

**EFEITO DE BASES DESEMULSIFICANTES COMERCIAIS
DO TIPO COPOLÍMERO DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-b-
ÓXIDO DE PROPILENO) NA DESEMULSIFICAÇÃO DE
EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO DE PETRÓLEO:
ELUCIDAÇÃO DO MECANISMO DE DESEMULSIFICAÇÃO**

João Batista Vianey da Silva Ramalho

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob a orientação da Professora Elizabete Fernandes Lucas.

Rio de Janeiro

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação

Autor: João Batista Vianey da Silva Ramalho

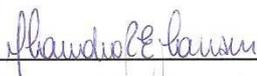
Orientador: Elizabete Fernandes Lucas

Data da defesa: 17 de fevereiro de 2009

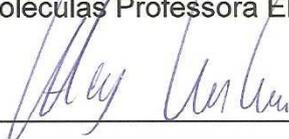
Aprovado por:



Professora Elizabete Fernandes Lucas, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/ Presidente da Banca Examinadora



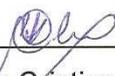
Professora Cláudia Elías Mansur, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Professor Adley Forti Rubira, DSc
Departamento de Química – UEM



Abel de Oliveira, DSc
Dow Química do Brasil



Marcia Cristina Khalil de Oliveira, DSc
Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Melo – CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro

2009

Ramalho, João Batista Vianey da Silva.

Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação / João Batista Vianey da Silva Ramalho – Rio de Janeiro, 2009.

xii, 120 f.: il.

Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

Orientador: Elizabete Fernandes Lucas.

1. Desemulsificação. 2. Copolímero 3. Emulsão água-em-óleo. 4. Asfaltenos. I. Lucas, Elizabete Fernandes (Orient.), II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Tese de Doutorado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e nos Laboratórios do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Melo da PETROBRAS – CENPES.

Dedico este trabalho a minha família,
principalmente a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço eternamente a meus pais, pela criação e pela educação que eles me deram. Devo muito a eles.

Agradeço a minha orientadora, Elizabete Fernandes Lucas, pelo incentivo, pelo apoio, pela compreensão na realização deste trabalho.

Agradeço a todos os mestres que me passaram o conhecimento, ao longo de minha existência.

Agradeço a Dow Química do Brasil, pelo fornecimento das bases desemulsificantes comerciais empregadas na realização dos estudos experimentais.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Separação Gravitacional da TPAP do CENPES, que me ajudaram na realização dos ensaios de caracterização dos petróleos, extração dos asfaltenos dos petróleos e desemulsificação.

Agradeço aos técnicos da Gerência de Química do CENPES, que me ajudaram na realização dos ensaios de caracterização química dos petróleos, dos asfaltenos e das bases desemulsificantes.

Agradeço à Fernanda C. Lechuga e à Natalie A. Ramos, do IMA, pela ajuda na realização dos ensaios de determinação do tamanho de partículas e de determinação da tensão interfacial.

Agradeço à FINEP, ao CNPq, à CAPES, à FAPERJ, à Agência Nacional de Petróleo (ANP) e à Petrobras, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (DSc), em Ciências e Tecnologia de Polímeros.

**EFEITO DE BASES DESEMULSIFICANTES COMERCIAIS DO TIPO
COPOLÍMERO DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO-b-ÓXIDO DE PROPILENO) NA
DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO DE PETRÓLEO:
ELUCIDAÇÃO DO MECANISMO DE DESEMULSIFICAÇÃO**

João Batista Vianey da Silva Ramalho

Orientadora: Elizabete Lucas Fernandes

A ação de três bases desemulsificantes comerciais, do tipo copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) (PEO-b-PPO), com diferentes estruturas moleculares (linear, estrelar e ramificada) foi investigada no mecanismo de desemulsificação de emulsões do tipo água-em-óleo. O desempenho dos aditivos de PEO-b-PPO foi avaliado a partir de emulsões sintéticas. Duas fases oleosas foram usadas no preparo das emulsões: (1) três petróleos com diferentes características; (2) asfaltenos extraídos dos três petróleos dispersos em misturas de tolueno e n-heptano em diferentes proporções. O tamanho dos agregados de asfaltenos foi quantificado e a influência de cada base desemulsificante na dispersão dos agregados de asfaltenos foi investigada. Algumas propriedades interfaciais (atividade interfacial, CMC, abaixamento da tensão interfacial, área molecular adsorvida na interface) destas bases desemulsificantes também foram investigadas. Os resultados obtidos possibilitaram o melhor entendimento do mecanismo de desemulsificação. Nenhuma mudança no tamanho dos agregados de asfaltenos pela ação das bases desemulsificantes foi observada e é sugerido que o mecanismo de desemulsificação pode ser correlacionado com os vazios deixados entre os agregados de asfaltenos adsorvidos sobre a superfície das gotas de água.

Rio de Janeiro

2009

Abstract of Thesis submitted to the Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymer.

**EFFECT OF COMMERCIAL POLY(ETHYLENE OXIDE-b-PROPYLENE OXIDE)
DEMULSIFIER BASES ON THE DEMULSIFICATION OF WATER-IN-CRUDE OIL
EMULSIONS: ELUCIDATION OF THE DEMULSIFICATION MECHANISM**

João Batista Vianey da Silva Ramalho

Adviser: Elizabete Lucas Fernandes

In this work, the action of three commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) (PEO-b-PPO) copolymers demulsifier bases, with different molecular structures (linear, star and branched), was investigated on the demulsification mechanism. The demulsification performance of the PEO-b-PPO additives was evaluated by preparing synthetic water-in-oil emulsions. Two different oil phases were used: (1) three crude oil with different characteristics; (2) asphaltenes extracted from the three crude oils and dispersed in a solvent mixture containing toluene and n-heptane at different concentrations. The size of the asphaltene aggregates was quantified and the influence of each demulsifier base on the dispersion of the asphaltene aggregates was investigated. Some interfacial properties of these demulsifier bases (interfacial activity, CMC, the lowering of the interfacial tension, molecular area adsorbed at the interface) were also quantified. The results provided a better understanding of the demulsification mechanism of the water-in-crude oil emulsions. Based on the findings here that any change in the asphaltene aggregate size induced by the demulsifier base influenced the demulsification process, it can be suggested that the demulsification mechanism is correlated to the voids left between the asphaltene aggregates adsorbed on the surface of the water droplets.

Rio de Janeiro

2009

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVO	3
3 – REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO	4
3.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DESEMULSIFICANTES	6
3.2.1 – Poliéteres	7
3.2.2 – Copolímero de poli(óxido alquilênico) e polissiloxano	8
3.2.3 – Poliuretanas	8
3.3.4 – Polímeros de monômeros vinílicos	8
3.3 – ESTABILIDADE DAS EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO	10
3.4 – DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO	13
3.5 – ATIVIDADE INTERFACIAL DOS DESEMULSIFICANTES	17
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 – PRODUTOS QUÍMICOS	21
4.2 – EQUIPAMENTOS	23
4.3 – METODOLOGIA	25
4.3.1 – Caracterização dos petróleos	25
4.3.1.1 – Determinação do teor de água	25
4.3.1.2 – Determinação da densidade	26
4.3.1.3 – Determinação da temperatura à viscosidade de 16 cSt	27
4.3.1.4 – Determinação de SARA	28
4.3.1.5 – Determinação do teor de níquel e vanádio	31
4.3.2 – Extração dos asfaltenos dos petróleos	32
4.3.3 – Caracterização dos asfaltenos	32
4.3.3.1 – Determinação da massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$	33
4.3.3.2 – Determinação de CHNO	33
4.3.3.3 – Determinação do teor de enxofre	35
4.3.3.4 – Determinação do teor de níquel e vanádio	36
4.3.3.5 – Determinação do teor de carbonos aromáticos	36

4.3.3.6 – Determinação do teor de hidrogênios aromáticos	37
4.3.4 – Caracterização das bases desemulsificantes comerciais	38
4.3.4.1 – Remoção de solventes	39
4.3.4.2 – Determinação do teor de óxido de etileno (EO)	40
4.3.4.3 – Determinação das massas molares $\langle M_n \rangle$ e $\langle M_w \rangle$	41
4.3.5 – Preparo das soluções de bases desemulsificantes	41
4.3.6 – Preparo das emulsões de petróleo	41
4.3.7 – Preparo das dispersões de asfaltenos em solventes com diferentes aromaticidades	42
4.3.8 – Preparo das dispersões de asfaltenos sem e com a adição das bases desemulsificantes	43
4.3.9 – Preparo das emulsões-modelo de asfaltenos	44
4.3.10 – Ensaios de desemulsificação – teste de garrafa	45
4.3.11 – Determinação do tamanho de partículas	46
4.3.11.1 – Determinação do tamanho de gotas de água nas emulsões de petróleo	46
4.3.11.2 – Determinação do tamanho de partículas de asfaltenos	47
4.3.12 – Determinação da tensão interfacial	48
4.3.12.1 – Determinação da atividade interfacial	49
4.3.12.2 – Determinação da concentração micelar crítica – CMC	49
4.3.12.3 – Determinação da área ocupada pela molécula na interface	49
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS PETRÓLEOS	50
5.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS ASFALTENOS	51
5.3 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS BASES DESEMULSIFICANTES	53
5.4 – EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO	54
5.5 – EFEITO DA AROMATICIDADE DO SOLVENTE E DA NATUREZA DOS ASFALTENOS NO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS	58
5.6 – EFEITO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS NA DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO	60

5.7 – EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO	62
5.8 – EFEITO DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA MODIFICAÇÃO DA AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS	63
5.9 – PROPRIEDADES INTERFACIAIS DAS BASES DESEMULSIFICANTES	65
5.10 – CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS PARA INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DESEMULSIFICAÇÃO	67
6 – CONCLUSÕES	70
7 – SUGESTÕES	71
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
9 – ANEXOS	83
ANEXO A – MEDIDAS REOLÓGICAS DOS PETRÓLEOS	83
ANEXO B – CURVAS DE GPC DOS ASFALTENOS	86
ANEXO C – ESPECTROS DE NMR DE ^{13}C E DE ^1H DOS ASFALTENOS	88
ANEXO D – ESPECTROS DE NMR ^{13}C DAS BASES DESEMULSIFICANTES	93
ANEXO E – CURVAS DE GPC DAS BASES DESEMULSIFICANTES	96
ANEXO F – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DE ÁGUA NAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS	99
ANEXO G – DESEMPENHO DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS	102
ANEXO H – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA AROMATICIDADE DO SOLVENTE	105
ANEXO I – DESEMPENHO DA DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS	108
ANEXO J – DESEMPENHO DAS BASES DESEMUSIFICANTES NA CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM NA DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO DE 0,025% DE ASFALTENOS DISPERSOS EM MISTURA DE TOLUENO-HEPTANO 3:4	111

ANEXO K – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS COM A ADIÇÃO DE DESEMULSIFICANTE	114
ANEXO L – MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL	116

1 – INTRODUÇÃO

Usualmente, a produção de petróleo é acompanhada da co-produção de água e gás. O escoamento da produção dos poços até a Unidade Produção é realizado através da coluna de produção e das linhas de produção. A turbulência do fluxo promove a dispersão da água no petróleo, sob a forma de diminutas gotas, dá origem à formação de emulsão. A emulsificação da água no petróleo ocorre devido à imiscibilidade entre essas duas fases líquidas, ao cisalhamento imposto aos fluidos durante o escoamento da produção e à existência de surfatantes naturais na composição do petróleo. Esses surfatantes naturais, com caráter anfifílico, são adsorvidos na superfície das gotas de água e criam uma barreira física (filme interfacial), que impede a coalescência entre as gotas de água. A emulsão do tipo água-em-óleo é preferencialmente formada, em função do caráter lipofílico dominante dos surfatantes naturais [1]. Os agregados obtidos a partir da interação entre as macromoléculas de asfaltenos são reconhecidos como as principais espécies responsáveis pela estabilização dessas emulsões [2].

Como, normalmente, a água co-produzida contém sais inorgânicos em sua composição, faz-se necessário separá-la do petróleo, antes de enviá-la às refinarias. A presença dessa água salina na refinaria acarretaria, principalmente, a corrosão e a formação de depósitos salinos (incrustação) nos equipamentos de processo das refinarias e o envenenamento de alguns catalisadores. A água co-produzida com o petróleo também representaria um volume ocioso para as operações de transferência e estocagem do petróleo que estivesse sendo enviado às refinarias [3].

A separação da água e do gás do petróleo é realizada em uma planta de processo, que se encontra instalada nas Unidades de Produção. Essa planta de processo possui uma série de equipamentos de separação, instalados em série, que oferecem, em seu interior, tempo de residência aos fluidos (tempo de separação), que irá permitir a separação e a remoção das fases produzidas (gás, óleo e água). Normalmente, a corrente produzida é aquecida antes de ser direcionada aos equipamentos de separação [3].

Para haver a desestabilização da emulsão, é adicionado produto químico “quebrador” de emulsão ao petróleo. Essa classe de produto é denominada desemulsificante. O desemulsificante é injetado em linha, na corrente produzida. Usualmente, são injetados entre 10 ppm e 100 ppm de desemulsificante [4].

Os copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) têm sido vastamente usados como desemulsificantes na indústria de petróleo. Essas macromoléculas apresentam atividade surfatante, uma vez que o bloco de óxido de etileno apresenta caráter hidrofílico predominante e interage, preferencialmente, com as moléculas de água, e o bloco de óxido de propileno apresenta caráter lipofílico dominante e sua afinidade é maior para com a fase oleosa [5]. Os desemulsificantes comerciais são normalmente formulados a partir da mistura de bases de desemulsificante, dispersa em solventes orgânicos, usualmente solventes aromáticos e alcoóis. Normalmente, é requerida uma formulação específica de desemulsificante para o tratamento de cada petróleo [6, 7].

Nas atividades de produção de petróleo, um dos maiores custos com produtos químicos é relativo ao desemulsificante. As companhias fornecedoras dessa classe de produto competem por esse mercado, em função do grande montante envolvido [8]. A Petrobras Distribuidora, empresa fornecedora de derivados de petróleo e de produtos químicos, não detém tecnologia para o desenvolvimento de formulações de desemulsificante, mas tem a intenção de participar dessa fatia de mercado. Portanto, é de interesse da PETROBRAS conhecer os mecanismos envolvidos no processo de desemulsificação de petróleos, para criar capacitação no desenvolvimento de formulações de desemulsificante. O melhor entendimento do mecanismo de desemulsificação também irá ajudar à PEROBTRAS saber como tratar seus petróleos de maneira mais eficiente.

O mecanismo de desemulsificação das emulsões de petróleo ainda não é de todo elucidado. É descrito na literatura científica que as moléculas do desemulsificante adsorvem na superfície das gotas de água e promovem remoção dos emulsificantes naturais da interface, permitindo com que haja a coalescência entre as gotas de água [9]. Entretanto, a maneira como o desemulsificante vence a barreira física criada pelos emulsificantes naturais e chega até a superfície das gotas de água não é exatamente explicada.

Este trabalho científico de pesquisa, inédito na literatura, quantificou, pela primeira vez, o tamanho de agregados de asfaltenos por meio do uso da técnica de difração de raio laser. A quantificação do tamanho dos agregados de asfaltenos permitiu entender como a molécula de desemulsificante chega até superfície das gotas de água e remove os agregados de asfaltenos que se encontram adsorvidos na superfície dessas gotas de água.

2 – OBJETIVO

O objetivo principal desta Tese de Doutorado é estudar a ação de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno), com diferentes estruturas moleculares (linear, estrela e ramificada), na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo. A partir dos resultados experimentais pretende-se contribuir para elucidar o mecanismo de desemulsificação dessas emulsões.

O trabalho experimental da Tese foi sistematizado em sete fases:

- 1) caracterização química de três bases desemulsificantes comerciais, de três petróleos e de três asfaltenos extraídos dos petróleos;
- 2) avaliação do efeito da estrutura molecular das bases desemulsificantes comerciais na desemulsificação de emulsões sintetizadas a partir dos três petróleos;
- 3) quantificação do tamanho de agregados dos asfaltenos, obtidos a partir da dispersão dos asfaltenos em diferentes misturas de tolueno e n-heptano;
- 4) avaliação do efeito do tamanho de agregados de asfaltenos na desemulsificação de emulsões-modelo, sintetizadas a partir das dispersões dos asfaltenos nas diferentes misturas de tolueno e n-heptano;
- 5) avaliação do efeito da estrutura molecular das bases desemulsificantes comerciais na desemulsificação de emulsões-modelo de asfaltenos;
- 6) avaliação da ação das bases desemulsificantes na modificação dos agregados de asfaltenos;
- 7) quantificação de algumas propriedades interfaciais (atividade interfacial, abaixamento da tensão interfacial, CMC e área adsorvida pela molécula de desemulsificante na interface óleo-água) das bases desemulsificantes comerciais.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O petróleo é constituído por milhares de diferentes hidrocarbonetos e a variação na composição confere diferentes propriedades aos diversos petróleos. Essa complexidade na composição do petróleo faz com que seja impossível a separação dos componentes, para a caracterização química de cada constituinte. Por outro lado, a análise química elementar do petróleo, por si só, não consegue prever a diferença no comportamento entre os petróleos, no reservatório, na produção e no processamento dos petróleos. Assim, a separação do petróleo em grupos de constituintes e a caracterização química desses grupos são empregadas. Os petróleos são usualmente caracterizados em termos do teor das frações denominadas por saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Essas frações são separadas do petróleo em função de sua polaridade, mediante o emprego de solventes com diferentes polaridades e a adsorção em superfícies ativas, a exemplo da sílica [10]. A Figura 1 mostra o esquema de separação das frações SARA constituintes do petróleo, de acordo com Aske e colaboradores [11].

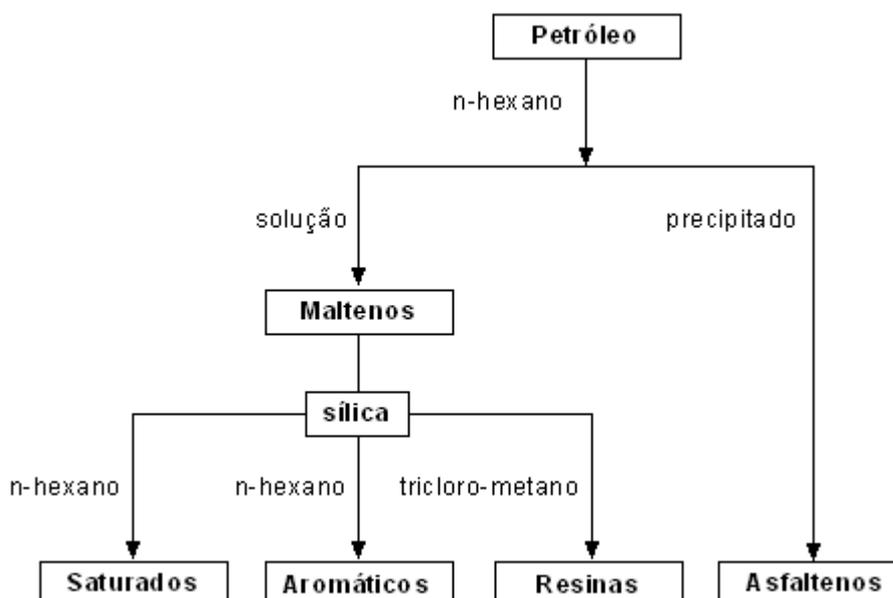


Figura 1 – Esquema de separação das frações SARA do petróleo [11]

Os saturados são constituídos por compostos não polares, os alcanos e os cicloalcanos. Os aromáticos são os compostos contendo um ou mais anéis benzênicos, que podem conter cadeias alifáticas e/ou anéis naftênicos ligados ao anel benzênico. As resinas são definidas como a fração solúvel em alcanos de baixa massa molecular e são formadas por moléculas polares, contendo heteroátomos como o nitrogênio, o oxigênio e o enxofre, e metais como o níquel, o vanádio e o ferro, podendo apresentar anéis aromáticos policondensados em sua estrutura. Os ácidos naftênicos fazem parte dessa fração. Os asfaltenos correspondem à fração do petróleo que precipitam quando são adicionadas quantidades apreciáveis de alcanos leves, em função de seu maior caráter polar em relação aos demais constituintes. Os asfaltenos apresentam estruturas químicas similares às das resinas e diferem das resinas por apresentarem maiores massas moleculares e por possuírem maior quantidade de heteroátomos (N, O, S) e metais (Ni, V, Fe) em sua estrutura química [12].

As macromoléculas dos asfaltenos tendem a interagir quimicamente entre si e formarem lamelas. A interação entre as moléculas de asfaltenos deve-se às interações entre as nuvens dos elétrons π dos anéis aromáticos, às interações ácido-base entre os grupos funcionais (carbonilas, carboxilas, pirróis, aminas, amidas e fenóis) e às ligações de hidrogênio [13, 14]. A Figura 2 ilustra a interação química entre duas moléculas de asfalto. Estas interações químicas entre as moléculas levam à formação de micelas, ou agregados.

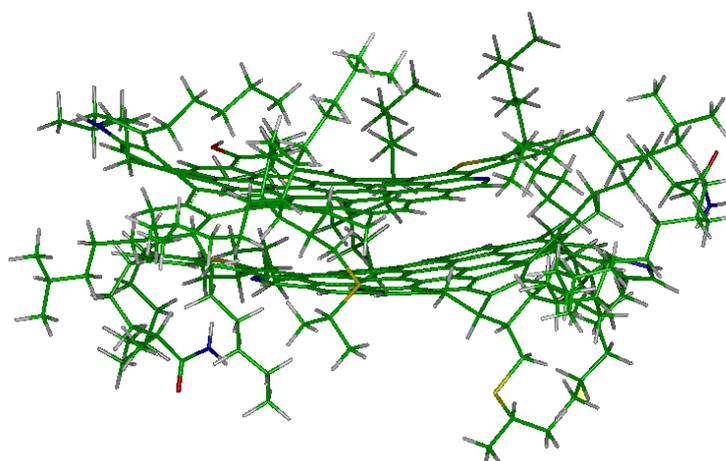


Figura 2 – Representação da interação química entre duas moléculas de asfalto [15]

Acredita-se que os agregados de asfaltenos estejam dispersos no petróleo pela ação das resinas. Cada partícula encontra-se solvatada pelas moléculas das resinas. Sob condições desfavoráveis de solvência do meio, as resinas dessovem das micelas de asfaltenos e causam o aumento do tamanho dos agregados de asfaltenos, que pode levar, inclusive, à precipitação desses agregados [16].

3.2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DESEMULSIFICANTES

Os desemulsificantes usados para desidratar os petróleos são, na maioria das vezes, de natureza não-iônica, por serem menos suscetíveis à salinidade da água co-produzida. O emprego industrial do óxido de etileno (EO) e do óxido de propileno (PO) na síntese de polímeros permitiu o preparo desses surfatantes não-iônicos para o uso comercial. O desempenho dos desemulsificantes não-iônicos foi aumentado com o desenvolvimento dos copolímeros em bloco de óxido de etileno e de óxido de propileno e foi possível o preparo de uma grande variedade de derivados poliméricos. A partir desse processo, pode-se controlar a massa molecular e o balanço hidrofílico-lipofílico dessas macromoléculas. A parte lipofílica da macromolécula é constituída pelos blocos de poli(óxido de propileno), que são obtidos a partir da policondensação do óxido de propileno (PO) a alcoóis polifuncionais, como o glicol propilênico e a glicerina, as resinas, como a resina de alquil-fenol-formaldeído e a resina epóxi, a compostos amínicos polifuncionais, como a monopropileno tetramina, e a compostos sulfurados, como um poli(óxido tioalquilênico) [5, 17-21].

As reações de policondensação do óxido de etileno e do óxido de propileno permitiram a realização de vários pedidos de patentes de desemulsificantes para petróleo [22-60]. Esses desemulsificantes podem ser agrupados em classes: poliéteres; copolímero de poli(óxido alquilênico) e polissiloxano; poliuretanas; polímeros de monômeros vinílicos.

3.2.1 – Poliéteres

As patentes obtidas para desemulsificantes pertencentes à classe de poliéteres, ou polióis, ou poliglicóis, dizem respeito a:

- 1) copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) preparados a partir de: alcoxilação de um composto orgânico contendo hidrogênios ativos como o glicol etilênico, o glicol propilênico, a glicerina, o ácido adípico, as aminas polifuncionais [22-27], as resinas de alquil-fenol-formaldeído [5, 28-34] e as resinas epoxídicas de bisfenol A [35]; condensação dos blocos de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) a partir da reação com o ácido adípico ou com o anidro ftálico, ou o ácido succínico [36, 37];
- 2) copolímeros em bloco preparados a partir da condensação de um poli(óxido alquilênico), como o poli(óxido de propileno) ou o poli(óxido de butileno), com um bloco de poli(óxido de etileno), a partir da reação com um ácido diglicidílico [38];
- 3) polímeros obtidos a partir da reação do poli(óxido de propileno) ou do poli(óxido de butileno) com a resina epoxídica de bisfenol A e um composto aromático, como o óxido de estireno, um éter fenil-glicídico e um éter naftil-glicídico [39];
- 4) misturas de um poli(óxido alquilênico) com uma resina de alquil-fenol-formaldeído polioxilalquilada [40-42], mistura de uma polietilenoimina polioxilalquiladas com uma resina de alquil-fenol-formaldeído polioxilalquilada [43] e mistura de um dicarbamato, obtido pela reação de um diisocianato com um poli(óxido alquilênico) ou com uma resina de alquil-fenol-formaldeído polioxilalquilada, com sulfatados de nonil-fenol etoxilados e de octil-fenol etoxilados [44].

A BASF depositou patentes para a obtenção de poliéteres catalisados por um monoalcoolato metálico, para obter o valor de polidispersão do polímero entre 1,8 e 3,0, para obter estruturas moleculares com menor variação de tamanho e aumentar o desempenho da ação desemulsificante desses polímeros [45].

3.2.2 – Copolímeros de poli(óxido alquilênico) e polissiloxano

O bloco de poli(óxido alquilênico) é normalmente constituído por um poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) e o bloco de polissiloxano é normalmente um poli(dimetilssiloxano). Essa classe de produto é utilizada em mistura com outros desemulsificantes [46-49].

3.3.3 – Poliuretanas

As poliuretanas obtidas mediante a reação de um poliéter com uma poliamina [50] ou a partir de um poliéter com um diisocianato [51] foram sugeridas para o uso como desemulsificante para petróleo.

3.3.4 – Polímeros de monômeros vinílicos

Estruturas poliméricas formadas por monômeros vinílicos também tiveram concessões de pedidos de patentes para o uso como desemulsificante para petróleos. Os monômeros vinílicos são, em sua grande maioria, monômeros acrílicos, como o ácido acrílico, o ácido metacrílico, a acrilonitrila, o acrilato de hidroxi-etila, o acrilato de butila, acrilato de decila, o acrilato de laurila, o metacrilato de metila e o metacrilato de butila. Alguns desses monômeros vinílicos estão polimerizados sob a forma de copolímeros, terpolímeros e de tetrapolímero [52-54].

Em certos casos, o monômero vinílico foi adicionado ao produto da condensação de dois copolímeros de poli(óxido de alquilenos) [55, 56], ou à mistura de blocos de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), obtendo-se polímeros parcialmente reticulados [57, 58].

Em outros casos, o desemulsificante foi preparado adicionando a um poli(óxido de alquilenos), seqüencialmente, um monômero acrílico, preferencialmente o ácido acrílico ou o ácido metacrílico, e, finalmente, um monômero hidrofílico, com fórmula $R_1HC=CR_2R_3$ [59], ou um composto polioxialquilado, como uma resina de nonil-fenol-formaldeído polioxialquilada, com o óxido de etileno e o óxido de propileno [60].

Rowan [7] sugeriu que os desemulsificantes usados em campo podem ser classificados nas seguintes categorias:

- 1) resinas de alqui-fenol-formaldeído polioxilalquiladas;
- 2) poliéteres, tais como o copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) obtidos a partir da alcoxilação de glicóis ou de uma resina epóxi;
- 3) misturas obtidas a partir da combinação de resinas de alqui-fenol-formaldeído polioxilalquiladas, poliéteres, aminas polioxilalquiladas e sulfonatos. Em alguns casos, a mistura de desemulsificantes produz uma formulação mais eficiente.

Bolívar e colaboradores [9] listaram as bases empregadas no preparo das formulações de desemulsificantes:

- 1) resinas de alquil-fenol-formaldeído polioxilalquiladas;
- 2) copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno);
- 3) alcoóis polietoxilados;
- 4) alquil-fenóis polietoxilados;
- 5) ésteres acrílicos de poliglicóis;
- 6) poliaminas polioxilalquiladas;
- 7) compostos sulfonados.

A Figura 1 mostra a estrutura molecular de algumas bases poliméricas usadas no preparo das formulações de desemulsificantes comerciais.

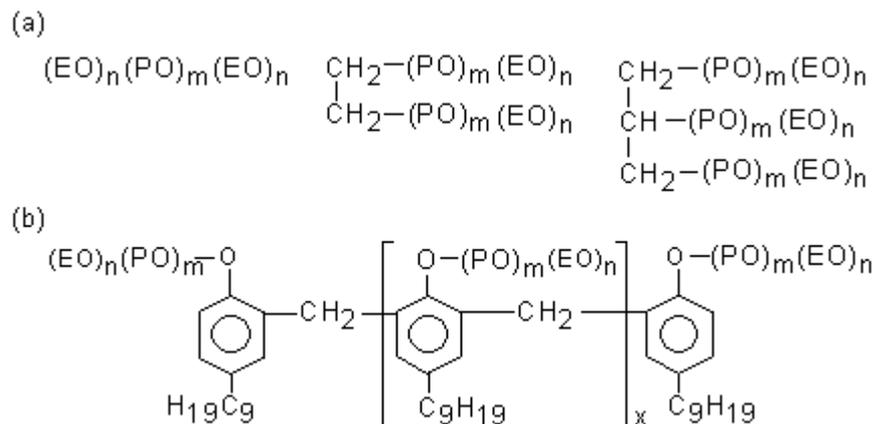


Figura 1 – Estruturas moleculares de desemulsificantes comerciais: (a) copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno); (b) copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) de resina de nonil-fenol-formaldeído [19]

3.3 – ESTABILIDADE DAS EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO

Em 1907, Pickering [61] já sugeria que a estabilidade das emulsões estava relacionada à presença de partículas finamente divididas na superfície das gotas constituintes do sistema disperso. Mais tarde, van der Waarden [62] observou que alguns petróleos apresentavam seus asfaltenos próximos da condição de precipitação, o que o levou a sugerir que essas partículas de asfaltenos se depositavam na superfície das gotas de água e eram as responsáveis pelo mecanismo de estabilização das emulsões obtidas a partir desses petróleos.

Eley e colaboradores [63] realizaram estudos de avaliação da estabilidade em emulsões-modelo contendo 10% m/v de asfaltenos em misturas de m-xileno e n-heptano em diferentes proporções. Observou-se que o máximo de estabilidade da emulsão foi atingido quando os asfaltenos apresentavam-se próximo do ponto de precipitação e que a estabilidade diminuiu significativamente após o ponto de precipitação ter sido alcançado.

Sjöblom e colaboradores [64] estudaram a estabilidade de emulsões-modelo, na qual a fase oleosa era constituída de asfaltenos ou de resinas dispersas em solventes orgânicos, e observaram que os asfaltenos promoveram a formação de emulsões bem mais estáveis do que as resinas. Mohammed [65] e colaboradores obtiveram resultados similares, o que os fizeram afirmar que somente os asfaltenos e suas misturas com resinas são capazes de dar origem a emulsões-modelos estáveis.

Os altos valores de parâmetros viscoelásticos de filmes interfaciais criados a partir de asfaltenos dispersos em tolueno, contendo ou não resinas, fizeram com que Acevedo e colaboradores [66] concluíssem que os agregados de asfaltenos são adsorvidos na superfície das gotas de água e formam uma rede tridimensional, que serve de barreira para a coalescência entre as gotas de água.

Embora os estudos experimentais de estabilidade com emulsões-modelo, realizados por Førdedal e colaboradores [67], também tenham revelado que os asfaltenos são os responsáveis pela estabilização das emulsões água-em-óleo, não as resinas, ficou evidenciado que a mistura dessas frações em diferentes proporções gera emulsões de água-em-óleo com diferentes graus de estabilidade.

MacLean e Kilpatrick [68, 69] estudaram a estabilidade em emulsões-modelo, em que a fase oleosa foi preparada a partir da adição de asfaltenos e resinas, extraídos de diferentes petróleos, em diferentes misturas de n-heptano e tolueno (heptol). Eles observaram que a maioria das emulsões geradas a partir das soluções contendo 0,5% m/v de asfaltenos apresentaram estabilidade superior à estabilidade obtida com os petróleos, comprovando a efetiva ação dos asfaltenos na estabilização das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo. Eles também observaram que a aromaticidade ou a polaridade do meio exerceu forte influência no grau de estabilidade das emulsões de asfaltenos. A maior estabilidade da emulsão foi obtida com a fase oleosa contendo em torno de 40% v/v de tolueno, que foi atribuída à condição dos asfaltenos estarem próximos do ponto de precipitação. Abaixo desse valor, isto é, com baixa aromaticidade do meio, as emulsões apresentaram menor estabilidade, que foi atribuída à formação de grandes agregados de asfaltenos, que não foram capazes de serem adsorvidos na interface. Acima de 40% v/v de teor de tolueno, isto é, com maior aromaticidade do meio, as emulsões também apresentaram menor estabilidade, que foi atribuída à maior solvência do meio aos asfaltenos, que fez com que grande parte dos asfaltenos se mantivesse em solução, impedindo de serem adsorvidos na interface. Os estudos foram aprofundados na avaliação da ação das resinas no mecanismo de estabilização das emulsões. Foi constatado que a adição das resinas aos asfaltenos fez com que houvesse a diminuição da estabilidade da emulsão e a ação das resinas também foi atribuída ao efeito de solvência sobre os asfaltenos. Os estudos experimentais também evidenciaram que o tipo, a concentração e a razão entre as concentrações dos asfaltenos e das resinas exerceram influência sobre a estabilidade das emulsões. A influência do tipo de asfaltenos e resinas foi relacionada com a concentração de grupos funcionais polares existentes nessas duas frações. Os autores sugeriram que a concentração de grupos polares reflete no grau de solvência dos asfaltenos pela resinas, pela intensidade das forças interativas. Uma investigação mais profunda do tipo de forças interativas que comandam o grau de agregação dos asfaltenos foi realizada [70], a partir da adição de solventes orgânicos com anéis aromáticos condensados, contendo ou não heteroátomos, à emulsão água-em-heptol contendo somente asfaltenos na fase orgânica, seguida da quantificação da estabilidade da emulsão. Os resultados indicaram que as interações dos elétrons π entre os anéis aromáticos, as interações entre os grupos

funcionais e as ligações de doação e acepção de elétrons entre os metais exercem forte influência na formação dos agregados de asfaltenos. Todos esses estudos permitiram os autores proporem um modelo para explicar a estabilização das emulsões pelos agregados de asfaltenos. Segundo esse modelo [2], os agregados de asfaltenos depositam sobre a superfície das gotas de água e dão origem à formação do filme interfacial. A Figura 3 mostra, de maneira ilustrativa e simplificada, o modelo proposto para a formação do filme interfacial, responsável pela estabilização das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo.

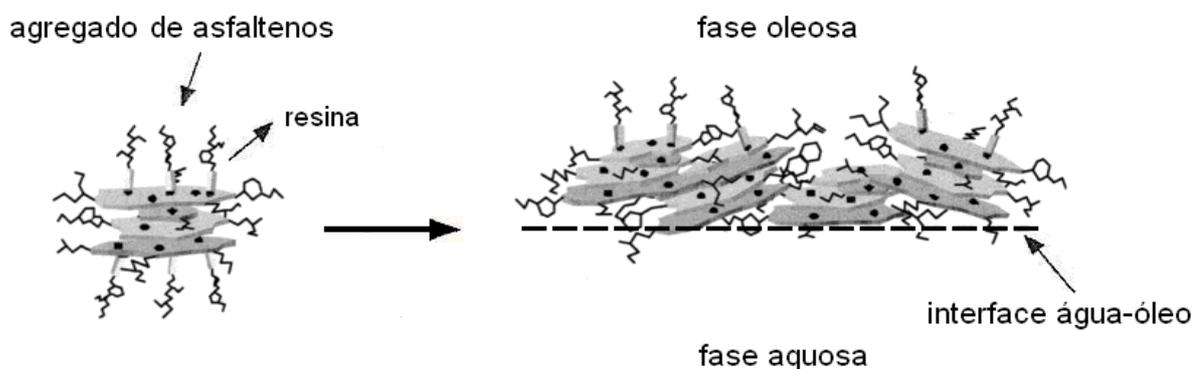


Figura 3 – Ilustração da formação do filme interfacial na interface óleo-água pela adsorção dos agregados de asfaltenos sobre a superfície das gotas de água [2]

Outros autores também evidenciaram a efetiva ação dos asfaltenos na estabilização das emulsões do tipo água-em-óleo e a influência das resinas na solvatação dos asfaltenos. Também foi observada a diminuição da estabilidade das emulsões com o aumento da razão resinas/asfaltenos, por manter os agregados de asfaltenos mais dispersos na fase oleosa, dificultando a adsorção desses agregados na superfície das gotas de água [71-87].

Ekholm e colaboradores [88] quantificaram a adsorção de resinas e de asfaltenos em superfície hidrofílica de ouro, através do emprego de microbalança de cristal de quartzo, e verificaram que as resinas adsorveram-se na superfície hidrofílica em monocamadas, enquanto que os asfaltenos adsorveram-se em multicamadas. Esses resultados levaram os autores a concluir que somente os asfaltenos apresentam tendência a formar agregados quando depositados sobre uma superfície hidrofílica, mas as resinas não.

Medidas reológicas de filmes interfaciais, em que a fase oleosa era constituída por asfaltenos ou asfaltenos e resinas dispersos em heptol, apresentaram altos valores de elasticidade interfacial, indicativos da formação de uma rede tridimensional, que impede a coalescência entre as gotas de água [89-90].

A análise de certas características químicas dos asfaltenos foi comparada com a estabilidade das emulsões obtidas a partir dessa fração. Observou-se que o aumento da concentração de carbono aromático condensado, aliado à redução da concentração das cadeias alquílicas, e o aumento da concentração de grupamento carbonílico (C=O) nas moléculas de asfaltenos foram acompanhados do aumento da estabilidade da emulsão. Conclui-se que o aumento da quantidade de anéis aromáticos é responsável pela maior interação entre os elétrons π da nuvem eletrônica, que a redução da quantidade de cadeias alquílicas faz com que haja menor interação das moléculas de asfaltenos com a fase oleosa dispersante e que o aumento da quantidade de grupos carbonílicos também faz com que haja maior interação entre as moléculas de asfaltenos e as moléculas de água. Estas interações químicas governam a formação dos agregados de asfaltenos, a adsorção desses agregados sobre a superfície das gotas de água e a formação do filme interfacial responsável pela estabilização das emulsões água-em-óleo nos petróleos [91, 92].

3.4 – DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES ÁGUA-EM-ÓLEO

A desestabilização, ou quebra, das emulsões água-em-óleo ocorre com a coalescência das gotas de água que se encontram dispersas na fase oleosa. A coalescência ocorre com a remoção do filme interfacial, seguida da fusão das gotas de água em gotas maiores. Uma vez que a coalescência começa, o tamanho das gotas de água vai aumentando, até atingir a dimensão em que há a sedimentação dessas gotas, pela ação da força gravitacional. A desestabilização das emulsões água em óleo de petróleo é realizada por meio de tratamento termoquímico, mediante o aquecimento da emulsão e a adição de desemulsificante. Esse processo é conhecido por desemulsificação [93]. A Figura 4 mostra, de maneira ilustrativa, o processo de desemulsificação de emulsões água-em-óleo.

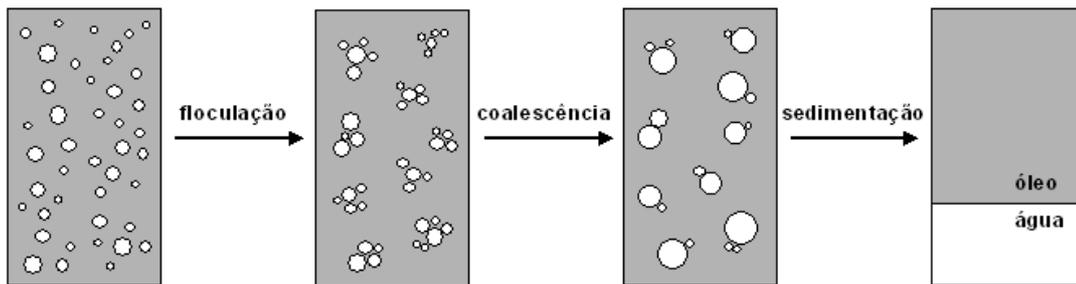


Figura 4 – Esquema ilustrativo do processo desemulsificação de emulsões água-em-óleo

O processo de desemulsificação é comumente avaliado em laboratório através do método conhecido por *bottle tests* (testes de garrafa). Existem vários procedimentos para a realização de testes de garrafa, mas todos envolvem a adição do desemulsificante à emulsão e a observação da quantidade de água separada ao longo do tempo. Este método também é vastamente empregado para avaliar a estabilidade de emulsões mediante a adição de desemulsificante [94].

A sedimentação das gotas de água numa emulsão pode ser interpretada pela Lei de Stokes (Equação 1), que foi desenvolvida a partir da observação da velocidade sedimentação de uma esfera rígida em óleo, sob a ação da gravidade. O modelo não pode ser aplicado irrestritamente à quantificação da velocidade de sedimentação das gotas de água numa emulsão, pois: as gotas de água não são esferas rígidas, deformam-se em fluxo; existem interações entre as gotas de água e a fase oleosa; as gotas de água aumentam de tamanho em função da coalescência. Entretanto, algumas informações úteis podem ser tiradas a partir da Lei de Stokes. A velocidade de sedimentação gravitacional das gotas de água depende diretamente do tamanho das gotas de água e da diferença de densidade entre as fases aquosa e oleosa e inversamente da viscosidade da fase oleosa [93]. Assim, os petróleos mais densos, isto é, com menor valor de densidade API, e mais viscosos apresentam maior dificuldade em ter a água separada, uma vez que a velocidade de sedimentação das gotas de água nos petróleos mais pesados e mais viscosos será menor.

$$v = \frac{d^2 (\rho_2 - \rho_1)}{18\mu} g \quad (1)$$

onde, v é a velocidade de sedimentação da esfera, d é o diâmetro da esfera, ρ_1 é a densidade da esfera, ρ_2 é a densidade do óleo, μ é a viscosidade do óleo e g é o campo gravitacional terrestre.

Alguns pesquisadores constataram que o processo de desemulsificação está relacionado com o caráter hidrofílico do desemulsificante e com a concentração do desemulsificante [95, 96] e que a concentração do desemulsificante necessária para promover a quebra da emulsão depende da concentração de asfaltenos [97].

Classicamente, o mecanismo de estabilização das emulsões é explicado pelo Efeito Marangoni-Gibbs. Quando duas gotas se aproximam, há a deformação da interface e um fino filme intersticial é mantido entre as gotas (Figura 5). Por capilaridade, o filme intersticial tende a ser drenado e alguns surfatantes são desorvidos da interface. Essa perda de surfatante faz com que seja gerado um gradiente de tensão na interface e um fluxo reverso é imediatamente criado para regenerar a concentração de surfatante na interface. Desta maneira, o afinamento do filme intersticial não prossegue e a drenagem do filme interfacial não ocorre, para que haja a coalescência entre as gotas de água [98]. Portanto, a desestabilização da emulsão só ocorrerá quando o Efeito Marangoni-Gibbs for suprimido.

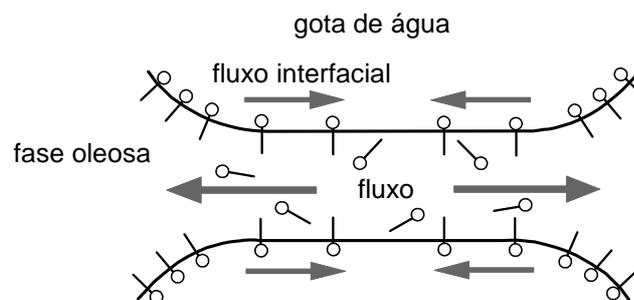


Figura 5 – Efeito Marangoni-Gibbs na estabilização de emulsões

Bhardwaj e Hartland [99, 100] propuseram um modelo para explicar o mecanismo de desemulsificação das emulsões água-em-óleo em petróleos, ao observarem que o desemulsificante que teve ação na desestabilização da emulsão promoveu a significativa redução da tensão interfacial da água. Segundo esses pesquisadores, quando duas gotas de água se aproximam e o filme intersticial começa a ser drenado, as moléculas do desemulsificante passam a competir com os

surfatantes naturais pela adsorção na interface, ocupando, preferencialmente, os vazios deixados pela saída dos emulsificantes naturais. Como o desemulsificante reduz o gradiente de tensão criado na interface, a drenagem do filme intersticial prossegue, até que o filme se torna suficientemente fino e ocorre a coalescência das gotas. Eles também observaram o aumento na taxa de desemulsificação com o aumento da concentração de desemulsificante e da temperatura. Entretanto, este modelo não considera a natureza tridimensional do filme interfacial, coeso e elástico, o que não permite que haja a remoção dos asfaltenos da interface simplesmente pela drenagem do filme intersticial.

Urdahl e colaboradores [101] também observaram que o desemulsificante com boa eficiência na separação de água promove a diminuição significativa da tensão interfacial da água. A partir desses resultados, eles sugeriram que o mecanismo de desestabilização da emulsão está relacionado com a competição entre os emulsificantes naturais e o desemulsificante pela interface. Consideraram que o desemulsificante desloca os surfactantes naturais da interface e formam um novo filme interfacial que não estabiliza a emulsão.

Para explicar a ação dos desemulsificantes na modificação das propriedades interfaciais, Sun e colaboradores [102] sugeriram que os desemulsificantes com configuração molecular ramificada deixam menos vazios aos serem adsorvidos na interface do que os desemulsificantes com estrutura linear, impedindo que os surfatantes sejam readsorvidos. Esta conclusão se fundamenta no fato dos filmes interfaciais terem se apresentado menos viscoelástico com a adição do desemulsificante com cadeia ramificada. Entretanto, com a continuação dos estudos, Wang e colaboradores [103] verificaram que o desemulsificante com estrutura linear apresentou maior diminuição do módulo elástico dilatacional em baixas concentrações, que foi atribuída à maior habilidade de adsorção do desemulsificante linear. Eles concluíram que a ação do desemulsificante na modificação das propriedades interfaciais também depende da dosagem do desemulsificante e que existe um valor ótimo de dosagem.

Zhang e colaboradores [104] avaliaram o desempenho de desemulsificantes com diferentes configurações moleculares e observaram que os desemulsificantes com estruturas ramificadas apresentaram maior eficiência na separação de água de emulsões de água-em-óleo de petróleo, em função da maior atividade interfacial desses desemulsificantes ramificados.

Xu e colaboradores [105] constataram que o desempenho dos desemulsificantes pode ser correlacionado com a quantidade de unidades de óxido de etileno (EO) e de óxido de propileno (PO) existentes na estrutura do desemulsificante. Em seus estudos, o desempenho do desemulsificante foi baixo quando a quantidade de PO era bem maior do que a quantidade de EO. Embora o desemulsificante com quantidade de EO bem maior do que a de PO tenha promovido a separação de água, deixou uma camada de aspecto cremoso na interface. O melhor desempenho foi obtido com o teor de EO próximo do teor de PO.

A partir a aquisição de imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) de filmes de asfaltenos depositados sobre superfície de mica, Eise e colaboradores [106] observaram que, mediante a adição de desemulsificante, houve o aparecimento de vazios na superfície da mica, da mesma maneira que foi observado com a adição de resinas extraídas de petróleo. A partir desses resultados, os autores sugeriam que, da mesma maneira que as resinas, os desemulsificantes também teriam a ação dispersante sobre os asfaltenos e que essa seria a maneira pela qual as moléculas de desemulsificante deslocariam os asfaltenos da interface óleo-água das emulsões de petróleo. Aske [107] também concluiu que os desemulsificantes apresentam ação dispersante sobre os agregados de asfaltenos, uma vez que foi observado o abaixamento da linha base do espectro de infravermelho próximo (NIR), entre 1000 nm e 2000 nm de comprimento de onda, quando foi adicionado o desemulsificante ao petróleo. Entretanto, essas conclusões foram tiradas a partir de resultados indiretos, pois não houve a quantificação do tamanho de agregados de asfaltenos sem e com a adição do desemulsificante a esses agregados.

Nenhum trabalho foi encontrado na literatura que quantificasse o tamanho dos agregados dos asfaltenos e correlacionasse o tamanho desses agregados de asfaltenos com o mecanismo de desemulsificação das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo.

3.5 – ATIVIDADE INTERFACIAL DOS DESEMULSIFICANTES

Assim como as moléculas dos asfaltenos, as moléculas do desemulsificante apresentam caráter anfílico e são preferencialmente adsorvidas na interface óleo-água. Førdedal e colaboradores [67] observaram significativo abaixamento da

tensão interfacial, de 24-32 mN/m para 0,3-0,5 mN/m, quando o desemulsificante foi adicionado em sistemas-modelo constituídos de asfaltenos e resinas dissolvidos em tolueno. Esses resultados mostram que o desemulsificante apresenta grande capacidade de relaxar a tensão criada na superfície da água.

Como o desemulsificante é usado em concentrações muito baixas (10-100 ppm), pode-se empregar a isoterma de adsorção de Gibbs (Equação 2) para quantificar a adsorção desse surfatante em interfaces óleo-água.

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(-\frac{d\gamma}{d\ln C} \right) \quad (2)$$

onde, Γ é a concentração de desemulsificante adsorvido na interface óleo-água (moles/L), R é constante (8,3141 J/K.mol), T é a temperatura (K), γ é a tensão interfacial (N/m) e C é a concentração do surfatante. O valor de $-\frac{d\gamma}{d\ln C}$ representa a atividade interfacial (α), que é obtida a partir do gráfico que correlaciona a tensão interfacial em função da concentração do surfatante [108].

A área ocupada pela molécula do surfatante na interface é determinada pela Equação 3.

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (3)$$

onde, A é a área ocupada pela molécula do surfatante na interface (m²) e N_A é o número de Avogrado (6,02x10²³ mol⁻¹) [109].

Normalmente, os surfatantes apresentam um valor de abaixamento crítico da tensão interfacial, a partir do qual a tensão interfacial se mantém constante. A concentração na qual a tensão passa a ter o valor constante é denominada por concentração micelar crítica (CMC). A CMC de um surfatante adicionado a uma fase orgânica corresponde ao ponto na qual a interface já se encontra toda ocupada pelas moléculas do surfatante e a adição de mais surfatante leva à formação de arranjos estruturais (micelas coloidais), capazes de minimizar a repulsão entre o meio lipofílico (fase oleosa) e a porção hidrofílica da molécula. O valor da CMC também é obtido a partir do gráfico que correlaciona a tensão interfacial em função da concentração do surfatante, como o ponto da intercessão das duas retas que

definem o comportamento da tensão interfacial em função da concentração do surfatante antes e depois da CMC [109].

Mohammed e colaboradores [110] observaram que o processo de desemulsificação de emulsões de água-em-óleo de petróleo é governado pelas propriedades interfaciais do desemulsificante.

Bhardwaj e Hartland [111] afirmaram que as propriedades reológicas do filme interfacial óleo-água controlam a estabilidade das emulsões, devido à natureza viscoelástica do filme interfacial, e que os desemulsificantes mudam essas propriedades na interface.

Kim e colaboradores [112] observaram uma grande correlação do desempenho do desemulsificante com o abaixamento da tensão interfacial e com a mudança nas propriedades reológicas da interface. Foi visto que os desemulsificantes com melhores desempenhos apresentaram maiores taxas de abaixamento da tensão interfacial (atividade interfacial), mostrando a importância da rápida difusão do desemulsificante para a interface. Mais tarde, esses autores [113] evidenciaram que os desemulsificantes com bom desempenho apresentam alta taxa de adsorção na interface, isto é, apresentam alta atividade interfacial, exibem bom coeficiente de partição entre as fases oleosa e aquosa e diminuem a intensidade do módulo de dilatacional e a viscosidade do filme interfacial.

Paulis e Sharmam [114] também correlacionaram o desempenho de desemulsificantes com algumas propriedades interfaciais e verificaram que existe correlação entre o desempenho do desemulsificante e atividade interfacial, a CMC e a área ocupada pela molécula do desemulsificante na interface.

Ese e colaboradores [115] realizaram medidas de compressibilidade de filmes interfaciais contendo 0,01% m/v de asfaltenos em tolueno (2%) e decano (98%) e observaram que houve redução da compressibilidade dos filmes interfaciais mediante a adição do desemulsificante, da mesma maneira que fazem as resinas. Eles concluíram que o desemulsificante modifica a estrutura do filme interfacial, modificando as propriedades interfaciais.

Djuve e colaboradores [116] concluíram que o abaixamento da tensão interfacial pelos desemulsificantes é uma condição necessária para que ocorra a coalescência entre as gotas de água, porém não suficiente. Eles afirmaram que a atividade interfacial e a estrutura do desemulsificante são dois fatores importantes no processo de desemulsificação.

A partir da realização de medidas de tensão superficial e da avaliação do desempenho de desemulsificantes do tipo copolímero de (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na separação de água de petróleo, Zhang e colaboradores [117] verificaram que o melhor desempenho foi obtido para o desemulsificante com o teor de óxido de etileno (%EO) no polímero próximo de 30% e que apresentou menor valor de área ocupada pela molécula na interface.

Kang e colaboradores [118] também obtiveram melhores taxas de coalescência com os desemulsificantes com %EO entre 30% e 40%. A melhor correlação foi alcançada entre o aumento da taxa de desemulsificação e a diminuição da elasticidade do filme interfacial, o que levou os autores a concluir que realmente os desemulsificantes promovem a remoção dos emulsificantes naturais da interface e destroem a estrutura coesa do filme interfacial formado pelos emulsificantes naturais. Foi observado que a correlação do abaixamento da tensão interfacial com a taxa de desemulsificação depende da natureza do desemulsificante e do tipo de sistema disperso.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os reagentes e os equipamentos utilizados nesta Tese, bem como as metodologias empregadas.

4.1 – PRODUTOS QUÍMICOS

Para a realização desta Tese, foram utilizados os reagentes e os solventes listados a seguir:

- acetilacetato de cromo III. Proveniente da Merck. Usado como recebido;
- ácido bórico. Proveniente da Merck. Grau de pureza: 99,8%. Usado como recebido;
- ácido sulfúrico. Proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A. 95-99%. Usado como recebido.
- cloreto de sódio. Proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A.. Usado como recebido;
- clorofórmio deuterado. Proveniente da Cambrigde Isotopic Laboratory (CIL). Usado como recebido;
- clorofórmio. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: HPLC/SPECTRO 99,9%. Usado como recebido;
- bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(óxido de propileno) (PPO), aqui denominados por B1, B2 e B3. Grau de pureza: comercial. Usado como recebido;
- diclorometano ABSOLV. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: 99,9%. Usado como recebido;
- dióxido de carbono supercrítico. Proveniente da White Martins. Grau de pureza: 99,99%. Usado como recebido;
- dissulfeto de carbono. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: SPECTRO 99,9%. Usado como recebido;
- hélio gasoso. Proveniente da White Martins. Grau de pureza: 99,999%. Usado como recebido;
- n-heptano. Proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A. 99,5%.

Usado como recebido;

- n-hexano ABSOLV. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: 95,0%. Usado como recebido;
- metanol. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: HPLC/SPECTRO 99,9%. Usado como recebido.
- óleo mineral Nujol. Proveniente da Mantecorp. Grau de pureza: puríssimo. Usado como recebido;
- óleo mineral Spindle. Proveniente da Refinaria REDUC. Usado como recebido;
- óxido de alumínio. Proveniente da LECO. Grau de pureza: COM-AID. Usado como recebido;
- oxigênio gasoso. Proveniente da White Martins. Grau de pureza: 99,999%. Usado como recebido;
- padrão de 1,00% m/m de enxofre (1,00% sulfur in # 2 diesel fuel). Proveniente da LECO. Usado como recebido;
- padrão de acetanilida, contendo 71,09% m/m de C, 6,71% m/m de H, 10,36% m/m de N e 11,84% m/m de O. Proveniente da Perkin Elmer. Usado como recebido;
- padrão de atropina contendo 70,56% m/m de C, 8,01% m/m de H, 4,84% m/m de N e 16,59% m/m de O. Proveniente da ThermoQuest. Usado como recebido;
- padrão de calibração de poliestireno com massas molares de 162 Daltons, 2450 Daltons e 28500 Daltons, a 10% m/m em THF. Proveniente da Waters. Usado como recebido;
- padrão de calibração de poliestireno com massas molares de 1680 Daltons e 22000 Daltons, a 10% m/m em THF. Proveniente da Waters. Usado como recebido;
- padrão de calibração de poliestireno com massas molares de 3250 Daltons, 10100 Daltons e 35000 Daltons. Proveniente da Waters. Usado como recebido;
- padrão de calibração de poliestireno com massas molares de 580 Daltons, 7000 Daltons e 66000 Daltons, a 10% m/m em THF. Proveniente da Waters. Usado como recebido;

- padrão de calibração de poliestireno com massas molares de 980 Daltons e 11600 Daltons, a 10% m/m em THF. Proveniente da Waters. Usado como recebido;
- padrão multielementar S-21 900 ppm. Proveniente da Conostan. Usado como recebido;
- padrões em pastilhas de óxido de metais. Proveniente da PANanalytical BV. Grau de pureza: 40 mm Ø samples secondary standards. Usado como recebido;
- petróleos desidratados com origens distintas, aqui denominados P1, P2 e P3. Provenientes da Petrobras. Usados como recebidos;
- reagente de Karl Fisher. Proveniente da Vetec Química Fina. Usado como recebido;
- tetracloroetileno. Proveniente da Sigma-Aldrich. Grau de pureza: 99+%. Usado como recebido;
- tetra-hidrofurano. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: HPLC/SPECTRO 99,8%. Destilado em laboratório;
- tolueno. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: 99,9%. Usado como recebido.

4.2 – EQUIPAMENTOS

Além das vidrarias comuns de laboratório, foram utilizados os equipamentos e os sistemas de análise listados a seguir:

- analisador de CHN EA Flash 1112 Serie, da Thermo Finnigan ^(a);
- analisador de enxofre SC 632 acoplado a um amostrador automático SC 632 Sample Loader, da LECO ^(a);
- analisador de tamanho de partículas Mastersize 2000, da Malvern ^(a);
- analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano Series, da Malvern;
- analisador IATROSCAN MK-6 de cromatografia de camada fina com detector de ionização de chama (TLC-FID), da Mitsubish Kagaku Iatron ^(a);
- balança analítica AB204-S, da Mettler Toledo ^(a);
- balança analítica AT261, da Mettler Toledo ^(a);
- balança analítica CP124S, da Sartorius ^(a);

- balança analítica CP225D, da Sartorius ^(a);
- banho líquido de aquecimento 500-DE, da Nova Ética ^(a);
- barquete de cerâmica, da LECO;
- bastão de sílica Chromarod-SIII, da Mitsubish Kagaku Iatron;
- cápsula de estanho (tin capsule 5 x 8 mm), da IVA;
- cartucho de vidro revestido de sílica Sep-Pak Vac Sílica 3cc, da Waters;
- conjunto de filtração em vidro, modelo XX1004700, contendo funil de em disco de 47 mm, da Millipore ^(a);
- conjunto de titulação por Karl Fisher 841 Titrando, da Metrohm ^(a);
- cromatógrafo Analytix Supercritical Fluid Chromatography (cromatografia em fluido supercrítico de alta eficiência) (SFC-HPLC), da Berger Instruments ^(a);
- densitômetro digital DMA 5000, da Anton Paar ^(a);
- espectrômetro de fluorescência de raios-X PW 2400, da Philips ^(a);
- espectrômetro de RMN 400-MR com sonda (*probe*) de 5 mm de diâmetro, da Varian ^(a);
- estufa de secagem modelo LBC 400-1 NDE, marca Nova Ética ^(a);
- estufa de secagem ROD DRYER TK-5, da Mitsubish Kagaku Iatron ^(a);
- estufa pendular LBC 400-DE, da Nova Ética ^(a);
- evaporador de nitrogênio N-EVAP 11250-G, da Organomation Associates ^(a);
- filtro descartável de PTFE UNIFLP RS/0.2, da Schleicher & Schuell;
- homogeneizador Polytron PT 3100 com a haste PT-DA 3020/2T, da Kinematica ^(a);
- membrana filtrante Fluopore FHLP04700 com diâmetro de 47 mm e tamanho de poros de 0,5 μm , da Millipore;
- micropipeta Transferpettor de 2-10 μL de capacidade, da Brand ^(a);
- prensa Atlas Power T25, da Specac ^(a);
- reômetro programável DV III Ultra com elemento cisalhante *spindle SC 18*, da Brookfield ^(a);
- rotavapor R-121, da Büchi ^(a);
- sistema de cromatografia de permeação em gel (GPC) da Waters, constituído por: uma bomba Waters 600E; um injetor de amostra Waters WISP 717; uma coluna Ultrastyrigel 10³ Å, 7,8 x 300 mm da Waters; uma coluna Ultrastyrigel 500 Å, 7,8 x 300 mm da Waters; uma coluna Ultrastyrigel 50 Å, 7,8 x 300 mm

da Waters; um detector, por espalhamento de luz, Alltech ELSD 2000 ES ^(a);

- tensiômetro digital K10ST, da Krüss;
- tubo graduado para teste de garrafa, da Vidroquímica.

(^a) Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Melo (CENPES), da Petrobras

4.3 – METODOLOGIA

Serão descritas, a seguir, as metodologias utilizadas nesta Tese, para a caracterização dos petróleos, a extração e a caracterização dos asfaltenos dos petróleos, a caracterização das bases desemulsificantes comerciais, o preparo de emulsões água-em-óleo de petróleo, o preparo de dispersões de asfaltenos com diferentes tamanhos de partículas, o preparo de emulsões-modelo, o ensaio de desempenho de desemulsificação (teste de garrafa), a determinação de tamanhos de partículas (de gotas de água nas emulsões e dos asfaltenos em dispersões) e a determinação de propriedades interfaciais das soluções das bases desemulsificantes e dos asfaltenos.

4.3.1 – Caracterização dos petróleos

Certas características físicas e químicas dos três petróleos (P1, P2 e P3) foram determinadas, de modo a realizar a correlação destas propriedades com o processo de desemulsificação em cada um destes petróleos.

4.3.1.1 – Determinação do teor de água

A determinação do teor de água nos petróleos foi realizada por titulação potenciométrica, a partir do emprego do conjunto de titulação pelo reagente de Karl Fisher, mostrado na Figura 6. A determinação do teor de água baseia-se na reação química entre o álcool, o dióxido de enxofre, uma base nitrogenada, o iodo e a água. O equipamento determina o ponto final da reação pelo aumento abrupto do potencial químico no meio reacional. A metodologia empregada está baseada no método ASTM D 4377 [119].

Aproximadamente 30 mL da mistura de clorofórmio e metanol (4:1 v/v), ambos com o grau HPLC/SPECTRO, foram adicionados ao reator e neutralizados com o Reagente de Karl Fisher. Em seguida, uma seringa, contendo aproximadamente 10 mL de petróleo, foi pesada, o petróleo foi injetado no meio reacional e foi acionado o comando para iniciar a titulação potenciométrica. A seringa vazia foi pesada, determinou-se a massa de petróleo injetada e inseriu-se no equipamento o valor da quantidade de petróleo injetada no meio reacional. O equipamento determinou a percentagem mássica de água no petróleo. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (25°C).



Figura 6 – Titulador Karl Fisher 841 Titrando

4.3.1.2 – Determinação da densidade

A densidade nos petróleo foi determinada por meio do uso do densitômetro digital DMA 5000, da Anton Paar (Figura 7). O procedimento utilizado para quantificar a densidade do petróleo se baseia no método ASTM D 4052, para o uso de tubo em U oscilante como o elemento para medir a densidade [120].



Figura 7 – Densitômetro DMA 5000

Inicialmente, o densitômetro digital DMA 5000 foi calibrado à temperatura de 20,0°C, com ar e água destilada e deionizada, que foram injetados, separadamente, no compartimento de preenchimento com a amostra (tubo em U). Em seguida, o petróleo foi injetado no compartimento de amostra e ativou-se o comando do equipamento para a análise. O equipamento quantificou a densidade do petróleo, em g/cm³ e em escala de densidade API. A Equação 4 mostra como a densidade API é quantificada.

$$API = \frac{141,5}{\rho_{15,6^{\circ}\text{C}}} - 131,5 \quad (4)$$

onde, $\rho_{15,6^{\circ}\text{C}}$ é a densidade a 15,6°C.

4.3.1.3 – Determinação da temperatura à viscosidade de 16 cSt

As temperaturas nas quais os petróleos apresentavam viscosidade cinemática de 16 cSt foram quantificadas, para realizar os ensaios de desemulsificação destes petróleos com a fase oleosa apresentando o mesmo valor de viscosidade (~16 cSt). Ressalte-se que na PETROBRAS a melhor temperatura para realizar a separação de água dos petróleos pelo mecanismo de segregação gravitacional é estimada como sendo aquela na qual o petróleo apresenta o valor de viscosidade cinemática de, aproximadamente, 16 cSt. Para a realização deste ensaio, foi utilizado o reômetro programável DV III Ultra (Figura 8), da Brookfield, com elemento cisalhante *spindle SC 18*.



Figura 8 – Reômetro programável Brookfield DVIII Ultra

Inicialmente, a temperatura do reômetro foi ajustada para o valor de 50,0°C, aproximadamente 8 mL de petróleo foram transferidos para o reservatório de amostra do reômetro e o elemento cisalhante *spindle* SC 18 foi inserido na amostra. Após a temperatura do petróleo ter sido estabilizada à 50°C, a viscosidade dinâmica foi determinada pelo equipamento, na velocidade de rotação do *spindle* em que o torque da rotação sobre o *spindle* apresentasse próximo do valor de 20%. Esta velocidade de rotação do *spindle* foi fixada para a quantificação da viscosidade às demais temperaturas, para que se tivesse a mesma taxa de cisalhamento imposta sobre o petróleo. A viscosidade do petróleo foi quantificada até a temperatura de 30,0°C, em intervalos de 2,5°C.

A partir da quantificação da viscosidade às diversas temperaturas, foi levantado o comportamento reológico de cada petróleo em função da temperatura, pelo emprego da Equação da ASTM D 341 (Equação 5) [121]. Finalmente, foi estimada a temperatura na qual o petróleo apresenta o valor de viscosidade de 16 cSt.

$$\text{Log} [\text{Log} (\eta + 0,7)] = A - B \text{Log} (T + 273) \quad (5)$$

onde, η é a viscosidade cinemática (cSt), T é a temperatura (°C) e A e B são constantes características do petróleo, determinadas a partir dos valores de viscosidade e temperatura.

4.3.1.4 – Determinação de SARA

A separação e a quantificação das frações SARA dos petróleos foram realizadas em duas etapas: (1) separação de saturados e aromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (SFC) e detecção com ionização em chama (FID); (2) separação das resinas e asfaltenos por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLC-FID).

Os principais equipamentos usados na realização deste ensaio foram o Cromatógrafo Analytix Supercritical Fluid Chromatography, o evaporador de nitrogênio N-EVAP 11250-G e o Analisador IATROSCAN MK-6, os quais são mostrados, respectivamente, nas figuras 9, 10 e 11.



Figura 9 – Cromatógrafo Analytix Supercritical Fluid Chromatography



Figura 10 – Evaporador de nitrogênio N-EVAP 11250-G



Figura 11 – Analisador IATROSCAN MK-6

A separação e a quantificação das frações saturados e aromáticos foram realizadas da seguinte maneira:

- a) aproximadamente 0,2000 g de petróleo foram dissolvidos em 0,3 mL de dissulfeto de carbono grau de pureza SPECTRO 99,9% e passados em cartucho de sílica já condicionado com 5 mL de sulfeto de carbono, para haver a retenção das frações resinas e asfaltenos;
- b) 0,5 μ L do extrato foram injetados no cromatógrafo Analytix de HPLC, em que a fase móvel foi o dióxido de carbono no estado supercrítico e a fase estacionária foi uma coluna de sílica. O equipamento forneceu o cromatograma contendo os picos relativos às frações saturados e aromáticos extraídas do petróleo.

A separação e a quantificação das frações resinas e asfaltenos foram realizadas da seguinte maneira:

- a) aproximadamente 0,1300 g de petróleo foram transferidos para o evaporador de nitrogênio e mantidos no equipamento à temperatura de 60°C, por três horas, sob sopro de nitrogênio, para remover parte das frações dos saturados e aromáticos de massas molares mais baixas;
- b) a amostra foi novamente pesada, foi dissolvida em 10 mL de clorofórmio grau de pureza HPLC/SPECTRO 99,9% e filtrada em filtro descartável de PTFE de 0,2 μ m diâmetro de poro;
- c) 1 μ L de amostra foi injetado em bastão de sílica e o bastão foi colocado para secar na estufa, à 60°C, por dois minutos;
- d) o bastão foi deixado suspenso em atmosfera de solução aquosa de ácido sulfúrico a 35,8%, por dez minutos, e, em seguida, o bastão foi exposto em atmosfera de n-hexano, por dez minutos;
- e) o bastão foi submetido a eluição em n-hexano grau de pureza ABSOLV 95,0%, durante 23 min, e colocado para secar na estufa, à 60°C, por dois minutos;
- f) o bastão foi novamente deixado suspenso em atmosfera de solução aquosa de ácido sulfúrico a 35,8%, por dez minutos, e, em seguida, o bastão foi exposto em atmosfera de tolueno, por dez minutos;
- g) o bastão foi submetido a eluição em tolueno, durante sete minutos e colocado para secar na estufa, à 60°C, por quatro minutos;

- h) o bastão foi novamente deixado suspenso em atmosfera de solução aquosa de ácido sulfúrico a 35,8%, por dez minutos, e, em seguida, o bastão foi exposto em atmosfera de solução de diclorometano (95%) e metanol (5%), por dez minutos;
- i) o bastão foi submetido a eluição na solução de diclorometano (95%) e metanol (5%), durante dois minutos, e colocado para secar na estufa, à 60°C, por dois minutos;
- j) o bastão foi inserido no analisador com o detector de ionização em chama e o comando de início do equipamento foi acionado. O equipamento forneceu o cromatograma, contendo os picos relativos às frações resinas e asfalto, extraídas do petróleo.

De posse dos cromatogramas de SFC-HPLC e TLC-FID, foram calculadas as percentagens das frações SARA do petróleo, em função das áreas dos picos de cada fração nos cromatogramas.

4.3.1.5 – Determinação do teor de níquel e vanádio

A determinação do teor de níquel e vanádio nos petróleos foi realizada empregando o espectrômetro de fluorescência de raios-X (Figura 12). Inicialmente, foi verificado se o espectrômetro estava calibrado, inserindo 20 mL do padrão multielementar diluído no óleo mineral no equipamento, nas concentrações de 10 ppm e 100 ppm, e acionando o comando para que o equipamento quantificasse os teores de metais nas soluções de padrão. Em seguida, 20 mL de amostra do petróleo foram inseridos no espectrômetro, para que o equipamento quantificasse os teores de Ni e V no petróleo. A análise foi realizada à temperatura ambiente (25°C).



Figura 12 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X Philips PW 2400

4.3.2 – Extração dos asfaltenos dos petróleos

Os asfaltenos foram extraídos dos três petróleos (P1, P2 e P3), por meio da precipitação com excesso de n-heptano grau de pureza P.A 99,5%, seguida de filtração, à temperatura ambiente (25°C). Aproximadamente 25 mL de petróleo foram adicionados a um frasco de reagente contendo 1000 mL de n-heptano, o frasco foi agitado manualmente durante uma hora e deixado em repouso por uma noite. No dia seguinte, o material foi filtrado em conjunto de filtração da Millipore (Figura 13), seguido de lavagem exaustiva com o n-heptano, até que o filtrado se apresentasse incolor. Finalmente, os asfaltenos retidos na membrana filtrante foram deixados secar a temperatura de 60°C, no interior da estufa. Os asfaltenos extraídos dos petróleos P1, P2 e P3 foram denominados por AP1, AP2 e AP3, respectivamente. A metodologia empregada para extrair os asfaltenos dos petróleos foi baseada no método IP 143/01 [122].



Figura 13 – Conjunto filtrante Millipore XX1004700

4.3.3 – Caracterização dos asfaltenos

Certas características químicas dos asfaltenos extraídos dos três petróleos, aqui denominados por AP1, AP2 e AP3, foram determinadas para prever a tendência de formar agregados e de estabilizar as emulsões água-em-óleo.

4.3.3.1 – Determinação da massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$

A massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$ dos asfaltenos foi determinada em cromatógrafo de exclusão por tamanho (Figura 14), de permeação em gel (GPC), usando os padrões de calibração de poliestireno na faixa de 162 Dalton a 35000 Dalton.



Figura 14 – Sistema Waters de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Inicialmente, a injeção do THF no Sistema de GPC da Waters foi ajustada para o valor de 0,6 mL/min e o equipamento foi calibrado, por meio da injeção de 50 μ L de cada padrão de poliestireno. Em seguida, foram injetados 50 μ L de solução de asfaltenos, que foi preparada na concentração de 7000 ppm m/m em THF, para que o equipamento quantificasse o valor de $\langle M_w \rangle$ dos asfaltenos. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (25°C).

4.3.3.2 – Determinação de CHNO

A determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CHNO) foi realizada pelo uso do analisador de CHN EA Flash 1112 Series, (Figura 15). Resumidamente, o analisador de CHN apresenta: (1) um compartimento onde ocorre a combustão da amostra (2) um tubo de quartzo, que se encontra recheado, de baixo para cima, com 20 mm de lã de quartzo, 50 mm de óxido de prata e cobalto, 10 mm de lã de quartzo, 100 mm de cobre puro, 10 mm de lã de quartzo, 60 mm de óxido de cromo e 10 mm de lã de quartzo; (3) um alojador para a coluna

cromatográfica Pack Ed Column CHN 2M; (4) um detetor de condutividade térmica. A amostra é inserida na região de combustão do equipamento, que se encontra aquecida à temperatura de, aproximadamente, 900°C. Paralelamente, o oxigênio é injetado na região de combustão da amostra, na vazão de 250 mL/min, durante cinco segundos, e a combustão da cápsula de estanho faz com que a temperatura do meio reacional atinja o valor de, aproximadamente, 1800°C, o que causa a combustão total da amostra. O carbono é convertido a dióxido de carbono (CO₂), o nitrogênio é convertido a óxidos e o hidrogênio é convertido à água (H₂O). O gás hélio, injetado na vazão de 100 mL/min, arrasta os gases da combustão através da coluna de quartzo recheada, fazendo com que os óxidos de nitrogênio sejam reduzidos ao gás nitrogênio (N₂) e o excesso de oxigênio, os compostos halogenados e o óxido de enxofre (SO₂) sejam retidos. O CO₂, a H₂O e o N₂ são arrastados pelo hélio através da coluna cromatográfica, chegam ao detetor, na seguinte ordem: N₂; CO₂; H₂O, e são identificados por meio da condutividade térmica destes compostos. A percentagem em massa de CHN é calculada pelo equipamento através da integração da área de cada pico e da massa da amostra.



Figura 15 – Analisador de CHN EA Flash 1112 Series

Inicialmente, o analisador de CHN foi calibrado, pesando-se de 2 mg a 3 mg de acetanilida em uma cápsula de estanho, inserindo a cápsula no interior do equipamento e acionando o comando de início de operação de calibração do equipamento. Em seguida, foi checada a calibração do equipamento, inserindo-se de 2 mg a 3 mg de atropina no equipamento, para que fosse determinado o teor de CHN no padrão de atropina. Finalmente, de 2 mg a 3 mg da amostra de asfaltenos foram inseridos no equipamento e foi determinada a percentagem de CHN na

amostra. O teor de oxigênio, O, foi determinado indiretamente, diminuindo de 100% a soma dos teores de C, H e N. A análise baseia-se no método ASTM D 5291-01 [123].

4.3.3.3 – Determinação do teor de enxofre

O teor de enxofre elementar nos asfaltenos foi determinado empregando-se analisador de enxofre SC 632 acoplado a um amostrador automático SC 632 Sample Loader (Figura 16).



Figura 16 – Analisador de enxofre LECO SC 632

Resumidamente, o analisador de enxofre LECO SC 632 é constituído de: (1) um compartimento para a combustão da amostra; (2) uma coluna de vidro contendo perclorato de magnésio, para retirar os contaminantes; (3) um detetor de infravermelho. A amostra é colocada no amostrador automático, sendo levada para o interior do equipamento. A amostra inserida na região de combustão do analisador, que se encontra aquecida à temperatura de, aproximadamente, 1450°C, sofre combustão na presença do oxigênio, que é injetado na pressão de 40 psi. O enxofre existente na amostra é oxidado a óxido de enxofre (SO₂), os gases da combustão são arrastados pelo o oxigênio e passam através das colunas de perclorato de magnésio, antes de serem direcionados ao detetor. Finalmente, os gases passam pelo detetor de infravermelho e a percentagem em massa de enxofre (S) é calculada pelo equipamento, através da integração da área do pico do SO₂ e da massa da amostra.

Inicialmente, a barquete de cerâmica foi parcialmente preenchida com o óxido de alumínio, aproximadamente 100 mg da amostra foram sobrepostos sobre o óxido de alumínio e recobertos por mais óxido de alumínio. A barquete foi automaticamente inserida no interior do equipamento e foi acionado o comando para iniciar a análise. Em seguida, cerca de 150 mg do padrão de calibração, contendo 1,00% m/m de enxofre, recebeu o mesmo tratamento de amostra e foi inserida no analisador, para checar a calibração do equipamento. O teor de enxofre foi determinado pelo equipamento em percentagem mássica. A análise baseia-se no método ASTM D 1552-03 [124].

4.3.3.4 – Determinação do teor de níquel e vanádio

Também foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X (Figura 12) para determinar os teores de níquel e vanádio nos asfaltenos. Inicialmente, verificou-se se o espectrômetro de fluorescência de raios-X já se encontrava calibrado, inserindo, individualmente, cada pastilha dos padrões de óxido de metais e quantificando-se o teor dos metais pelo equipamento. Em seguida, cada pastilha contendo os asfaltenos foi preparada, misturando aproximadamente 5 mg dos asfaltenos a 2 g do ácido bórico no molde da prensa Atlas Power e submetendo o material à prensagem com 20 ton de força. Cada pastilha foi inserida individualmente no espectrômetro e foi acionado o comando para que o equipamento quantificasse os teores de Ni e V nas amostras de asfaltenos. O equipamento determinou o teor de Ni e V em mg/kg.

4.3.3.5 – Determinação do teor de carbonos aromáticos

O teor de carbonos aromáticos nos asfaltenos foi determinado por ressonância magnética nuclear de carbono (NMR de ^{13}C), utilizando o espectrômetro Varian 400-MR (Figura 17).

Aproximadamente 0,7 mL de solução contendo 15% de asfaltenos em clorofórmio deuterado contendo acetilacetato de cromo III 0,05 M foram transferidos para o tubo de 5 mm e foram inseridos no interior do espectrômetro. Foram ajustadas as condições de análise e o equipamento foi acionado para iniciar o levantamento do espectro de NMR de ^{13}C dos asfaltenos. As condições de

operação do espectrômetro para as análises foram as seguintes:

- a) frequência de observação de 50,3 MHz;
- b) janela espectral de 12,5 kHz;
- c) pulso de 90° (13,0 μ s);
- d) intervalo entre pulsos de 10,0 s;
- e) tempo de aquisição de 1,5 s;
- f) número de transientes de 24000;
- g) temperatura ambiente (25°C).



Figura 17 – Espectrômetro de NMR Varian 400-MR

As áreas correspondentes aos picos de carbonos saturados foram integradas entre 0 ppm e 70 ppm de deslocamento químico e áreas correspondentes aos carbonos aromáticos foram integradas entre 100 ppm e 180 ppm, nos espectros de NMR de ^{13}C . O teor de carbonos aromáticos foi quantificado a partir da relação entre as áreas dos picos de carbonos aromáticos e a área total dos picos de carbonos aromáticos e saturados.

4.3.3.6 – Determinação do teor de hidrogênios aromáticos

O teor de hidrogênios aromáticos nos asfaltenos foi determinado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (NMR de ^1H), também utilizando o espectrômetro Varian 400-MR (Figura 17).

Aproximadamente 0,7 mL de solução contendo 5% m/m de asfaltenos em

mistura volumétrica de 1:1 de clorofórmio e tetracloroetileno foram transferidos para o tubo de 5 mm, o qual foi inserido no interior do espectrômetro. Foram ajustadas as condições de análise e o equipamento foi acionado para iniciar a aquisição do espectro de NMR de ^1H dos asfaltenos. As condições de operação do espectrômetro para as análises foram as seguintes:

- a) frequência de observação de 200 MHz;
- b) janela espectral de 3000 Hz;
- c) pulso de 45° (7,0 μs);
- d) intervalo entre pulsos de 1,0 s;
- e) tempo de aquisição de 2,0 s;
- f) número de transientes de 500;
- g) temperatura ambiente (25°C).

As áreas correspondentes aos picos de hidrogênios saturados foram integradas entre 2 ppm e 6 ppm de deslocamento químico e áreas correspondentes aos hidrogênios aromáticos foram integradas entre 6,4 ppm e 9 ppm, nos espectros de NMR de ^1H . O teor de hidrogênios aromáticos foi quantificado a partir da relação entre as áreas dos picos de hidrogênios aromáticos e a área total dos picos de hidrogênios aromáticos e hidrogênios saturados.

4.3.4 – Caracterização das bases desemulsificantes comerciais

As bases desemulsificantes comerciais usadas nos estudos experimentais foram do tipo copolímeros de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) e foram fornecidas pela Dow Química. A base desemulsificante comercial denominada por B1 foi industrialmente sintetizada a partir da alcoxilação do monopropileno glicol e tinha sua estrutura molecular linear. A base desemulsificante comercial denominada por B2 foi obtida a partir da alcoxilação da glicerina e tinha sua estrutura molecular estrelar. A base desemulsificante comercial denominada por B3 foi preparada a partir da alcoxilação de uma resina de nonil-fenol-formaldeído e tinha sua estrutura molecular ramificada. A Figura 18 mostra a representação das estruturas moleculares das bases desemulsificantes comerciais B1, B2 e B3.

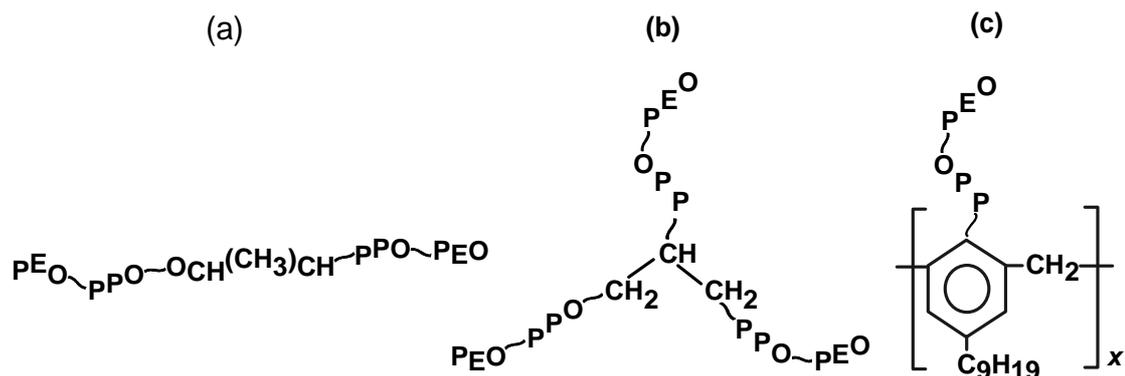


Figura 18 – Estrutura molecular das bases desemulsificantes comerciais:

(a) B1 - linear; (b) B2 - estrelar; (c) B3 - ramificada

4.3.4.1 – Remoção de solventes

As bases desemulsificantes comerciais foram inicialmente submetidas à evaporação a vácuo, para remover eventuais solventes existentes nas amostras. Aproximadamente 50 mL da base desemulsificante foram transferidos para o balão de amostra do rotavapor R-121 (Figura 19), a amostra foi submetida a vácuo e aquecida à temperatura de, aproximadamente, 150°C. Cada amostra de base desemulsificante permaneceu no rotavapor até que não houvesse mais condensação de solvente no frasco coletor e, principalmente, até que o peso da amostra submetida à evaporação apresentasse valor constante. Estas amostras sem solventes foram usadas nos ensaios de caracterização química e na realização dos ensaios experimentais.



Figura 19 – Conjunto rotavapor R-121

4.3.4.2 – Determinação do teor de óxido de etileno (EO)

O teor de óxido de etileno em cada base desemulsificante comercial foi determinado por espectrometria de NMR de ^{13}C , empregando o espectrômetro Varian 400-MR (Figura 17).

Aproximadamente 0,7 mL de solução contendo 40% de base desemulsificante em clorofórmio deuterado foram transferidos para um tubo de 5 mm. O tubo foi inserido no espectrômetro, foram ajustadas as condições de análise e o equipamento foi acionado para iniciar o levantamento do espectro de NMR de ^{13}C dos asfaltenos. As condições de operação do espectrômetro para as análises das três bases desemulsificantes foram as seguintes:

- a) frequência de observação de 75,3 MHz;
- b) janela espectral de 16,5 kHz;
- c) pulso de 90° (18 μs) para a aquisição dos espectros de B1, B2 e B3;
- d) intervalo entre pulsos de 10,0 s para a aquisição dos espectros de B1, B2 e B3;
- e) tempo de aquisição de 1,8 s para a aquisição dos espectros de B1, B2 e B3;
- f) número de transientes de 112 para a aquisição do espectro de B1;
- g) número de transientes de 528 para a aquisição do espectro de B2;
- h) número de transientes de 240 para a aquisição do espectro de B3;
- i) temperatura ambiente (25°C).

O teor de óxido de etileno em cada base desemulsificante foi determinado em termos de percentagem molar de EO (%EO). A %EO foi quantificada pela razão entre a intensidade do pico correspondente a um carbono de grupamento do óxido de etileno dividido pela soma da intensidade deste pico com a intensidade do pico de um carbono do grupo do óxido de propileno. As áreas correspondentes aos picos dos carbonos de óxido de etileno foram integradas pelo equipamento nos deslocamentos químicos entre 69 ppm e 76 ppm e a área do pico correspondente ao carbono do grupamento metila do óxido de propileno foi integrada entre os deslocamentos químicos de 16 ppm e 20 ppm.

4.3.4.3 – Determinação das massas molares $\langle M_n \rangle$ e $\langle M_w \rangle$

A massa molar numérica média $\langle M_n \rangle$ e a massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$ das bases desemulsificantes comerciais também foram determinadas com o uso do cromatógrafo de GPC (Figura 14), utilizando os padrões de calibração de poliestireno na faixa de 162 Dalton a 35000 Dalton.

Inicialmente, a injeção do THF no Sistema de GPC da Waters foi ajustada para o valor de 0,6 mL/min e o equipamento foi calibrado, por meio da injeção de 50 μ L de cada padrão de poliestireno. Em seguida, foram injetados 50 μ L de solução da base desemulsificante, que foi preparada na concentração de 40 mg/mL em THF, para que o equipamento quantificasse a massa molar de cada base desemulsificante. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (25°C).

4.3.5 – Preparo das soluções de bases desemulsificantes

Para cada base desemulsificante comercial, foram preparados 50,0 mL de solução contendo 50,0% m/m de matéria-ativa dispersa em tolueno, com o grau de pureza de 99,9%. Em todos os ensaios experimentais nos quais foi feito uso de base desemulsificante, estas soluções foram empregadas.

4.3.6 – Preparo das emulsões de petróleo

As emulsões água-em-óleo de cada uma das amostras dos petróleos P1, P2 e P3 foram preparadas de modo a conter o teor de água de 30,0% v/v, na qual a fase aquosa era constituída de solução de 50 g/L de NaCl. Inicialmente, 700 mL de petróleo e 300 mL de fase aquosa foram transferidos para o interior do recipiente metálico de agitação e o frasco foi submetido à agitação de 100 batidas por minuto (bpm), durante três minutos, no interior da estufa pendular (Figura 20). Em seguida, a emulsão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100 (Figura 21), na rotação de 8000 rpm, durante três minutos. As emulsões foram preparadas à temperatura ambiente (25°C). O procedimento empregado no preparo das emulsões dos petróleos baseia-se na metodologia empregada para a avaliação do desempenho de desemulsificantes em petróleos em laboratório [125].



Figura 20 – Estufa pendular Nova Ética LBC 400-DE



Figura 21 – Homogeneizador Polytron PT 3100

4.3.7 – Preparo das dispersões de asfaltenos em solventes com diferentes aromaticidades

As dispersões de asfaltenos, usadas para quantificar o tamanho das partículas de asfaltenos em função da aromaticidade do solvente, foram preparadas contendo 0,025% m/v de asfaltenos em tolueno e na mistura de tolueno (T) e heptano (H) nas proporções volumétricas de 4:3, 3:4, 2:5 e 1:6. Primeiramente, foram preparados 500 mL de soluções contendo, respectivamente, 0,25% m/v dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3, dissolvidos no tolueno (pureza de 99,9%). Em seguida,

foram preparados 70,0 mL de cada dispersão de asfaltenos, tomando-se, inicialmente, alíquotas de 7,0 mL da solução-mãe, que foram transferidas para cinco tubos graduados de teste de garrafa (Figura 22), de 100 mL de capacidade. Após, foram adicionados, respectivamente, 63,0 mL, 33,0 mL, 23,0 mL, 13,0 mL e 3,0 mL do tolueno aos tubos, os quais foram agitados, manualmente, durante dez minutos. Finalmente, foram adicionados, respectivamente, 30,0 mL, 40,0 mL, 50,0 mL e 60,0 mL do n-heptano (pureza de 99,5%) nos quatro últimos tubos, os quais foram novamente agitados, manualmente, durante dez minutos.



Figura 22 – Tubo graduado de teste de garrafa

4.3.8 – Preparo das dispersões de asfaltenos sem e com a adição das bases desemulsificantes

As dispersões de asfaltenos usadas para quantificar o tamanho de partículas com e sem a adição das bases desemulsificantes comerciais foram preparadas contendo 0,0050% m/v de asfaltenos em tolueno e n-heptano misturados nas proporções volumétricas de 3:4 e 2:5. Primeiramente, foram preparados 500 mL de soluções contendo, respectivamente, 0,050% m/v dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3, dissolvidos em tolueno (pureza de 99,9%). Em seguida, foram preparados 70,0 mL de cada dispersão de asfaltenos, tomando-se, inicialmente, alíquotas de 7,0 mL da solução-mãe de asfaltenos, que foram transferidas para oito tubos graduados de teste de garrafa (Figura 22). Foram adicionados 23,0 mL do tolueno aos quatro primeiros tubos, os quais tubos foram agitados, manualmente, durante dez minutos. Em seguida, foram adicionados 40,0 mL de n-heptano (pureza de 99,5%) nestes

quatro primeiros tubos, os quais foram novamente agitados, manualmente, durante dez minutos. Aos quatro últimos tubos foram adicionados 13,0 mL do tolueno. Estes tubos foram agitados, manualmente, durante dez minutos. Em seguida, foram adicionados 50,0 mL do n-heptano nestes quatro últimos tubos, os quais foram novamente agitados, manualmente, durante dez minutos. Finalmente, foram adicionados, 50 ppm de matéria-ativa da base desemulsificante B1 ao segundo tubo das duas seqüências de quatro tubos, 50 ppm de matéria-ativa da base desemulsificante B2 no terceiro tubo e 50 ppm de matéria-ativa da base desemulsificante B3 no quarto tubo. As bases desemulsificantes foram adicionadas na forma de solução preparada como descrito na seção 4.3.5. Para tanto, foram adicionados 7 µL da solução contendo 50% m/m da base desemulsificante aos 70,0 mL de dispersão de asfaltenos. Cada tubo foi agitado, manualmente, por um minuto, logo após a adição da base desemulsificante.

4.3.9 – Preparo das emulsões-modelo de asfaltenos

As emulsões-modelo de asfaltenos foram preparadas de modo a conter o teor de água de 30,0% v/v. A fase aquosa era constituída de solução de 50 g/L de NaCl. A fase oleosa continha 0,025% de asfaltenos AP1, AP2 e AP3, dispersos em tolueno ou na mistura de tolueno e n-heptano nas proporções volumétricas de 4:3, 3:4, 2:5 e 1:6. Inicialmente, foram preparados 70,0 mL das dispersões de asfaltenos de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3.7. Em seguida, cada dispersão foi transferida para um bécher de 250 mL de capacidade e foram adicionados 30,0 mL da solução aquosa salina. Finalmente, os fluidos foram submetidos ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100 (Figura 21), na rotação de 8000 rpm, durante um minuto. Cada emulsão foi vertida de volta para o interior de cada um dos tubos de garrafa (Figura 22). As emulsões foram preparadas à temperatura ambiente (25°C). O procedimento usado no preparo das emulsões baseia-se na metodologia empregada para a avaliação do desempenho de desemulsificantes em petróleos em laboratório [125].

4.3.10 – Ensaios de desemulsificação – teste de garrafa

Os ensaios de desemulsificação foram realizados baseados na metodologia empregada para a avaliação do desempenho de desemulsificantes em petróleos em laboratório [125].

Os ensaios de desemulsificação das emulsões água-em-óleo de petróleo foram realizados avaliando-se, inicialmente, a estabilidade da emulsão sem a adição da base desemulsificante. Para tanto, foram transferidos 100 mL da emulsão para o tubo de garrafa (Figura 22), o qual foi imerso no banho de aquecimento 500-DE, que se encontrava estabilizado à temperatura de ensaio, e deixado em repouso durante 30 min. Após o aquecimento da emulsão à temperatura de ensaio, foi observado se haveria a separação de água no interior do tubo, ao longo dos 40 min seguintes, em intervalos de tempo de cinco minutos. Em seguida, os ensaios de desemulsificação contendo aditivo desemulsificante foram realizados transferindo-se, inicialmente, mais 100 mL da emulsão para outro tubo de garrafa, deixando-o imerso no banho de aquecimento por 30 min. Após o aquecimento, 50 ppm de matéria-ativa desemulsificante foram adicionados à emulsão, o tubo foi retirado do banho e foi manualmente agitado por um minuto. Finalmente, o tubo foi imediatamente imerso de volta no banho, sendo iniciada a contagem de tempo. A separação de água foi observada ao longo de 40 min, em intervalos tempo de cinco minutos. A base desemulsificante foi adicionada na forma de solução previamente preparada como descrito na seção 4.3.5. Para tanto, foram adicionados 10 µL da solução contendo 50% m/m da base desemulsificante (B1, B2 e B3) aos 100 mL da emulsão aquecida. Os ensaios de desemulsificação das emulsões do petróleo P1 foram realizados à temperatura de 40,0°C. Os ensaios de desemulsificação das emulsões do petróleo P2 foram realizados à temperatura de 64,0°C. Os ensaios de desemulsificação das emulsões preparadas a partir do petróleo P3 foram realizados à temperatura de 97,0°C.

Os ensaios de desemulsificação das emulsões-modelo preparadas a partir dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3 também foram realizados de maneira similar, com a adição de 50 ppm de matéria-ativa desemulsificante aos 100 mL da emulsão e a quantificação da água separada ao longo de 40 min, em intervalos de tempo de cinco minutos. Os ensaios de estabilidade da emulsão e de desemulsificação das emulsões-modelo de asfaltenos foram realizados à temperatura ambiente (25°C).

O desempenho da desemulsificação foi quantificado através do índice de separação de água (ISA), que foi calculado a partir do emprego da Equação 6.

$$\text{ISA (\%)} = \frac{\sum AS \times (AS/100)}{n} \quad (6)$$

onde, AS é o percentagem de água separada no tempo de leitura do volume de água separada e n é o número de leituras realizadas de separação de água.

4.3.11 – Determinação do tamanho de partículas

Basicamente, foram realizados dois tipos de análises de quantificação do tamanho de partículas: determinação do tamanho de gotas de água nas emulsões preparada a partir dos petróleos; determinação do tamanho das partículas de asfaltenos nos solventes com diferentes aromaticidades.

4.3.11.1 – Determinação do tamanho de gotas de água nas emulsões de petróleo

A distribuição e quantificação do tamanho médio das gotas de água nas emulsões de petróleo foram determinadas à temperatura ambiente (25°C), com o uso do analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000 (Figura 23). Inicialmente, o valor do índice de refração da água (1,3330) e o valor do índice de refração do óleo Spindle (1,4723) foram inseridos no software de análise do equipamento. Em seguida, cerca de 0,1 mL do petróleo desidratado foi adicionada a 200 mL do óleo mineral Spindle, que se encontravam no interior do reservatório de amostra do equipamento. Nesta condição, o comando para o equipamento realizar o *background* da análise foi dado. A mistura do óleo mineral e do petróleo foi removida e, em seguida, mais 200 mL do óleo mineral foram transferidos para o reservatório de amostra e cerca de 0,14 mL de emulsão água-em-óleo de petróleo foi adicionada ao óleo mineral. Nesta nova condição, o comando para o equipamento realizar a análise foi acionado. A distribuição do tamanho de gotas de água na emulsão foi quantificada em termos de distribuição volumétrica e o diâmetro médio das gotas de água foi calculado como a média ponderal volumétrica dos tamanhos das gotas – D[0,5]. A análise baseia-se na metodologia de determinação do tamanho de gotas

de água de petróleo por difração de laser [126].



Figura 23 – Analisador de tamanho de partícula Mastersizer 2000

4.3.11.2 – Determinação do tamanho de partículas de asfaltenos

A distribuição e quantificação do tamanho médio das partículas de asfaltenos nas dispersões foram determinadas à temperatura ambiente (25°C), com o uso do analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano Series (Figura 24). Inicialmente, o valor do índice de refração da fase dispersante (1,495), o valor da viscosidade do meio dispersante (0,5564 cP) e o valor da absorvância para os asfaltenos a 633 nm (0,19 para as dispersões de 0,0050% asfaltenos e 1,77 para as dispersões de 0,025% de asfaltenos) foram inseridos no software de análise do equipamento. Finalmente, a dispersão foi transferida para o interior da cubeta de amostra do equipamento e foi acionado o comando para o equipamento realizar a análise. A distribuição do tamanho de partículas de asfaltenos foi quantificada pelo equipamento em termos de distribuição numérica e o tamanho médio de partícula foi calculado como a média ponderal numérica dos tamanhos das partículas.



Figura 24 – Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano Series

4.3.12 – Determinação da tensão interfacial

A tensão interfacial das bases desemulsificantes foi quantificada com o uso do tensiômetro digital K10ST (Figura 24), para se determinar certas propriedades interfaciais destes produtos comerciais. Também foram determinadas as tensões interfaciais de dispersões de asfaltenos, a fim de comparar com as propriedades das bases desemulsificantes. O equipamento utiliza o método do anel de Du Noüy [108] para quantificar a tensão interfacial.

Inicialmente, a calibração do tensiômetro foi checada, medindo-se a tensão superficial da água destilada e desmineralizada. Uma vez que a tensão interfacial da água apresentou valor próximo de 72 mN/m, cerca de 12 mL de solução aquosa contendo 50 g/L de NaCl foram transferidos para o tensiômetro, o anel foi imerso na solução salina e aproximadamente 12 mL de da fase orgânica foram vertidos sobre a solução salina. Após 15 min, o comando de leitura do tensiômetro foi acionado e a tensão interfacial foi quantificada. A fase orgânica era constituída por soluções contendo de 1,0 ppm a 50 ppm da matéria-ativa de base desemulsificante e de 10 ppm a 50 ppm dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3, dispersos em tolueno (pureza de 99,9%). Foram preparados 100 mL de soluções das bases desemulsificante a partir da diluição da solução contendo 50% m/m do polímero em tolueno e os 100 mL de asfaltenos foram preparados a partir da diluição em tolueno da dispersão contendo 0,25% m/v de asfaltenos em tolueno. As determinações das tensões interfaciais foram realizadas à temperatura ambiente (25°C).



Figura 24 – Tensiômetro digital K10ST

4.3.12.1 – Determinação da atividade interfacial

A atividade interfacial de cada base desemulsificante comercial e dos asfaltenos, dissolvidos em tolueno, foi determinada pela declividade da reta do gráfico que relaciona a tensão interfacial em função do logaritmo natural (\ln) da concentração do surfatante.

4.3.12.2 – Determinação da concentração micelar crítica – CMC

Os valores de CMC das bases desemulsificantes comerciais também foram determinados a partir do gráfico que correlaciona a tensão interfacial em função do logaritmo natural da concentração do surfatante, como a concentração no ponto da intercessão das duas retas que definem o comportamento da tensão interfacial em função da concentração do surfatante.

4.3.12.3 – Determinação da área ocupada pela molécula na interface

A área ocupada pela molécula da base desemulsificante na interface óleo-água foi calculada a partir das medidas da tensão interfacial antes da CMC e do emprego das Equações 2 e 3.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos petróleos (P1, P2 e P3), dos asfaltenos extraídos desses petróleos (AP1, AP2 e AP3) e das bases desemulsificantes. Estes resultados serão utilizados posteriormente, na interpretação dos resultados de estabilidade das emulsões estudadas.

5.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS PETRÓLEOS

A Tabela 1 reúne as características físicas e químicas que foram quantificadas para os três petróleos empregados na realização dos estudos experimentais.

Tabela 1 – Características físicas e químicas dos petróleos

Propriedade	Petróleo		
	P1	P2	P3
Teor de água (% m/m)	0,090	0,058	0,045
Densidade a 15,6°C	0,8850	0,9100	0,9397
Densidade API (°API)	28,3	23,9	19,0
Temperatura a 16 cSt (°C)	39,5	64,3	96,8
Saturados (% m/m)	58,4	47,1	40,5
Aromáticos (% m/m)	26,2	29,3	30,8
Resinas (% m/m)	14,6	22,3	26,2
Asfaltenos (% m/m)	0,79	1,3	2,5
Resinas/asfaltenos	18,5	17,2	10,5
Teor de níquel (mg/kg)	4	12	20
Teor de vanádio (mg/kg)	6	18	29

Os resultados das análises com o levantamento do comportamento reológico e a determinação da temperatura na qual cada petróleo apresenta o valor de viscosidade cinemática de, aproximadamente, 16 cSt encontram-se no Anexo A.

Os resultados contidos na Tabela 1 mostram que:

- a) os petróleos utilizados nos estudos experimentais apresentavam-se praticamente desidratados;
- b) o petróleo P1 (28,3°API) é menos denso do que o petróleo P2 (23,9°API), que, por sua vez, é menos denso do que o petróleo P3 (19,0°API);
- c) o petróleo P1 apresentou menor valor da temperatura a 16 cSt (39,5°C) do que o petróleo P2 (64,3°C) e o petróleo P3 (96,8°C) . Estes resultados mostram que os petróleos apresentam a seguinte ordem crescente de viscosidade: $P1 < P2 < P3$;
- d) o petróleo P1 apresentou maior teor de saturados, menor teor de aromáticos, menor teor de resinas, menor teor de asfaltenos e menores teores de níquel e vanádio do que os petróleos P2 e P3. O petróleo P3 apresentou menor teor de saturados, maior teor de aromáticos, maior teor de resinas, maior teor de asfaltenos, menor razão entre resinas e asfaltenos e maiores teores de níquel e vanádio do que os petróleos P1 e P2.

Assim, a caracterização física e química mostrou que os petróleos utilizados nos estudos experimentais apresentam características diferentes. Os resultados sugeriram que o petróleo P1 (28,3°API), menos denso e viscoso, com menor teor de asfaltenos, com maior razão entre resinas e asfaltenos e menor teor de Ni e V, apresentaria tendência a formar emulsões água-em-óleo menos estáveis do que o petróleo P2 (23,9°API) e o petróleo P3 (19,0°API). Da mesma maneira, seria provável que o petróleo P3 apresentaria a tendência a dar origem a emulsões água-em-óleo mais estáveis, visto que este petróleo é o mais denso e viscoso, apresenta maior teor de asfaltenos, menor razão entre os teores de resinas e asfaltenos e maior teor dos metais Ni e V em sua composição química [12, 68, 71].

5.2 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS ASFALTENOS

Os asfaltenos foram extraídos dos petróleos, para a realização de estudos experimentais de quantificação do tamanho de agregados de asfaltenos e avaliação do mecanismo de desemulsificação em sistemas-modelo.

As características químicas dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3, que foram respectivamente extraídos dos petróleos P1, P2 e P3, estão reunidas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características químicas dos asfaltenos

Propriedade	Asfaltenos		
	AP1	AP2	AP3
<Mw> (g/mol)	4430	5350	6400
Carbono total (% m/m)	85,4	86,4	85,3
Hidrogênio total (% m/m)	8,70	8,50	8,20
Oxigênio (% m/m)	3,53	2,17	3,43
Nitrogênio (% m/m)	1,50	1,70	1,70
Enxofre (% m/m)	0,87	1,23	1,37
Heteroátomos (m/m %)	5,90	5,10	6,50
Carbonos aromáticos (mol %)	54,3	40,4	49,0
Hidrogênios aromáticos (mol %)	8,40	7,30	7,81
Níquel (mg/kg)	3	5	8
Vanádio (mg/kg)	10	12	16

As curvas de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) dos asfaltenos, usado para a determinação de <Mw>, encontram-se no Anexo B.

O teor de heteroátomos foi determinado pela soma das porcentagens de O, N, e S que constam da Tabela 2.

Os espectros de NMR de ^{13}C e ^1H dos asfaltenos, a partir dos quais foram quantificados os teores de carbonos e hidrogênios aromáticos, encontram-se no Anexo C.

Pela análise dos resultados contidos na Tabela 2, verifica-se que:

- os asfaltenos extraídos dos petróleos apresentaram valores de massa molar relativamente elevados. Os asfaltenos AP1 apresentaram menor valor de <Mw> (4430) do que os asfaltenos AP2 (5380) e os asfaltenos AP3 (6400);
- o teor de carbono elementar nos asfaltenos AP1 (85,4% m/m) foi bastante similar ao teor de carbono nos asfaltenos AP3 (85,3% m/m) e o teor de carbono nos asfaltenos AP2 (86,4% m/m) foi ligeiramente maior do que nos asfaltenos AP1 e AP3;
- o teor de hidrogênio nos asfaltenos AP1 (8,70% m/m) foi maior do que o teor de hidrogênio nos asfaltenos AP2 (8,50% m/m) e nos asfaltenos AP3 (8,20 % m/m);
- o teor de heteroátomos (N, O, S) foi maior nos asfaltenos AP3 (6,50% m/m) do que nos asfaltenos AP1 (5,90% m/m). Os asfaltenos AP2 apresentaram o

menor valor de teor de heteroátomos (5,10% m/m).

- e) o teor de carbonos aromáticos foi maior nos asfaltenos AP1 (54,3% molar) do que nos asfaltenos AP3 (49,0% molar). Os asfaltenos AP2 apresentaram o menor valor de teor de carbonos aromáticos (5,10% molar). Concordantemente, o teor de hidrogênios aromáticos nos asfaltenos foi maior nos asfaltenos AP1 (8,40% molar) do que nos asfaltenos AP3 (7,81% molar) e os asfaltenos AP1 apresentaram o menor teor de hidrogênios aromáticos (7,30% molar);
- f) os asfaltenos AP1 apresentaram menores teores de Ni e V (13 mg/kg) do que os asfaltenos AP2 (17 mg/kg) e os asfaltenos AP3 (22 mg/kg). Ressalte-se que a mesma tendência foi observada para os petróleos P1, P2 e P3 (Tabela 1).

Os resultados da caracterização química mostraram que os asfaltenos extraídos dos petróleos P1, P2 e P3 também apresentavam características diferentes. O maior teor de heteroátomos (N, O, S) sugere que os asfaltenos AP3 apresentam quantidades maiores de grupos funcionais em sua estrutura química do que os asfaltenos AP1 e AP2. De maneira similar, as macromoléculas dos asfaltenos AP1 apresentariam maior concentração de grupos funcionais do que as macromoléculas dos asfaltenos AP2. Adicionalmente, os resultados de teores de carbono aromáticos fazem sugerir que os asfaltenos AP1 apresentam a maior quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura molecular do que os demais asfaltenos e que os asfaltenos AP3 apresentam maior quantidade de anéis aromáticos do que os asfaltenos AP2.

5.3 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS BASES DESEMULSIFICANTES

A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização das bases desemulsificantes comerciais do tipo poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno). Ressalte-se que a base desemulsificante B1 apresentava sua estrutura molecular do tipo linear, a base desemulsificante B2 apresentava sua estrutura molecular do tipo estrela e a base desemulsificante B3 apresentava sua estrutura molecular do tipo ramificada (Figura 18).

Tabela 3 – Características químicas das bases desemulsificantes comerciais

Propriedade	Base desemulsificante		
	B1 (linear)	B2 (estrelar)	B3 (ramificada)
EO (mol %)	34	28	31
<Mn> (g/mol)	2220	4260	3630
<Mw> (g/mol)	2340	4420	4510
<Mw>/<Mn>	1,05	0,96	1,24

Os espectros quantitativos de NMR de ^{13}C das bases desemulsificantes, usados para quantificar a %EO, encontram-se no Anexo D e os cromatogramas de GPC, usados na determinação dos pesos moleculares das bases desemulsificantes, encontram-se no Anexo E.

Os dados contidos na Tabela 3 mostram que:

- as bases desemulsificante comerciais apresentaram seus valores de teor de óxido de etileno (EO) muito próximos, cerca de 30%. Conseqüentemente, o teor de óxido de propileno (PO) é da ordem de 70%;
- as bases desemulsificantes B2 e B3 apresentaram valores de <Mw> quase que o dobro do <Mw> da base B1;
- as bases desemulsificantes apresentaram valores de polidispersão próximos da unidade, característico de polímeros preparados através do mecanismo de polimerização iônica.

Assim, embora as bases desemulsificantes comerciais tenham apresentado massas molares diferentes, estas macromoléculas apresentam a mesma razão entre os blocos hidrofílicos (PEO) e os blocos lipofílicos (PPO).

5.4 – EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO

O desempenho das bases desemulsificantes comerciais foi quantificado para avaliar o efeito das diferentes estruturas moleculares das bases desemulsificantes na desemulsificação das emulsões sintetizadas a partir dos petróleos.

As emulsões obtidas a partir dos petróleos eram do tipo água-em-óleo e foram preparadas para se ter o mesmo teor de água, visto que a taxa de separação e água depende do teor de água e, normalmente, o aumento do teor de água é

acompanhado da diminuição da estabilidade da emulsão [68].

As emulsões dos petróleos foram preparadas para se obter o valor de diâmetro médio – $D[0,5]$ próximo, uma vez que, segundo a Lei de Stokes [93], a taxa da separação de água do petróleo depende do tamanho das gotas de água.

Os ensaios de desemulsificação dos petróleos (separação da água) foram realizados às temperaturas na qual a fase dispersante (petróleo) apresentava o mesmo valor de viscosidade, pois a taxa de separação de água da emulsão também depende da viscosidade da fase oleosa dispersante [93].

As bases desemulsificantes foram adicionadas na mesma concentração de matéria-ativa, visto que o desempenho da desemulsificação depende da quantidade de desemulsificante adicionado e, normalmente, o aumento da concentração de desemulsificante é acompanhado do aumento da eficiência de separação de água [95].

A Tabela 4 apresenta as principais condições em que os ensaios de desemulsificação foram realizados.

Tabela 4 – Condições de ensaios da desemulsificação dos petróleos

Parâmetro	Petróleo		
	P1	P2	P3
Teor de água (% v/v)	30,0	30,0	30,0
Diâmetro médio das gotas de água (μm)	10,9	9,51	9,78
Temperatura de separação - T ($^{\circ}\text{C}$)	40,0	64,0	97,0
Viscosidade do petróleo a T (cSt)	15,7	16,1	16,4
Matéria-ativa desemulsificante (ppm)	50	50	50

Os gráficos de tamanho e distribuição do tamanho das gotas de água nas emulsões encontram-se no Anexo F.

Os dados contidos na Tabela 4 mostram que os ensaios de desemulsificação dos petróleos foram realizados com as emulsões contendo o mesmo teor de água (30,0% v/v), com o mesmo o diâmetro médio das gotas de água ($\sim 10 \mu\text{m}$), à temperatura na qual a fase oleosa apresentava o mesmo valor de viscosidade cinemática (16 cSt) e com o mesmo teor de matéria-ativa adicionado às emulsões (50 ppm).

A Tabela 5 resume os resultados do desempenho das bases desemulsificantes comerciais B1, B2 e B3 na desemulsificação das emulsões água-em-óleo preparadas a partir dos petróleos P1, P2 e P3. Os gráficos de desempenho das bases desemulsificantes na desemulsificação das emulsões dos petróleos encontram-se no Anexo G. O desempenho das bases desemulsificante foi quantificado por meio do índice de separação de água (ISA), definido pela Equação 6, utilizando os dados apresentados nas curvas de porcentagem de água separada em função do tempo do Anexo G.

Tabela 5 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais na desemulsificação das emulsões de petróleo

Petróleo	B1 (linear)	ISA B2 (estrelar)	B3 (ramificada)
P1 (28,3°API)	35,0	45,8	27,7
P2 (23,9°API)	57,3	57,3	48,2
P3 (19,0°API)	0,40	4,50	12,2

Os resultados contidos na Tabela 5 mostram que:

- os melhores desempenhos das bases desemulsificantes comerciais foram obtidos na desemulsificação da emulsão sintetizada a partir do petróleo P2 (23,9°API). O desempenho da base linear B1 na desemulsificação da emulsão do petróleo P2 foi igual ao desempenho da base estrelar B2. Entretanto o desempenho da base ramificada B3 foi ligeiramente inferior ($ISAB1=ISAB2>ISAB3$);
- os piores desempenhos foram observados para a emulsão preparada a partir do petróleo P3 (19,0°API). O desempenho da base ramificada B3 na desemulsificação da emulsão do petróleo P3 foi melhor do que o desempenho da base estrelar B2 e o desempenho da base linear B1 foi significativamente baixo ($ISAB3>ISAB2>ISAB1$);
- o desempenho da base estrelar B2 na desemulsificação da emulsão do petróleo P1 foi maior do que o desempenho da base linear B1 e o desempenho da base ramificada B3 foi inferior ao desempenho das demais bases ($ISAB2>ISAB1>ISAB3$).

Os resultados de desempenho das bases desemulsificante nos petróleos mostraram que, contrariamente ao esperado e discutidos na seção 5.1, a emulsão do petróleo menos denso P1 (28,3°API) apresentou maior estabilidade do que a emulsão do petróleo P2 (23,9°API), embora o petróleo P1 tenha apresentado o menor teor de asfaltenos, a maior razão entre resinas e asfaltenos e o menor teor de Ni e V. Como o desempenho da desemulsificação está correlacionado com o tamanho dos agregados de asfaltenos [68, 69] e o grau de agregação dos asfaltenos está relacionado com a intensidade das forças interativas manifestadas entre as moléculas de asfaltenos [70], uma explicação aceitável para este comportamento seria que os asfaltenos do petróleo P1 (AP1) estariam dispersos neste petróleo sob a forma de agregados com maiores dimensões do que os asfaltenos do petróleo P2 (AP2), devido à maior interação entre os grupos funcionais e os elétrons π dos anéis aromáticos das macromoléculas dos asfaltenos do petróleo P1, que fizeram com que a emulsão do petróleo P1 apresentasse maior estabilidade do que a emulsão do petróleo P2. Ressalte-se que os asfaltenos AP1 apresentaram o maior teor de heteroátomos (N, O, S) de carbonos aromáticos do que os asfaltenos AP2 (Tabela 2), o que pode estar relacionado com a maior quantidade de grupos funcionais e de anéis aromáticos nas macromoléculas dos asfaltenos AP1 [70].

A emulsão do petróleo P3 apresentou-se muito mais estável do que as demais emulsões, provavelmente pelo fato dos asfaltenos do petróleo P3 (AP3) estarem dispersos nesse petróleo na forma de agregados com grandes dimensões, devido às maiores forças de interação entre essas moléculas de asfaltenos. Destaque-se que o petróleo P3 apresentou o maior teor de asfaltenos, a menor razão entre resinas e asfaltenos e o maior teor de Ni e V (Tabela 1) e seu asfaltenos apresentaram o maior teor de heteroátomos (N, O, S), embora o teor de carbonos aromáticos tenha sido ligeiramente inferior ao dos asfaltenos AP1, mas superior ao dos asfaltenos AP2 (Tabela 2).

Não foi observada correlação entre as diferentes estruturas moleculares das bases desemulsificante e o processo de desemulsificação. Provavelmente, a diferença de comportamento possa ser atribuída a outras interações das bases desemulsificantes com outros constituintes do petróleo, que causariam a diminuição da ação desemulsificante destas bases.

5.5 – EFEITO DA AROMATICIDADE DO SOLVENTE E DA NATUREZA DOS ASFALTENOS NO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS

Uma vez que os petróleos apresentam composições distintas e estas diferenças podem ter influenciado na estabilidade das emulsões, decidiu-se investigar o efeito do grau de aromaticidade do meio dispersante sobre o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas de asfaltenos, usando-se sistemas-modelo. A fim de complementar o estudo, também foi verificado, posteriormente, o efeito do tamanho das partículas de asfaltenos sobre a estabilidade de emulsões, ainda usando sistema-modelo.

Para estudar o efeito da aromaticidade do meio dispersante e da natureza dos asfaltenos sobre sua tendência à agregação, os asfaltenos extraídos dos petróleos foram adicionados na concentração de 0,025% m/v a solventes preparados com diferentes proporções de tolueno (solvente aromático) e n-heptano (solvente apolar). A Tabela 6 mostra os resultados do tamanho médio dos agregados de asfaltenos em função da aromaticidade da fase orgânica dispersante e da natureza dos asfaltenos. Os gráficos da distribuição do tamanho de partículas dos agregados de asfaltenos encontram-se no Anexo H.

Tabela 6 – Tamanho médio dos agregados de asfaltenos em função da aromaticidade da fase orgânica e da natureza dos asfaltenos

Fase orgânica	Tamanho médio de partículas (nm)		
	AP1	AP2	AP3
Tolueno	- ^(b)	- ^(b)	- ^(b)
Tolueno + n-Heptano 4:3	13,7	12,8	13,5
Tolueno + n-Heptano 3:4	21,1	20,5	19,9
Tolueno + n-Heptano 2:5	1746	1282	2457
Tolueno + n-Heptano 1:6	2196	1476	3181

^(b) não detetado

Pela análise dos dados da Tabela 6, verifica-se que:

- não foi detetado o aparecimento de partícula quando os asfaltenos foram dispersos somente em tolueno;
- os agregados de todos os asfaltenos estudados apresentaram tamanho médio de partícula de, aproximadamente, 13 nm, quando os asfaltenos foram

- dispersos na mistura de tolueno e n-heptano na proporção de 4:3;
- c) houve o aumento do tamanho médio dos agregados de todos os tipos de asfaltenos para cerca de 20 nm, quando a aromaticidade do meio foi diminuída com a dispersão dos asfaltenos na mistura de tolueno e n-heptano na proporção de 3:4;
 - d) o tamanho médio dos agregados de asfaltenos aumentou acentuadamente quando os asfaltenos foram dispersos na mistura de tolueno e n-heptano na proporção de 2:5. Entretanto, com esta aromaticidade da fase orgânica os asfaltenos passaram a apresentar um tamanho de partículas diferenciado, em função da natureza da macromolécula asfaltênica. O tamanho médio dos agregados dos asfaltenos extraídos do petróleo P1 (1746 nm) foi maior do que o dos asfaltenos do petróleo P2 (1282 nm) e os asfaltenos do petróleo P3 exibiram o maior tamanho médio de partículas (2457 nm);
 - e) a maior diminuição da aromaticidade do meio, obtida com o emprego da mistura de tolueno e n-heptano na proporção do 1:6, fez com que os asfaltenos do petróleo P1 aumentasse o tamanho médio de partículas para 2196 nm, os asfaltenos do petróleo P2 passasse a apresentar o valor médio de tamanho de 1476 nm e o tamanho médio dos agregados de asfaltenos do petróleo P3 crescesse para o valor de 3181 nm. Isto é, os agregados de todos os tipos de asfaltenos aumentaram ainda mais, entretanto, a ordem de tamanho entre eles permaneceu a mesma: $AP2 < AP1 < AP3$.

A quantificação do tamanho médio dos agregados de asfaltenos em função da aromaticidade da fase orgânica dispersante e da natureza dos asfaltenos mostrou que houve o aumento do tamanho de agregados com a diminuição da aromaticidade do meio dispersante, muito provavelmente pela diminuição do grau de solvatação do meio dispersante, que propiciou o aumento das interações químicas entre as macromoléculas de asfaltenos [68, 69]. O aumento do tamanho de partículas foi mais significativo para os asfaltenos do petróleo P3 (AP3) muito provavelmente pela maior interação entre os grupos funcionais existentes nas moléculas destes asfaltenos, além das interações entre os elétrons π dos anéis aromáticos. Os asfaltenos do petróleo P1 (AP1) tiveram seu tamanho médio de agregados maior do que os asfaltenos do petróleo P2 (AP2), muito provavelmente pelo fato dos asfaltenos AP1 apresentarem maior quantidade de grupos funcionais e

de anéis aromáticos do que os asfaltenos AP2, que fizeram com que houvesse a maior interação química entre as moléculas dos asfaltenos AP1. Os resultados de diferenças de tamanho de agregados dos três tipos distintos de asfaltenos estudados confirmaram a sugestão apresentada na discussão da seção 5.4.

5.6 – EFEITO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS NA DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO

Uma vez confirmado o efeito da composição (aromaticidade) do meio dispersante sobre o tamanho dos agregados de asfaltenos, foi então estudado o efeito do tamanho de agregados de asfaltenos no processo de desemulsificação, a partir do emprego de emulsões-modelo estabilizadas por asfaltenos, com a adição de 50 ppm de matéria-ativa da base B1.

A Tabela 7 resume os resultados de desempenho da base desemulsificante comercial B1 na desemulsificação das emulsões água-em-óleo contendo o teor de água de 30,0% v/v, na qual a fase orgânica era constituída por 0,025% m/v dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3 dispersos somente em tolueno e nas misturas de tolueno e n-heptano com diferentes composições. O desempenho da desemulsificação foi quantificado por meio do índice de separação de água (ISA) e as curvas de porcentagem de água separada em função do tempo são apresentadas no Anexo I.

Tabela 7 – Desempenho das emulsões estabilizadas por asfaltenos em função do tamanho de agregados de asfaltenos

Fase orgânica	AP1		AP2		AP3	
	D (nm)	ISA	D (nm)	ISA	D (nm)	ISA
Tolueno	- ^(c)	87,0	- ^(c)	87,0	- ^(c)	87,0
Tolueno + n-Heptano 4:3	13,7	76,8	12,8	80,7	13,5	78,0
Tolueno + n-Heptano 3:4	21,1	60,7	20,5	76,3	19,9	64,8
Tolueno + n-Heptano 2:5	1746	33,0	1282	49,7	2457	72,8
Tolueno + n-Heptano 1:6	2196	24,2	1476	39,2	3181	76,4

^(c) não detetado

Os resultados contidos na Tabela 7 mostram que:

- os asfaltenos deram origem a emulsões água-em-óleo estáveis, visto que só houve a separação de água mediante a adição de base desemulsificante;

- b) a separação da água foi mais rápida quando os asfaltenos encontravam-se dispersos somente no tolueno. Destaque-se que não foi detetada existência de partículas nesta condição e o desempenho da desemulsificação foi o mesmo (ISA = 87,0) para todas as emulsões sintetizadas com os diferentes asfaltenos;
- c) houve a diminuição da taxa de desemulsificação a partir do momento em que os asfaltenos passaram a se apresentar na forma de particulados. O desempenho da desemulsificação também foi praticamente o mesmo para todas as emulsões (ISA ~ 80) quando os agregados dos diferentes asfaltenos apresentaram o tamanho médio de partículas de, aproximadamente, 13 nm;
- d) a taxa de desemulsificação diminuiu acentuadamente quando o tamanho médio dos agregados dos asfaltenos AP1 e AP2 aumentou para os valores entre 1000 nm e 2000 nm. Nestes casos, o aumento do tamanho dos agregados de asfaltenos foi acompanhado da redução do desempenho da desemulsificação;
- e) acima de 2000 nm de tamanho de partículas, as emulsões estabilizadas pelos asfaltenos AP3 apresentaram aumento do desempenho da desemulsificação com o aumento do tamanho de agregados de asfaltenos. Ressalte-se que foi visualmente observado o aparecimento de partículas precipitadas nas fases orgânicas constituintes dessas emulsões.

A Figura 25 apresenta o gráfico que correlaciona o desempenho da desemulsificação das emulsões-modelo estabilizadas por asfaltenos em função do tamanho de agregados de asfaltenos.

Os resultados de desempenho da desemulsificação de emulsões água-em-óleo e a quantificação do tamanho de agregados de asfaltenos comprovaram que realmente o processo de desemulsificação está relacionado com o tamanho dos agregados de asfaltenos e que o aumento do tamanho de agregado é acompanhado da diminuição do desempenho da desemulsificação [69-70], antes do ponto de precipitação dos asfaltenos [63]. Provavelmente, após o ponto de precipitação os agregados de asfaltenos não conseguem ser adsorvidos na superfície das gotas de água, muito em função das grandes dimensões destes agregados.

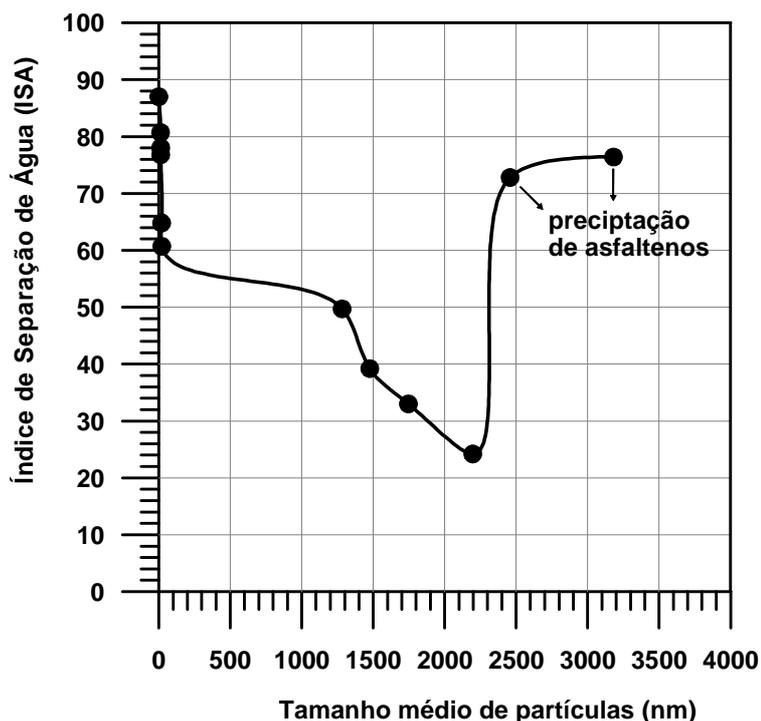


Figura 25 – Desempenho da desemulsificação em função do tamanho médio dos agregados de asfaltenos

5.7 – EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO

O desempenho das bases desemulsificantes na desemulsificação de emulsão-modelo foi quantificado, para estudar o efeito das diferentes estruturas moleculares destas bases na desemulsificação de emulsão-modelo estabilizada pelos asfaltenos e comparar os resultados com o comportamento obtido na desemulsificação das emulsões de petróleo. Os ensaios de desemulsificação foram realizados com as emulsões contendo o teor de água de 30,0% v/v, na qual a fase orgânica era constituída por 0,025% m/v dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3, dispersos em tolueno e n-heptano misturados na proporção volumétrica de 3:4, em que os agregados de asfaltenos apresentavam o tamanho médio de partícula de, aproximadamente, 20 nm. As bases desemulsificantes foram adicionadas na concentração de 50 ppm de matéria-ativa. A Tabela 8 resume os resultados de desempenho em termos do índice de separação de água (ISA), os quais foram calculados a partir da Equação 6, utilizando os dados apresentados nas curvas de porcentagem de água separada em função do tempo, mostradas no Anexo J.

Tabela 8 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais na desemulsificação das emulsões-modelo de asfaltenos

Fase orgânica	B1 (linear)	ISA B2 (estrelar)	B3 (ramificada)
0,025% de AP1 em tolueno + n-heptano 3:4	60,7	84,2	87,0
0,025% de AP2 em tolueno + n-heptano 3:4	76,3	84,8	87,0
0,025% de AP3 em tolueno + n-heptano 3:4	67,4	81,7	87,0

Os resultados da Tabela 8 mostram que cada base desemulsificante comercial teve seu comportamento similar na desemulsificação das emulsões-modelo preparadas a partir dos três diferentes asfaltenos. A base desemulsificante com estrutura molecular ramificada (B3) apresentou melhor desempenho (ISA = 87,0%) do que as demais bases na desemulsificação das emulsões-modelo. A base desemulsificante com estrutura molecular estrelar (B2) teve seu desempenho (ISA = 81-84%) ligeiramente inferior ao da base ramificada. A base desemulsificante com estrutura linear (B1) exibiu o pior desempenho (ISA = 61-76%).

As bases desemulsificantes comerciais apresentaram desempenho superior e diferenciado na desemulsificação das emulsões estabilizadas pelos asfaltenos do que na desemulsificação das emulsões dos petróleos (seção 5.4). Atribui-se esta diferença de comportamento principalmente aos diferentes estados de agregação em que os asfaltenos se encontram dispersos no petróleo, que irão dar origem a filmes interfaciais com diferentes características estruturais, e às interações dessas bases com outros constituintes da composição do petróleo.

5.8 – EFEITO DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA MODIFICAÇÃO DA AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS

Uma vez que a ação do desemulsificante na desestabilização das emulsões tem sido explicada na literatura [106, 107] em termos da capacidade de cada base desemulsificante em tornar os asfaltenos mais dispersos no meio, facilitando o processo de desemulsificação, decidiu-se, nesta Tese, confirmar essa afirmação da literatura, por meio da observação da variação do tamanho das partículas dos asfaltenos em consequência da adição da base desemulsificante.

O efeito da ação das bases desemulsificantes comerciais na modificação do estado de agregação dos asfaltenos foi investigado a partir da adição de 50 ppm de matéria-ativa destas bases em dispersões contendo 0,0050% m/v de asfaltenos em misturas volumétricas de tolueno e n-heptano nas proporções de 3:4 e 2:5. Estas duas proporções da mistura de solventes foram selecionadas por caracterizarem uma variação brusca do tamanho dos agregados de asfaltenos, de aproximadamente 10 nm para aproximadamente 1000 nm, o que permitiu avaliar a influência da adição do desemulsificante em duas condições de estado de agregação bastante distintas.

A Tabela 9 apresenta os resultados de tamanho médio dos agregados de asfaltenos em função da adição das bases desemulsificantes comerciais. Os gráficos de porcentagem de distribuição numérica em função do tamanho de partículas são apresentados no Anexo K.

Tabela 9 – Tamanho médio dos agregados de asfaltenos em função da adição das bases desemulsificantes comerciais

Dispersão	Tamanho médio de partículas (nm)			
	0 ppm	+ 50 ppm B1	+ 50 ppm B2	+ 50 ppm B3
0,0050% de AP1 em T + H 3:4	9,10	8,83	8,88	8,68
0,0050% de AP2 em T + H 3:4	9,82	9,67	8,97	10,2
0,0050% de AP3 em T + H 3:4	10,9	9,81	10,4	8,60
0,0050% de AP1 em T + H 2:5	902	937	944	903
0,0050% de AP2 em T + H 2:5	1251	1346	1231	1311
0,0050% de AP3 em T + H 2:5	765	812	747	784

A análise da Tabela 9 mostra que:

- a) todos agregados de asfaltenos dispersos na mistura de tolueno e n-heptano na proporção volumétrica de 3:4 apresentaram tamanho médio de partícula de, aproximadamente, 10 nm e não houve a modificação do tamanho desses agregados mediante a adição das bases desemulsificantes comerciais com a estrutura molecular linear, estrelar ou ramificada;
- b) os agregados obtidos a partir da dispersão dos asfaltenos AP1 em tolueno e n-heptano na proporção volumétrica de 2:5 apresentaram tamanho médio de partícula da ordem de 900 nm e também não houve a modificação do tamanho desses agregados mediante a adição das bases desemulsificantes

- com as diferentes estruturas moleculares;
- c) os agregados obtidos a partir da dispersão dos asfaltenos AP2 em tolueno e n-heptano na proporção volumétrica de 2:5 apresentaram tamanho médio de partícula da ordem de 1300 nm e também não houve a modificação do tamanho desses agregados mediante a adição das bases desemulsificantes;
 - d) os agregados obtidos a partir da dispersão dos asfaltenos AP3 em tolueno e n-heptano na proporção volumétrica de 2:5 apresentaram tamanho médio de partícula da ordem de 800 nm e também não houve a modificação do tamanho desses agregados mediante a adição das bases desemulsificantes. Acredita-se que os agregados dos asfaltenos AP1 e AP3 tenham apresentado menor tamanho de partícula do que os agregados dos asfaltenos AP2, pela solvatação mais efetiva da fase orgânica aos asfaltenos AP1 e AP3, devido à maior interação química dos grupos funcionais e dos elétrons π com o solvente [70], que promoveu a maior dispersão destes agregados.

Os resultados da avaliação do efeito da adição das bases desemulsificantes comerciais polioxialquilênicas com diferentes estruturas moleculares em agregados de asfaltenos com diferentes tamanhos evidenciaram que, ao contrário do que a literatura sugere [106, 107], as bases desemulsificante não promoveram a modificação do tamanho dos agregados de asfaltenos. Os resultados obtidos nesta Tese permitem concluir que as bases desemulsificantes não apresentam a mesma ação que as resinas na dispersão dos agregados de asfaltenos.

5.9 – PROPRIEDADES INTERFACIAIS DAS BASES DESEMULSIFICANTES

A fim de tentar correlacionar o tipo de base desemulsificante com seu desempenho no processo de desemulsificação, algumas propriedades interfaciais de cada uma das bases desemulsificantes foram determinadas e comparadas com as propriedades interfaciais dos asfaltenos, com o objetivo de estudar a habilidade das moléculas destas bases em migrar e ocupar a interface água-óleo e diminuir a tensão interfacial na interface. As bases desemulsificantes e os asfaltenos encontravam-se dissolvidos em tolueno. Ressalte-se que não foi detectada a existência de partículas de agregados de asfaltenos em concentração superior (Tabela 6) às empregadas na quantificação das tensões interfaciais. Os resultados

das propriedades interfaciais das bases desemulsificantes e dos asfaltenos foram reunidos na Tabela 10 e foram calculados a partir dos dados constantes das tabelas e curvas apresentadas no Anexo L.

Tabela 10 – Propriedades interfaciais das bases desemulsificantes comerciais B1, B2 e B3 e dos asfaltenos AP1, AP2 e AP3

Surfatante	α (N/m)	γ_{\min} (N/m)	CMC (ppm)	A (\AA^2)
B1	0,003464	0,0108	14	116
B2	0,003094	0,0085	16	141
B3	0,007792	0,0005	13	56
AP1	0,001159	0,0273	- ^(d)	275
AP2	0,001677	0,0260	- ^(d)	261
AP3	0,001338	0,0266	- ^(d)	327

^(d) não detetado

onde, α é a atividade interfacial, γ_{\min} é a tensão interfacial mínima alcançada, CMC é a concentração micelar crítica e A é a área ocupada por uma molécula na interface, após a saturação

Pela análise dos dados contidos na Tabela 10 verifica-se que:

- as moléculas das bases desemulsificantes comerciais apresentaram atividade interfacial superior à das moléculas de asfaltenos e estas bases promoveram significativa diminuição da tensão interfacial;
- embora as moléculas da base desemulsificante linear B1 tenham apresentado atividade interfacial ligeiramente superior à das moléculas da base desemulsificante estrelar B2, a base desemulsificante B2 diminuiu mais tensão interfacial do que a base B1;
- as moléculas da base desemulsificante ramificada B3 apresentaram atividade interfacial consideravelmente superior às das bases linear (B1) e estrelar (B2) e promoveu a maior diminuição da tensão interfacial;
- as bases desemulsificante comerciais apresentaram CMC enquanto que os asfaltenos não. Os valores da CMC das bases desemulsificante foram próximos entre si, provavelmente devido a suas razões EO/PO também serem semelhantes, e relativamente baixos, entre 13 e 16 ppm;

- e) a área ocupada por cada molécula de base desemulsificante na interface foi da ordem de Å^2 e os valores foram inferiores aos das áreas ocupadas pelas moléculas de asfaltenos. A área ocupada pela molécula da base linear B1 foi cerca de 2,5 vezes inferior à área ocupada pelas moléculas dos asfaltenos AP1 e AP2 e cerca de três vezes inferior à área ocupada pelas moléculas dos asfaltenos AP3. A área ocupada pela molécula da base linear B2 foi cerca de duas vezes inferior à área ocupada pelas moléculas dos asfaltenos AP1 e AP2 e cerca de 2,5 vezes inferior à área ocupada pelas moléculas dos asfaltenos AP3. A área ocupada pela molécula da base linear B3 foi cerca de cinco vezes inferior à área ocupada pelas moléculas dos asfaltenos AP1 e AP2 e cerca de seis vezes inferior à área ocupada pelas moléculas dos asfaltenos AP3.

Assim, a quantificação das propriedades interfaciais das bases desemulsificantes comerciais mostraram que as moléculas das bases desemulsificantes comerciais apresentam atividade interfacial superior às das moléculas dos asfaltenos, reduzem significativamente a tensão gerada na interface, ocupam a área da interface com baixos valores concentração, da ordem de dezenas de ppm, e cada molécula apresenta valor muito baixo da área ocupada na interface. Isto significa dizer que as moléculas das bases desemulsificantes comerciais têm maior atração química e interagem mais intensamente com as moléculas de água do que as moléculas dos asfaltenos. A adsorção das bases desemulsificantes ocorre em monocamada, uma vez que as curvas de tensão em função da concentração de base desemulsificante apresentaram o aspecto de isoterma de adsorção de Gibbs [108]; não há a formação de estrutura tridimensional na interface (filme interfacial), como ocorre com os asfaltenos, que impede o contato entre as gotas de água.

5.10 – CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS PARA INVESTIGAÇÃO DO MECANISMO DE DESEMULSIFICAÇÃO

Como os estudos com sistemas-modelo evidenciaram que os asfaltenos foram capazes de dar origem a emulsões água-em-óleo estáveis (Tabela 7), que antes do ponto de precipitação o aumento do tamanho dos agregados de asfaltenos

foi acompanhado da diminuição da taxa de desemulsificação (Figura 25), que as bases desemulsificantes comerciais polioxialquilênicas não promoveram a dispersão dos agregados de asfaltenos (Tabela 9), exibem maior atividade interfacial e apresentam valor muito pequeno de área molecular adsorvida na interface (Tabela 10), sugere-se que a maneira pela qual as bases desemulsificantes atingem a interface é passando através dos vazios deixados entre agregados de asfaltenos de tamanhos diferente, quando eles são adsorvidos na superfície das gotas de água. A Figura 26 ilustra, de maneira simplificada, os vazios deixados entre os agregados adsorvidos na interface, com tamanhos diferentes. Maior quantidade de vazios é gerada com a adsorção dos agregados de asfaltenos menores, facilitando a adsorção do desemulsificante na superfície das gotas de água. A adsorção de agregados de asfaltenos maiores na interface gera a criação de menos vazios e a taxa de desemulsificação é diminuída. Com a precipitação dos asfaltenos em solução, são deixados grandes vazios na interface, o que facilita a rápida adsorção dos desemulsificantes na interface.

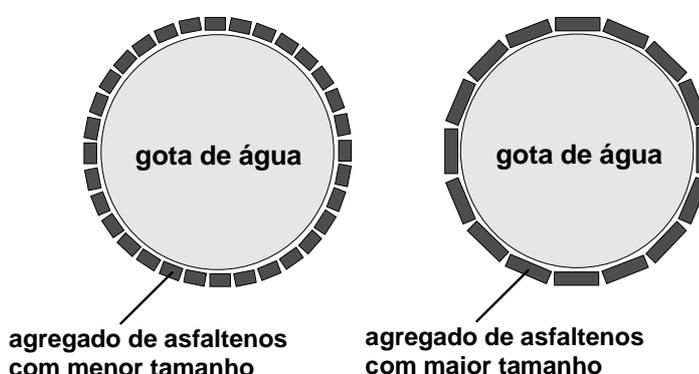


Figura 26 – Vazios gerados pela adsorção de asfaltenos na superfície das gotas de água; mais vazios são gerados com os menores agregados de asfaltenos do que com os maiores

A partir dos resultados experimentais obtidos, é apresentado nesta Tese um melhor entendimento do mecanismo de desemulsificação das emulsões água-em-óleo de petróleo. A Figura 27 ilustra, de maneira esquemática, o mecanismo proposto. Os agregados de asfaltenos são adsorvidos na superfície das gotas de água e formam uma barreira física que previne a coalescência das gotas de água. A adsorção dos agregados de asfaltenos na interface faz com que sejam gerados vazios entre as partículas adjacentes e as moléculas do desemulsificante penetram através desses vazios e são adsorvidas nas vagas deixadas na interface. Os

asfaltenos com maiores forças interativas intermoleculares formam agregados maiores e geram menos vazios, o que dificulta a penetração do desmulsificante em direção à interface. As porções hidrofílicas da molécula do desmulsificante passam a interagir mais fortemente com as moléculas de água na interface, anulam as interações entre a água e os agregados de asfaltenos, os agregados de asfaltenos começam a ser desorvidos da superfície das gotas de água e mais moléculas de desmulsificante vão sendo adsorvidas na interface. Como os desmulsificantes não formam filmes interfaciais tridimensionais (são adsorvidos em monocamadas, e diminuem, significativamente, a tensão interfacial), o efeito Marangoni-Gibbs [98] é anulado e as gotas de água coalescem.

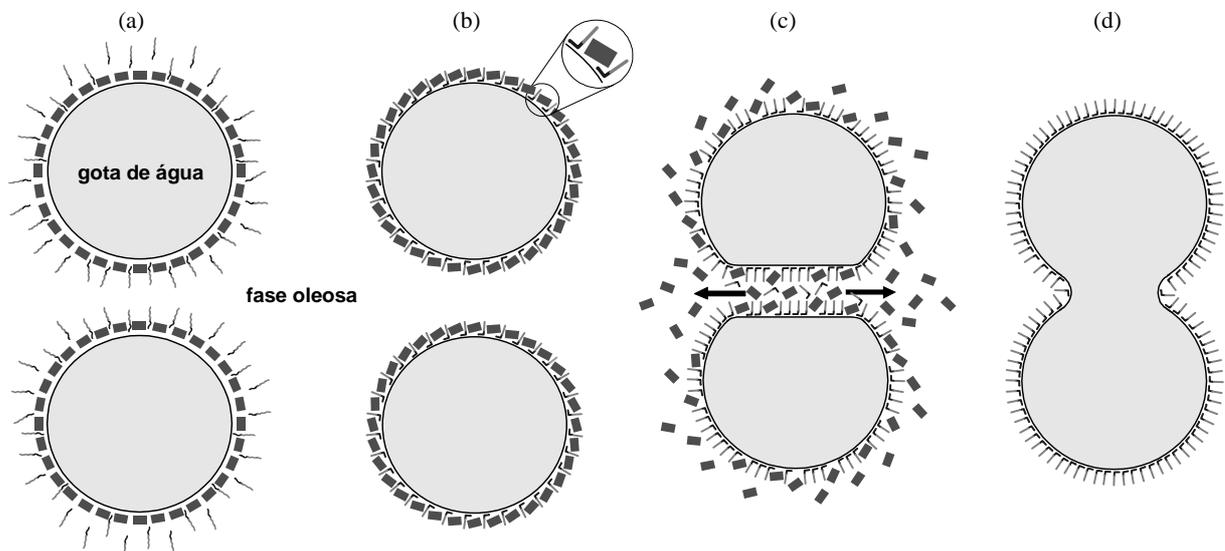


Figura 27 – Mecanismo de desmulsificação: (a) as macromoléculas do desmulsificante atravessam os vazios entre os agregados de asfaltenos; (b) as macromoléculas do desmulsificante começam a ser adsorvidas na interface e cancelam as interações entre os agregados de asfaltenos e as moléculas de água; (c) os agregados de asfaltenos são desorvidos da superfície das gotas de água e o efeito Marangoni-Gibbs é anulado; (d) as gotas de água coalescem

6 – CONCLUSÕES

Os estudos experimentais confirmaram que os asfaltenos realmente exercem papel importante na estabilização das emulsões água-em-óleo. O mecanismo de desemulsificação depende do grau de agregação das macromoléculas dos asfaltenos no petróleo, além do teor de asfaltenos e da viscosidade do petróleo. O tamanho dos agregados de asfaltenos depende da intensidade das forças interativas intermoleculares e os asfaltenos com altas forças interativas tendem a formar agregados maiores. Entretanto, a solvência do meio também exerce influência no grau de agregação dos asfaltenos, uma vez que o meio com alta aromaticidade reduz as forças de interação entre as macromoléculas de asfaltenos, pelo efeito de solvência, e o tamanho dos agregados diminui. As bases desemulsificantes do tipo poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) não mudam o grau de agregação dos asfaltenos, pela peptização das macromoléculas de asfaltenos, como as resinas o fazem. Não foi encontrada correlação entre a configuração molecular (linear, estrelar, ramificada) da base desemulsificante do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) e o processo de desemulsificação de petróleo. É provável que as macromoléculas de desemulsificante interajam com outros componentes do petróleo, o que causa diferença no desempenho das bases desemulsificantes em cada petróleo. O mecanismo de desemulsificação pode ser correlacionado com os vazios deixados entre os agregados de asfaltenos que são adsorvidos na superfície das gotas de água. Menores agregados de asfaltenos geram mais vazios, que facilitam a adsorção das macromoléculas do desemulsificante na superfície das gotas de água e aumenta o desempenho da desemulsificação. Analogamente, maiores agregados de asfaltenos adsorvidos na interface dificultam a adsorção dos desemulsificantes na interface. Os resultados obtidos permitiram contribuir para a elucidação do processo de desemulsificação de emulsões de petróleo pelo uso de surfatantes.

7 – SUGESTÕES

A partir do trabalho experimental de Tese desenvolvido e para dar continuidade aos estudos, sugere-se que seja avaliado:

1. o efeito do grau de agregação dos asfaltenos na estabilidade de emulsões verdadeira de petróleo, por meio do emprego da técnica de microscopia eletrônica;
2. o efeito da estrutura do filme interfacial na estabilização das emulsões de petróleo, por meio do emprego da técnica de microscopia eletrônica;
3. o efeito do desemulsificante na mudança da estrutura do filme interfacial, correlacionado com o mecanismo de desemulsificação;
4. o efeito das propriedades reológicas do filme interfacial na estabilidade das emulsões de petróleo, por meio da quantificação da medida do abaixamento da tensão interfacial dinâmica e das propriedades viscoelásticas do filme interfacial;
5. o efeito do envelhecimento das emulsões de petróleo em sua estabilidade por meio do emprego da microscopia eletrônica e das propriedades viscoelásticas do filme interfacial;
6. o efeito da temperatura no processo de desemulsificação de petróleos com diferentes características físicas e químicas;
7. efeito do aquecimento por microondas no processo de desemulsificação dos petróleos;
8. efeito da hidrofiliabilidade do desemulsificante no mecanismo de desemulsificação de emulsões de petróleo.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SMITH, H. V., ARNOLD, R. E. Crude oil emulsion In: BRADLEY, H. B. **Petroleum engineering handbook**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1987. p. 19-1-19-37.
- [2] KILPATRICK, P. K, SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker, 2001. 736 p. p. 707-701.
- [3] MARFISI, S., SALAGER, J. L. Deshidratación de crudo. Principios y tecnología. **Cuaderno FIRP S853-PP**. Mérida: Universidad de Los Andes, 37 p., 2004.
- [4] KOKAL, S. Crude oil emulsions: a state-of-the-art review. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 2002, San Antonio. **Proceedings of...** Texas: SPE, 11 p. SPE 77947.
- [5] AMARAVATHI, M., PANDEY, ethylene oxide-propylene oxide copolymer as demulsifier for petroleum emulsion. **Research and Industry**, v. 36, p. 198-202, 1991.
- [6] GRACE, R. Commercial emulsion breaking. In: SCHRAMM, L. L. **Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry**. Washington DC: American Chemical Society, 1992, 428 p. p. 313-339.
- [7] ROWAN, B. The use of chemicals in oilfield demulsification. **Industrial Applications of Surfactants III**, p. 242-251, 1992.
- [8] BOLÍVAR, R. A., CONTRERAS, P., MÉNDES, R., TOVAR, J. C. Químicos de producción de petróleo: oportunidad para Venezuela. **Visión Tecnológica**, v. 7, n. 2, p. 167-174, 2000.
- [9] URDHAL, O., MØVIK, A. E., SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion from Norwegian continental shelf 8. Surfactant and macromolecular destabilization. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 74, p. 293-302, 1993.
- [10] SPEIGHT, J. G. Latest thoughts on molecular nature of petroleum asphaltenes. **ACS Division of Petroleum Chemistry**, v. 34, n. 2, p. 321-328, 1989.
- [11] ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 1304-1312, 2001.

- [12] SJÖBLOM, J. *et al.* Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 399-473, 2003.
- [13] CHANG, C.-L., FOGLER, S. H., Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltenes stabilization. **Langmuir**, v. 10, p. 1749-1757, 1994.
- [14] CHANG, C.-L., FOGLER, S. H., Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small angle X-ray techniques. **Langmuir**, v. 10, p. 1758-1766, 1994.
- [15] Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelle & vesicle. <[http: tiger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html](http://tiger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html)>.
- [16] LEONTARITIS, K. J., MANSOORI, G. A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1987, San Antonio. **Proceedings of...** Texas: SPE, p. 149-158. SPE 16258.
- [17] HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. **Crude oil demulsifiers**. GB 1,500,825. Feb. 15, 1978.
- [18] STALSS, F., BÖHM, R., KUPFER, R. Improved demulsifier chemistry: a novel approach in the dehydration of crude oil. SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1989, Houston. **Proceedings of...** Texas: SPE, p. 334-338, 1991. SPE 18481.
- [19] TAYLOR, S. E. Resolving crude oil emulsions. **Chemistry & Industry**, v. 20, p. 770-773, 1992.
- [20] BHARDWAJ, A., HARTLAND, S. Application of surfactants in petroleum industry. *Journal of Dispersion Science*, v. 14, n. 1, p. 87-116, 1993.
- [21] MIKULA R. J., MUNOZ, V. Characterization of demulsifiers. In: SCHRAMM, L. L. **Surfactants: fundamentals, and applications in the petroleum industry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, 621 p. p. 51-77.
- [22] WYANDOTTE CHEMICALS CORPORATION. Lundsted, L. G. **Polyoxyalkylene compounds**. US 2,674,619. Apr. 6, 1954.
- [23] NII NEFTEPROMYSLOVOJ KHIM. Lebedev, N. A., Judina, T. V., Tudrij, G. A.; Tsvetkova, E. V. **Glycol-based block copolymer of propylene- and ethylene oxides as demulsifier of an aqueous-petroleum emulsion exhibiting capability to prevent asphaltene-resin-paraffin deposits and protection against corrosion an demulsifier based on thereof**. RU 2 078 095 C1. Apr. 27, 1997.

- [24] EKHM, NIZHNEKAMSKNEFT AOOT. Serebrjakov, B. R., Safin, D. KH., Nurullina, I. I., Belokurov, V. A., Kolosov, S. A., Atnjukov, K. N. **Method of preparing demulsifier**. RU 2 151 780 C1. Jun. 27, 2000.
- [25] VEB CHEMISCHE WERKE BUNA. Beithan, W., Abendroth, P., Richerter, H., Schimp, U., Koch, B., Reichstein, H., Smirnov, J. S., Petrov, A. A. **Emulsifiers for petroleum processing**. DD 151,175. Oct. 8, 1981.
- [26] NII NEFTEPROMYSLOVOJ KHIM AOOT. Varnavskaja, O. A., Khvathova, L. K., Lebedev, N. A., Khlebnikov, V. N., Fakhrutdinov, B. R., Safin, D. KH, Chebareva, A. I., Shepelin, V. A. **Block copolymer of ethylene and propylene oxide based on ethylene diamine as demulsifier of water-petroleum emulsion having protective effect against corrosion and demulsifier based thereon**. RU 2 174 997 C1. Oct. 20, 2001.
- [27] IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED. Baker, A. S. **Demulsification process**. US 4,216,114. Aug. 5, 1980.
- [28] PETROLITE CORPORATION. De Groot, M., Keiser, B. **Process for breaking petroleum emulsions**. US 2,499,370. Mar. 7, 1950.
- [29] HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Billenstein, S., Freundl, H., Wimmer, I., Gohlke, F. J., Macenka, J. **Breaking petroleum emulsions of the water-in-oil type**. DE 3 142 954 A1. May 11, 1983.
- [30] HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Billenstein, S., Gohlke, F. J. **Nitrogen-containing petroleum breaker and its use**. DE 3 223 692 A1. Dec. 29, 1983.
- [31] HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Kupfer, R., Böse, W., Hille, M., Böhn, R., Staiss, F. **Process for the separation of crude oil emulsions of the water-in-oil type**. US 5,039,450. Aug. 18, 1991.
- [32] CIBA-GEIGY AG. Clark, D. R. **Alkoxylated alkyl phenol derivatives used as emulsions breakers for crude oil**. GB 2 118 937 A. Nov. 9, 1983.
- [33] NALCO CHEMICAL COMPANY. Stephenson, W. K., Deshazo, J. D. **Method of breaking crude oil emulsions using ethylene carbonate adducts of alkylphenol-formaldehyde resins**. US 5,205,964. Apr. 27, 1993.
- [34] NALCO CHEMICAL COMPANY. Dias-Arauzo, H. **Phenolic resins and methods for breaking crude oil emulsions**. US 5,460,750. Oct. 24, 1995.
- [35] CLARIANT GMBH. Holtrup, F., Wasmund, E., Baumgärtner, W., Feustel, M. **Aromatic aldehyde resins and their use as emulsion breakers**. US 6,465,528 B1. Oct. 15, 2002.
- [36] ARASLANOV IL'DUS MINNIRAKHMANOVICH. Araslanov, I. M. **Method of preparing demulsifier**. RU 2 179 993 C2. Feb. 27, 2002.

- [37] ARASLANOV IL'DUS MINNIRAKHMANOVICH. Araslanov, I. M., Kopertetkh, A. V. **Demulsifier preparation method**. RU 2 186 0882 C1. Jul. 27, 2002.
- [38] EXXON CHEMICAL PATENTES INC. Taylor, G. N. **Method of demulsifying water-in-oil emulsions**. EP 0 641 853 A2. Mar. 8, 1995.
- [39] BAKER HUGHES INCORPORATED. Breen, P. J., Towner, J. T. **Polymer compositions for demulsifying crude oil**. EP 0 751 203 A2. Jan. 2, 1997.
- [40] PETROLITE CORPORATION. Tait, W. S., Greenlee, R. W. **Use of hydrocarbon polymers in demulsification**. US 4,175,054. Nov. 20, 1979.
- [41] EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. Merchant Jr., P., Lacy, S. M. **Water based demulsifier formulation and process for its use in dewatering and desalting crude hydrocarbon oils**. US 4,551,239. Nov. 5, 1985.
- [42] BETZDEARBORN INC. Hart, P. R. **Compositions and method for breaking water-in-oil emulsions**. US 5,693,257. Dec. 2, 1997.
- [43] BASF AKTIENGESELLSCHAFT. Elfer, G., Sager, W., Vogel, H.-H., Oppenlaender, K. **Petroleum emulsion breakers**. US 5,445,765. Aug. 29, 1995.
- [44] NALCO EXXON ENERGY CHEMICALS. Selvarajan, R., Sivakumar, A., Marble, R. A. **Aqueous dispersion of an oil soluble demulsifier for breaking crude oil emulsions**. US 6,294,093 B1. Sep. 25, 2001.
- [45] BASF AKTIENGESELLSCHAFT. Elfer, G., Sager, W., Vogel, H.-H., Oppenlaender, K. **Oil-demulsifiers based on an alkoxyate and preparation of this alkoxyate**. US 5,401,439. Mar. 28, 1995.
- [46] TH. GOLDSCHIMIDT A.G. Theile, H., Hoffmann, H., Rossmly, G., Koerner, G., Zäske, P. **Method of and demulsifier mixtures for breaking crude petroleum emulsions**. GB 1 439 793. Jun. 16, 1976.
- [47] TH. GOLDSCHIMIDT AG. Theile, H., Hoffmann, H., Rossmly, G., Koerner, G., Zäske, P. **Use of demulsifying mixtures for breaking petroleum emulsions**. US 4,183,820. Jan. 15, 1980.
- [48] THE BRITISH PETROLEUM COMPANY. Graham, D. E., Lidy, W. A., McGrath, P. C., Thompson, D. G. **Demulsifying process**. US 4,596,653. Jun. 24, 1986.
- [49] BP CHEMICAL LIMITED. Psaila, A. F. **Demulsifier**. EP 0 222 587 A1. May 20, 1987.
- [50] BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. Scholl, T., Perrey, H., Augustin, T., Wegner, C. **Polyurea-modified polyetherurethenes and their use as**

- emulsion breakers for water-in-oil emulsions.** US 4,870,151. Sep. 26, 1989.
- [51] NALCO EXXON ENERGY CHEMICALS. Taylor, G. N. **Demulsification of water-in-oil emulsions using high molecular weight polyurethanes.** GB 2 346 378 A. Jan. 20, 2000.
- [52] NALCO CHEMICAL COMPANY. Stephenson, W. K. **Alkoxyated vinyl polymer demulsifier.** US 4,968,449. Nov. 6, 1990.
- [53] NALCO CHEMICAL COMPANY. Battacharryya, B. R. **Water soluble polymer as water-in-oil demulsifier.** US 5,100,582. Mar. 31, 1992.
- [54] NALCO CHEMICAL COMPANY. Stephenson, W., Walker, J. S., Krupay, B. W., Wolsey-Iverson, S. A. **Desalting adjunct chemistry.** US 6,120,678. Sep. 19, 2000.
- [55] PETROLITE CORPORATION. Buriks, R. S., Dolan, J. G. **Demulsifier composition and method of use thereof.** US 4,502,977. Mar. 5, 1985.
- [56] PETROLITE CORPORATION. Buriks, R. S., Dolan, J. G. **Demulsifier composition and method of use thereof.** US 4,626,379. Dec. 2, 1986.
- [57] PETROLITE CORPORATION. Buriks, R. S., Dolan, J. G. **Demulsifier compositions and methods of use thereof.** EP 0 331 323 A2. Sep. 06, 1989.
- [58] PETROLITE CORPORATION. Toenjs, A. A., Williams, M. R, Goad, E. A. **Demulsifier compositions and demulsifying use thereof.** US 5,102,580. Apr. 7, 1992.
- [59] BASF AKTIENGESELLSCHAFT. Barthold, K., Baur, R., Crema, S., Oppenlaender, K., Lasowski, J. **Method of demulsifying crude oil and water mixtures with copolymer of acrylates or methacrylates and hydrophilic comonomers.** US 5,472,617. Dec. 5, 1995.
- [60] EXXON CHEMICAL PATENTS INC. Taylor, G. N. **Demulsifier for water-in-oil emulsions and method of use.** EP 0 696 631 A2. Feb. 14, 1996.
- [61] PICKERING, S. U. Emulsions. **Journal of Chemical Society**, v. 91, p. 2001-2021, 1907.
- [62] VAN DER WAARDEN, M. Stability of emulsions of water in mineral oils containing asphaltenes. **Kolloid Z. Z. Polymer**, v. 156, n. 2, p. 116-122, 1958.
- [63] ELEY, D. D., HEY, M J., SYMONDS, J. D. Emulsions o water in asphaltene-containing oils 1. Droplet size distribution and emulsification rates. **Colloids and Surfaces**, v. 32, p 87-101, 1988.

- [64] SJÖBLOM, J. *et al.* Water-in-crude oil emulsion from the Norwegian continental shelf 7. Interfacial pressure and emulsion stability. **Colloids and Surfaces**, v. 66, p. 55-66, 1992.
- [65] MOHAMMED, R. A. *et al.* 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. 237-242, 1993.
- [66] ACEVEDO, S. *et al.* 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. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 71, p. 55-71, 1993.
- [67] FØRDEDAL, H. *et al.* Crude oil emulsion in high electric fields as studied by dielectric spectroscopy. Influence of interaction between commercial and indigenous surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 106, p. 33-47, 1996.
- [68] 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. 23-34, 1997.
- [69] MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, p. 23-34, 1997.
- [70] SINGH, S., MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Fused ring aromatic solvency in destabilizing water-in-asphaltene-heptane-toluene emulsions. **Journal of Dispersion and Technology**, v. 1&2, n. 20, p. 279-293, 1999.
- [71] KOKAL, S., AL-JURAIID, J. Quantification of various factors affecting emulsion stability: watercut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosage and mixing different crudes. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1999, Houston. **Proceedings of...** Texas: SPE, 9 p. SPE 56641.
- [72] SCHORLING, P.-C., KESSEL, D. G., RAHIMIAM, 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. 95-102, 1996.
- [73] ALI, M. F., ALQAM, M. H. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Said oilfields. **Fuel**, v. 79, p. 1309-1316, 1999.
- [74] KALLEVICK, H., KVALHEIM, O. M., SJÖBLOM, J., Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near-infrared spectroscopy. Correlations to emulsion stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, p. 494-504, 2000.

- [75] YARRANTON, H. W., HUSSEIN, H., MASLIYAH, J. H. Water-in-oil hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228, p. 52-63, 2000.
- [76] KLOET, J. V., SCHRAMM, L. L., SHELFAN TOOK, B. The influence of bituminous froth components on water-in-oil emulsion stability as determined by the micropipette technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 192, p. 15-24, 2000.
- [77] ANDERSON, S. I., SPEIGHT, J. G., Petroleum resins: separation character, and role in petroleum. **Petroleum Science and technology**, v. 19, n. 1&2, p. 1-34, 2001.
- [78] FANG, H. *et al.* A study of thin liquid films as related to the stability of crude oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238, p. 177-182, 2001.
- [79] GAFANOVA, O. V., YARRANTON, H. W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 469-478, 2001.
- [80] ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsions stability by critical electric measurements. Correlation to physico-chemical parameters and infra-red spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, p. 1-17, 2002.
- [81] GU, G. *et al.* Influence of water-soluble and water-insoluble natural surface active components on the stability of water-in-toluene-diluted bitumen emulsion. **Fuel**, v. 81, p. 1859-1869, 2002.
- [82] FINGAS, M., FIELDHOUSE, B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 369-396, 2003.
- [83] SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. Aggregation and stability behavior of asphaltenes and their subfraction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 178-193, 2003.
- [84] SPIECKER, P. M. *et al.* Effect of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, p. 9-27, 2003.
- [85] XIA, L., LU, S., CAO, G., Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 504-506, 2004.
- [86] CZARNECKI, J., MORAN, K. On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 2074-2079, 2005.

- [87] DICHARRY, C. *et al.* Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 785-791, 2006.
- [88] EKHOLM, P. *et al.* A quartz crystal microbalance study of adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 247, p. 342-350, 2002.
- [89] YARRANTON, H. W., SZTUKOWSKY, D. M., URRITIA, P. Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence I. Interfacial rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, p. 246-252, 2007.
- [90] YANG, X., VERRUTO, V. J., KILLPATRICK, P.K. Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil interface: time-dependent w/o emulsion stability for asphaltene/resin model oils. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1343-1349, 2007.
- [91] KHADIM, M. A., SABAR, M. A. Role of asphaltene and resins in oilfield emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v 23, p. 213-221, 1999.
- [92] LI, M. *et al.* The effect of molecular parameters on the stability of water-in-crude oil emulsion studies by IR and UV spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 197, p. 193-201, 2002.
- [93] SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsion: basic principles. In: SCHRAMM, L. L. **Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry**. Washington: American Chemical Society, 1992, 428 p. p. 1-49.
- [94] MIKULA, R. J. Emulsion characterization. In: SCHRAMM, L. L. **Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry**. Washington: American Chemical Society, 1992, 428 p. p. 79-129.
- [95] AHMED, N. S., NASSUR, A. M. Polyoxyethylenated dodecylphenol for breaking up water in oil emulsions. **Journal of Polymer Research**, v. 8, n. 3, 2001.
- [96] RONDÓN, M., BOURIAT, P., LACHAISE, J. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1600-1604, 2006.
- [97] RONDÓN, M. *et al.* Breaking of water-in-crude oil emulsions. 2. Asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 702-701, 2008.
- [98] KIMBLER, O. K., REED, R. L., SILBERBERG, I. H. Physical characteristics of natural film formed at crude oil-water interface. **Society of Petroleum Engineers Journal**, n. 6, p. 153-165, 1966.

- [99] BHARDWAJ, A., HARTLAND, S. Study of demulsification of water-in-crude oil emulsion. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 541-557, 1993.
- [100] BHARDWAJ, A., HARTLAND, S. Dynamics of emulsification and demulsification of water in crude oil emulsions. **Industrial Chemistry and Engineering**, v. 33, p. 1271-1279, 1994.
- [101] URDAHL, O., MØVIK, A. E., SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsions from Norwegian continental shelf 8. Surfactant and macromolecular destabilization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 74, p. 293-302, 1993.
- [102] SUN, T. *et al.* Influence of demulsifier of different structures on interfacial dilational properties of an oil-water interface containing surface-active fraction from crude oil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 255, p. 241-247, 2002.
- [103] WANG, Y. *et al.* A study of interfacial dilational properties of two different structure demulsifiers at oil-water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 270, p. 163-170, 2004.
- [104] ZHANG, Z. *et al.* Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 282, p. 1-4, 2005
- [105] XU, Y. *et al.* Optimizing the polyethylene oxide and propylene oxide contents in diethylenetriamine-based surfactants for destabilization of a water-in-oil emulsions. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 916-921, 2005.
- [106] ESE, M.-H. *et al.* An atomic force microscopy study of asphaltene on mica surface. Influence of add resins and demulsifier. **Colloid and Polymer Science**, v. 278, p. 532-598, 2000.
- [107] ASKE, N. **Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis.** 2002. 51 p. PhD thesis. Department of Chemical Engineering. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2003.
- [108] NETZ, P. A., ORTEGA, G. G. **Fundamentos da físico-química.** São Paulo: Artmed, 2002. 299 p. cap. 9, p. 246-264.
- [109] NETZ, P. A., ORTEGA, G. G. **Fundamentos da físico-química.** São Paulo: Artmed, 2002. 299 p. cap. 10, p. 265-289.
- [110] MOHAMMED R. A. *et al.* Dewatering of crude oil emulsions 3. Emulsion resolution by chemical means. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 83, p. 261-271, 1994.

- [111] BHARDWAJ, A. B., HARTLAND, S. Studies on build up of interfacial film of crude oil/water interface. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 19, n. 4, p. 465-473, 1998.
- [112] 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. 235-247, 1995.
- [113] KIM, Y. H., WASAN, D. T. Effect of demulsifier partitioning on the destabilization of water-in-oil emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 1141-1149, 1996.
- [114] PAULIS, J. B., SHARMA, M. M. A new family of demulsifiers for treating oilfield emulsions. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1997, Texas. **Proceedings of...** Texas: SPE, p. 583-589. SPE 37269.
- [115] ESE, M.-H. *et al.* Properties of Langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: influence of chemical demulsifier. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 293-301, 1999.
- [116] DJUVE, J. *et al.* Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltenes stabilized emulsions. **Colloid Polymer Science**, v. 279, p. 232-239, 2001.
- [117] ZHANG, Z. *et al.* Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 464-470, 2004.
- [118] KANG, W. I. *et al.* Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 27-31, 2006.
- [119] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for water crude oils by potentiometric Karl Fisher Titration**. West Conshohocken, 2000. ASTM D 4377
- [120] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter**. West Conshohocken, 2002. ASTM D 4052
- [121] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for viscosity-temperature charts for liquid petroleum products**. West Conshohocken, 2003. ASTM D 341
- [122] INSTITUTE OF PETROLEUM. **Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products**. London, 2001. IP 143/01

- [123] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen and nitrogen in petroleum products and lubricants.** West Conshohocken, 2002. ASTM D 5291-02
- [124] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method).** West Conshohocken, 2003. ASTM D 1552-03
- [125] PETROBRAS. **Desemulsificante – avaliação do desempenho de petróleo (teste de garrafa).** Rio de Janeiro, 2004. PETROBRAS N-2401 C
- [126] RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para a determinação do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 42, n. 1/4, p. 72-76, 1999.

ANEXO A – MEDIDAS REOLÓGICAS DOS PETRÓLEOS

Tabela A.1 – Comportamento reológico do petróleo P1

Densidade a 15,6°C		0,8855 (28,3°API)	
Temperatura (°C)	Viscosidade dinâmica (cP)	Densidade	Viscosidade cinemática (cSt)
50,0	9,27	0,8595	10,8
47,5	10,3	0,8614	12,0
45,0	11,5	0,8633	13,3
42,5	12,6	0,8652	14,6
40,0	13,6	0,8670	15,7
37,5	15,3	0,8689	17,6
35,0	16,4	0,8708	18,8
32,5	18,4	0,8726	21,1
30,0	20,5	0,8745	23,4
Constantes da Equação ASTM D 341		A	10,2092
		B	- 4,0571
Temperatura a 16 cSt (°C)		39,5	

Tabela A.2 – Comportamento reológico do petróleo P2

Densidade a 15,6°C		0,9100 (23,9°API)	
Temperatura (°C)	Viscosidade dinâmica (cP)	Densidade	Viscosidade cinemática (cSt)
50,0	23,4	0,8851	26,4
47,5	26,5	0,8870	29,9
45,0	29,1	0,8888	32,7
42,5	32,3	0,8906	36,3
40,0	36,3	0,8925	40,7
37,5	40,5	0,8943	45,3
35,0	46,0	0,8961	51,3
32,5	52,5	0,8979	58,5
30,0	59,3	0,8997	65,9
Constantes da Equação ASTM D 341		A	9,5168
		B	- 3,7299
Temperatura a 16 cSt (°C)		64,3	

Tabela A.3 – Comportamento reológico do petróleo P3

Densidade a 15,6°C		0,9397 (19,0°API)	
Temperatura (°C)	Viscosidade dinâmica (cP)	Densidade	Viscosidade cinemática (cSt)
50,0	87,6	0,9152	95,7
47,5	99,9	0,9170	108,9
45,0	114,2	0,9188	124,3
42,5	131,4	0,9205	142,8
40,0	152,2	0,9223	165,0
37,5	176,9	0,9241	191,4
35,0	207,5	0,9258	224,2
32,5	243,9	0,9276	263,0
30,0	288,9	0,9293	310,9
Constantes da Equação ASTM D 341		A	9,2739
		B	- 3,5774
Temperatura a 16 cSt (°C)		96,8	

ANEXO B – CURVAS DE GPC DOS ASFALTENOS

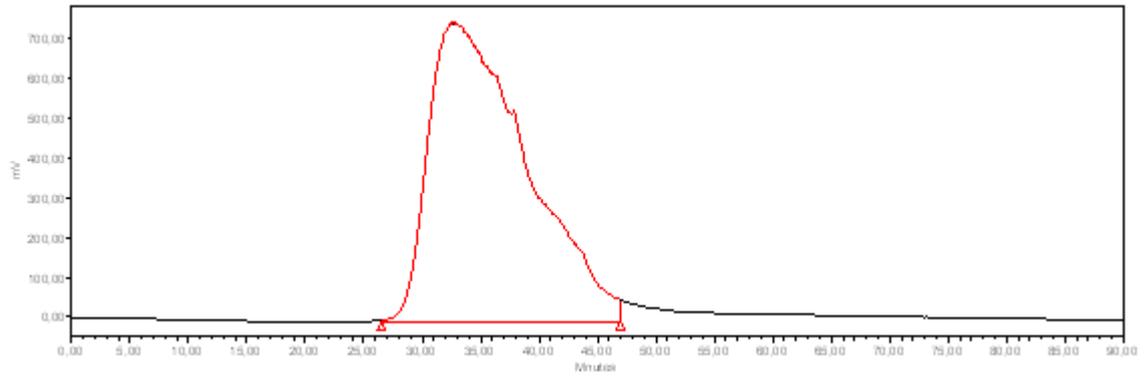


Figura B.1 – Curva de GPC dos asfaltenos AP1

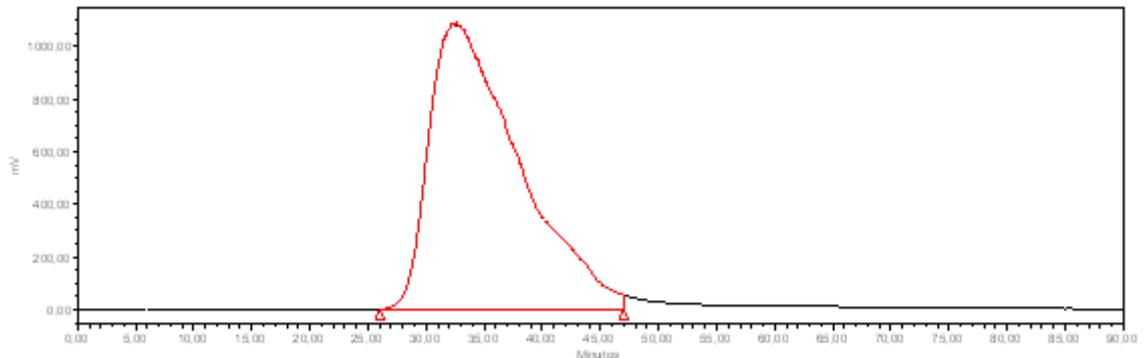


Figura B.2 – Curva de GPC dos asfaltenos AP2

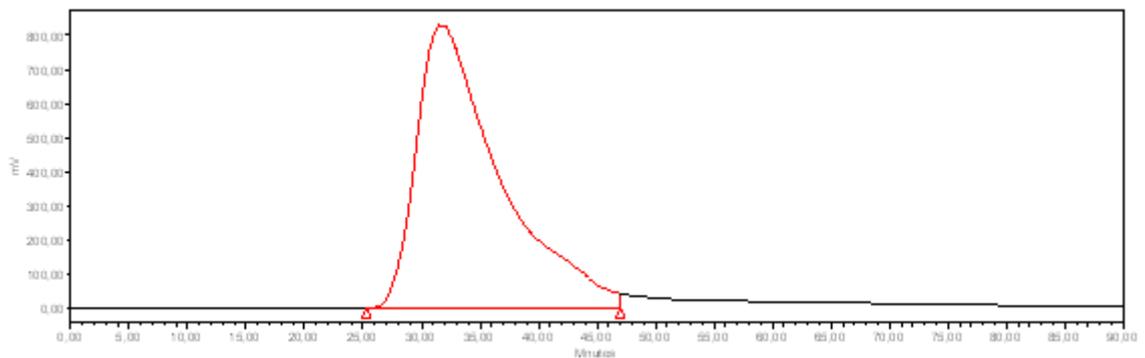


Figura B.3 – Curva de GPC dos asfaltenos AP3

ANEXO C – ESPETROS DE NMR DE ^{13}C E DE ^1H DOS ASFALTENOS

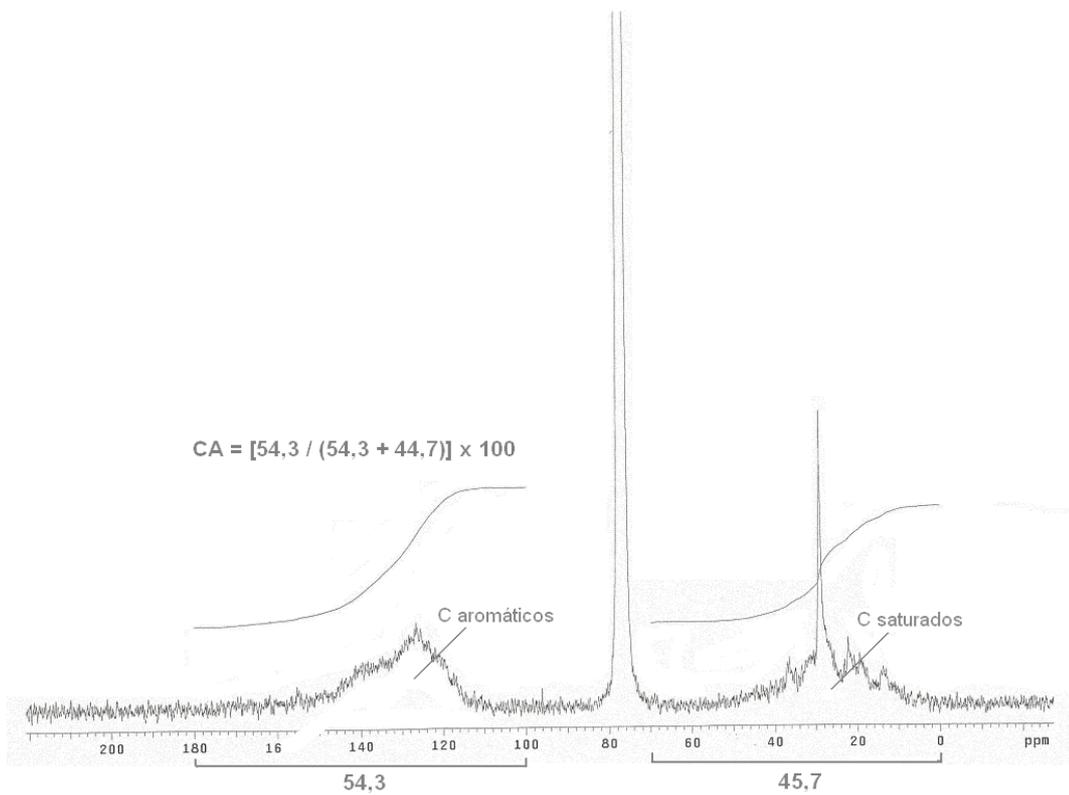


Figura C.1 – Espectro de NMR de ^{13}C dos asfaltenos AP1

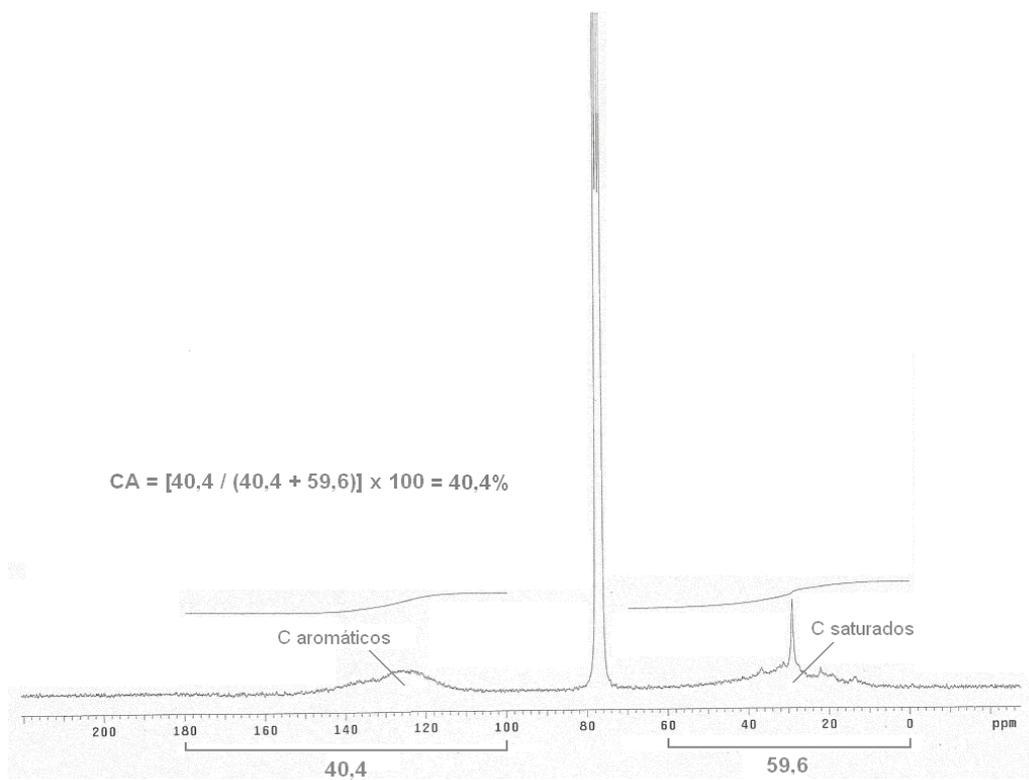


Figura C.2 – Espectro de NMR de ^{13}C dos asfaltenos AP2

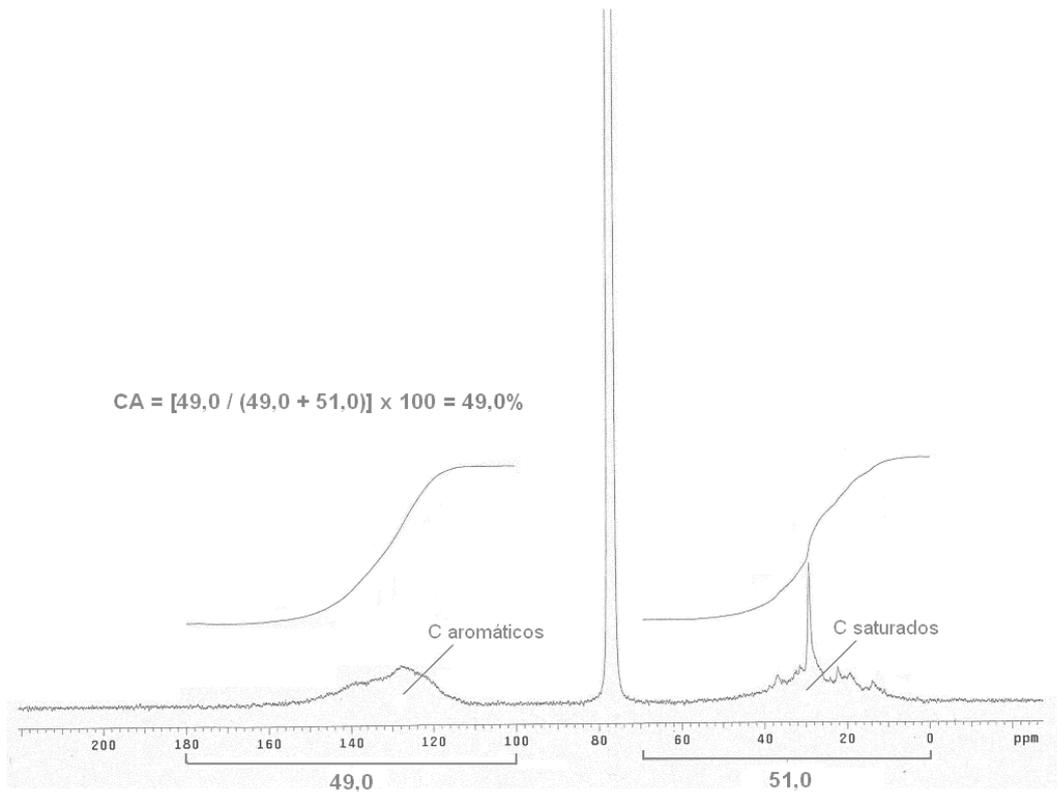
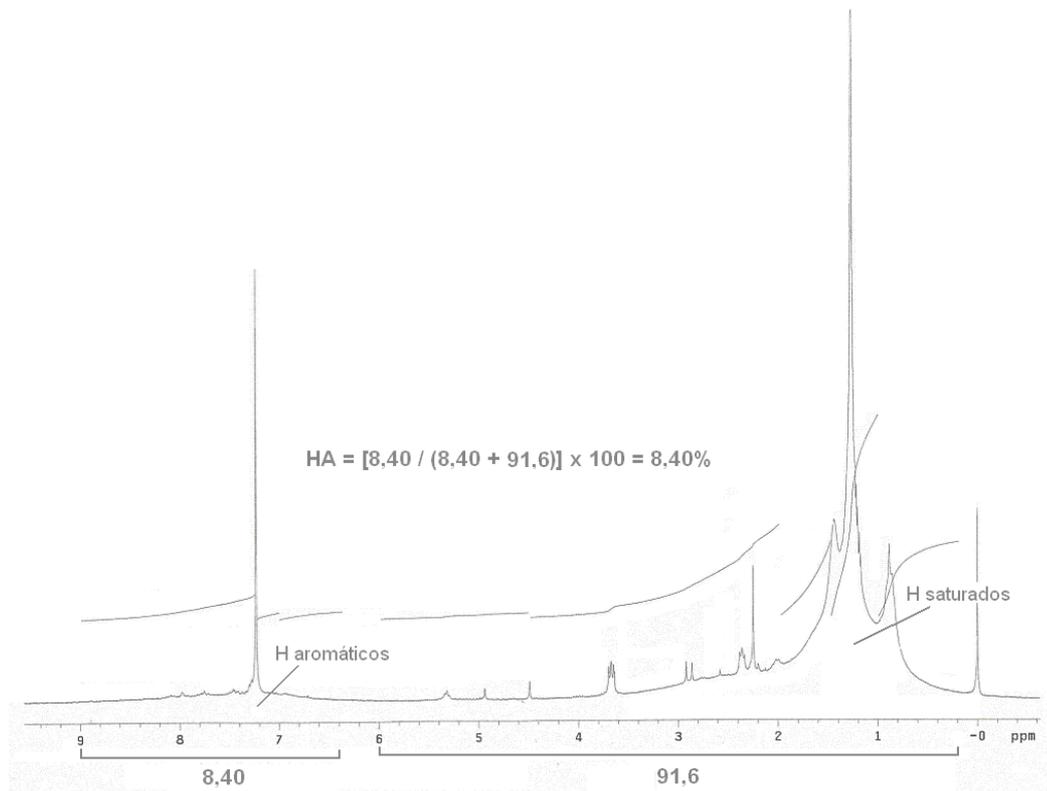
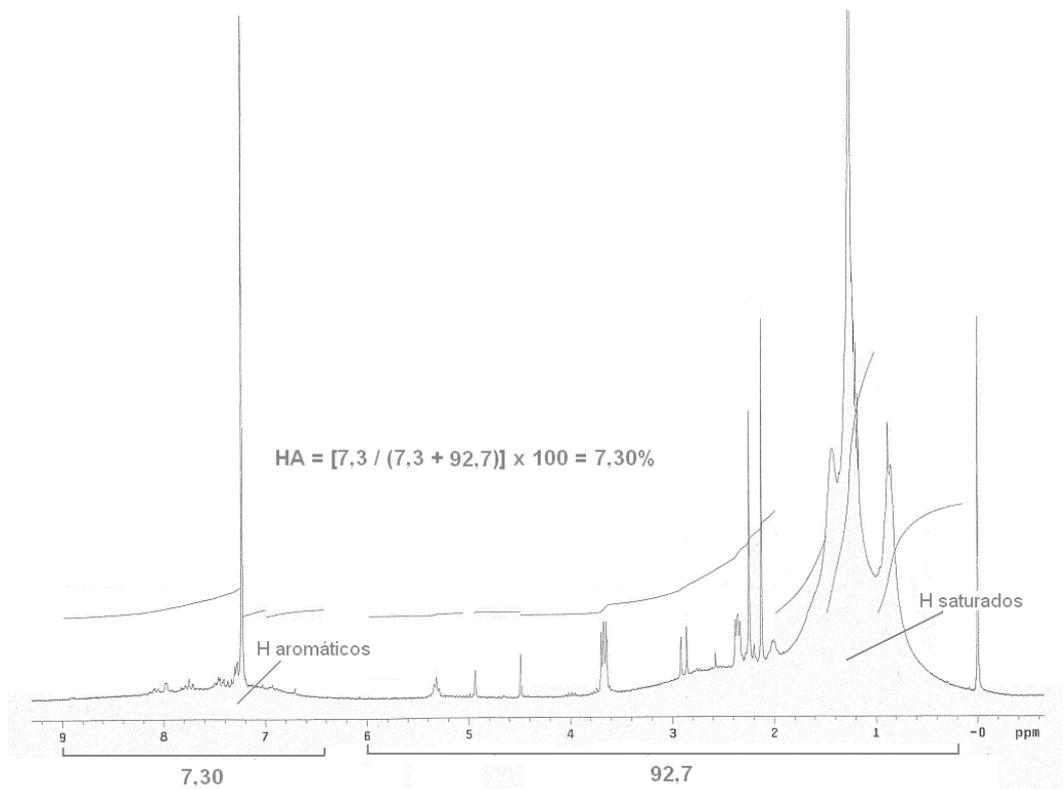


Figura C.3 – Espectro de NMR de ^{13}C dos asfaltenos AP3

Figura C.4 – Espectro de NMR de ^1H dos asfaltenos AP1Figura C.5 – Espectro de NMR de ^1H dos asfaltenos AP2

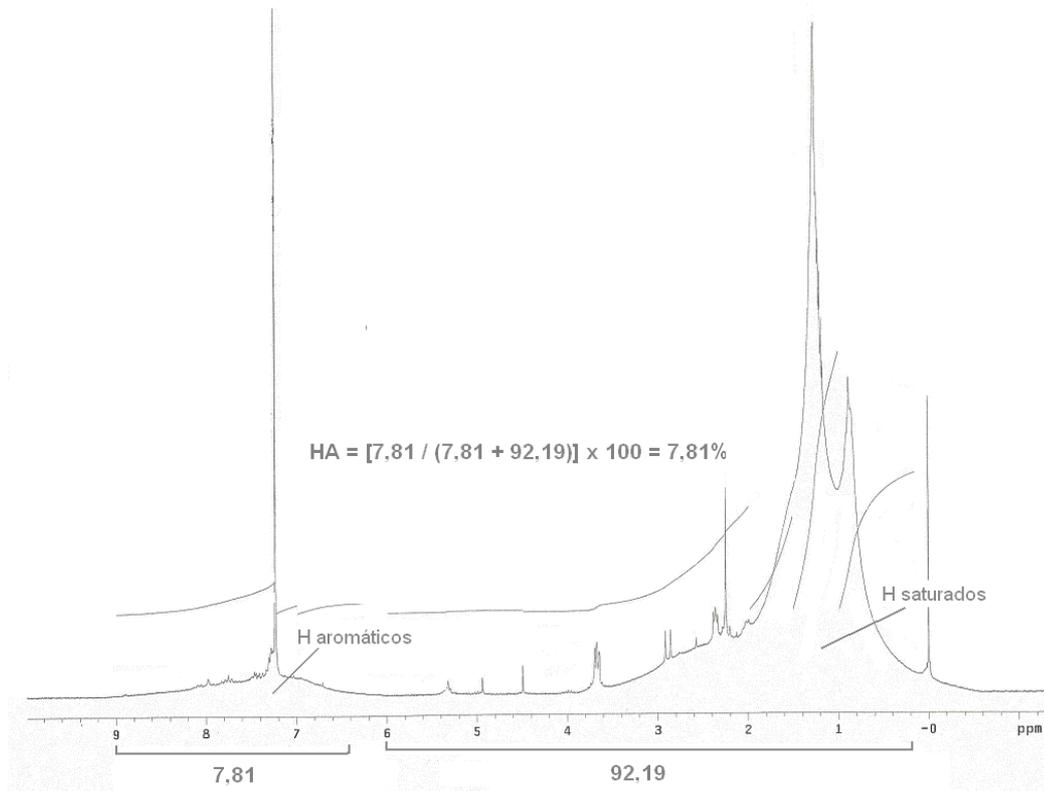


Figura C.6 – Espectro de NMR de ^1H dos asfaltenos AP3

ANEXO D – ESPETROS DE NMR DE ^{13}C DAS BASES DESEMULSIFICANTES

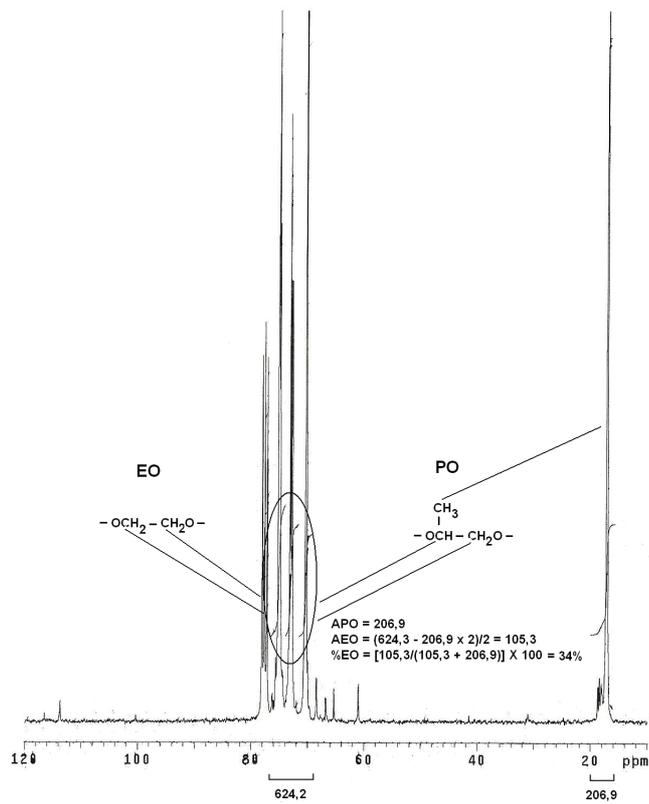


Figura E.1 – Espectro de NMR de ^{13}C da base desemulsificante B1

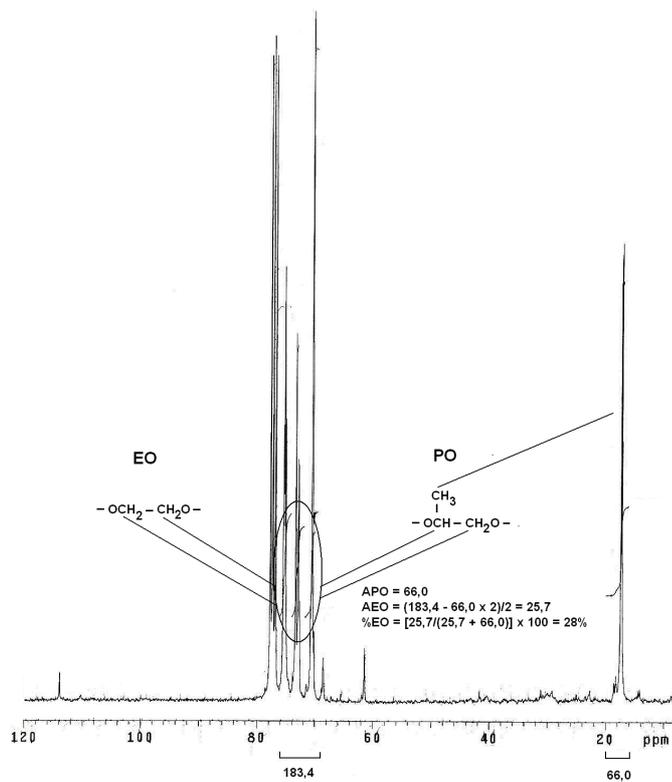


Figura E.2 – Espectro de NMR de ^{13}C da base desemulsificante B2

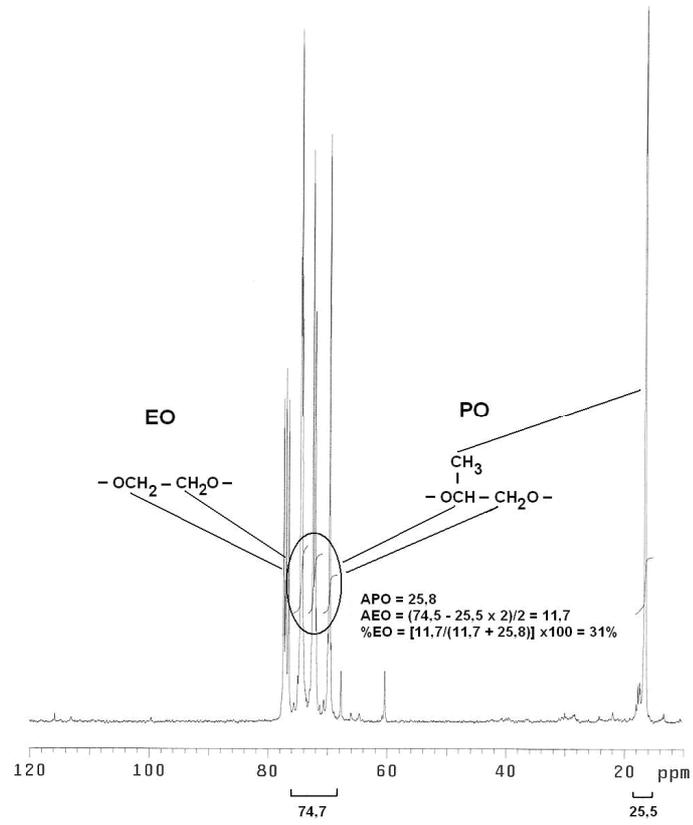


Figura E.3 – Espectro de NMR de ^{13}C da base desemulsificante B3

ANEXO E – CURVAS DE GPC DAS BASES DESEMULSIFICANTES

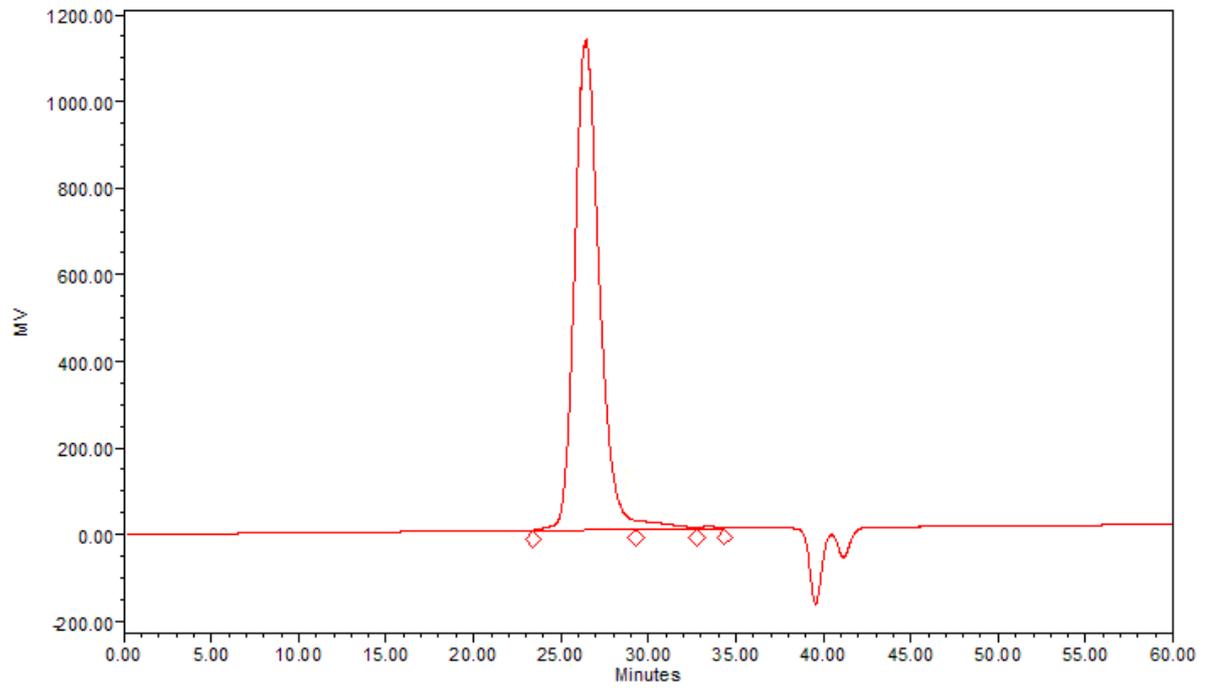


Figura E.1 – Curva de GPC da base desemulsificante comercial B1

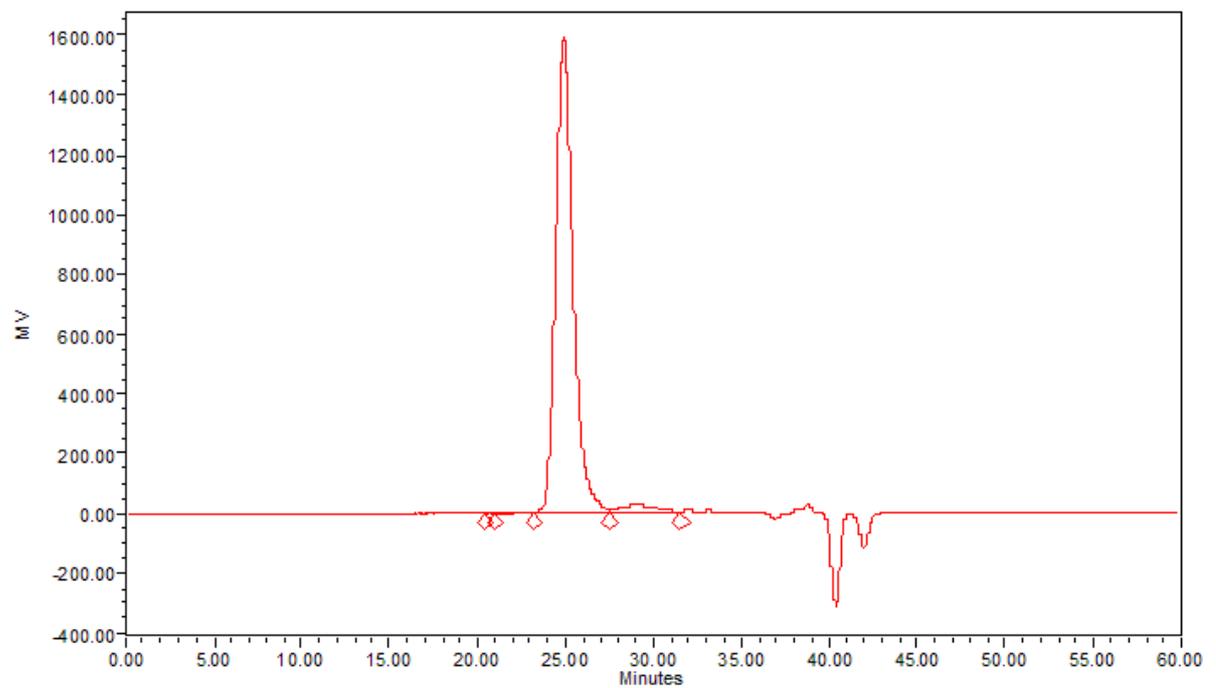


Figura E.2 – Curva de GPC da base desemulsificante comercial B2

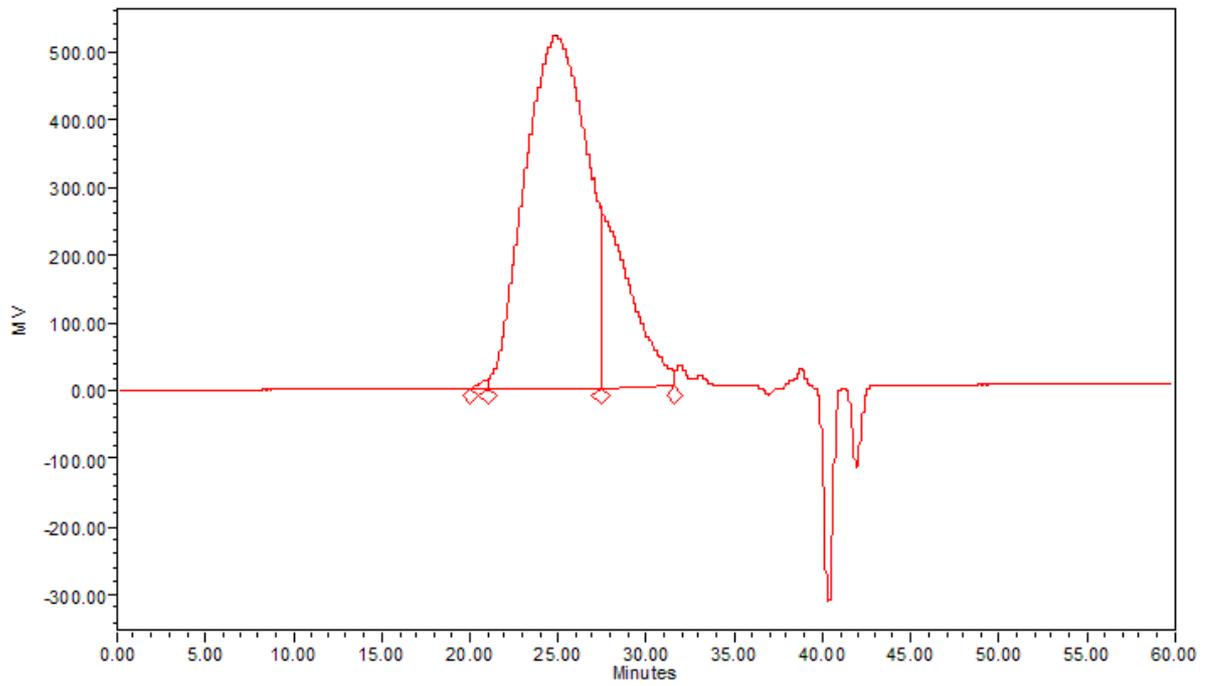


Figura E.3 – Curva de GPC da base desemulsificante comercial B3

ANEXO F – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DE ÁGUA
NAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS

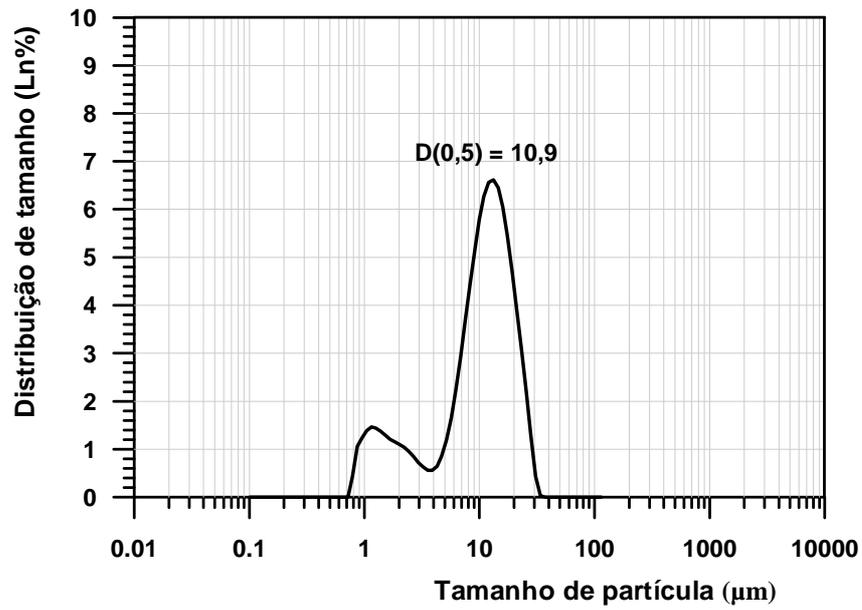


Figura F.1 – Tamanho e distribuição do tamanho de gotas de água na emulsão do petróleo P1

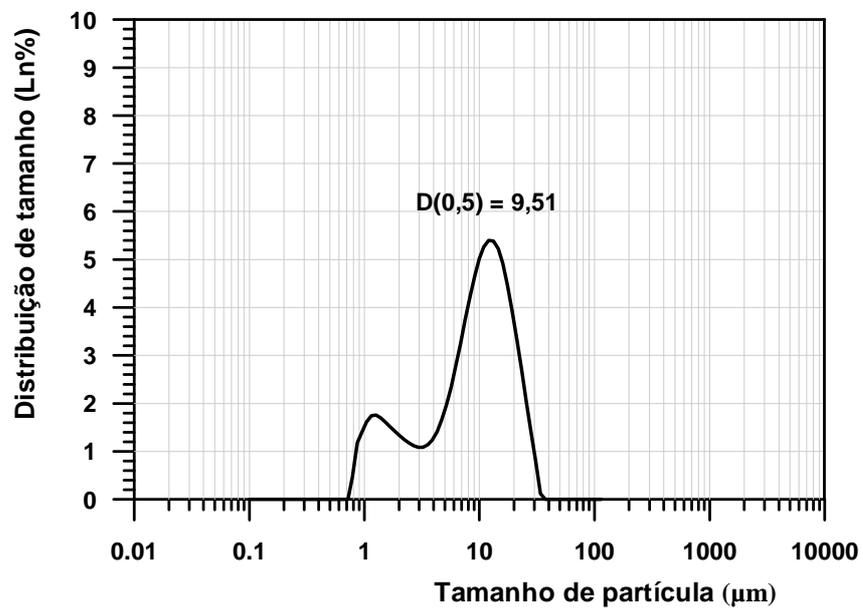


Figura F.2 – Tamanho e distribuição do tamanho de gotas de água na emulsão do petróleo P2

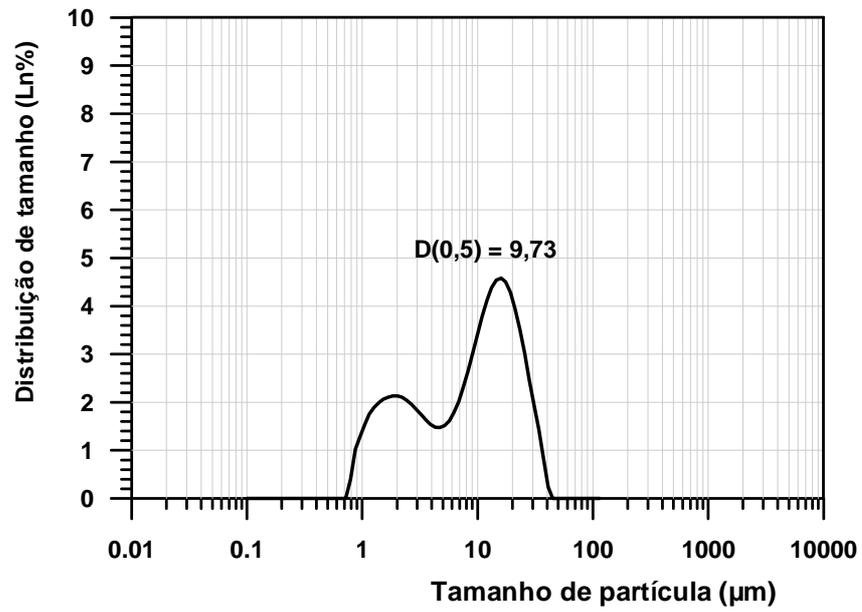


Figura F.3 – Tamanho e distribuição do tamanho de gotas de água na emulsão do petróleo P3

ANEXO G – DESEMPENHO DAS BASES DESEMULSIFICANTES NA
DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS

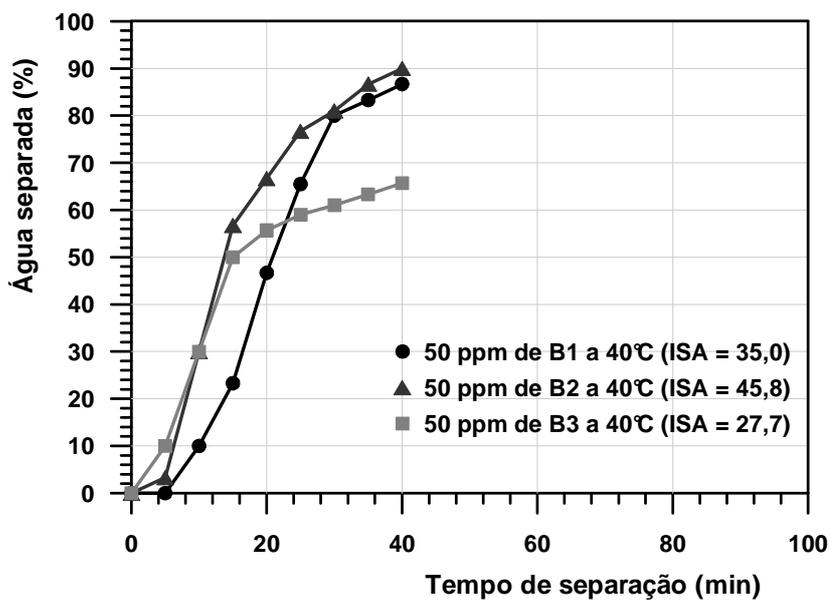


Figura G.1 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas moleculares na desmembragem da emulsão água-em-óleo do petróleo P1

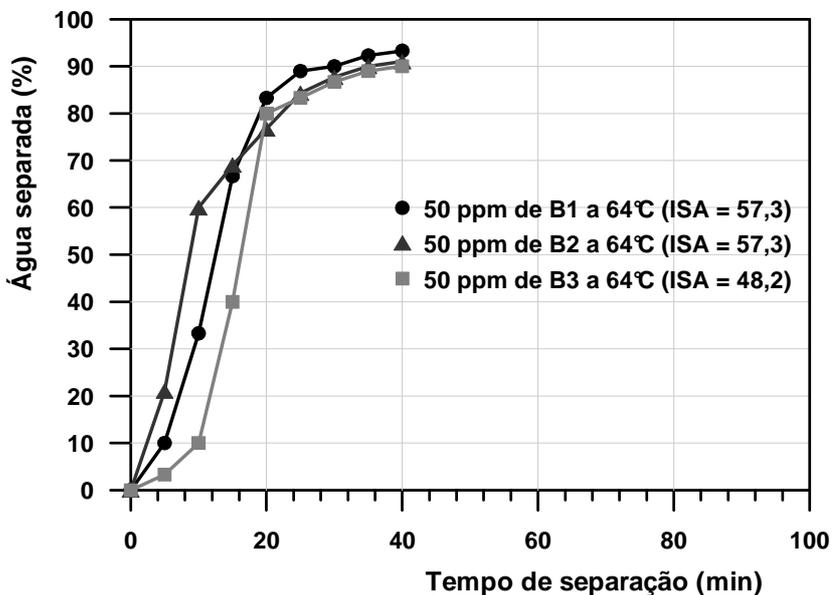


Figura G.2 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas moleculares na desmembragem da emulsão água-em-óleo do petróleo P2

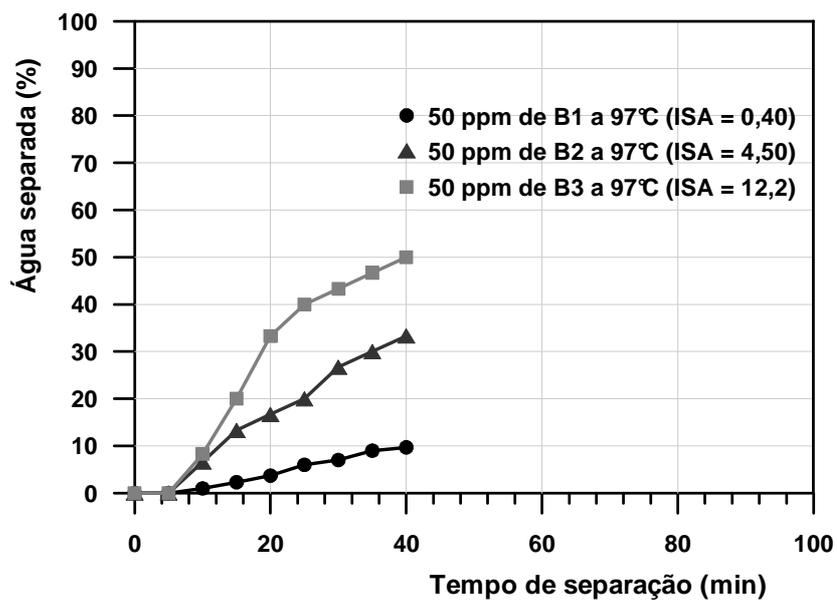


Figura G.3 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas moleculares na desemulsificação da emulsão água-em-óleo do petróleo P3

ANEXO H – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DOS AGREGADOS DE
ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA AROMATICIDADE DO SOLVENTE

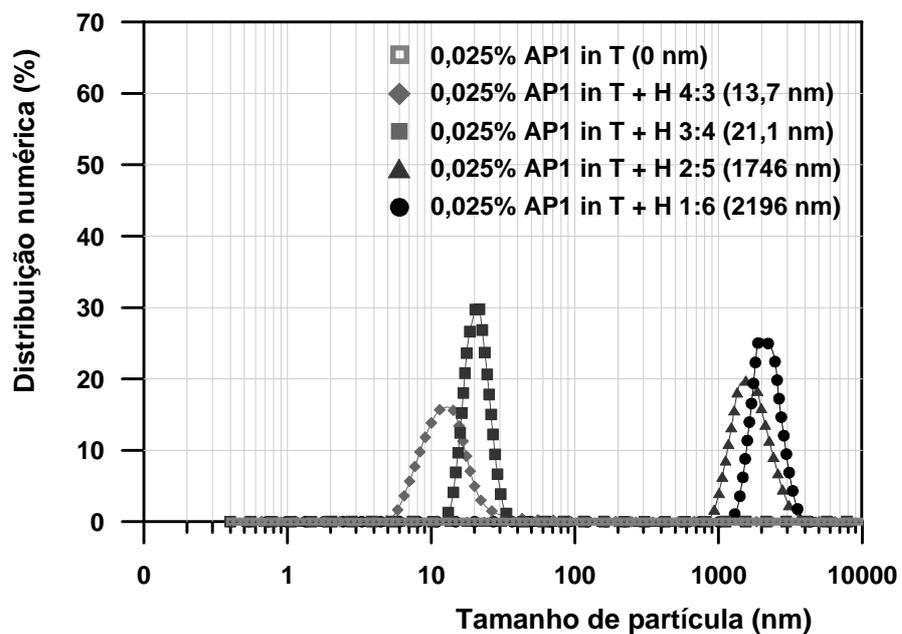


Figura H.1 – Tamanho e distribuição do tamanho dos agregados de asfaltenos AP1 em função da aromaticidade do meio

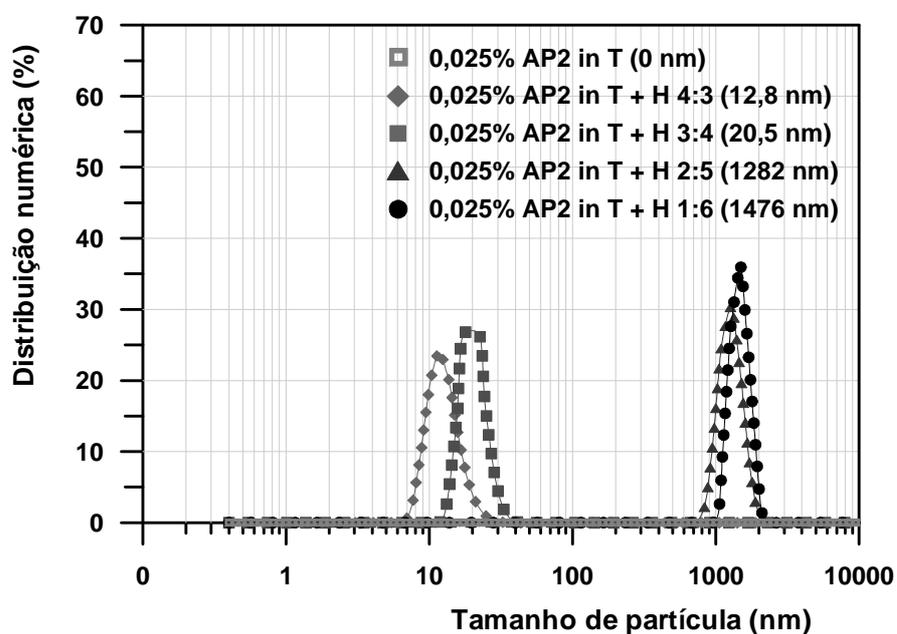


Figura H.2 – Tamanho e distribuição do tamanho dos agregados de asfaltenos AP2 em função da aromaticidade do meio

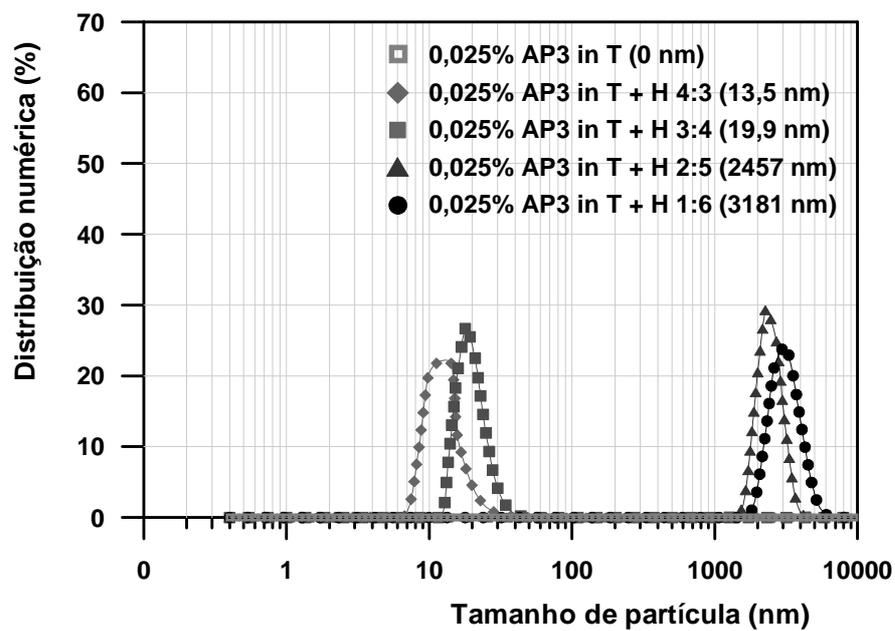


Figura H.3 – Tamanho e distribuição do tamanho dos agregados de asfaltenos AP3 em função da aromaticidade do meio

ANEXO I – DESEMPENHO DA DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES-MODELO
EM FUNÇÃO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS

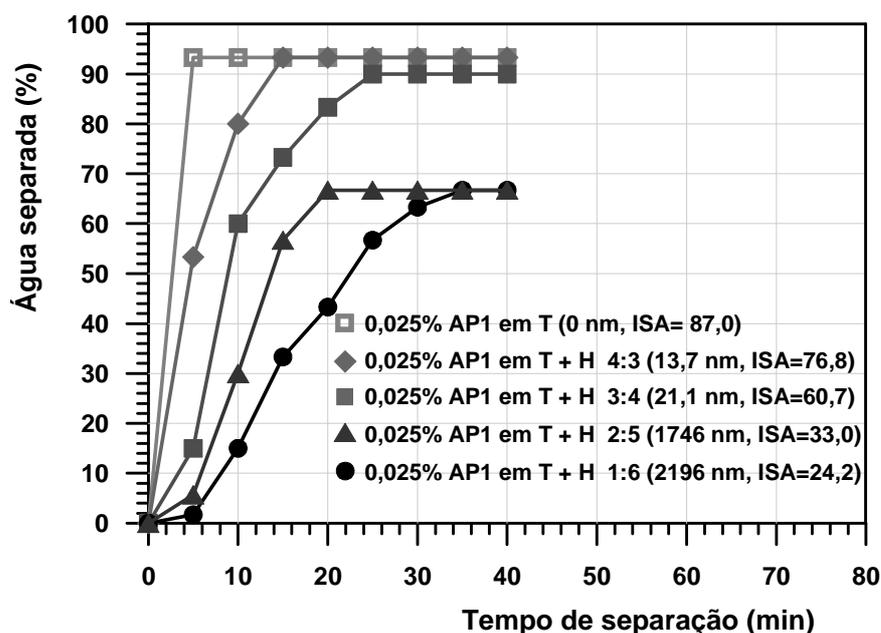


Figura I.1 – Desempenho da desemulsificação da emulsão-modelo em função do tamanho de agregados dos asfaltenos AP1 na presença de 50 ppm da base B1

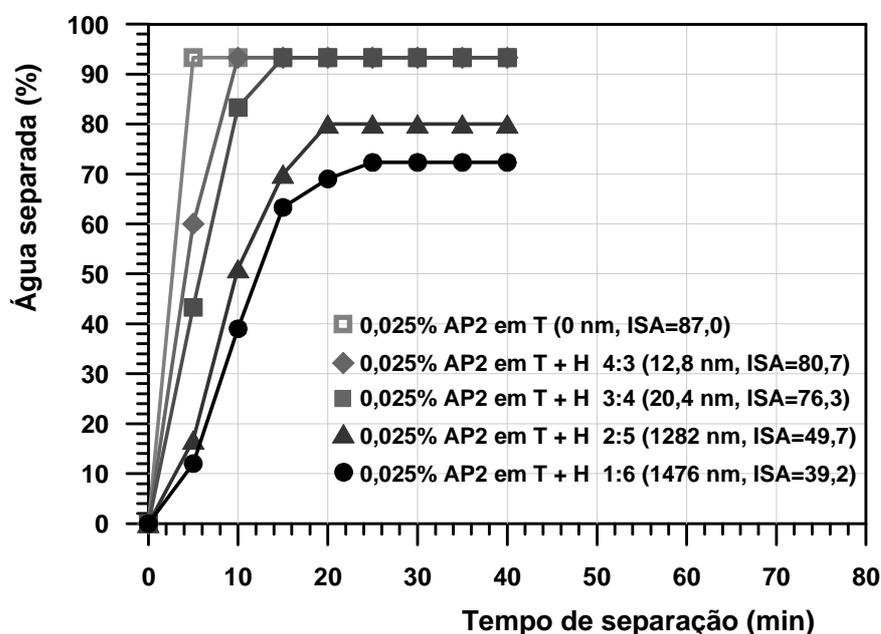


Figura I.2 – Desempenho da desemulsificação da emulsão-modelo em função do tamanho de agregados dos asfaltenos AP2 na presença de 50 ppm da base B1

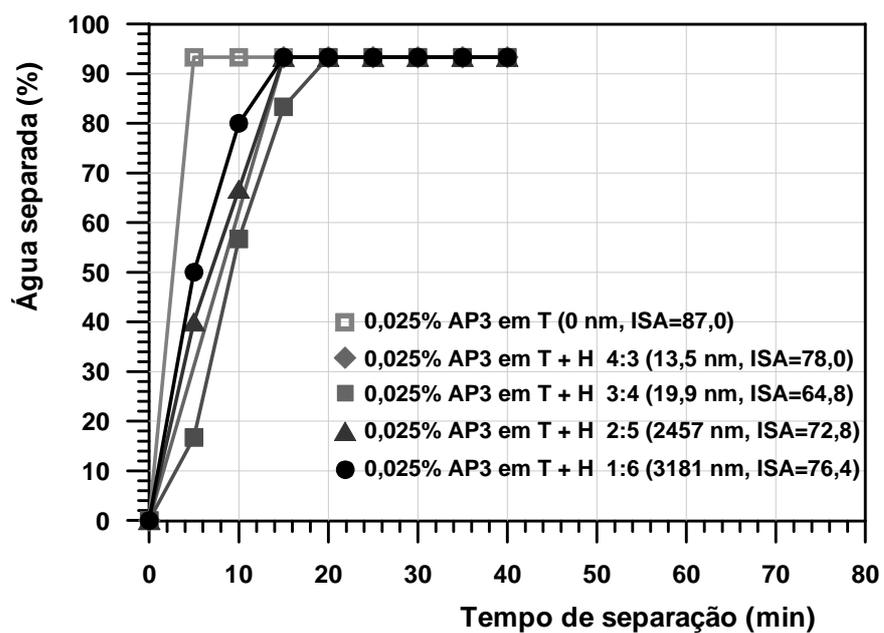


Figura I.3 – Desempenho da desemulsificação da emulsão-modelo em função do tamanho de agregados dos asfaltenos AP3 na presença de 50 ppm da base B1

ANEXO J – DESEMPENHO DAS BASES DESEMUSIFICANTES NA
CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM NA DESEMULSIFICAÇÃO DAS EMULSÕES-
MODELO DE 0,025% DE ASFALTENOS DISPERSOS EM MISTURA DE
TOLUENO-HEPTANO 3:4

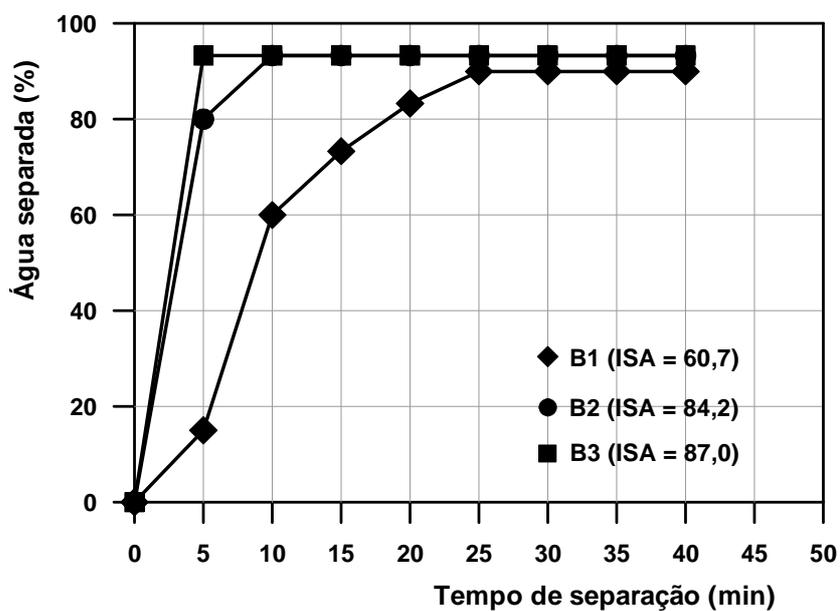


Figura J.1 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas moleculares na desemulsificação da emulsão-modelo dos asfaltenos AP1

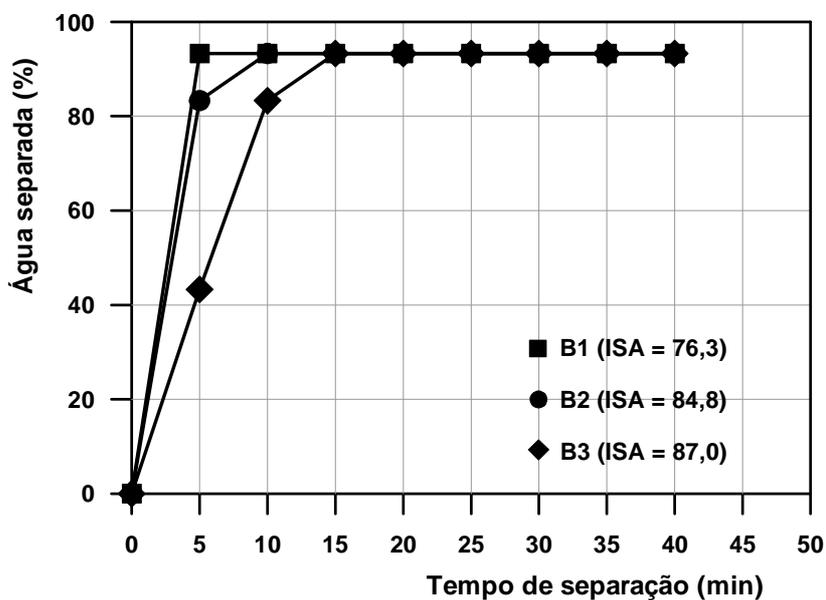


Figura J.2 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas moleculares na desemulsificação da emulsão-modelo dos asfaltenos AP2

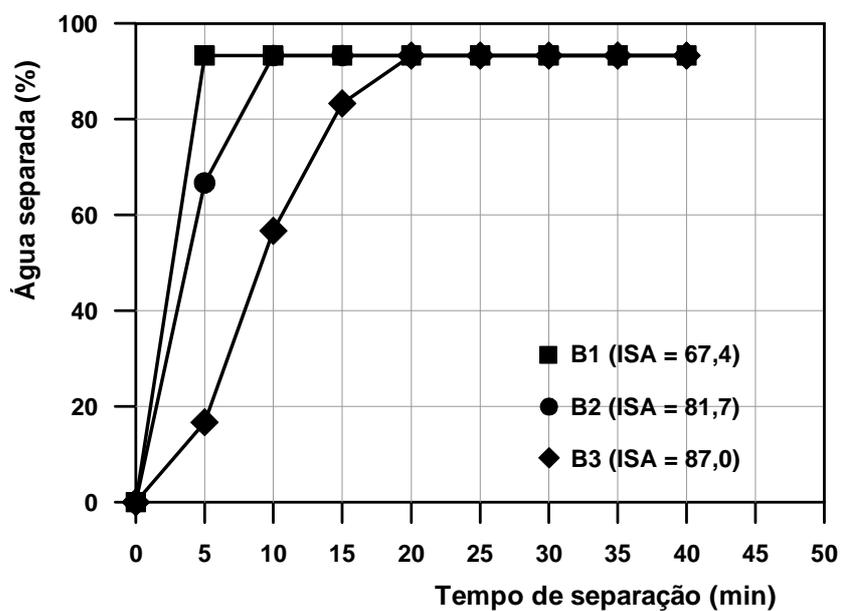


Figura J.3 – Desempenho das bases desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas moleculares na desemulsificação da emulsão-modelo dos asfaltenos AP3

ANEXO K – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE AGREGADOS DE
ASFALTENOS COM A ADIÇÃO DE DESEMULSIFICANTE

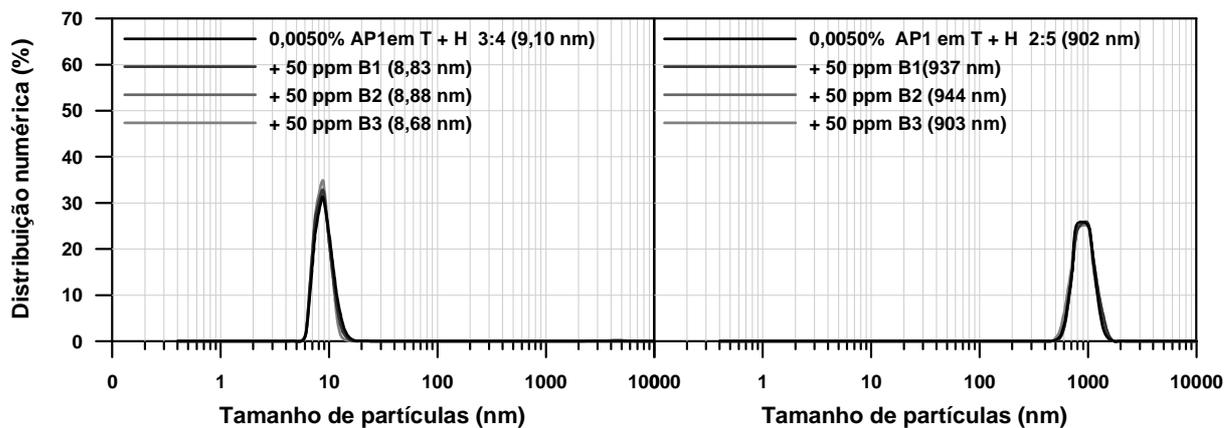


Figura K.1 – Tamanho e distribuição do tamanho dos agregados de asfaltenos AP1 em função da adição das bases desemulsificantes comerciais

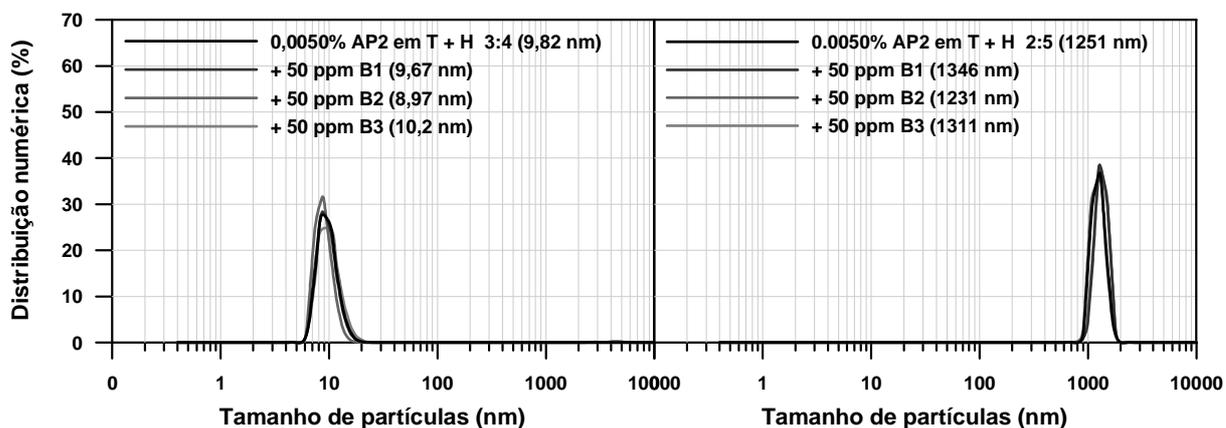


Figura K.2 – Tamanho e distribuição do tamanho dos agregados de asfaltenos AP2 em função da adição das bases desemulsificantes comerciais

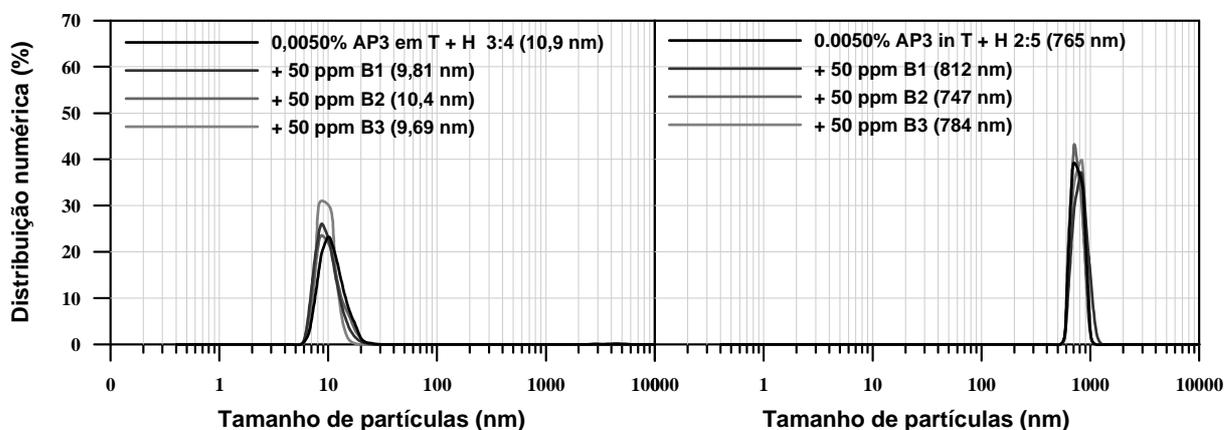


Figura K.3 – Tamanho e distribuição do tamanho dos agregados de asfaltenos AP3 em função da adição das bases desemulsificantes comerciais

ANEXO L – MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL

Tabela L.1 – Tensão interfacial em função da concentração de base
desemulsificante

Concentração (ppm)	γ (N/m)		
	B1	B2	B3
0	0,0303	0,0303	0,0303
1	0,0214	0,0178	0,0211
2	0,0189	0,0143	0,0141
3	0,0156	0,0133	0,0012
4	0,0148	0,0124	0,0113
5	0,0136	0,0120	0,0098
6	0,0135	0,0112	0,0071
7	0,0134	0,0114	0,0053
8	0,0133	0,0106	0,0041
9	0,0132	0,0105	0,0040
10	0,0129	0,0102	0,0020
20	0,0115	0,0086	0,0005
30	0,0108	0,0085	0,0005
40	0,0108	0,0085	0,0005
50	0,0108	0,0085	0,0005

Tabela L.2 – Tensão interfacial em função da concentração de asfaltenos

Concentração (ppm)	γ (N/m)		
	AP1	AP2	AP3
0	0,0303	0,0303	0,0303
10	0,0291	0,0291	0,0288
20	0,0284	0,0282	0,0287
30	0,0280	0,0279	0,0266
40	0,0274	0,0277	0,0274
50	0,0273	0,0266	0,0260

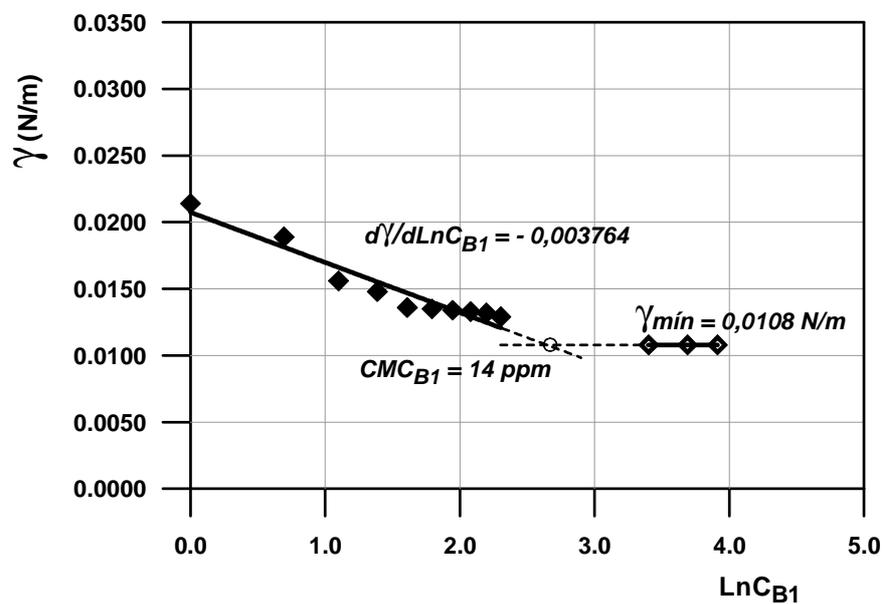


Figura L.1 – Tensão interfacial em função da concentração da base desemulsificante B1

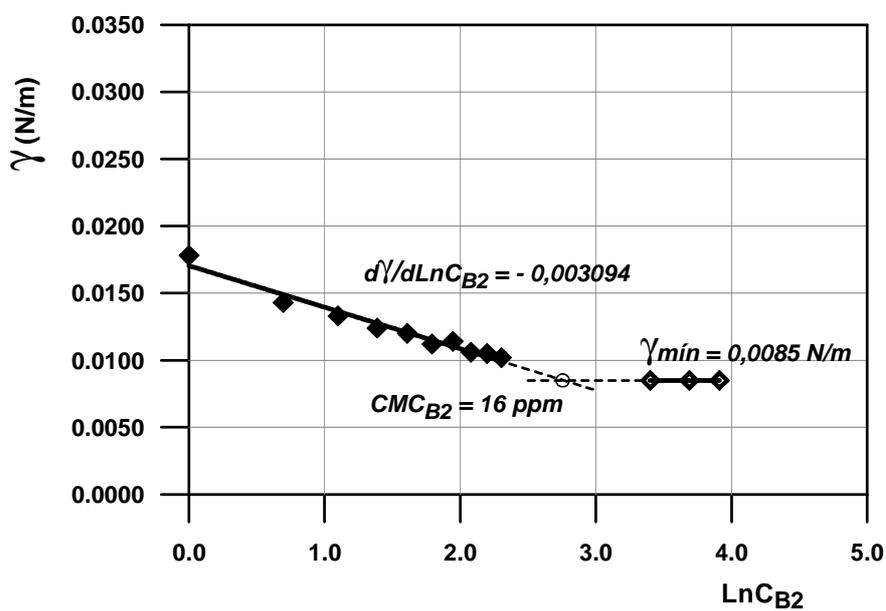


Figura L.2 – Tensão interfacial em função da concentração da base desemulsificante B2

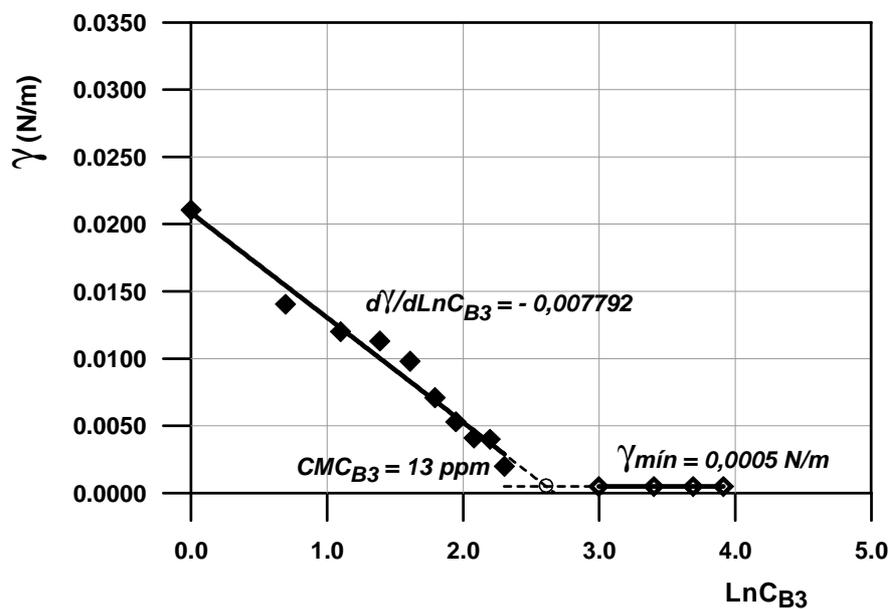


Figura L.3 – Tensão interfacial em função da concentração da base desemulsificante B3

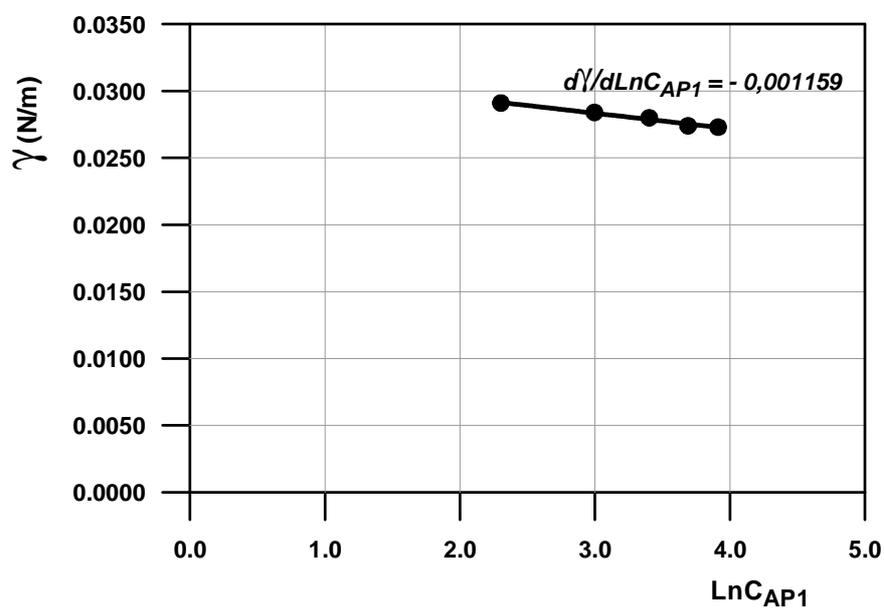


Figura L.4 – Tensão interfacial em função da concentração dos asfaltenos AP1

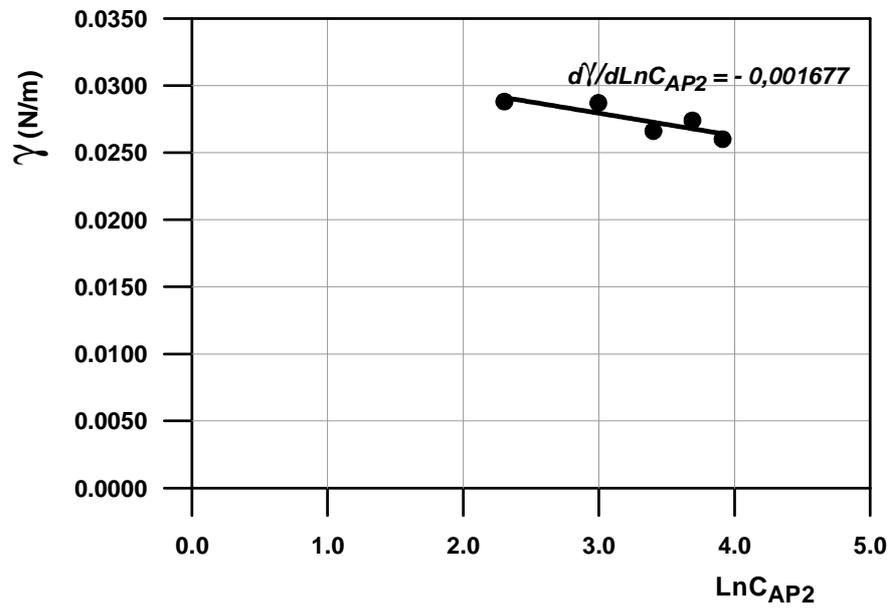


Figura L.5 – Tensão interfacial em função da concentração dos asfaltenos AP2

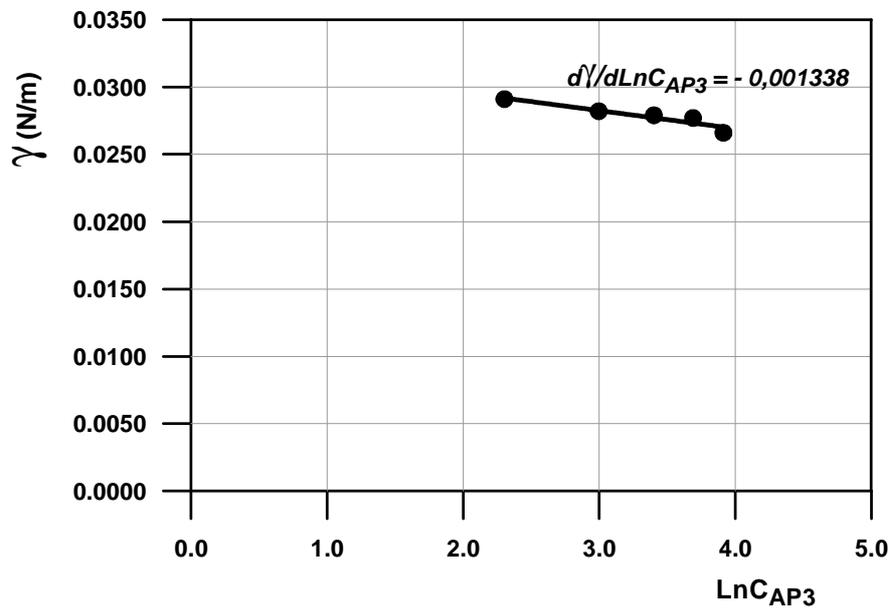


Figura L.6 – Tensão interfacial em função da concentração dos asfaltenos AP3

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)