05 rad/s e para valores superiores à esta componente apresenta uma tendência independente da frequência angular. Aplicando a Lei de Potência para estes experimentos, não foi possível obter ajustes significativos do parâmetro exponencial n devido à magnitude dos módulos dilatacionais interfaciais para os tempos de envelhecimento de 12h e 24h. Tal

comportamento foi pronunciado ainda pelo elevado grau de dispersão ao longo da faixa de frequência estudada.

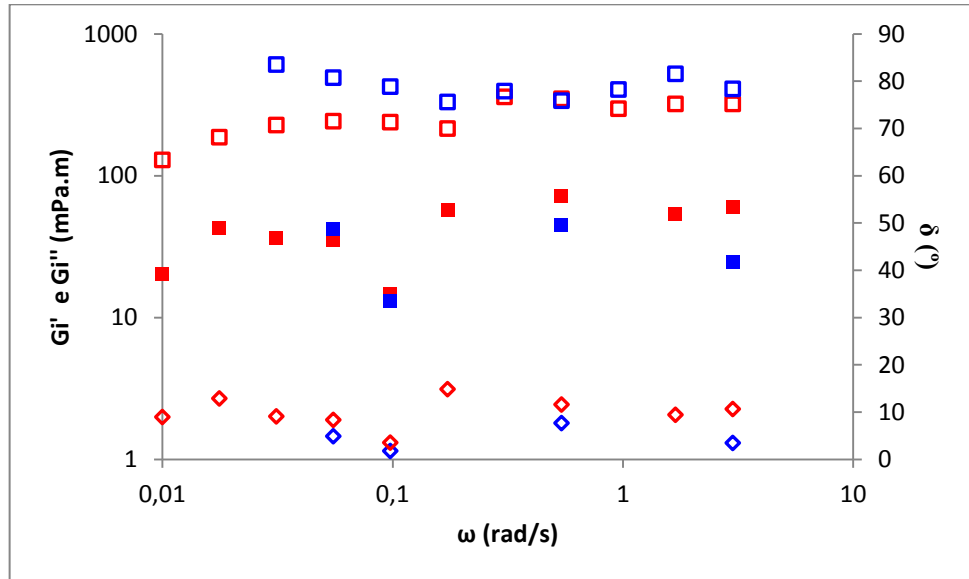


Figura 36: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para distintos tempos de envelhecimento. (vermelho) 12h; e (azul) 24h.

4.4.2.1 Efeito do pH.

A influência do pH nas propriedades viscoelásticas e a estabilidade de emulsões foram avaliadas através de ensaios de ultracentrifugação. Foram realizados ensaios de varredura de frequência variando o pH da fase aquosa, nos seguintes valores: pH 2, pH 7 e pH 12. Estes experimentos foram realizados com o objetivo de elucidar o comportamento reológico do filme interfacial formado. As Figuras 37 e 38 apresentam os módulos interfaciais cisalhantes para sistemas contendo fase aquosa com distintos pHs e tempos de contato de 12h e 24h. Observou-se que, para nos dois tempos avaliados, os módulos interfaciais dos sistemas com pH 7 são maiores que os módulos interfaciais para sistema contendo fase aquosa ácida e básica. Tal fenômeno é atribuído à presença de TNs que possam ter grupos funcionais carboxílicos primários (principalmente os maltenos), os quais são ionizáveis a elevados pHs (POTEAU *et al.*, 2005).

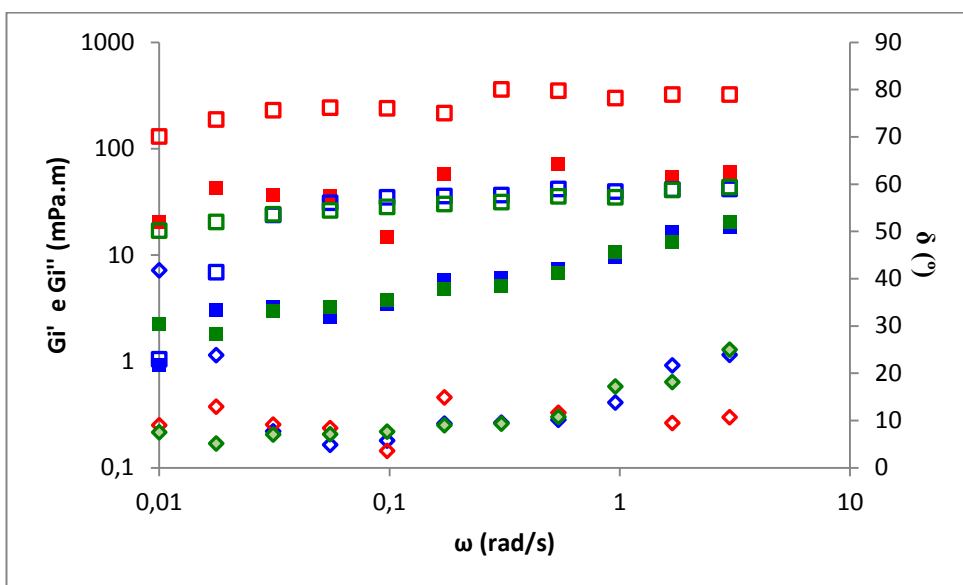


Figura 37: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12horas. (azul) pH 2; (vermelho) pH 7; (verde) pH 12.

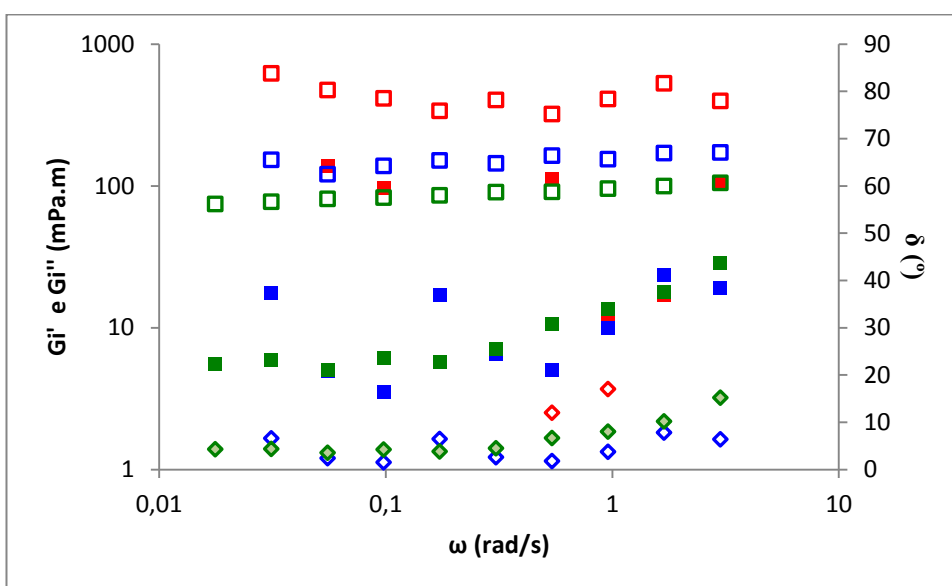


Figura 38: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 24horas. (azul) pH 2; (vermelho) pH 7; (verde) pH 12.

Em virtude dos módulos elásticos interfaciais serem dependentes da frequência angular ω , e, para valores de frequência angular de 0,1 a 3 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ os mesmos mostraram-se independentes da frequência angular, portanto, buscou-se avaliar os desvios padrão amostrais dos módulos interfaciais nas três condições de pHs apresentadas nas Figuras 37 e 38. Nesta análise, foram utilizados sete pontos amostrais de cada condição experimental afim de analisar a variabilidade das componentes viscoelásticas interfaciais ao longo do tempo de envelhecimento das interfaces.

A partir do tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos, verifica-se que os módulos elásticos interfaciais para os valores de pH 2 e 7 são diferentes para tempos de contato de 12 e 24 horas. Por outro lado, valores de G_i' para o pH 12 não apresentaram-se estatisticamente distintos para os tempos avaliados. KOKAL (2002) apresentou o efeito do pH (sem sal) na estabilização e emulsões do tipo água-em-óleo, onde valores de pH ótimos para a separação das fases são acima de 10, relatando que na faixa de pH ótima o filme interfacial exibe uma elasticidade mínima, resultando assim, em uma elevada eficiência de separação. Para as condições experimentais realizadas nesta tese, não foi possível realizar a separação das fases devido à elevada elasticidade do filme interfacial conferida pelos TNs. Entretanto, observa-se uma nítida redução dos módulos interfaciais cisalhantes na condição de pH 12 quando comparado aos pHs 2 e 7.

Os dados das Figuras 37 e 38 estão sumarizados na Tabela 10, e apresenta os resultados dos módulos interfaciais para sistemas com tempos de contato de 12h e 24h para os valores de pHs estudados neste trabalho. A partir desta Tabela, é evidente que o módulo elástico interfacial é reduzido significativamente ao trabalhar com pH básico, com consonância à faixa de pH citada por KOKAL (2002).

Tabela 10: Desvios padrão amostral de G_i' e G_i'' para tempos de envelhecimento de 12 horas e 24 horas e fase aquosa isenta de sais.

Módulo Interfacial cisalhante	pH	Tempo de contato, h	G_i' e G_i'' (mPa.s)	Desvio padrão
Módulo Elástico	2	12	33,16	10,77
		24	151,71	16,03
	7	12	303,59	54,46
		24	423,62	70,78
	12	12	30,08	8,15
		24	86,39	10,88
Módulo Viscoso	2	12	7,58	5,60
		24	11,91	7,41
	7	12	299,99	54,65
		24	79,82	52,52
	12	12	6,78	5,71
		24	10,05	7,39

Depois de avaliar o efeito do pH nas propriedades viscoelásticas das interfaces dos sistemas água-petróleo, buscou-se analisar a influência da salinidade em propriedades viscoelásticas interfaciais do sistema.

4.4.2.2 Efeito da salinidade

Foram utilizadas três concentrações de sais (NaCl= 0,50 e 150g/L) para avaliar o efeito da salinidade nas propriedades viscoelásticas das interfaces. As Figuras 39a e 39b apresentam curvas de varredura de frequência à tensão e temperatura constantes. É possível observar, qualitativamente uma diferença na consolidação dos filmes para sistemas isento e com sais, no entanto, não foi possível obter o parâmetro da Lei de Potência devido à elevada dispersão dos dados na faixa de frequência estudada. Observa-se ainda que, as componentes elástica e viscosa destes filmes diferenciam-se entre si pela presença de sais, onde os sistemas são diferentes para tempo de contato de 12h. VERRUTO *et al.* (2009) relataram que a presença de sais impõe uma barreira que retarda a consolidação das moléculas na interface, manifestando-se no módulo elástico cisalhante, ao contrário de sistemas isentos de sais, onde a adsorção e organização das moléculas tensoativas é imediata. Para o tempo de contato de 24h, as componentes

elásticas das três concentrações se apresentaram bastante similares, logo, sistemas interfaciais contendo sais necessitam de um maior tempo de contato entre as fases para que ocorra a migração dos TNs da fase óleo para a interface.

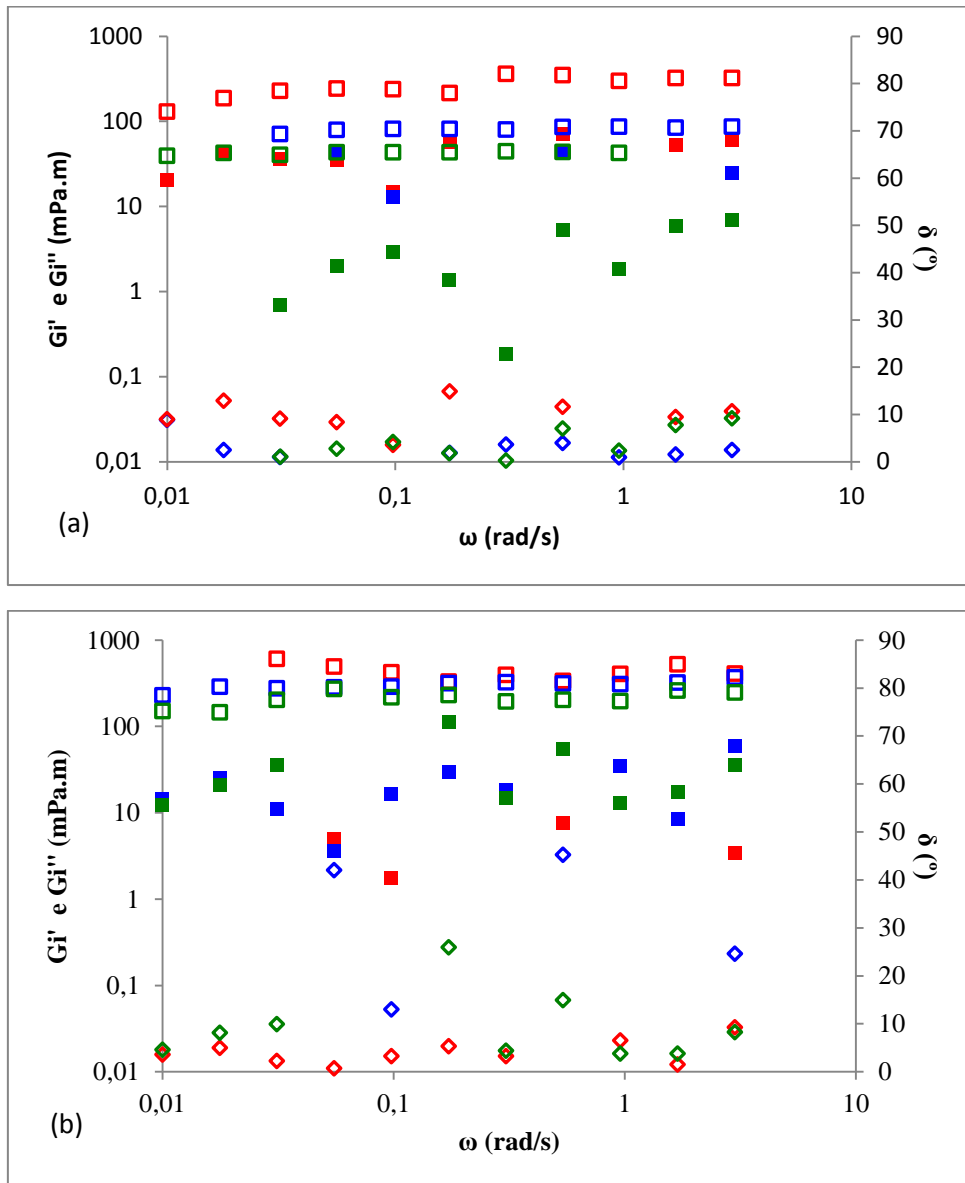


Figura 39: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , quadrados preenchidos) e ângulo de fase (δ , losangos vazios) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de (a)12h e (b) 24h para fase aquosa neutra, pH 7. (vermelho) 0g/L; (azul) 50g/L e (verde) 150g/L.

4.4.2.3 Efeito da salinidade e do pH

Para avaliar o efeito do pH sobre as propriedades viscoelásticas, foram selecionados três valores de pH (pH 2, 7 e 12) para a fase aquosa para três concentrações de sais (0, 50 e 150 g/L). Logo, foram avaliadas as condições acima descritas para sistemas com 12h de contato. As Figuras 40, 41 e 42 resumem as propriedades viscoelásticas em função da frequência para os sistemas com pH 7, 2 e 12, respectivamente. Observa-se a mesma tendência dos módulos interfaciais para os pHs 2 e 12 quando comparados com o pH 7. Isto comprova na literatura que, a separação das fases está correlacionada dentro do intervalo de pH entre pH 2 e pH 12, em termos de estabilidade (KOKAL, 2002). Logo, a variação dos módulos interfaciais cisalhantes deveria seguir esta regra. Os módulos interfaciais cisalhantes dos sistemas com pH 12 isento e com sal (0, 50 e 150g/L) apresentaram módulos menores que os demais sistemas avaliados. VERRUTO *et al.* (2009) relatam que a adição de sais em fase aquosa ácida e alcalina reduz a tensão interfacial, possibilitando a adsorção de moléculas tensoativas do meio líquido se adsorverem na interface com mais facilidade devido a protonação/desprotonação, entretanto, tal fenômeno não foi evidenciado nestes testes.

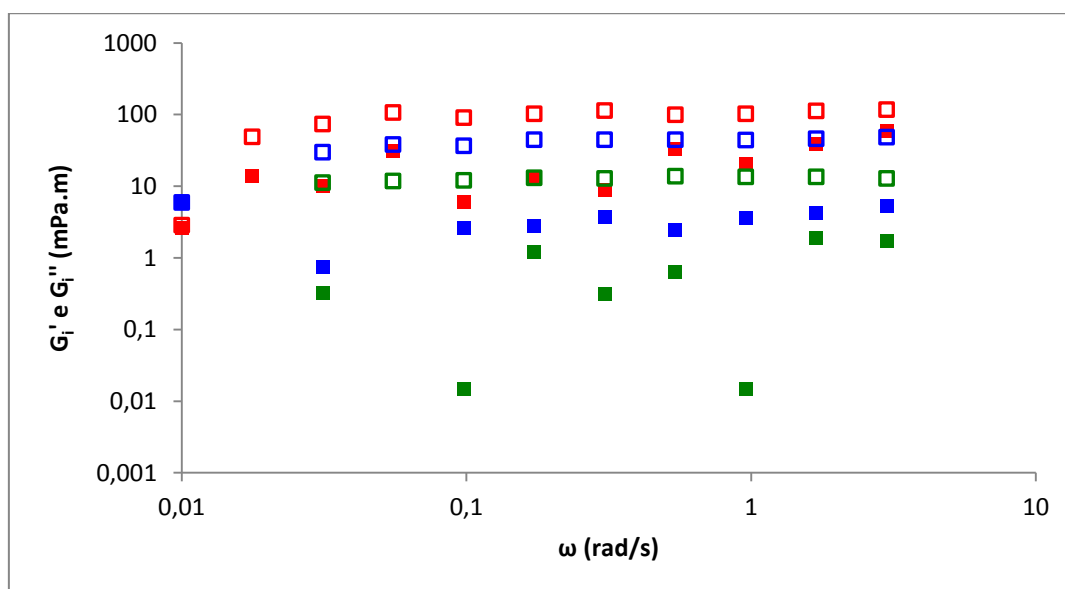


Figura 40: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12 horas para fase aquosa ácida, pH 2. (vermelho) 0g/L; (azul) 50g/L e (verde) 150g/L.

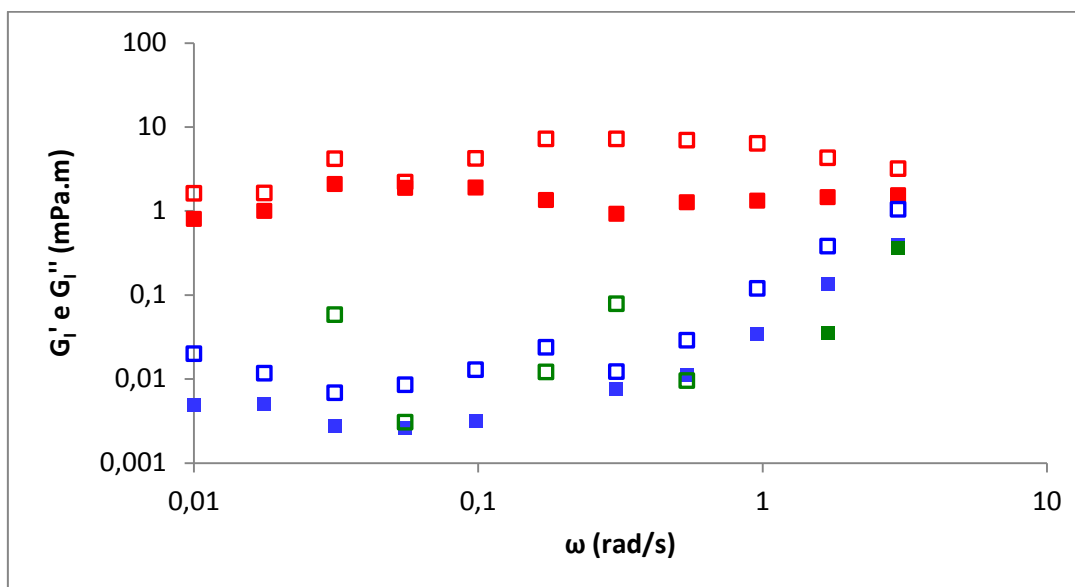


Figura 41: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12horas para fase aquosa básica, pH 12. (vermelho) 0g/L; (azul) 50g/L e (verde) 150g/L.

Após conhecidas as propriedades viscoelásticas cisalhantes dos sistemas água-petróleo, foram realizados ensaios interfaciais cisalhantes afim de verificar o efeito dos líquidos iônicos $[C_8mim][NTf_2]$ e $[C_{12}mim][NTf_2]$ nas propriedades viscoelásticas dos filmes interfaciais.

4.4.2.4 Efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion.

Foram realizados ensaios reológicos interfaciais para avaliar a influência do tamanho do cátion do líquido iônico na redução das componentes viscoelásticas de interfaces formadas com fase aquosa e petróleo. As Figuras 42 e 43 mostram valores comparativos de ensaios de varredura de frequência sob as mesmas condições experimentais em função do tempo de contato e concentração de LI na fase óleo (2,66 μ mol/g de óleo). Verificou-se que, não existe uma correlação bem definida entre os módulos viscoelásticos e a Lei de Potência para os sistemas contendo LIs (Figura

13). No entanto, as respostas viscoelásticas dos módulos interfaciais cisalhantes apresentaram a mesma tendência de aumento com o tempo e com os cátions avaliados.

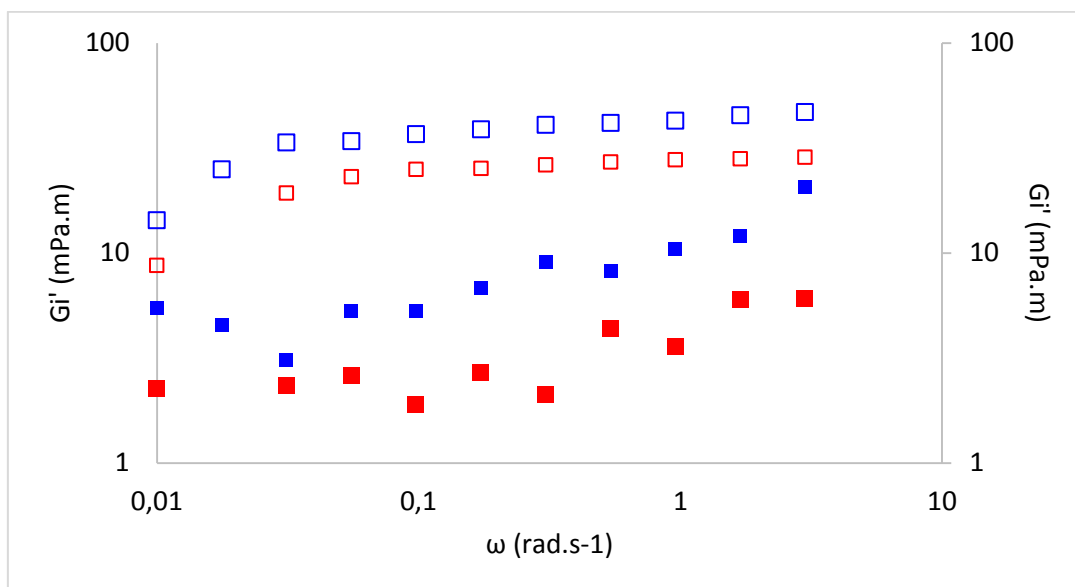


Figura 42: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) distintos tempos de contato; (vermelho) 12h; e, (azul) 24h. Fase aquosa composta por água ultrapura e isenta de sais; fase óleo composta por petróleo [C₈mim][NTf₂] com solubilizados.

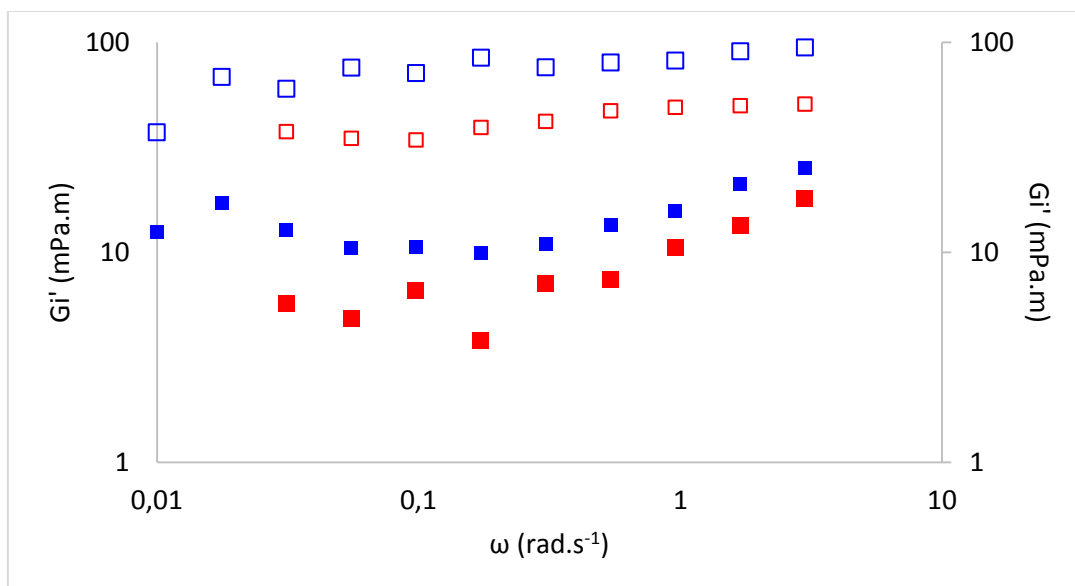


Figura 43: Módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma em função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) distintos tempos de contato; (vermelho) 12h; e, (azul) 24h.

Fase aquosa composta por água ultrapura e isenta de sais; fase óleo composta por petróleo [C₁₂mim][NTf₂] com solubilizados.

As Figuras 44 e 45 apresentam os módulos viscoelásticos interfaciais cisalhantes para os tempos de contato de 12h e 24h, respectivamente. Verifica-se nos dois casos que, a redução da elasticidade interfacial cisalhante é maior para o LI [C₈mim][NTf₂] quando comparado ao [C₁₂mim][NTf₂] na frequência angular avaliada.

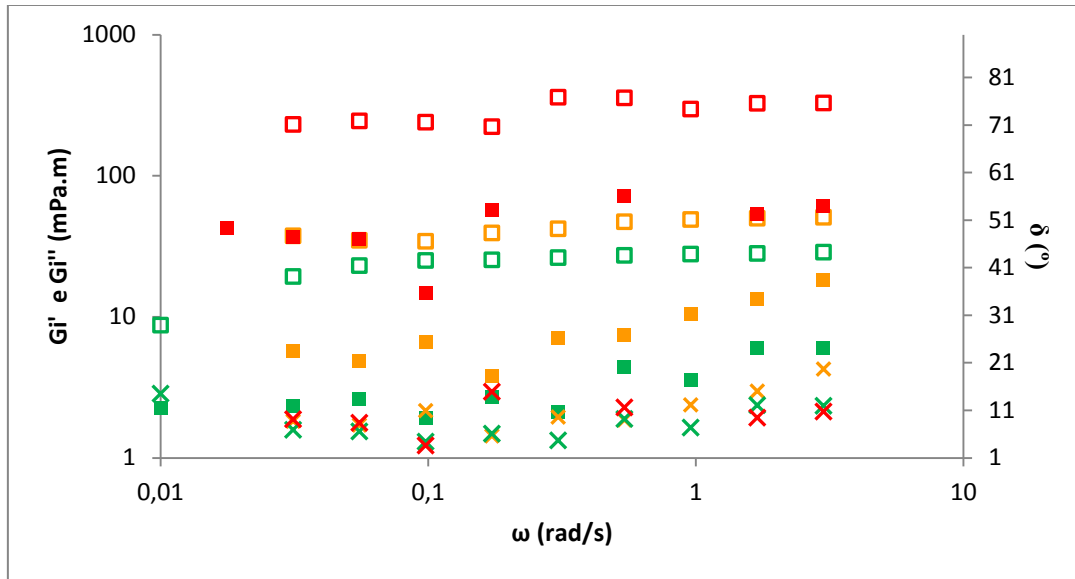


Figura 44: Efeito dos líquidos iônicos nos módulos interfaciais cisalhantes (G_i' , quadrados vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) e ângulo de fase (δ , cruz) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12 horas e fase aquosa com pH 7. (vermelho) isento de Lis; (verde) [C₈mim][NTf₂]; e, (laranja) [C₁₂mim][NTf₂].

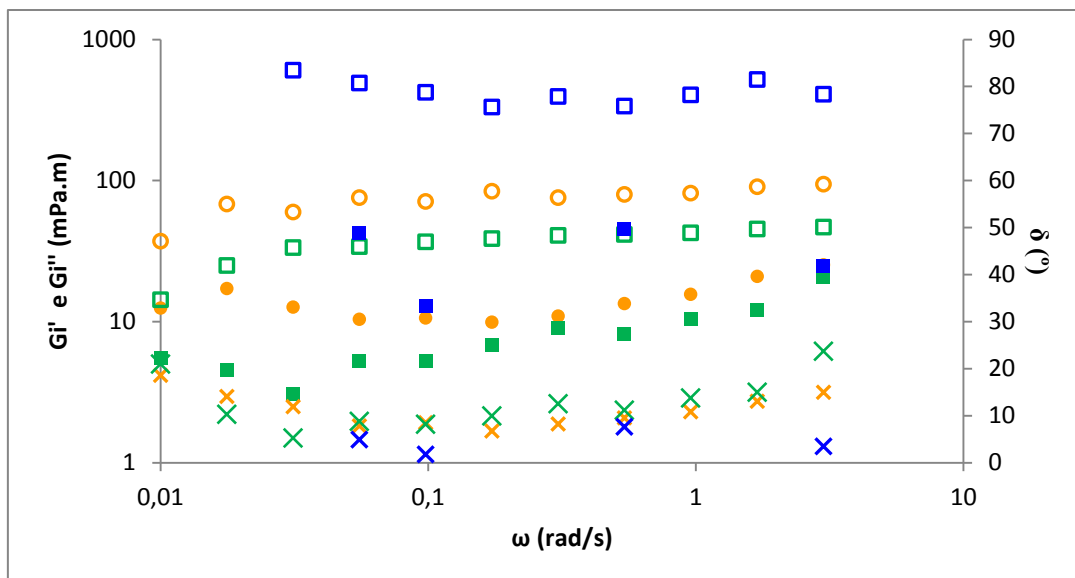


Figura 45: Efeito dos líquidos iônicos nos módulos interfaciais cisalhantes elástico (G_i' , vazios) e viscoso (G_i'' , preenchidos) como uma função da frequência angular a tensão e temperatura constantes (0,01 Pa e 20°C) para tempo de envelhecimento de 12 horas e fase aquosa com pH 7. (azul) isento de LIs; (verde) $[C_8mim][NTf_2]$; e, (laranja) $[C_{12}mim][NTf_2]$.

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 42, 43, 44 e 45, buscou-se identificar uma faixa de correlação entre os módulos interfaciais cisalhantes e os líquidos iônicos utilizados nesta tese nas respectivas condições experimentais. A Tabela 11 sumariza os valores dos módulos dos sistemas com fase aquosa neutra, com e sem a presença dos LIs. Esta redução deve-se à viscosidade da fase óleo, o que dificulta o processo de migração dos LIs da fase óleo para a interface, sendo que o LI $[C_8mim][NTf_2]$ possui maior mobilidade pelo seu tamanho reduzido comparado ao LI $[C_{12}mim][NTf_2]$ e estabilidade conferida ao filme interfacial na presença dos mesmos, ou seja, uma molécula tensoativa confere uma elasticidade mínima ao filme interfacial.

Tabela 11: Módulos interfaciais cisalhantes em função da presença de líquidos iônicos na fase óleo e fase aquosa isenta de sais e pH 7.

	Tempo (h)	Líquido Iônico	Módulo (mPa.m)	Desvio Padrão
Módulo Elástico Interfacial	12h	Isento	303,59	54,46
		$[C_8mim]^+[NTf_2]^-$	26,88	1,41
		$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$	44,49	6,21
	24h	-	433,53	93,74
		$[C_8mim]^+[NTf_2]^-$	41,82	3,53
		$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$	82,42	8,04
Módulo Viscoso Interfacial	12h	-	299,99	54,65
		$[C_8mim]^+[NTf_2]^-$	3,81	1,73
		$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$	9,53	4,84
	24h	-	52,94	57,87
		$[C_8mim]^+[NTf_2]^-$	10,36	5,05
		$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$	15,25	5,83

A Figura 46 apresenta a componente elástica interfacial cisalhante destes experimentos como uma função dos líquidos iônicos. A partir desta Figura, fica evidente a redução do módulo elástico interfacial em função da adição de líquidos iônicos. Cabe ressaltar que os líquidos iônicos utilizados nesta tese obtiveram resultados similares nos ensaios reológicos interfaciais cisalhantes, no entanto, o líquido iônico $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ apresentou propriedades pouco inferiores ao líquido iônico $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$, tal fato pode ser relacionado às elasticidades mínimas dos filmes interfaciais formados e, ao mesmo tempo às suas viscosidades dinâmicas, pois os líquidos iônicos $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ e $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$, os quais apresentam valores de 93,053 e 154,33 mPa.s, respectivamente (TARIQ *et al.*, 2011). O efeito da viscosidade deve ser considerado ao analisar os ensaios cisalhantes quando comparados com os resultados de tensiometria dilatacional, visto que o volume de óleo no qual está disperso o líquido iônico é aproximadamente 100 vezes maior.

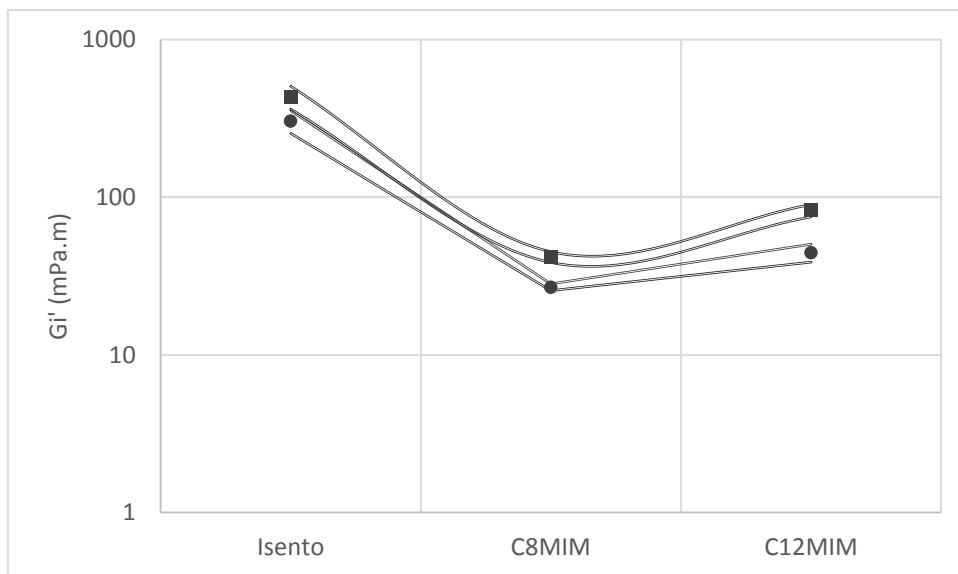


Figura 46: Módulo elástico interfacial cisalhante (G_i') para interfaces formadas em sistemas petróleo bruto e fase aquosa (pH 7 e isenta de sais) com e sem líquidos iônicos como uma função do cátion do líquido iônico para tempos de contato e $T = 20^\circ\text{C}$. (●) 12h. (■) 24h.

4.5 Testes de quebra de emulsões via ultracentrifugação

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos nos ensaios de quebra de emulsões do tipo água em óleo sob diversas condições experimentais, buscando compreender o efeito dos líquidos iônicos.

A Tabela 12 sumariza os resultados dos testes de quebra nas condições experimentais com líquidos iônicos e fase aquosa isenta de sais para os pHs 7, 12 e 2 para emulsões com teor de água inicial (TA) de 45% (v/v). As condições experimentais com o LI $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ apresentaram eficiências de separação de 87,41% e 98,89% para os ensaios realizados com pH 7 e concentrações deste LI iguais a 0,75 e 1,50 $\mu\text{mol/g}$ de emulsão. Elevadas eficiências de separação também ocorreram para este LI com pH 12. O líquido iônico $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ apresentou elevada eficiência de separação somente em pH 7.

Tabela 12: Eficiências de separação para os testes realizados em ultracentrifugação a 15.000rpm, com tempo de operação de 30min e temperatura constante de 20°C.

[C₈mim][NTf₂]						
Ensaio	DTG(4,3)	[LI] μmol/g emulsão	pH	TA (%)¹	AL (mL)²	EF(%)
1	17,91	0,75	7	47,82	12,50	87,41
2	13,39	1,50	7	45,23	14,00	98,89
3	15,23	0,75	12	46,55	12,70	93,10
4	13,20	1,50	12	46,71	13,40	91,07
5	21,27	0,75	2	43,45	0,00	0,00
6	11,64	1,50	2	43,73	0,00	0,00
[C₁₂mim][NTf₂]						
7	12,42	0,75	7	51,17	14,50	92,91
8	24,79	1,50	7	42,12	13,00	98,07
9	13,90	0,75	12	47,53	0,00	0,00
10	19,25	1,50	12	44,78	0,00	0,00
11	40,69	0,75	2	45,87	0,00	0,00
12	26,98	1,50	2	46,50	0,00	0,00

¹TA – Teor de água; ²AL – água livre.

A partir das eficiências dos ensaios de quebra de emulsões, constatou-se a aplicação dos LIs como agentes desemulsificantes, visto que, os LIs podem se comportar como tensoativos e formar micelas a depender do meio em que está disperso (GENG *et al.*, 2010). Tal evidência também foi confirmada em estudo realizado por SILVA (2014). Por se tratar de ensaios de quebra de emulsões a temperatura constante, acredita-se que pelo fato do LI - [C₁₂mim][NTf₂] apresentar viscosidade e peso molecular mais elevados, este LI apresenta menor mobilidade quando comparado com o [C₈mim][NTf₂]. Tal fato resultou em uma melhor eficiência do LI com menor cadeia alquílica.

SILVA (2014) realizou um estudo de quebra de emulsões água óleo brasileiro ácido utilizando irradiação micro-ondas e aquecimento térmico. O processo de quebra realizado pela autora consiste em irradiação micro-ondas durante 15min a temperatura fixa (120°C) e o aquecimento convencional durante 30min a 120°C, distribuídos em 15 min para o aquecimento da amostra e 15 min durante os quais a amostra se manteria a temperatura fixada.

O processo de quebra de emulsões de petróleo por ultracentrifugação utilizando líquidos iônicos como agentes desemulsificantes apresentou eficiências maiores que ensaios com a separação via micro-ondas obtida por SILVA (2014). Diante do exposto,

foi possível constatar que a presença de LI no processo de quebra de emulsões por ultracentrifugação à temperatura ambiente foi possível através da obtenção dos resultados experimentais da eficiência de separação similares aos experimentos com micro-ondas (Tabela 13).

Tabela 13: Eficiências de quebra de emulsões utilizando LI como agente tensoativo para os testes realizados por ultracentrifugação e comparativo com a literatura consultada.

Processo	$\mu\text{mol/g}$ de emulsão	EF (%)
Ultracentrífuga	0,75	92,91%
Micro-ondas ¹	6,02 ¹	91,4% ¹
Aquecimento térmico ¹	6,02 ¹	6,2% ¹

¹SILVA (2014).

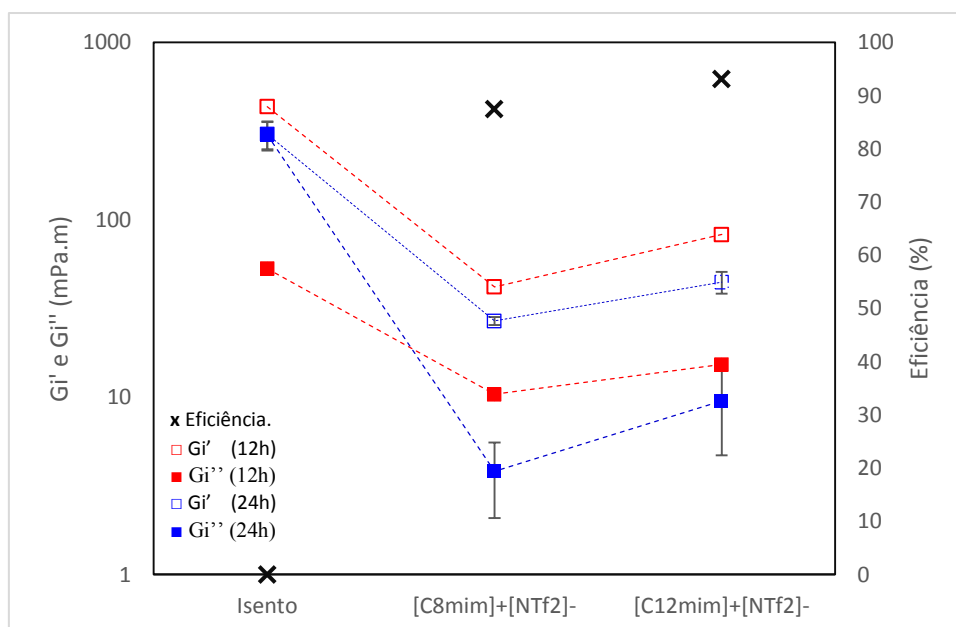


Figura 47: Propriedades viscoelásticas interfaciais do sistema água-petróleo para tempos de contato de 12h e 24h. Composição da fase aquosa (pH 7 e isenta de sais) e oleosa (petróleo com e sem líquido iônico) a 20°C.

A Figura 47 sumariza os resultados dos módulos viscoelásticos interfaciais cisalhantes e as eficiências da separação de fases via ultracentrifugação. A partir destes resultados, verifica-se que a redução dos módulos elásticos interfaciais ocorrida no sistema composto por petróleo (com líquidos iônicos) e água (pH 7 e sem sal) resultam na separação das fases, possuindo eficiência de separação superior a 90% para os dois LIs estudados nesta tese.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Técnicas de medição das propriedades interfaciais têm sido empregadas recentemente para desenvolver metodologias e avaliar a formação e estrutura do filme interfacial em emulsões de petróleo. Em particular, as técnicas de tensiometria interfacial e reologia interfacial dilatacional são capazes de trazer informações úteis sobre a atividade de tensoativos naturais e aditivos químicos de interesse. No entanto, a técnica de reologia interfacial cisalhante ainda é pouco explorada devido à sensibilidade do sistema, portanto, alguns equipamentos com alta sensibilidade foram lançados no mercado somente na última década. Os poucos trabalhos existentes utilizando a reologia interfacial cisalhante, apresentam estudos de sistemas modelos. A falta de estudos reológicos interfaciais cisalhantes de sistemas água-petróleo se torna uma barreira no desenvolvimento desta técnica para fins de inferência na estabilidade das emulsões, bem como, no melhor entendimento nos processos de adsorção em interfaces líquido-líquido.

Esta tese apresentou a aplicação técnica de reometria interfacial cisalhante focada na compreensão da atuação de líquidos iônicos na desestabilização de emulsões de petróleo via ultracentrifugação. Além disso, efetuou-se o confronto de resultados de reologia cisalhante com reologia dilatacional. Para tanto, foram identificadas as condições experimentais para a mensuração das propriedades viscoelásticas de interfaces petróleo – água, de forma a avaliar a estabilidade do filme interfacial.

Ao final desta tese, a técnica de reologia interfacial cisalhante mostrou-se aplicável a sistemas reais contendo petróleo. Devido à complexidade do sistema, foi possível determinar e explicar os aspectos fenomenológicos decorrentes da deformação do filme interfacial associada ao tratamento químico (com e sem adição de desemulsificante) e também com e sem a presença de sais.

Os resultados de reologia interfacial cisalhante de sistemas envolvendo petróleo-água permitiram tecer as seguintes conclusões: Os líquidos iônicos possuem destacada atividade interfacial e promovem uma queda na tensão interfacial de sistemas água-óleo. Além disso, promovem uma redução dos módulos interfaciais elástico e viscoso,

quando comparados com sistema isento de LI sob pH 7. Para tempos de ensaio de 12 h, os módulos são reduzidos de fatores da ordem de 10.

Os resultados de reologia dilatacional apresentaram um aumento dos módulos bastante elevados ao longo do tempo para sistemas isentos de LI em relação aos módulos viscosos. Os resultados mostraram a inversão dos módulos viscoelásticos quando LI foi adicionado ao sistema sob pH 7 para tempo de 24h. O aumento do módulo viscoso e conseguinte redução abrupta do módulo elástico resultam na redução da rigidez do filme interfacial.

A partir dos testes de desestabilização de emulsões, utilizando o método de ultracentrifugação, não foi possível separar em sistemas sem LIs devido à elevada estabilidade. Para as emulsões com os LIs $[C_8mim][NTf_2]$ e $[C_{12}mim][NTf_2]$ houve a separação das fases água e óleo, com eficiências de 98,89% e 98,07% para as concentrações para os respectivos LIs para sistemas contendo pH 7 e isento de sais a 20°C.

Assim, partindo das conclusões apresentadas por este trabalho propõe-se como recomendações para trabalhos futuros:

- Avaliação do efeito da temperatura na redução das propriedades viscoelásticas interfaciais cisalhantes para sistemas petróleo-água e diluições de petróleo para controle da viscosidade desta fase.
- Investigação de condições experimentais de temperatura, pH e salinidade em presença de líquidos iônicos no sistema.
- Avaliação de diferentes cátions e ânions de líquidos iônicos para distintos tipos de petróleos afim de buscar correlações entre líquidos iônicos e a matriz oleosa.
- Avaliação de uma ampla matriz oleosa visando propor correlações entre as frações majoritárias e o comportamento do filme interfacial.
- Realizar um estudo comparativo entre líquidos iônicos e desmulsificantes comerciais afim de identificar as melhores condições operacionais para fins de processamento do petróleo.

6 REFERENCIAS

ACEVEDO, S.; ESCOBAR, G.; GUTIÉRREZ, L. B.; RIVAS, H.; GUTIÉRREZ, X.. Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes: role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water-in-crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 71, p. 7, 1993.

ACEVEDO, S.; RANAUDE, M. A.; PEREIRA, J. C.; CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A.; PÉREZ, P.; CAETANO, M.. Thermo-optical studies of asphaltene solutions: evidence for solvent–solute aggregate formation. **Fuel**, v. 78, p. 7, 1999.

ALLENDE, D.; CAMBIELLA, Á.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Destabilization-Enhanced Centrifugation of Metalworking Oil-in-Water Emulsions: Effect of Demulsifying Agents. **Chemical Engineering Technology**, v. 31, n. 7, p. 1007–1014, 2008.

ALVES, D. R.; CARNEIRO, J. S.A.; OLIVEIRA, I. F.; FAÇANHA, F.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil–brine systems **Fuel**. 118. p. 21-, 26, 2014.

ANDERSON, K.; FANSELOW, M.; HOLBREY, J. D. Method for Separating Emulsions. Patent US 7914688-B2, 2011.

ANDERSSON, J. T.; BOBINGER, S. In Environmental analysis: **Handbook of analytical Separations**, Elsevier: Amsterdam, vol. 3, p. 75-96, 2001.

ANLAUF, H. Recent Developments in Centrifuge Technology, **Separation and Purification Technology**, 58, p. 242-246, 2007.

ANTON, M. J. R. **Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole.** Tese de Doutorado. Ingénieur Chimiste, l'Université de Pau et Pays de l'Adour, Paris, 2006,

ARAGÃO, F. R. **Determinação de propriedades viscoelásticas interfaciais de sistemas contendo Heptano-Tolueno-Asfaltenos.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2012.

ASKE, N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Tese de Doutorado. Norwegian University of Science and Technology, 2002.

ASKE, N., O., R.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H., ØYE, G.. Interfacial Properties of Water-Crude Oil Systems Using the Oscillating Pendant Drop. Correlations to Asphaltene Solubility by Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, N. 3, p. 263-275, 2004.

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

BALDURSDOTTIR, S. G.; FULLERTON, M. S.; NIELSEN, S. H.; JORGENSEN, L.. Adsorption of proteins at the oil/water interface--observation of protein adsorption by interfacial shear stress measurements. **Colloids and surfaces B, Biointerfaces**, v. 79, n. 1, p. 41-6, 2010.

BARNES H A, **A Handbook of Elementary Rheology**. The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000, ISBN 0-9538032-0-1.

BARROW, M. P.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; DERRICK, P. J.. Data Visualization for the Characterization of Naphthenic Acids within Petroleum Samples. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 5, p. 8, 2009.

BARROW, M. P.; McDONNELL, L. A.; FENG, X.; WALKER, J.; DERRICK, P. J.. Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils Using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle Against Corrosion. **Analytical Chemistry**, v. 75, n. 4, p. 7, 2003.

BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size, **Langmuir**, v. 17, p.4540-4547, 2001.

BINKS, B. P.; MURAKAMI, R.; ARMES, S. P.; FUJI, S. Effects of pH and Salt Concentration on Oil-in-Water Emulsions Stabilized Solely by Nanocomposite Microgel Particles, **Langmuir**, v.22 (5), p. 2050-2057, 2006

BITSCH-LARSEN, A.; ANDERSEN, S. I. Simple Method to Determine the Partition Coefficient of Naphthenic Acid in Oil/Water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, p. 3, 2008.

BOUSSINESQ, J. M. Sur l'existence d'une viscosité superficielle, dans la mince couche de transition séparant un liquide d'un autre fluide contigu. **Annales de chimie et de physique**, v. 29, p. 9, 1913.

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.

BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. **AIChE Journal**, 47, 2384-2389, 2001.

BROOKS, C. F. **Interfacial Rheology**. *Rheology Bulletin*. Estados Unidos: The Society of Rheology. 81: 11 p. 2012.

CARDOZO-FILHO, A. **Avaliação das propriedades de correntes oleosas da indústria e petróleo via condutivimetria.** Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju-SE, Brasil, 2007.

CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2007.

CUNHA, R. E. P.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Mathematical Modeling of the Destabilization of Crude Oil Emulsions Using Population Balance Equation, **Industrial Engineering Chemical Resource**, v. 47, p. 7094-7103, 2008.

DERKACH, S. R.; KRÄGEL, J.; MILLER, R. Methods of measuring rheological properties of interfacial layers (Experimental methods of 2D rheology). **Colloid Journal**, v. 71, n. 1, p. 1-17, 2009.

DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P.. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of colloid and interface science**, v. 297, n. 2, p. 785-91, 2006.

EDWARDS, D. A.; BRENNER, H.; WASAN, D. T. **Interfacial Transport Process and Rheology.** Styonheam, MA: 1991.

EOW, J. S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A. O.; WILLIAMS, T. J. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Current Understanding, **Chemical Engineering Journal**, 84, p. 173-192, 2001.

ERNI, P.; FISCHER, P.; WINDHAB, E. J.; KUSNEZOV, V.; STETTIN, H.; LÄUGER, J.. Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces. **Review of Scientific Instruments**, v. 74, n. 11, p. 4916, 2003.

ESE, M. H.; KILPATRICK, P. K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 9, 2004.

FAERGEMAND, M.; MURRAY, B. S. Interfacial Dilatational Properties of Milk Proteins Cross-Linked by Transglutaminase. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 7, 1998.

FAN, T.; BUCKLEY, J. S.. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils, **Energy Fuels**, 16, p.1571, 2002.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Chemical destabilization of crude oil emulsions: Effect of nonionic surfactants as emulsion inhibitors. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 9, p. 9, 2009.

_____. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil–water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids Surfaces A**, v. 366, n. 1–3, p. 120-128, 2010.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids Surfaces A**, v. 333, n. 1-3, p. 67-81, 2009.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, 2009.

FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C.B.Z.; MELO, R.L.F.V.; NELE, M., COUTINHO, R.C.C.; SANTOS, A.F. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. **Energy Fuels**, 21, p. 1358–1364, 2007.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das operações unitárias. Editora Guanabara Dois S.A., 2ª Edição, 1982.

FOX, R. W. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

FREER, E. M.; YIM, K. S.; FULLER, G. G.; RADKE, C. J.. Interfacial Rheology of Globular and Flexible Proteins at the Hexadecane/Water Interface: Comparison of Shear and Dilatation Deformation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 10, 2004.

GAWRYS, K. L.; BLANKENSHIP, G. A.; KILPATRICK, P. K. Solvent Entrainment in and Flocculation of Asphaltenic Aggregates Probed by Small-Angle Neutron Scattering. **Langmuir**, v. 22, p. 11, 2006.

GEORGIEVA, D.; SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F.; LANGEVIN, D. On The Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability. **Langmuir**, v. 25, n. 10, p.5565-5573, 2009.

GENG, F., LIU, J., ZHENG, L., YU, L., LI, Z., LI, G., and TUNG, C. Micelle Formation of Long-Chain Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution Measured by Isothermal Titration Microcalorimetry, **Journal of Chemical Engineering**, 55, p. 147–151. 2010.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 3, p. 677-684, 2000.

GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. da S.; SANTOS, M. F. P. dos; GUARNIERI, R. A.; HEREDIA, M. F.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; LEMOS, R. de C. B.; FREITAS, L. dos S.. Process for Treatment of Water/Oil Emulsions. Patent US 0186515-A1, 2011.

GÚZMAN-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**, V. 111, p. 3508–3576, 2011.

HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJD, 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**, v. 421, p.63– 71, 2013.

HUDDLESTON, J.G.; VISSER, A.E.; REICHERT, W.M.; WILLAUER, H.D., BROKER, G.A. and ROGERS, R.D.; Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation, **Green Chemistry**, 3(4), p. 156-164, 2001.

JADA, A.; SALOU, M. Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumens on the water–bitumen interface properties. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 33, p. 9, 2002.

KANG, W.; XU, B.; WANG, Y.; LI, Y.; SHAN, X.; AN, F.; LIU, J. Stability Mechanism of W/O Crude Oil Emulsion Stabilized by Polymer and Surfactant, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 384, p. 555-560, 2011.

KHRISTOV, K.; CZARNECKI, J. Emulsion films stabilized by natural and polymeric surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, n. 5, p. 324-329, 2010.

KIM, Y. H.; WASAN, D. T.; BREEN, P. J. A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsions **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 95, p. 13, 1995.

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.

KOKORIN, A. **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches**. InTech Europe, Croacia, 2011.

KRÄGEL, J.; DERKATCH, S. R. Interfacial shear rheology. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, n. 4, p. 246-255, 2010.

KRÄGEL, J.; DERKATCH, S. R.; MILLER, R. Interfacial shear rheology of protein-surfactant layers. **Advances in colloid and interface science**, v. 144, n. 1-2, p. 38-53, 2008.

KUMAR, K.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Mechanisms of Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, 2001.

LÄUGER, J. **Interfacial Shear Rheology of Coffee Samples**. Application Note Physica Rheometers. Ostfildern, p.4. 2007

LEE, H. O.; JIANG, T.-S.; AVRAMIDIS, K. S. Measurements of Interfacial Shear Viscoelasticity with an Oscillatory Torsional Viscometer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 146, n. 1, p. 33, 1991.

LEMOS, R. C. B.; SILVA, E. B. da; SANTOS, A. F. dos; 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 (8), p. 4439–4444, 2010.

LEMOS, R. de C. B. **Estudo da Desestabilização das Emulsões de Petróleo pelo Uso de Líquidos Iônicos Acoplado À Tecnologia de Micro-ondas**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2009.

LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E. Amphiphile adsorption on asphaltene particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 189, p. 8, 2001.

LIGGIERI, L.; RAVERA, F.; PASSERONE, A. Dynamic Interfacial Tension Measurements by a Capillary Pressure Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 169(1), p. 226, 1995.

MABILLE, C.; GORRIA, PH.; CALDERON, F. L.; FAYE, V.; DEMINIRE, B.; BIBETTE, J. Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions, *Langmuir*, v. 16, n. 2, p. 422-429, 2000.

MACOSKO, C. **Rheology: Principles, measurements, and applications**, Ed. VCH Publishers, CA, US, 1994.

MANSOORI, G. A.. A unified perspective on the phase behavior of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, v. 2 (2), 2009.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, p. 12, 1997.

MENON, V. B.; WASAN, D. T. Particle-Fluid Interactions with Application to Solid-Stabilized Emulsions. Part I. The Effect of Adsorbed Water. **Colloids and Surfaces**, v. 19, p. 16, 1986a.

_____. Particle-Fluid Interactions with Application to Solid-Stabilized Emulsions. Part I. The Effect of Asphaltene Adsorption. **Colloids and Surfaces**, v. 19, p. 17, 1986b.

_____. Characterization of Oil-Water Interfaces Containing Finely Divided Solids with Applications to the Coalescence of Water-in-Oil Emulsions: A Review. **Colloids and Surfaces**, v. 29, 1988.

MILLER, R.; WÜSTNECK, R.; KRÄGEL, J.; KRETZSCHMAR, G.. Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 111, p. 44, 1996.

MILLER, R.; FERRI, J. K.; JAVADI, A.; KRÄGEL, J.; MUCIC, N.; WÜSTNECK, R.. Rheology of interfacial layers. **Colloid and Polymer Science**, v. 288, n. 9, p. 937-950, 2010.

MILLER, R.; LIGGIERI, L., Eds. **Interfacial Rheology**. Progress in Colloid and Interface Science. Leiden: Koninklijke Brill NV, p.699, Progress in Colloid and Interface Science. 2009.

MOHAMMED, R. A.; BAILEY, A. I.; LUCKHAM, P. F.; TAYLOR, S. E.. Dewatering of crude oil emulsions 1. Rheological behaviour of the crude oil-water interface **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 80, p. 13, 1993a.

_____. Dewatering of crude oil emulsions 2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 80, p. 6, 1993b.

MULLER, H.; PAUCHARD, V. O.; HAJJI, A. A. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low Total Acid Number (TAN)/High Asphaltenes Oil: Characterization of the Interfacial Chemistry. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 9, 2009.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179-2207, 2010.

MURGICH, J.. Molecular Simulation and Aggregation of the Heavy Fractions in Crude Oils. **Molecular Simulation**, v. 29, n. 6-7, p. 451-461, 2003.

MURRAY, B. S. Interfacial rheology of food emulsifiers and proteins. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, p. 6, 2002.

MURRAY, B. S. Rheological properties of protein films. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 1, p. 27-35, 2011.

MURILLO-HERNÁNDEZ, J.A.; GARCÍA-CRUZ, I.; LOPEZ-RAMÍREZ, S.; DURAN-VALENCIA, C.; DOMÍNGUEZ, J. M.; ABURTO, J. Aggregation Behavior of Heavy Crude Oil-Ionic Liquids Solutions by Fluorescence Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4584-4592, 2009.

NAGARAJAN, R.; CHUNG, S. I.; WASAN, D. T. Biconical Bob Oscillatory Interfacial Rheometer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 204, p. 8, 1998.

NORDGARD, E. L.; SORLAND, G.; SJOBLOM, J. Behavior of asphaltene model compounds at w/o interfaces. **Langmuir**, v. 26, n. 4, p. 2352-60, 2010.

OH, S.G., SLATTERY, J. C.. Disk and biconical Interfacial Viscosimeters, **Journal of Colloid Interface Science**, v. 67, p. 516, 1978.

OLIVEIRA, C. B. Z. **Reologia de Petróleos e suas Emulsões do Tipo A/O**, Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2010.

OLIVEIRA, E. C. **Estudos dos Compostos Nitrogenados em Frações do Petróleo**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil, 2004.

OROPEZA, E. A. F.; SOTELO, L. V. C.; ORTEGA, A. L.; CORTEZ, F. A. R.; MARTINEZ, A. E.; MORENO, F. S. V.. Synergistic formulations of functionalized copolymers and ionic liquids for dehydrated and desalted of medium, heavy and extra heavy crude oils. Patent US 20120261312 A1, 2012.

- OSTLUND, J.-A.; NYDÉN, M.; AUFLEM, I. H.; SJÖBLOM, J.. Interactions between Asphaltenes and Naphthenic Acids. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 7, 2003.
- PAUCHARD, V.; SJÖBLOM, J.; KOKAL, S.; BOURIAT, P.; DICHARRY, C.; MÜLLER, H.; AL-HAJI, A.. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low-Total-Acid-Number (TAN)/High-Asphaltenes Oil. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 11, 2009.
- PORTE, G.; ZHOU, H.; LAZZERI, V. Reversible Description of Asphaltene Colloidal Association and Precipitation. **Langmuir**, v. 19, p. 8, 2003.
- POTEAU, S.; ARGILLIER, J. F. Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 5, 2005.
- RAHMANI, N. H.; DABROS, T.; MASLIYAH, J. H. Fractal structure of asphaltene aggregates. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 285, n. 2, p. 599-608, 2005.
- RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. 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.
- RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da Distribuição diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser, **Bol. Téc. PETROBRÁS**, v. 42 (1/4), p. 72-76, 1999.
- RAY, Y.-C.; LEE, H. O.; JIANG, T. L.; JIANG, T.-S.. Oscillatory Torsional Interfacial Viscosimeter. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 119, n. 1, p. 19, 1986.
- REIS, P.; HOMBERG, K.; WATZKE, H.; LESER, M. E.; MILLER, R.. Lipases at interfaces: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 147-148, p. 237-50, 2009.
- REYNAERT, S.; BROOKS, C. F.; MOLDENAERS, P.; VERMANT, J.; FULLER, G. G.. Analysis of the magnetic rod interfacial stress rheometer. **Journal of Rheology**, v. 52, n. 1, p. 261, 2008.
- ROSENTHAL, A. J. **Journal Surfactants and interfacial phenomena**. Chemistry. Volume 78, p 332-334, 2001.
- RUDZINSKI, W. E.; OEHLERS, L.; ZHANG, Y. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphthenic Acids and a Maya Crude Oil. **Energy & Fuels**, v. 16, p. 8, 2002.
- 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**, v. 24, n. 4, p. 2266-2274, 2010.
- SALAGER, J. L. **Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición**. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.

SCHORLING, P.-C.; KESSEL, D. G.; RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, p. 8, 1999.

SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. 2. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 2000.

SCHRAMM, G.. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C. G. *et al.*. São Paulo: Ed. Artliber, 2006.

SCHRAMM, L. L. Petroleum Emulsions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. (Ed.). **Suspensions: Fundamentals and Applications in the Petroleum industry**. Washington: American Chemical Society, 1992. p.49.

_____. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley VCH, 2005.

SCRIVEN, L. E. Dynamics of a fluid interface, equation of motion for Newtonian surface fluids. **Chemical Engineering Science**, v. 12, p. 11, 1960.

SHARMA, A.; GROENZIN, H.; TOMITA, A.; MULLINS, O. C.. Probing Order in Asphaltenes and Aromatic Ring Systems by HRTEM. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 2, p. 490-496, 2002.

SILSET, A.; HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Emulsions of Heavy Crude Oils. II. Viscous Responses and their Influence on Emulsion Stability Measurements, **Journal of Dispersion Science and Technology**, 31, p. 1432-1445, 2010.

SILVA, E. B.. **Desemulsificação de emulsões de petróleo pesado utilizando líquido iônico e irradiação micro-ondas**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2014.

SILVA, E. B., SANTOS, D., ALVES, D. R. M., BARBOSA, M. S., GUIMARAES, R. C. L., FERREIRA, B. M. S., GUARNIERI, R. A., FRANCESCHI, E., DARIVA, C., SANTOS, A. F e FORTUNY, M. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. **Energy Fuels**, 27. v. 10, p. 6311-6315, 2013.

SLATTERY, J. C.; SAGIS, L.; OH, E.-S. **Interfacial Transport Phenomena**. New York, NY: Springer Science+Business Media, 2007.

SOLOMON, M. J. Directions for targeted self-assembly of anisotropic colloids from statistical thermodynamics. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 2, p. 158-167, 2011.

SONG, Y.; LUO, M.; DAI, L. L. Understanding nanoparticle diffusion and exploring interfacial nanorheology using molecular dynamics simulations. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 5-9, 2010.

SOUZA, W. J. **Estudo da estabilidade de emulsões água-óleo: efeito do teor de fase dispersa na velocidade de sedimentação da emulsão**. Dissertação de Mestrado,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2014.

SPEIGHT, J. G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 22, p. 13, 1999.

SPIECKER, P. M. **The Impact of Asphaltene Chemistry and Solvation on Emulsion and Interfacial Film Formation**, Tese de Doutorado. Chemical Engineering, North Caroline State University, Raleigh, 2001.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of colloid and interface science**, v. 267, n. 1, p. 178-193, 2003.

SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil–Water Interface. **Langmuir**, v. 20, n. 10, p. 4022-4032, 2004.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. USA: Freeman Press. 1996.

STERNLING, C. V., SCRIVEN, L. E., “Interfacial turbulence: hydrodynamic instability and the Marangoni effect, *AICHE Journal*, Vol. 5, pp.514-520, 1959

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 41, p. 16, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Rheology of Asphaltene Toluene/Water Interfaces. **Langmuir**, v. 21, 2005.

TARIQ, M.; FREIRE, M. G.; SARAMAGO, B.; COUTINHO, J. A. P.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N. Surface tension of ionic liquids and ionic liquids solutions, *Chemical Society Review*, v. 41, p. 829, 2012.

THOMAS, J. E.. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2004.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity Part 3: Characterization of the Complex Fluid Rag Layer Formed at Crude Oil–Water Interfaces. **Energy Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1617-1621, 2007.

VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Preferential Solvent Partitioning within Asphaltenic Aggregates Dissolved in Binary Solvent Mixtures. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 9, 2007.

VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Water-in-Model Oil Emulsions Studied by Small-Angle Neutron Scattering: Interfacial Film Thickness and Composition. **Langmuir**, v. 24, p. 16, 2008.

VERRUTO, V. J.; LE, R. K.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil Water Interface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 42, p. 12, 2009.

VON KLITZING, R.; THORMANN, E.; NYLANDER, T.; STUBENRAUCH, C.. Confinement of linear polymers, surfactants, and particles between interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 155, n. 1-2, p. 19-31, 2010.

WIJMANS, C. M.; DICKINSON, E. Simulation of Interfacial Shear and Dilatational Rheology of an Adsorbed Protein Monolayer Modeled as a Network of Spherical Particles. **Langmuir**, v. 14, n. 25, p. 7278-7286, 1998.

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, n. 3, p. 7, 2007.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **Journal of colloid and interface science**, v. 228, n. 1, p. 52-63, 2000.

YEN, T. F. Chapter 5 Multiple Structural Orders of Asphaltenes. In: YEN, T. F. e CHILINGARIAN, G. V. (Ed.). **Developments in Petroleum Science**: Elsevier, v. 40, Part A, 1994. P.111-123. ISBN 0376-7361.

7 ANEXOS

Resultados dos ensaios de quebra de emulsões de petróleo via ultracentrifugação na presença de líquidos iônicos [C₈min][NTf₂] e [C₁₂min][NTf₂].

Tabela A1: Dados obtidos a partir dos ensaios de ultracentrifugação a temperatura constante (T=20°C) e velocidade rotacional igual a 15.000rpm durante 30 minutos com o líquido iônico [C₈min][NTf₂].

[C ₈ min][NTf ₂]						
0,75 μmol / g de emulsão						
NaCl=50g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	35,50	30,50	43,37	0,72	0,0	0,00
	34,10	31,90	44,45	0,84	0,0	0,00
pH7	34,70	31,30	44,50	0,42	1,0	7,18
	34,60	31,40	44,59	0,52	1,0	7,14
pH 12	33,90	32,10	44,66	0,86	0,0	0,00
	34,50	31,50	45,61	0,88	0,0	0,00
0,75 μmol / g de emulsão						
NaCl=150g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,50	31,50	40,34	0,88	0,0	0,00
	33,90	32,10	40,48	0,99	0,0	0,00
pH7	34,70	31,30	48,11	0,77	14,5	96,29
	35,40	30,60	47,74	0,64	14,5	99,25
pH 12	34,80	31,20	42,88	0,71	0,0	0,00
	34,20	31,80	42,00	0,62	0,0	0,00
1,50 μmol / g de emulsão						
NaCl=50g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,90	31,10	48,93	0,66	15,0	98,57
	36,00	30,00	48,78	0,75	14,5	99,08
pH7	36,80	29,20	53,12	0,82	0,0	0,00
	35,50	30,50	50,12	0,78	0,0	0,00
pH 12	34,80	31,20	48,99	0,86	0,0	0,00
	34,60	31,40	51,84	0,90	0,0	0,00

1,50 μmol / g de emulsão						
NaCl=150g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,80	31,20	38,08	0,55	0,0	0,00
	34,00	32,00	39,01	0,39	0,0	0,00
pH7	36,80	29,20	43,20	0,45	12,0	95,13
	35,50	30,50	41,02	0,23	12,0	95,91
pH 12	34,50	31,50	39,18	0,54	0,0	0,00
	36,10	29,90	39,25	0,67	0,0	0,00

Tabela A2: Dados obtidos a partir dos ensaios de ultracentrifugação a temperatura constante ($T=20^{\circ}\text{C}$) e velocidade rotacional igual a 15.000rpm durante 30 minutos com o líquido iônico $[\text{C}_{12}\text{min}][\text{NTf}_2]$.

$[\text{C}_{12}\text{min}][\text{NTf}_2]$						
0,75 μmol / g de emulsão						
NaCl=50g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,70	31,30	45,00	1,56	0,00	0,00
	34,00	32,00	45,00	1,21	0,00	0,00
pH7	36,00	30,00	39,32	1,25	11,5	97,49
	34,40	31,60	43,20	0,71	13,0	95,23
pH 12	36,80	29,20	42,71	0,73	0,00	0,00
	33,90	32,10	40,83	0,72	0,00	0,00
0,75 μmol / g de emulsão						
NaCl=150g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,50	31,50	38,70	1,60	0,00	0,00
	35,40	30,60	35,84	1,30	0,00	0,00
pH7	34,00	32,00	37,43	1,30	11,9	99,35
	36,80	29,20	38,96	1,44	11,2	98,45
pH 12	35,30	30,70	45,66	0,65	0,00	0,00
	34,60	31,40	45,37	0,74	0,00	0,00
1,50 μmol / g de emulsão						
NaCl=50g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,10	31,90	41,04	0,83	12,50	95,48
	36,10	29,90	42,07	0,84	12,10	96,19
pH7	36,10	29,90	41,41	0,27	12,00	96,92
	33,90	32,10	41,04	0,27	13,00	98,68
pH 12	34,50	31,50	41,63	0,69	0,00	0,00
	34,80	31,20	41,02	0,72	0,00	0,00

1,50 μmol / g de emulsão						
NaCl=150g/L	Massa do tubo (g)	Massa da emulsão (g)	TA inicial emulsão (%)	TA final óleo (%)	Água Livre (mL)	EF (%)
pH2	34,9	31,1	47,7	0,59	13,00	87,58
	34,6	31,4	51,2	0,05	13,50	84,04
pH7	34,6	31,4	46,8	0,70	14,50	98,65
	34,7	31,3	46,4	0,26	14,50	99,90
pH 12	36,0	30,0	44,9	0,20	0,00	0,00
	33,9	32,1	46,8	0,10	0,00	0,00