

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ESTUDO DA DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES DE  
PETRÓLEO PELO USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ACOPLADO  
À TECNOLOGIA DE MICRO-ONDAS**

Autor: Rita de Cássia Bomfim Lemos

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, Dsc.

Prof<sup>ª</sup>. Montserrat Fortuny Heredia, Dsc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

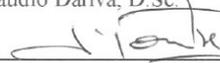
**ESTUDO DA DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO PELO  
USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ACOPLADO À TECNOLOGIA DE  
MICROONDAS**

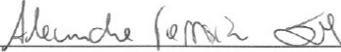
Rita de Cássia Bomfim Lemos

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

Aprovada por:

  
\_\_\_\_\_  
Cláudio Dariva, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

  
\_\_\_\_\_  
Octávio Augusto Ceva Antunes, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

MARÇO DE 2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

S557e

Lemos, Rita de Cássia Bonfim

Estudo da desestabilização das emulsões de petróleo de líquidos iônicos acoplado a tecnologia de micro-ondas / Rita de Cássia Bonfim Lemos ; orientadores Cláudio Dariva, Montserrat Fortuny Heredia. – Aracaju, 2009.

132 p. : il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Universidade Tiradentes, 2009

1. Produção de petróleo. 2. Emulsões. 3. Líquidos iônicos. 4. Micro-ondas. 5. Tecnologia do petróleo. I. Dariva, Cláudio. II. Heredia, Montserrat Fortuny. III. Título.

CDU : 665.6

A minha mãe Isabel e a dindinha Lúcia (in memoriam)

## *Agradecimentos*

A Deus por manter-me sempre firme e determinada frente aos obstáculos. Por rodear-me de familiares e amigos e fazer-me enxergar o lado bom em todas as situações.

À PETROBRAS pela oportunidade concedida, em especial ao geólogo Moacir Deusdato e aos engenheiros Marcelo Luvizotto, Roberto Carlos Girão e Raimundo Peixoto.

À professora Montserrat e ao professor Dariva pela valiosa formação científica e também pela amizade e incentivo.

Aos professores do mestrado pelo embasamento teórico dado nas disciplinas, e em especial ao professor Alexandre que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

Aos colegas do mestrado que tornaram o mesmo agradável.

À Adélia e Elisangela pelo convívio agradável, pela amizade, simpatia e acima de tudo pela grande contribuição em todo esse trabalho.

Ao Marcelo Grings pelas sínteses dos LIs, e pelas várias dicas e discussões durante o mestrado.

Aos colegas e amigos do LEP pelo convívio agradável.

Aos funcionários do ITP, especialmente a Sheila, Joilma e Fabiana.

Aos colegas de engenharia de processos da PETROBRAS/UN-SEAL/ENGP/EIPA: Alisson (pelas discussões filosóficas), Matheus (grandes discussões sobre química), Emiliano (pela frase que me fez aceitar este desafio: “um ajuda o outro”), Montalvão (pelas palavras de incentivo) e Roberto Eugenio (a sua ajuda foi fundamental para realização deste mestrado).

As colegas Sâmara, Karla e Grazielle pelo apoio e incentivo.

Aos colegas dos laboratórios da PETROBRAS/UN-SEAL/ENGP pela presteza, dedicação e competência nas análises, Rita, Anselmo e, em especial, a Fernando.

Ao meu marido, João, pela paciência, apoio e estímulo de sempre, tão necessários ao andamento do mestrado.

Aos meus filhos Arthur, Joãozinho, Tiago e Maria Luiza, que embora muito pequenos, souberam com paciência compreender os momentos de ausência em função do tempo dedicado ao mestrado.

Ao meu pai pelo carinho e apoio em todos os sentidos.

Aos meus irmãos pelo incentivo e apoio, especialmente a minha irmã Aninha, que por muitas vezes cuidou com os meus filhos enquanto eu estudava.

A toda minha família pelo apoio e torcida.

A Uilma, Ana Paula e Fátima que muito me ajudaram neste período.

Ao grupo de oração da Petrobras e a pastoral da crisma da Paróquia Sagrado Coração de Jesus por compartilharem comigo momentos de fé, paz e felicidade.

A todos os meus amigos sinceros em especial a Clênio e Hering pelo incentivo e apoio.

A todos que direta e indiretamente participaram desta etapa da minha vida.

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

## ESTUDO DA DESESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO PELO USO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ACOPLADO À TECNOLOGIA DE MICRO-ONDAS

Rita de Cássia Bomfim Lemos

Durante a produção de petróleo é comum o aparecimento de água. Normalmente o petróleo e a água encontram-se sob a forma de duas fases separadas no reservatório. Ao escoarem através das tubulações, essas fases são submetidas à agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão de uma fase em outra, resultando no aparecimento das emulsões. A presença de emulsificantes naturais no petróleo propicia a formação de emulsões estáveis, uma vez que estes migram para a interface óleo/água formando um filme, uma espécie de barreira, que impede a coalescência das gotas. Os mecanismos que favorecem a desestabilização de emulsões água em óleo através da tecnologia de microondas são resultantes da interação das microondas com os componentes polares e com os íons encontrados nas fases dispersa (água) e contínua (petróleo). Os líquidos iônicos (LIs) são uma nova classe de fluidos bastante investigada nos últimos anos e se caracterizam por serem sais fundidos em condições de temperatura ambiente. Por serem substâncias que possuem caráter anfifílico, os LIs têm potencial de se posicionar em interfaces e apresentam propriedades dielétricas adequadas para o seu aquecimento via radiação microondas.. As propriedades dos líquidos iônicos acoplados a tecnologia microondas propõe a aceleração do processo de desestabilização da emulsão uma vez que muda a seletividade, promovendo o aquecimento preferencial do filme interfacial.

Palavras-chave: petróleo, emulsão, micro-ondas, líquidos iônicos.

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

## STUDY OF OIL DESTABILIZATION OF EMULSIONS BY THE USE OF IONIC LIQUIDS COUPLED TO TECHNOLOGY OF MICRO-WAVES

Rita de Cássia Bomfim Lemos

During the production of oil it is usual the appearance of water. Oil and water are normally in the form of two separate phases in the reservoir. While running through the pipes, the phases are subjected to agitation and shear, promoting the dispersion of one phase into another, resulting in the occurrence of emulsions. The presence of natural emulsifiers in the oil enables the formation of stable emulsions, since they migrate to the interface oil/water forming a film, a kind of barrier, which prevents coalescence of droplets. The mechanisms that favor the destabilization of water in oil emulsions, by microwave technology result from the interaction of microwaves with polar components and ions found in the dispersed (water) and continuous (oil) phases. Ionic liquids (ILs) are a new class of fluids that have been investigated in recent years and are room temperature molten salts with melting points near ambient temperature. As ILs substances present amphiphilic features and dielectric properties, they have the potential to position itself at interfaces and heat them through microwave radiation. The properties of ionic liquids in association with microwave technology accelerates of destabilization process of the emulsion as the heating selectivity changes, promoting the preferential heating of the interfacial film.

Keywords: crude oil, emulsion, microwaves, ionic liquids

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1- Emulsão .....	4
2.1.1 Mecanismos de Estabilização das Emulsões A/O .....	5
2.1.1.1 Repulsão Eletrostática .....	7
2.1.1.2 Estabilização Estérica .....	7
2.1.1.3 Efeito de Gibbs- Marangoni .....	8
2.1.2 – Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo .....	9
2.1.2.1 Agentes Emulsificantes .....	9
2.1.2.2 Acidez (pH).....	12
2.1.2.3 Envelhecimento das Emulsões .....	12
2.2 -Tecnologias para o Tratamento de Petróleos Pesados .....	13
2.2.1 Aplicação da Tecnologia de Micro-ondas no Aquecimento das Emulsões .....	15
2.2.1.1 Interação das Micro-ondas com a Matéria e os Mecanismos de Aquecimento .....	15
2.2.2 – Quebra de emulsões via micro-ondas .....	20
2.3- Líquidos Iônicos .....	23
2.3.1 Estrutura e Propriedades Gerais dos Líquidos Iônicos .....	24
2.3.1.1- Estabilidade Térmica dos Líquidos Iônicos .....	26
2.3.1.2 Auto-Agregação dos Líquidos Iônicos: Formação de micelas .....	28
2.3.2 – Líquidos Iônicos nas Micro-ondas .....	34
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>41</b>
3.1 Materiais .....	41
3.1.1 Líquidos Iônicos .....	41
3.1.2 Petróleo .....	42
3.2 Métodos .....	43
3.2.1 Síntese dos Líquidos Iônicos .....	43
3.2.2 Caracterização dos Líquidos Iônicos .....	45
3.2.2.1 Ressonância Magnética .....	46
3.2.2.2 Medidas de Densidade .....	46
3.2.2.3 Medidas de Viscosidade .....	47
3.2.2.4 Titulação Coulométrica .....	48
3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	49
3.2.3 Estudo das Propriedades de Interesse dos Líquidos Iônicos .....	49
3.2.3.1 Estudo das Propriedades Interfaciais dos Líquidos Iônicos .....	50
3.2.3.2 Estudo do Comportamento dos Líquidos Iônicos Frente às Micro-ondas .....	54
3.2.3.3 Estudo da Quebra de Emulsões de Petróleo .....	55
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>62</b>
4.1 Caracterização e Propriedades dos Líquidos Iônicos .....	62
4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) .....	62
4.1.2 Medidas de Densidade .....	64
4.1.3 Medidas de Viscosidade .....	66
4.1.4 Análises Termogravimétricas (TGA) .....	67
4.2 Estudos das Propriedades Interfaciais dos Líquidos Iônicos .....	69
4.2.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica por Tensão Superficial e Condutivimetria .....	69
4.2.2 Estudo da Dinâmica da Tensão Interfacial entre Líquidos Iônicos e Petróleo .....	72
4.2.3 Estudo do Comportamento Dielétrico dos Líquidos Iônicos .....	73
4.3 Testes de quebra das emulsões de petróleo .....	76

4.3.1 Aplicação do LI [OMIM] [BF <sub>4</sub> ], solubilizado no solvente benzeno, na emulsão A/O submetido ao aquecimento dielétrico.....	76
4.3.2 Aplicação do LI [OMIM] [BF <sub>4</sub> ], solubilizado no solvente benzeno, na emulsão A/O submetido ao aquecimento dielétrico e convencional, variando o tempo de processamento. ....	79
4.3.3 Aplicação do LI [OMIM] [BF <sub>4</sub> ] na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico.....	81
4.3.4 Aplicação do LI [OMIM] [BF <sub>4</sub> ] na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico e convencional. ....	83
4.3.5 Aplicação do LI [OMIM] [BF <sub>4</sub> ] e do Desemulsificante D942 na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico e convencional. ....	85
4.3.6 Aplicação do LI [OMIM] [BF <sub>4</sub> ] e do Desemulsificante D942 na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico – adicionando NaCl na fase dispersa .....	88
4.3.7 Testes de Quebra de Emulsão sob Diversas Condições Operacionais .....	92
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>102</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> DIFERENTES TIPOS DE EMULSÕES ENCONTRADAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO – ADAPTADO DE SALAGER (1999).....	5
<b>FIGURA 2:</b> REPULSÃO POR EFEITO ESTÉRICO – ADAPTADA DE MCLEAN E KILPATRICK (1997).....	8
<b>FIGURA 3:</b> MECANISMO DE FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE ASFALTENOS ESTABILIZADOS POR RESINAS – ADAPTADA DE MCLEAN E KILPATRICK (1997) .....	11
<b>FIGURA 4:</b> EFEITO DO ENVELHECIMENTO SOBRE A VISCOSIDADE DA EMULSÃO – ADAPTADA DE RAMALHO (2000).....	13
<b>FIGURA 5:</b> ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO APRESENTANDO A REGIÃO DE ONDAS DA RADIAÇÃO MICRO-ONDAS .....	16
<b>FIGURA 6:</b> EXEMPLOS DE CÁTIONS FORMADORES DE LÍQUIDOS IÔNICOS – ADAPTADA DE CROSTHWAITE ET AL. (2005) .....	25
<b>FIGURA 7:</b> EXEMPLOS DE ÂNIONS FORMADORES DE LÍQUIDOS IÔNICOS – ADAPTADA DE CROSTHWAITE ET AL. (2005) .....	25
<b>FIGURA 8:</b> COMPARAÇÃO DA TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO DETERMINADA POT TGA – ADAPTADA DE CROSTHWAITE ET AL. (2005).....	29
<b>FIGURA 9:</b> CONDUTIVIDADE ELÉTRICA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE [C6MIM]BR EM SOLUÇÃO AQUOSA.- ADAPTADA DE WANG ET AL., (2007).....	31
<b>FIGURA 10:</b> CONDUTIVIDADE ELÉTRICA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE [C8MIM]BR EM SOLUÇÃO AQUOSA. – ADAPTADA DE WANG ET AL., (2007).....	31
<b>FIGURA 11:</b> CONDUTIVIDADE ELÉTRICA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE [C10MIM]BR E [C12MIM]BR EM SOLUÇÃO AQUOSA. – ADAPTADA DE WANG ET AL., (2007) .....	32
<b>FIGURA 12:</b> DETERMINAÇÃO DE CMC DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE [CNMIM]CL VIA TENSIOMETRIA PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE CADEIA: N = ◊ (4), × (6), Δ (8), □ (10), ◇ (12), + (14) – ADAPTADA DE BLESIC ET AL., (2007).....	34
<b>FIGURA 13:</b> EFEITO DO ANION SOBRE O COMPORTAMENTO DA AGREGAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS DA FAMÍLIA [C10MIM] X UTILIZANDO A MEDIDAS DE TS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO: X = Δ ([NTF2] -), ◇ ([PF6] -), □ (CL -). NOTA: ■ ([N11110]CL) E ◆ ([N11112]CL) PARA EFEITO DE COMPARAÇÃO ADAPTADA DE BLESIC ET AL., (2007).....	35
<b>FIGURA 14:</b> CURVA DE AQUECIMENTO DO [C4MIM] PF6 (20G) EM DIFERENTES POTÊNCIAS PMW : A 200 W, B 300 W, C 400 W. – ADAPTADA DE HOFFMANN ET AL. (2003).....	36
<b>FIGURA 15:</b> REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO CLORETO DE 1-OCTIL-3-METILIMIDAZOL.....	45
<b>FIGURA 16:</b> REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO TETRAFLUOROBORATO DE 1-OCTIL-3-METILIMIDAZOL..	46

<b>FIGURA 17: REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-OCTIL-3-METILIMIDAZOL .</b>	<b>46</b>
<b>FIGURA 18: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA LEVANTAMENTO DA CURVA DE DENSIDADE DOS LIS ESTUDADOS - STABINGER SVM 3000.....</b>	<b>48</b>
<b>FIGURA 19: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA LEVANTAMENTO DA CURVA DE VISCOSIDADE DOS LIS ESTUDADOS - BROOKFIELD TC-500.....</b>	<b>49</b>
<b>FIGURA 20: TITULADOR COULOMETRICO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DOS LIS ESTUDADOS .....</b>	<b>50</b>
<b>FIGURA 21: CONDUTÍVIMETRO INLAN 720 UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DA CMC DOS LIS.....</b>	<b>52</b>
<b>FIGURA 22: TENSÍOMETRO DATAPHYSIC DCAT11 PARA DETERMINAÇÃO DA CMC DOS LIS .....</b>	<b>53</b>
<b>FIGURA 23(a) E(b): (a) - REATOR MICRO-ONDAS SYNTHOS 3000 DA ANTON PAAR, (b) FRASCOS DE QUARTZO.....</b>	<b>55</b>
<b>FIGURA 24: EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA DTG - MODELO MASTERSIZER 2000 DA MALVERN.....</b>	<b>57</b>
<b>FIGURA 25: FRASCO DE QUARTZO E SUPORTE PARA REALIZAÇÃO DE TESTES SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL.....</b>	<b>58</b>
<b>FIGURA 26: PERFIL DE AQUECIMENTO PARA ENSAIOS REALIZADOS COM [OMIM] [PF6] COM TAXAS DE AQUECIMENTO RÁPIDA NO REATOR MICRO-ONDAS E SOB MODO DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL.....</b>	<b>59</b>
<b>FIGURA 27: ESPECTRO DE RMN<sup>1</sup>H (300 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO [OMIM] [BF<sub>4</sub>].....</b>	<b>62</b>
<b>FIGURA 28: ESPECTRO DE <sup>13</sup>C RMN (75 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO [OMIM] [BF<sub>4</sub>] .....</b>	<b>63</b>
<b>FIGURA 29: ESPECTRO DE <sup>1</sup>H RMN (300 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO [OMIM] [PF<sub>6</sub>] .....</b>	<b>63</b>
<b>FIGURA 30: ESPECTRO DE <sup>13</sup>C RMN (75 MHZ, CDCL<sub>3</sub>) DO [OMIM] [PF<sub>6</sub>].....</b>	<b>63</b>
<b>FIGURA 31: CURVA DE DENSIDADE EXPERIMENTAL DO [OMIM] [PF<sub>6</sub>] COMPARADO COM OS DADOS DA LITERATURA.....</b>	<b>64</b>
<b>FIGURA 32: CURVA DE DENSIDADE EXPERIMENTAL DO [OMIM] [BF<sub>4</sub>] COMPARADO COM OS DADOS DA LITERATURA.....</b>	<b>65</b>
<b>FIGURA 33: CURVA DE VISCOSIDADE EXPERIMENTAL DO [OMIM] [PF<sub>6</sub>] COMPARADO COM OS DADOS DA LITERATURA.....</b>	<b>66</b>
<b>FIGURA 34: CURVA DE VISCOSIDADE EXPERIMENTAL DO [OMIM] [BF<sub>4</sub>] COMPARADO COM OS DADOS DA LITERATURA.....</b>	<b>67</b>
<b>FIGURA 35: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO [OMIM] [PF<sub>6</sub>].....</b>	<b>68</b>
<b>FIGURA 36: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO [OMIM] [BF<sub>4</sub>].....</b>	<b>68</b>
<b>FIGURA 37: TENSÃO SUPERFICIAL EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DO [OMIM] [BF<sub>4</sub>].....</b>	<b>69</b>

<b>FIGURA 38:</b> CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DO [OMIM] [BF4] .....	70
<b>FIGURA 39:</b> TENSÃO INTERFACIAL ENTRE O PETRÓLEO P1 E A SOLUÇÃO AQUOSA DO [OMIM] [X] (X = BF4 E PF6) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO ENTRE AS FASES.....	72
<b>FIGURA 40:</b> TENSÃO INTERFACIAL ENTRE O PETRÓLEO P1 E A SOLUÇÃO AQUOSA DO [OMIM] [X] (X = BF4 E PF6) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS LIS.....	73
<b>FIGURA 41:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO DA ÁGUA, LI E D942 PARA ENSAIOS DE AQUECIMENTO CONDUZIDOS SOB POTÊNCIA CONSTANTE DE 1000 W.....	74
<b>FIGURA 42:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO DA ÁGUA, LI E D942 PARA ENSAIOS DE AQUECIMENTO CONDUZIDOS SOB POTÊNCIA CONSTANTE DE 500 W.....	74
<b>FIGURA 43:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO DA EMULSÃO E POTÊNCIA APLICADA.....	77
<b>FIGURA 44:</b> DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO INICIAL E EMULSÃO AMOSTRADA NO TOPO DOS FRASCOS 3 E 7 APÓS TRATAMENTO (SEM ADIÇÃO DE LI).....	78
<b>FIGURA 45:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO DA EMULSÃO E POTÊNCIA APLICADA.....	80
<b>FIGURA 46:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO E POTÊNCIA APLICADA.....	82
<b>FIGURA 47:</b> DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO INICIAL E EMULSÃO AMOSTRADA NO TOPO DOS FRASCOS 3 E 7 APÓS TRATAMENTO.....	84
<b>FIGURA 48:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO E POTÊNCIA APLICADA NO TESTE DE QUEBRA DE EMULSÃO ADICIONANDO [OMIM] [BF4].....	86
<b>FIGURA 49:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO E POTÊNCIA APLICADA NO TESTE DE QUEBRA DE EMULSÃO ADICIONANDO D942.....	87
<b>FIGURA 50:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO E POTÊNCIA APLICADA NO TESTE DE QUEBRA DE EMULSÃO, COM 50 G/L DE NA CL NA FASE DISPERSA, ADICIONANDO [OMIM] [BF4].....	89
<b>FIGURA 51:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO E POTÊNCIA APLICADA NO TESTE DE QUEBRA DE EMULSÃO, COM 50 G/L DE NA CL NA FASE DISPERSA, ADICIONANDO D942.....	89
<b>FIGURA 52:</b> DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO INICIAL E EMULSÃO AMOSTRADA NO TOPO DOS FRASCOS 3 E 7 APÓS TRATAMENTO (SEM ADIÇÃO DE ADITIVO QUÍMICO) NO TESTE [OMIM] [BF4].....	91
<b>FIGURA 53:</b> DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO INICIAL E EMULSÃO AMOSTRADA NO TOPO DOS FRASCOS 3 E 7 APÓS TRATAMENTO NO TESTE D942.....	91
<b>FIGURA 54:</b> EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LI PARA TESTES CONDUZIDOS COM [OMIM] [BF4] E [OMIM] [PF6].....	95
<b>FIGURA 55:</b> EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO PROCESSO PARA TESTES CONDUZIDOS COM [OMIM] [BF4] E [OMIM] [PF6].....	97
<b>FIGURA 56:</b> CURVAS DE AQUECIMENTO E POTÊNCIA APLICADA PARA OS TESTES CONDUZIDOS SOB DISTINTAS TEMPERATURAS COM O LÍQUIDO IÔNICO [OMIM] [PF6].....	97

**FIGURA 57:** DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO INICIAL E EMULSÃO AMOSTRADA NO TOPO DO FRASCO 3 APÓS TRATAMENTO (SEM ADIÇÃO DE ADITIVO QUÍMICO)... 99

**FIGURA 58:** DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS DA EMULSÃO INICIAL E EMULSÃO AMOSTRADA NO TOPO DO FRASCO 3 APÓS TRATAMENTO (SEM ADIÇÃO DE ADITIVO QUÍMICO).. 100

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> CONSTANTES DIELETRICAS DOS COMPOSTOS PRESENTES NAS EMULSÕES A/O .....	21
<b>TABELA 2:</b> PARÂMETROS E RESULTADOS APRESENTADOS NO ESTUDO DE WOLF (1986) .....	22
<b>TABELA 3:</b> NOME COMPLETO E ABREVIÇÕES DE CÁTIOS, ONDE OS RS SÃO DEFINIDOS DE ACORDO COM A FIGURA 7 .....	26
<b>TABELA 4:</b> TEMPERATURAS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO [BMIM <sup>+</sup> ] COM VÁRIOS ÂNIOS.....	28
<b>TABELA 5:</b> CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) PARA LI EM SOLUÇÕES AQUOSAS A 289,15 K .....	33
<b>TABELA 6:</b> LÍQUIDOS IÔNICOS ESTUDADOS – ADAPTADA DE HOFFMANN ET AL., (2003) .....	37
<b>TABELA 7:</b> TEMPOS DE AQUECIMENTO DA LÍQUIDOS IÔNICOS (20G) A DIFERENTES POTÊNCIAS – ADAPTADA DE HOFFMANN ET AL., (2003) .....	37
<b>TABELA 8:</b> CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PARA LI'S BASEADOS NO CÁTION IMIDAZÓLIO COM DIFERENTES ÂNIOS A 373,15 K.....	39
<b>TABELA 9:</b> CONDUTIVIDADE ELÉTRICA PARA LI'S .....	39
<b>TABELA 10:</b> CONSTANTE DIELETRICA PARA LI'S BASEADOS NO CÁTION IMIDAZÓLIO A 298,15K.....	40
<b>TABELA 11:</b> PRINCIPAIS PARAMETROS DOPETRÓLEO.....	43
<b>TABELA 12:</b> COMPOSTOS UTILIZADOS NA SINTESE DOS LIQUIDOS IÔNICOS DESTE TRABALHO .....	44
<b>TABELA 13:</b> SOLUBILIDADE EM ÁGUA DE DIVERSOS LÍQUIDOS IÔNICOS .....	51
<b>TABELA 14:</b> RESUMO DOS VALORES DA CMC (mM) ENCONTRADAS PARA O [OMIM][BF <sub>4</sub> ] POR TENSIOMETRIA E CONDUTIVIMETRIA.....	71
<b>TABELA 15:</b> TEOR DE ÁGUA INICIAL E FINAL E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NO TESTE.....	77
<b>TABELA 16:</b> TEOR DE ÁGUA INICIAL E FINAL E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NO ENSAIO PARA OS DISTINTOS FRASCOS. ....	79
<b>TABELA 17:</b> TEOR DE ÁGUA INICIAL E FINAL E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NO ENSAIO PARA OS DISTINTOS FRASCOS. ....	82
<b>TABELA 18:</b> TEOR DE ÁGUA INICIAL E FINAL E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NO ENSAIO PARA OS DISTINTOS FRASCOS. ....	84
<b>TABELA 19:</b> CARACTERÍSTICAS DA EMULSÃO SINTETIZADA COM ADIÇÃO DO OMIM BF <sub>4</sub> E DO D942 EM FRASCOS DISTINTOS.....	85
<b>TABELA 20:</b> TEOR DE ÁGUA INICIAL E FINAL E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NOS ENSAIOS D942 E [OMIM] [BF <sub>4</sub> ] PARA OS DISTINTOS FRASCOS. ....	87

**TABELA 21:** CARACTERÍSTICAS DA EMULSÃO SINTETIZADA COM ADIÇÃO DO [OMIM] [BF4] E DO D942 EM FRASCOS DISTINTOS..... 88

**TABELA 22:** TEOR DE ÁGUA INICIAL E FINAL E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDAS NOS ENSAIOS [OMIM][BF4] E D942 PARA OS DISTINTOS FRASCOS. .... 90

**TABELA 23:** PROPRIEDADES DAS EMULSÕES: INICIAL E NÃO RESOLVIDA, CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NOS ENSAIOS REALIZADOS COM O LÍQUIDO IÔNICO [OMIM] [BF4]. (\*) EMULSÕES SINTETIZADAS COM SALMOURA (50G/L DE NaCl) COMO FASE DISPERSA. (\*\*) TEOR DE ÁGUA DO TOPO DA EMULSÃO NÃO RESOLVIDA. .... 93

**TABELA 24:** PROPRIEDADES DAS EMULSÕES: INICIAL E NÃO RESOLVIDA, CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E EFICIÊNCIA DA SEPARAÇÃO OBTIDA NOS ENSAIOS REALIZADOS COM O LÍQUIDO IÔNICO [OMIM] [PF6]. (\*) EMULSÕES SINTETIZADAS COM SALMOURA (50G/L DE NaCl) COMO FASE DISPERSA..... 93

# Capítulo 1

## *1 Introdução*

As novas descobertas de óleos cada vez mais pesados, com altas viscosidades e elevada acidez, são um grande desafio para a indústria de petróleo. Geralmente, óleos crus com baixo grau API (medida de densidade específica do óleo definida pelo American Petroleum Institute) entre 22 - 10, de acordo com a classificação do API são considerados óleos pesados, os quais normalmente formam emulsões mais estáveis do que os óleos leves (grau API > 30). No caso de óleos pesados, as emulsões são mais estáveis devido a vários fatores, entre eles: a alta viscosidade do óleo que impede o movimento das gotas de água dispersas em óleo e impossibilita a sua coalescência e a maior quantidade de emulsificantes naturais presentes nos óleos pesados (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). O Brasil, segundo dados do final de 2004, dispõe de uma reserva provada de petróleo líquido de 11 bilhões de barris, sendo 2,9 bilhões a parcela referente a óleos pesados. Esta parcela poderá duplicar, em médio prazo, com a implantação de novos projetos de produção que, se bem sucedidos, poderão incorporar às reservas grandes volumes já descobertos (BANNWART e TREVISAN, 2006). As tecnologias atualmente empregadas são adequadas para óleo leves, neste sentido esforços devem ser realizados para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento de emulsões estáveis em petróleos pesados e extra pesados ( $^{\circ}\text{API} < 10$ ).

O objetivo deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento de processos eficazes para separar água dos óleos pesados. A nova tecnologia em estudo propõe a desestabilização das emulsões de petróleo pelo uso de sais de amônio quaternários, como líquidos iônicos (LI) acoplado ao aquecimento via micro-ondas. O aquecimento de misturas empregando micro-ondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas, movimentação esta que geralmente produz calor. Em particular, o aquecimento de emulsões de petróleo é bastante vantajoso para fins de separação das fases, sendo facilmente

atingível via irradiação por micro-ondas. Os mecanismos que favorecem a desestabilização de emulsões água em óleo através da tecnologia de micro-ondas são resultantes da interação das micro-ondas com os componentes polares e com os íons encontrados nas fases dispersa e contínua. (FORTUNY *et al.*, 2008).

Inúmeros trabalhos da literatura (BECKER, 1997; AUFLEM, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003) indicam que a estabilidade das emulsões A/O de petróleo está diretamente ligada à rigidez do filme interfacial entre as fases contínua e dispersa. Neste sentido, o aquecimento seletivo da água pode promover o enfraquecimento do filme interfacial, favorecendo a coalescência das gotas. Por outro lado o aquecimento pode ser mais eficiente para o processo de desestabilização das emulsões se for localizado diretamente na interface. Para tanto, espécies com propriedades dielétricas elevadas e com capacidade de se localizar na interface devem ser usadas. Os líquidos iônicos (LI) são uma nova classe de fluídos bastante investigada nos últimos anos e se caracterizam por serem sais fundidos em condições de temperatura ambiente (tipicamente inferior a 100°C) (REBELO *et al.*, 2006). Por serem substâncias que possuem caráter anfífilico (BOWERS *et al.*, 2004), os LIs têm potencial de se posicionar em interfaces e apresentam propriedades dielétricas adequadas para o seu aquecimento via radiação micro-ondas. As propriedades dos líquidos iônicos acoplados a tecnologia micro-ondas nos motiva ao estudo de um novo processo para desestabilização das emulsões de petróleo, já que adição de líquidos iônicos pode permitir a aceleração do processo de quebra da emulsão uma vez que muda a seletividade do aquecimento, promovendo o aquecimento preferencial do filme interfacial.

O principal objetivo deste trabalho foi propor o desenvolvimento de tecnologia para o tratamento das emulsões de petróleo geradas a partir de óleos pesados e extra pesados acoplando irradiações micro-ondas e líquidos iônicos.

Para atingir o objetivo principal do trabalho foi adotada a seguinte estratégia:

- Selecionar LIs mais apropriados para as necessidades do processo;
- Identificar a atividade interfacial dos LIs selecionados (através de medidas de tensão

interfacial entre soluções aquosas de líquidos iônicos e frações de petróleo de interesse);

- Determinar o poder de aquecimento dielétrico dos LIs selecionados (através de teste de aquecimento em reator micro-ondas);

- Estudo da quebra de emulsões estáveis via micro-ondas com e sem adição de LIs;

A apresentação do trabalho encontra-se organizada em 5 capítulos. A revisão bibliográfica feita no Capítulo 2 aborda as emulsões de petróleo, os mecanismos de formação e desestabilização das emulsões, a aplicação da tecnologia de micro-ondas na quebra das emulsões, os líquidos iônicos suas estruturas e propriedades assim como a sua capacidade de agregação e de absorver as irradiações de micro-ondas. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos estudos, enquanto no Capítulo 4 são apresentadas as discussões e os resultados obtidos com a metodologia. Finalizando, o Capítulo 5 expõe as principais conclusões e perspectivas do trabalho.

# Capítulo 2

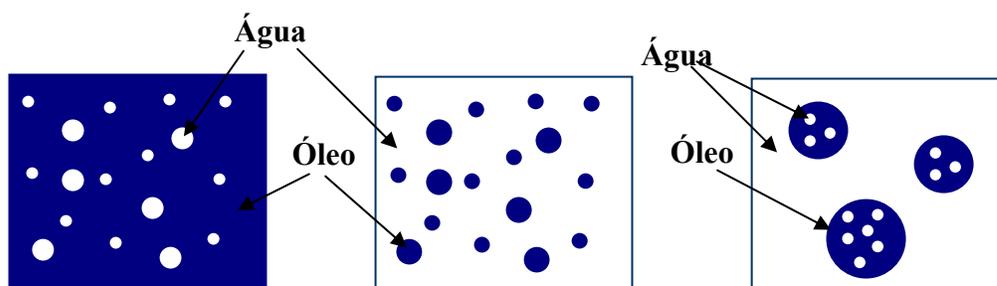
## ***2 Revisão Bibliográfica***

O objetivo desta revisão bibliográfica é apresentar os principais mecanismos de formação e desestabilização das emulsões de petróleo, as propriedades de interesse dos líquidos iônicos, dentre as quais podemos citar: atividade interfacial, poder de aquecimento dielétrico e estabilidade térmica.

### ***2.1- Emulsão***

O petróleo é constituído, por uma mistura de compostos orgânicos (hidrocarbonetos), cujo estado físico em condições de temperatura e pressão ambientes é predominantemente líquido (THOMAS, 2004). Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água. Essa água pode ocorrer sob duas formas: água livre e água na forma de emulsões. A formação destas emulsões está principalmente relacionada à turbulência do escoamento até a superfície, sendo um problema que aumenta os custos operacionais e o risco ambiental, tanto em termos de produtos químicos utilizados, como nas perdas de produção e geração abundante de efluentes (KOKAL, 2002).

Emulsões são definidas como sistemas dispersos que apresentam uma fase fragmentada (fase dispersa) dentro de uma fase contínua (SALAGER, 1999). Segundo KOKAL (2002) as emulsões podem ser classificadas em três tipos: emulsão de óleo em água (O/A); emulsão de água em óleo (A/O); emulsão de água em óleo em água (A/O/A), de acordo com o esquematizado na Figura 1. As emulsões A/O apresentam gotas de água dispersas numa fase contínua de óleo, enquanto que as emulsões O/A apresentam gotas de óleo dispersas numa fase contínua de água. (THOMAS *et al.*, 2004). As emulsões conhecidas como múltiplas ou complexas são aquelas onde gotas de óleo dispersas em água são suficientemente grandes para comportar gotas de água no seu interior (A/O/A) (KOKAL, 2002).



**Figura 1:** Diferentes tipos de emulsão encontradas na indústria do petróleo – adaptado de SALAGER (1999)

Na indústria do petróleo as emulsões A/O são comuns nas áreas operacionais (THOMAS *et al.*, 2001). Portanto, nesta dissertação este tipo de emulsão será o foco do estudo.

### ***2.1.1 Mecanismos de Estabilização das Emulsões A/O***

Para formação de uma emulsão são necessários três requisitos básicos: coexistência de dois líquidos imiscíveis, cisalhamento ou aplicação de energia suficiente para que um dos líquidos se apresente na forma de gotas dispersas e um emulsificante para estabilizar as gotas dispersas (ARNOLD e SMITH, 1992; FRANCO *et al.*, 1988). Os emulsificantes são agentes com superfície ativa, que tendem a se concentrar na interface dos líquidos imiscíveis (óleo e água), onde formam filmes interfaciais quando a fase contínua envolvida é o petróleo. A parte polar (hidrofílica) dos emulsificantes interage com a fase aquosa, enquanto que a sua parte apolar (hidrofóbica) possui grande afinidade com a fase óleo (KOKAL, 2002). Existem emulsificantes naturais na composição do petróleo e são normalmente classificados da seguinte maneira (BECKER, 1997; AUFLEM, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003):

- compostos naturais com atividade de superfície, tais como asfaltenos e resinas, bases e ácidos orgânicos, ácidos naftênicos, compostos de enxofre, fenóis e outros emulsificantes naturais de alto peso molecular.

- sólidos finamente divididos tais como areia, argila, finos da formação, lama de perfuração, fluídos para estimulação, compostos oriundos da corrosão (ex. sulfeto de ferro, óxidos).

- produtos químicos adicionados tais como inibidores de corrosão, biocidas, detergentes e etc.

A estabilização das emulsões de petróleo é governada pela formação de um filme interfacial em torno das gotas (SJÖBLOM *et al.*, 2003). As moléculas de emulsificante alinham-se na interface, dirigindo sua porção hidrofílica para a fase aquosa e sua porção lipofílica para a fase óleo. Considera-se que este filme estabiliza a emulsão devido aos seguintes fatores (SJÖBLOM *et al.*, 2003; BECKER, 1997; SALAGER, 1999; SANTOS *et al.*, 2006):

a) o filme interfacial reduz a tensão interfacial requerida para a coalescência das gotas. Segundo SANTOS *et al.* (2006) o decréscimo de tensão pode ser bastante significativo, adicionando-se menos de 1% de emulsificante pode-se reduzir a tensão interfacial das gotas de óleo em água de 30-35mN/m.

b) formação de uma barreira viscosa que previne a coalescência das gotas. O filme formado é comparável a um envoltório de plástico.

c) para emulsificante iônico alinhado na superfície das gotas, a aproximação entre as gotas é limitada pela repulsão entre as cargas elétricas.

Os principais mecanismos que estão envolvidos no fenômeno da estabilização das emulsões são descritos a seguir. Segundo KOKAL (2002) a estabilidade das emulsões relaciona-se com a mobilidade das espécies emulsificantes no filme interfacial. Assim os filmes são classificados da seguinte forma:

a) Rígido ou sólido: são como barreiras insolúveis nas gotas de água e apresentam uma altíssima viscosidade interfacial. Existem evidências que estes filmes são formados por frações polares do óleo, assim como outros agentes emulsificantes, e podem inibir de forma significativa a coalescência das gotas. Estes filmes promovem uma barreira física que impede

a coalescência e aumenta a estabilidade da emulsão, podendo apresentar propriedades viscoelásticas importantes.

b) Móvel ou líquido: apresentam uma boa mobilidade e são caracterizados pela baixa viscosidade interfacial. Estes podem ser encontrados em sistemas contendo agentes desemulsificantes. As emulsões com este tipo de filme são menos estáveis e têm a coalescência das gotas facilitada.

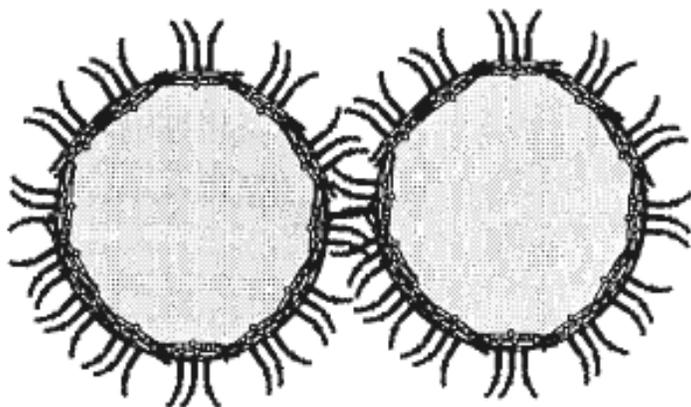
Diversos autores consideram que alguns mecanismos estejam envolvidos no fenômeno de estabilização das emulsões. Os principais mecanismos são descritos a seguir.

### ***2.1.1.1 Repulsão Eletrostática***

A aproximação das gotas (fase dispersa) pode gerar uma repulsão eletrostática mantendo a emulsão estável quando emulsificantes iônicos estão presentes na interface água-óleo. Este tipo de mecanismo é mais comumente presente nas emulsões do tipo O/A e não é governante na estabilização de emulsões A/O em função da baixa constante dielétrica do óleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003; HAVRE e SJÖBLOM, 2003; COUTINHO, 2005; CUNHA, 2007).

### ***2.1.1.2 Estabilização Estérica***

Emulsificantes naturais como asfaltenos, resinas e partículas sólidas são agentes de superfície ativa e adsorvem na interface da gota de água. As extremidades hidrofílicas destas moléculas ficam alinhadas com a água, enquanto as lipofílicas ficam alinhadas com o óleo formando uma película orientada e estabilizada (FRANCO *et al.*, 1988; CUNHA, 2007). A Figura 2 mostra a estabilização estérica, onde agregados resinas / asfaltenos adsorvidos na interface das gotas de água, interrompem a coalescência.



**Figura 2:** Repulsão por efeito estérico – Adaptada de MCLEAN e KILPATRICK (1997)

### ***2.1.1.3 Efeito de Gibbs- Marangoni***

O efeito de Gibbs-Marangoni baseia-se na formação de gradientes de tensão interfacial entre duas gotas em aproximação. Este tipo de mecanismo acontece quando o sistema coloidal encontra-se em estado de não equilíbrio. Neste caso, quando duas gotas insuficientemente cobertas por tensoativos se aproximam, elas continuam adsorvendo o tensoativo presente na fase contínua. A concentração de tensoativo disponível diminui com a aproximação das gotas formando-se assim um gradiente de tensão interfacial, que é maior onde o filme é mais espesso. Este gradiente promove a difusão dos compostos da película do filme interfacial no sentido oposto da drenagem do filme (SANTOS *et al.*, 2006).

A equação de Gibbs mostra a relação entre a elasticidade, área da interface e tensão interfacial é dada pela Equação 1 (FRANCO *et al.*, 1988).

$$E = 2 A_i d\gamma/dA_i \quad \text{equação (1)}$$

onde:  $\gamma$  = tensão interfacial,  $A_i$  = área interfacial e  $E$  = elasticidade.

O mecanismo de estabilidade das emulsões deriva de dois fenômenos descritos no século XIX, um por J. Williards Gibbs (1878) e o outro por C. G. M. Marangoni (1872) (NIEVES, 1987).

O efeito de Gibbs-Marangoni descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme para reduzir os valores de  $\gamma$  a seus níveis originais. A diferença entre as teorias dos dois pesquisadores está na consideração ou não do estado de equilíbrio para a avaliação da tensão interfacial durante a drenagem do filme. Marangoni considera um aumento instantâneo na tensão interfacial, antes da migração dos emulsificantes, enquanto Gibbs determina a média deste valor no equilíbrio. Ambos os efeitos consideram que o crescimento da área do filme provoca o aumento da tensão interfacial e o endurecimento do filme devido à variação infinitesimal de sua espessura. (NIEVES, 1987).

## ***2.1.2 – Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo***

### ***2.1.2.1 Agentes Emulsificantes***

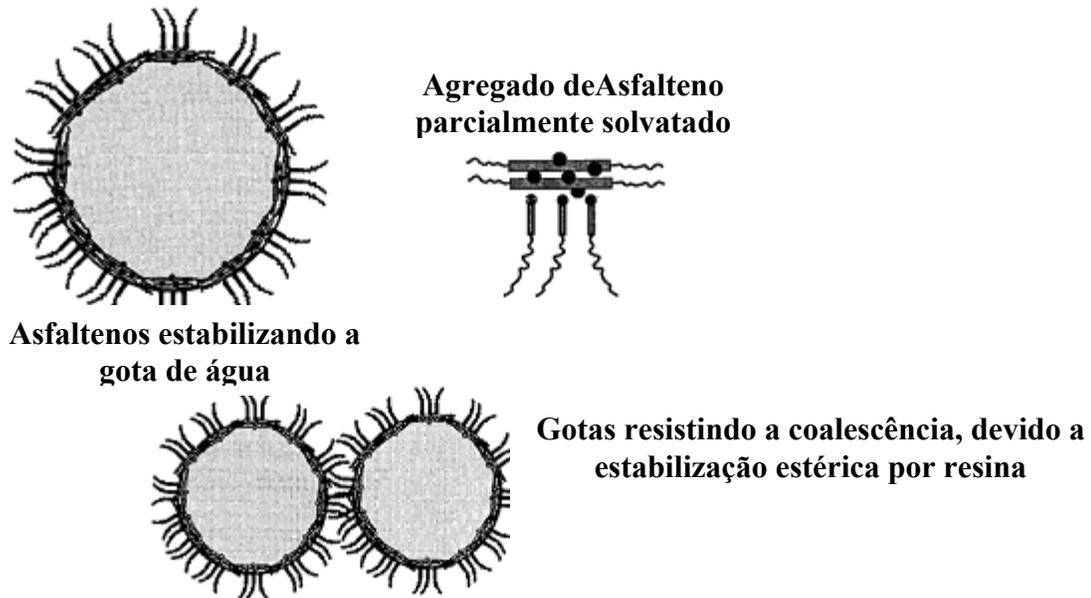
O agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas (SCHRAMM, 1992). Os agentes emulsificantes podem estar presentes tanto na água quanto no óleo. Dentre os presentes na água, destacam-se os sedimentos suspensos e particulados como as argilas. Já os presentes no petróleo são principalmente os asfaltenos, parafinas, resinas e compostos oxigenados (KOKAL, 2002; LEE, 1999).

Os asfaltenos são moléculas de alta massa molecular formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contém heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Pode ocorrer também a presença de alguns metais como vanádio e níquel (CALEMMA *et al.*, 1995). São insolúveis em n-alcenos e solúveis em aromáticos leves. Estudos mostram que a remoção dos asfaltenos dos petróleos produz óleos que formam emulsões instáveis. No entanto não há uma correlação direta entre a quantidade de asfaltenos com a estabilidade das emulsões formadas (LEE, 1999). Os asfaltenos são responsáveis pela formação de emulsões estáveis, no entanto uma alta concentração de asfaltenos pode resultar

em petróleos de alta viscosidade ( $>20.000$  mPa.s) que não formam emulsões estáveis. A razão pode ser devido à baixa taxa de migração dos asfaltenos em óleos muito viscosos, a qual é insuficiente para estabilizar as emulsões (FINGAS *et al.*, 2000).

As parafinas são alcanos de alta massa molecular, elas não estabilizam emulsões sozinhas, pois são altamente hidrofóbicas não atuando na interface água-óleo. As resinas são estruturas semelhantes às moléculas de tensoativos típicos, com uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica). No meio apolar do petróleo, a parte polar das resinas interage com centros polares da molécula de asfaleno. Estes centros polares dos asfaltenos interagem também com outros semelhantes, formando agregados de asfaltenos solvatados com resinas de tamanhos que variam de 10 a 50 Å. Alguns pesquisadores afirmam que resinas são incapazes de sozinhas estabilizarem uma emulsão, apesar da alta atividade superficial (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

MCLEAN e KILPATRICK (1997) afirmam que os asfaltenos estabilizam as emulsões A/O apenas se estiverem próximos ou acima do ponto de floculação. Baseados nessa constatação, os autores sugerem que a modificação do grau de solvência dos asfaltenos (do estado agregado para o estado molecular) reduziria a habilidade dos asfaltenos em estabilizar emulsões A/O. É sugerido também por estes autores um mecanismo de estabilidade de emulsões, baseado na solvatação de agregados de asfaltenos por resinas. Consideram a formação de um agregado asfaltênico parcialmente solvatado por resinas resultando num colóide com atividade superficial, capaz de se adsorver na interface A/O, estabilizando as gotas estericamente (SANTOS *et al.*, 2006). A Figura 3 ilustra o esquema de estabilização segundo o mecanismo proposto, onde as micelas asfaltenos – resinas cumprem um importante papel na estabilidade das emulsões.



**Figura 3:** Mecanismo de formação de agregados de asfaltenos estabilizados por resinas – adaptada de MCLEAN e KILPATRICK (1997)

Os sólidos inorgânicos aumentam a estabilidade das emulsões quando asfaltenos e resinas adsorvem em sua superfície. Estes são encontrados no petróleo e alteram a molhabilidade da partícula, tornando-a mais hidrofóbica. O estado de solvatação dos asfaltenos influencia a molhabilidade da partícula, quanto mais solvatados maior o poder de modificar as partículas. Já as resinas sozinhas também modificam as partículas minerais, no entanto estas continuam com características hidrofílicas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Os sólidos na forma de finos podem contribuir para a estabilização de emulsões tipo A/O. Os sólidos finamente divididos se estabelecem na interface e impedem o contato físico entre as gotículas de água, evitando o coalescimento. Estes sólidos apresentam um tamanho bem inferior aos das gotas da emulsão, ficam concentrados na interface água-óleo e são molhados por ambas as fases. Os sólidos encontrados em petróleos são basicamente oriundos de produtos de corrosão (ex. sulfeto de ferro, óxidos), incrustações minerais, areia da formação, argila, parafinas e asfaltenos precipitados, lamas de perfuração e fluidos para

estimulação (TAMBE *et al.*, 1995 e LEVINE *et al.*, 1989).

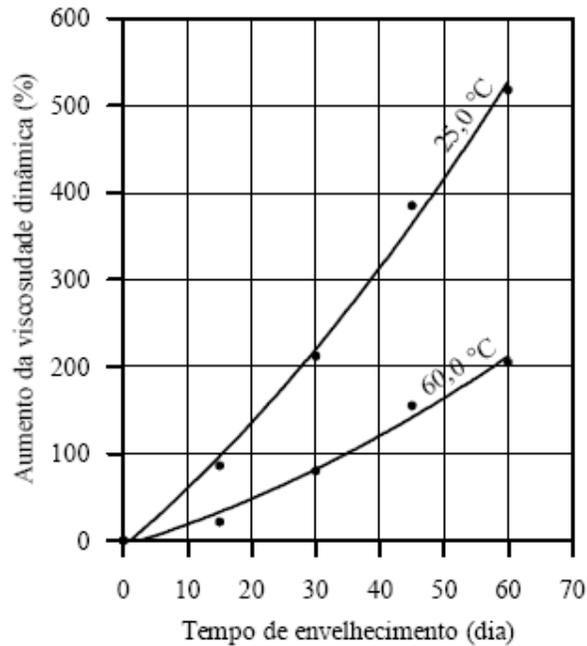
### **2.1.2.2 Acidez (pH)**

Com relação ao pH da fase aquosa (dispersa), esta variável possui uma forte influência na estabilidade da emulsão. O filme da emulsão, como já dito, contém ácidos e bases orgânicos, asfaltenos com grupos ionizáveis e sólidos. A adição de ácidos e bases inorgânicos influencia fortemente a ionização destas espécies nos filmes interfaciais e modifica radicalmente as propriedades físicas dos filmes (SANTOS *et al.*, 2006). O pH da água pode afetar a rigidez dos filmes interfaciais e também pode influenciar o tipo de emulsão formada. POTEAU e ARGILLIER (2005), utilizando óleos modelos constituídos por tolueno e variadas concentrações de asfalto, mostraram que a baixos ou altos pHs, os grupos funcionais dos asfaltenos se ionizam, aumentando a sua atividade superficial.

### **2.1.2.3 Envelhecimento das Emulsões**

MIDTTUN *et al.* (2000) apresentaram em seu estudo o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento das emulsões, que está relacionado com o tempo necessário para que ocorram as migrações dos asfaltenos e resinas para a interface da gota.

RAMALHO (2000) indicou em seu estudo que à medida que uma emulsão envelhece, aumenta sua estabilidade pela oxidação, perda de frações leves, precipitação de alguns componentes, e, principalmente, maior absorção dos emulsificantes naturais na interface, que propicia a formação de películas interfaciais mais rígidas. O estudo acompanhou o comportamento reológico da emulsão, em temperaturas de 25 °C e 60 °C, quantificando a viscosidade dinâmica no primeiro dia em que esta foi preparada e no 15 °, 30 °, 45 ° e 60 ° dias, observando um aumento significativo da viscosidade, de acordo com a Figura 4.



**Figura 4-** Efeito do Envelhecimento sobre a viscosidade da emulsão – Adaptado de RAMALHO (2000)

## 2.2 Tecnologias para o Tratamento de Petróleos Pesados

Geralmente, a separação da água do petróleo realiza-se em duas etapas operacionais: a desidratação e a dessalgação. A desidratação é realizada nas unidades operacionais instaladas em campo e consiste basicamente na separação e remoção de grande parte da água, reduzindo seu teor a valores aceitáveis, normalmente 1% em volume. A dessalgação do petróleo é realizada nas refinarias e consiste em lavar o petróleo com água isenta de sais, para remover grande parte do sal residual presente até se enquadrar às especificações com valores inferiores a 570 mg/l.

Os métodos de desidratação são uma combinação de efeitos, com o objetivo de remover os agentes emulsionantes presentes na interface, e permitir a coalescência das gotas e a segregação das fases líquidas. Assim, em geral é previamente adicionado um produto químico

desestabilizante específico (desemulsificante) à corrente a ser processada, o qual é capaz de competir e deslocar os emulsificantes naturais presentes na interface. Em seguida, a emulsão é normalmente aquecida, quando necessário, para que haja separação de fases.

Usualmente, no processamento primário do petróleo são empregados tanques de lavagem, vasos separadores gravitacionais trifásicos, tratadores termoquímicos e tratadores eletrostáticos para remover grande parte da água associada à produção de petróleo. Estes equipamentos de separação são capazes de promover a segregação das fases água e óleo. Os vasos separadores gravitacionais trifásicos e tanques de lavagem utilizam conjuntamente três processos: tratamento químico, coalescência e sedimentação. Os tratadores químicos utilizam: tratamento químico, tratamento térmico, coalescência e sedimentação. Já os tratadores eletrostáticos utilizam: tratamento químico, tratamento térmico, campo elétrico, coalescência e sedimentação. O principal fator que determina a escolha de um ou da combinação destes equipamentos é a estabilidade da emulsão a ser tratada.

Nos tratadores citados a emulsão é geralmente aquecida, para favorecer a coalescência entre as gotas da fase dispersa e promover uma maior velocidade de segregação das fases devido à redução na viscosidade da fase externa (petróleo). Os projetistas de vasos separadores gravitacionais consideram que a faixa de temperatura de operação necessária à separação gravitacional da água contida no petróleo corresponde àquela em que o petróleo desidratado apresenta viscosidade cinemática entre 10 cSt e 25 cSt. No caso do projeto de tratadores eletrostáticos, a temperatura de processo deve ser tal que a viscosidade do petróleo situe-se entre 3 cSt e 10 cSt (OLIVEIRA e FIGUEIREDO, 1989).

A partir da experiência acumulada com o tratamento de petróleos pesados nos últimos anos, pode-se dizer que no geral são empregados processos combinados de separação gravitacional (tanques de lavagem) e tratamento eletrostático. Normalmente, são realizados ensaios experimentais prévios em plantas-piloto para serem avaliados os parâmetros básicos (temperatura e tempo de residência) necessário ao dimensionamento dos principais

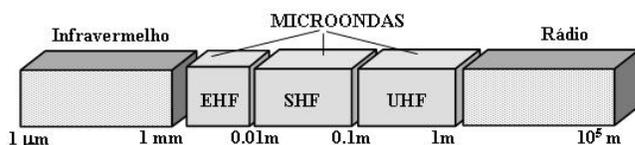
equipamentos.

### ***2.2.1 Aplicação da Tecnologia de Micro-ondas no Aquecimento das Emulsões***

Os petróleos pesados exigem condições mais severas para desestabilização das emulsões, incorrendo em altos consumos energéticos. Assim, novos processos devem ser avaliados com o objetivo de separar a água dos óleos pesados e extra pesados de modo eficaz. Neste contexto, a irradiação por micro-ondas representa uma alternativa promissora. Isto se deve ao fato da irradiação por micro-ondas permitir o aquecimento rápido e seletivo de sistemas aquosos ou contendo sais dissolvidos, além de possibilitar processos limpos, compactos e, em geral, de menor consumo energético. O aquecimento de misturas empregando micro-ondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas, movimentação esta que com o atrito produz calor. Como o aquecimento de emulsões de petróleo é de uso contínuo para fins de separação das fases a irradiação por micro-ondas apresenta-se como alternativa. (FORTUNY *et al.*, 2008).

#### ***2.2.1.1 Interação das Micro-ondas com a Matéria e os Mecanismos de Aquecimento***

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes nas bandas de frequência entre 0,3 e 300 GHz e comprimentos de onda variando entre 0,001 e 1 m (ROUSSY e PEARCE, 1995). A Figura 5 ilustra a faixa das micro-ondas no espectro eletromagnético, incluindo três bandas de frequência típicas: a frequência ultra-alta (UHF – ultra high frequency: 300MHz a 3GHz), a frequência super-alta (SHF – super high frequency: 3GHz a 30GHz) e a frequência extremamente alta (EHF – extremely high frequency: 30GHz a 300GHz).



**Figura 5:** Espectro eletromagnético apresentado a região de comprimentos de ondas da radiação micro-ondas.

Na faixa das micro-ondas, as energias correspondentes aos fótons são insuficientes para provocar a ruptura de ligações químicas e a conseqüente modificação da estrutura das moléculas. Neste sentido, fenômenos de ativação molecular como os encontrados nos processos fotoquímicos são pouco prováveis de ocorrerem via irradiação por micro-ondas (MEREDITH, 1988; BERLAN, 1995). De fato, o efeito que as micro-ondas ocasionam é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações. Especificamente, a presença de um campo elétrico promove o alinhamento das cargas livres e dos dipolos na direção do campo. Este deslocamento é também influenciado pela agitação térmica do sistema e pelas interações intermoleculares das cargas com as moléculas próximas, as quais se opõem à movimentação destas cargas. O atrito entre as cargas em movimento e as moléculas resulta na liberação de energia na forma de calor e o conseqüente aumento da temperatura do sistema. Este tipo de efeito é chamado de aquecimento dielétrico (MEREDITH, 1988; THUÉRY, 1989; BARBOZA *et al.*, 2001).

Para materiais constituídos de moléculas polarizáveis, os dipolos se alinham na direção do campo elétrico quando este se encontra ativo e se deslocam de forma aleatória quando o campo se anula. A variação cíclica desta orientação promove o movimento rotacional dos dipolos como resultado da ação do campo elétrico e das forças de interação entre as moléculas (MEREDITH, 1988; THUÉRY, 1989; BARBOZA *et al.*, 2001). Este tipo de efeito é altamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação). Para baixas frequências de radiação, o tempo em que o campo elétrico muda de sentido é superior ao tempo de resposta dos dipolos. Neste caso o campo elétrico está em fase com a polarização e a

energia eletromagnética é, sobretudo, empregada na rotação dos dipolos. Para frequências de radiação muito altas, os dipolos não conseguem acompanhar as mudanças do campo elétrico e os dipolos não se movimentam. Para frequências compreendidas entre estes dois casos limites, os dipolos elétricos se retardam levemente com respeito às mudanças do campo elétrico e parte da energia eletromagnética é armazenada. Esta energia será transformada em calor devido ao atrito dos dipolos com as moléculas vizinhas. Este mecanismo é conhecido como aquecimento por rotação de dipolo (GABRIEL *et al.*, 1998; STUERGA *et al.*, 2002).

A eficiência da conversão da energia micro-ondas em calor é, então, distinta para cada material e é medida através do fator de dissipação,  $tg \delta$ . Esta propriedade dielétrica é definida pela razão entre a constante dielétrica,  $\epsilon'$ , e o fator de perdas,  $\epsilon''$ , característicos de cada substância.

$$tg \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equação (2)}$$

A constante dielétrica,  $\epsilon'$ , quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética e o fator de perdas,  $\epsilon''$ , determina a habilidade do material em converter a energia armazenada em calor. Estas duas propriedades são respectivamente a componente real e imaginária da permissividade relativa,  $\epsilon^*$ .

$$\epsilon^* = \epsilon' - j * \epsilon'' \quad \text{Equação (3)}$$

A permissividade do material é altamente influenciada pela frequência da radiação eletromagnética,  $\omega$ , e pelo tempo de relaxação dos dipolos,  $\tau$ . Para líquidos polares ideais possuindo um único tempo de relaxação, a equação de Debye pode ser empregada na determinação da relação entre estas propriedades (ROUSSY e PEARCE, 1995; GABRIEL *et al.*, 1998; STUERGA *et al.*, 2002).

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad \text{Equação (4)}$$

onde,  $\varepsilon_\infty$  e  $\varepsilon_s$  são as permissividades do material para frequências de radiação muito altas ( $\gg \tau^{-1}$ ) e extremamente baixas ( $\ll \tau^{-1}$ ), respectivamente. A separação das partes real e imaginária na Equação de Debye permite estabelecer as seguintes expressões para  $\varepsilon'$  e  $\varepsilon''$ :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Equação (5)}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) * \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Equação (6)}$$

É importante notar que o fator de perdas definido a partir da Eq. (6) possui um valor máximo para valores de frequência iguais ao tempo de relaxação do dipolo o que equivale a ( $1 + \omega^2 \tau^2 = 2$ ). Para faixas de frequência próximas a este valor ótimo, a constante dielétrica diminui com o aumento da frequência. Finalmente, o valor máximo do fator de dissipação para cada material é obtido para frequências ligeiramente superiores àquelas que maximizam o fator de perdas (GABRIEL *et al.*, 1998). Na prática, muitos processos que empregam micro-ondas não são conduzidos sob frequências de radiação variáveis para otimizar as propriedades dielétricas. Os equipamentos de micro-ondas comerciais são geralmente projetados para operar sob frequência constante no valor de 2,45 GHz. Para esta frequência, o único parâmetro capaz de influenciar as propriedades dielétricas é a temperatura do sistema que aumenta durante o aquecimento do material. Tanto a agitação térmica do sistema, quanto as forças intermoleculares viscosas são afetadas pelo incremento de temperatura do material, o que resulta na diminuição dos tempos de relaxação dos dipolos. O tempo de relaxação para moléculas com geometria esférica submetidas a um movimento rotacional pode ser determinado através da Eq. (7) (ROUSSY e PEARCE, 1995; GABRIEL *et al.*, 1998; STUERGA *et al.*, 2002).

$$\tau = \frac{8\pi \eta r^3}{2kT} \quad \text{Equação (7)}$$

onde  $\eta$  é a viscosidade do meio contínuo,  $r$  é o raio da molécula esférica,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema. Para a maioria dos líquidos relativamente polares

(e.g. água, etanol, tolueno, xileno, acetona,...), o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e conseqüentemente à menor eficiência do aquecimento dielétrico (HAYES, 2002).

Por outro lado, quando a amostra irradiada comporta-se como um semiconductor elétrico (por exemplo, soluções eletrolíticas, líquidos iônicos), os íons podem se movimentar através do material acompanhando as mudanças no campo elétrico. As correntes elétricas resultantes produzem o aquecimento da amostra devido à resistência elétrica. Este mecanismo é conhecido por condução iônica (GABRIEL *et al.*, 1998; STUERGA *et al.*, 2002). Para materiais baseados neste mecanismo, a condutividade elétrica e, conseqüentemente as taxas de aquecimento aumentam com a concentração de espécies iônicas. Ao contrário do mecanismo de rotação do dipolo, o aumento de temperatura durante o aquecimento do material resulta no incremento da mobilidade dos íons e conseqüentemente na maior eficiência do aquecimento através do mecanismo de condução iônica (STRAUSS, 2002). A Eq. (8) apresenta a relação entre a condutividade elétrica e a concentração de íons:

$$\sigma = \mu * n_i * N_A * q_e [C] \quad \text{Equação (8)}$$

onde,  $\mu$  é a mobilidade média dos íons,  $n_i$  é o número de cargas por molécula,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $q_e$  é a carga elementar e  $[C]$  a concentração molar de íons.

Para sistemas onde ambos os mecanismos de rotação de dipolo e de condução iônica são atuantes, a potência dissipada na forma de calor pode ser determinada a partir do fator de perdas e da condutividade elétrica do material (MEREDITH, 1988; GABRIEL *et al.*, 1998).

$$P = (\omega * \varepsilon_0 * \varepsilon'' + \sigma) * E^2 \quad \text{Equação (9)}$$

onde,  $P$  é a potência dissipada por unidade de volume e  $E$  é o campo elétrico aplicado. Desta forma, esta equação explica o conhecido efeito do aumento das taxas de aquecimento de uma amostra com o aumento da sua força iônica e/ou do fator de perdas.

### 2.2.2 – Quebra de emulsões via micro-ondas

Geralmente as emulsões geradas a partir de petróleos pesados são bastante estáveis devido à presença de tensoativos naturais. Estas espécies possuem atividade interfacial e podem se adsorver na superfície das gotas de água formando um filme com rigidez e viscosidade suficientes para evitar a coalescência entre as gotas. A coalescência entre as gotas de água é geralmente promovida pela ação de um campo elétrico (tratamento eletrostático) sob condições de altas temperaturas e pressões (tratamento térmico) e/ou pela adição de agentes químicos (tratamento químico) capazes de se adsorver na superfície das gotas provocando o deslocamento dos tensoativos naturais. Os métodos de desidratação dos petróleos pesados exigem condições mais severas, estes métodos tem sido pouco eficientes sendo necessários tempos de processamento muito elevados e/ou a utilização de quantidades elevadas de produtos químicos. Recentemente, processos de separação via micro-ondas tem sido apresentados na literatura como alternativas eficientes para a separação de fases a partir de emulsões muito estáveis (FORTUNY *et al.*, 2008). A Tabela 1 apresenta valores da constante dielétrica dos principais compostos presentes nas emulsões água em óleo. As frações asfaltenos e resinas possuem polaridade bastante inferior à da água, sendo então as moléculas de água as principais responsáveis pelo aquecimento dielétrico nas emulsões de petróleo.

**Tabela 1:** Constantes dielétricas dos compostos presentes nas emulsões de água em óleo.

Compostos	$\epsilon$	Referências
(constantes dielétricas)		
H <sub>2</sub> O	76,7	SANSEVERINO, 2002
Asfaltenos	5,5 – 18,4	GOUAL e FIROOZABADI, 2002
Resinas	3,8 – 5,1	GOUAL e FIROOZABADI, 2002
Petróleo	2,1 – 2,6	GOUAL e FIROOZABADI, 2002

FANG *et al.* (1988) observaram que a interação das micro-ondas com as moléculas de água provoca a rotação dos dipolos formados durante a ação do campo elétrico, fato que pode produzir perturbações na camada tensoativa e diminuir a estabilidade das gotas. Mudanças na microestrutura de alguns destes tensoativos devido à presença de um campo eletromagnético

foram também observadas por GUNAL e ISLAM (2000) através de medidas da viscosidade de amostras de petróleos previamente submetidas à irradiação. Os autores observaram que a viscosidade de petróleos com teores de asfaltenos superiores a 3% em massa era alterada após as amostras serem submetidas à irradiação durante 10 minutos. Tal efeito não foi observado para amostras destes petróleos em ausência de asfaltenos.

O primeiro estudo apresentado na literatura sobre aplicação de micro-ondas na separação de fases de emulsão de água em óleo foi o trabalho desenvolvido por WOLF (1986). Neste trabalho o autor mostra estudos comparativos entre o tratamento de emulsões de petróleo via aquecimento convencional e o tratamento por radiação micro-ondas. WOLF (1986) observou ao final dos ensaios que unicamente as amostras submetidas à irradiação apresentaram formação de água livre. A Tabela 2 resume as condições experimentais usadas nos ensaios e os principais resultados.

Tabela 2 – Parâmetros e resultados apresentados no estudo de WOLF (1986).

Tratamento Térmico Convencional (banho térmico)				Tratamento Térmico via Micro-ondas			
Teor de H <sub>2</sub> O na emulsão (%massa)	Temp. atingida durante os ensaios (°C)	Tempo de duração dos ensaios (min)	Água livre formada	Teor de H <sub>2</sub> O na emulsão (%massa)	Temp. atingida durante os ensaios (°C)	Tempo de duração dos ensaios (min)	Água livre formada
30	60	30	não.	30	60	20 – 30	sim

FANG *et al.* (1988) apresentaram testes de separação de emulsões de petróleo pesado (°API= 22 - 10) realizados em forno micro-ondas convencional empregando tempos de irradiação inferiores a 20 minutos. Os resultados experimentais mostraram a elevada eficiência das micro-ondas quando comparada com a eficiência dos testes realizados por aquecimento convencional. Os autores foram pioneiros na apresentação de estudos de separação de emulsões em escala industrial empregando um gerador micro-ondas que operava a uma frequência de 915 MHz. A exposição às micro-ondas foi de 8 horas e as temperaturas de aquecimento foram inferiores a 40°C. Estas condições foram suficientes para separar completamente as fases água e óleo das emulsões.

CHANG e CHEN (2002) estudaram a influência da adição de sais e ácidos inorgânicos solubilizados na fase aquosa sobre a eficiência da separação de emulsões água em óleo sob a ação das micro-ondas. As emulsões empregadas nestes estudos foram sintetizadas a partir de óleo querosene e óleo de tipo parafínico, monooleato de sorbitan como tensoativo e ácidos orgânicos (ácidos naftênicos, por exemplo) que auxiliam na estabilização das gotas de água. Os testes foram conduzidos em forno micro-ondas doméstico e os tempos de exposição às micro-ondas foram de 15 segundos a potência constante. Os autores concluíram que a adição de baixas concentrações de eletrólitos e ácidos aumenta a velocidade de coalescência das gotas devido à maior interação das radiações com a fase dispersa em função da participação do mecanismo de condução iônica. Por outro lado, a adição de concentrações elevadas de sais (>0,5M) resultou na diminuição da eficiência da separação. Os autores apontam que valores de força iônica da fase dispersa muito elevados poderiam limitar os movimentos rotacionais dos dipolos das moléculas de água diminuindo o fator de dissipação da fase dispersa. Os autores não apresentaram informações sobre as temperaturas de aquecimento nos diferentes testes. Estas informações permitiriam uma maior compreensão da influência da concentração de sais nas propriedades dielétricas do sistema.

Num estudo sobre a separação de emulsões de petróleo do tipo água em óleo via micro-ondas, LIAOYUAN *et al.* (2006) também observaram um aumento da eficiência de separação com a concentração de sais entre 0,1 - 1,2 M, verificando uma leve diminuição de eficiência para concentrações próximas ao limite superior da faixa estudada. Os testes de separação foram realizados com emulsões sintetizadas a partir de petróleo pesado e fases aquosas compostas de soluções iônicas de 12 tipos de sais distintos. As emulsões eram irradiadas sob potência constante e com tempos de exposição de 3 minutos. Apesar dos autores não apresentarem informações sobre a evolução da temperatura de aquecimento, acredita-se que o aumento da eficiência de separação com o aumento da concentração de sais observado nos testes pode ser atribuído ao aumento de temperatura da mistura, conforme previsto pelo mecanismo da condução iônica discutido anteriormente. Segundo este mecanismo, a presença de íons livres auxilia a dissipação de energia micro-ondas sob a forma de calor, reduzindo a viscosidade da fase contínua e favorecendo a separação das fases.

A investigação de LIAOYUAN *et al.* (2006) relacionou o efeito de distintos cátions e ânions presentes na emulsão sobre a eficiência de separação. Segundo os autores, a ordem de influência dos íons positivos sobre a separação de emulsões A/O seria  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Al}^{+3}$ . Com exceção do  $\text{Al}^{+3}$ , este ordenamento coincide também com o inverso do poder de polarização. Referente aos tipos de ânions, os autores observaram que a eficiência da separação aumenta com o raio do íon. Desta forma, a ordem de influência dos ânions investigados seria:  $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ . As diferenças observadas sobre a eficiência da separação são ocasionadas pela diminuição da constante dielétrica das moléculas de água devido a efeitos de hidratação dos íons presentes na solução. Assim, as moléculas de água atraídas pelos íons apresentam menor poder de absorção da irradiação. Por outro lado, tanto o poder de polarização dos cátions quanto o raio dos ânions poderão afetar a capacidade de atração das moléculas de água e a sua contribuição na diminuição da constante dielétrica das moléculas de água.

### **2.3 – Líquidos Iônicos**

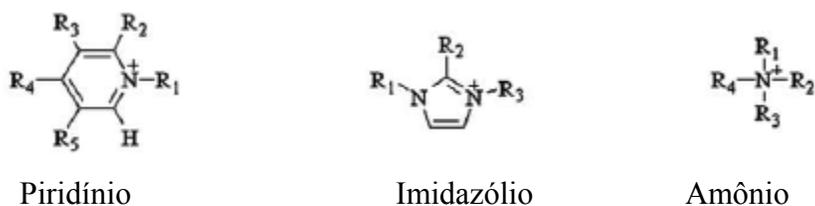
Os sais comumente conhecidos, como o NaCl, formam estruturas cristalinas. No entanto, os sais podem ser líquidos à temperatura ambiente e, então, são chamados de líquidos iônicos ou sais fundidos. Tal como conhecemos os sais, os líquidos iônicos são formados por íons positivos e negativos. O que confere aos líquidos iônicos fluidez é o fato do cátion se localizar na estrutura de compostos orgânicos que são maiores que os cátions metálicos. Isto deixa a densidade de interação iônica menor, permitindo que, mesmo a baixas temperaturas, o estado líquido seja alcançado (REBELO *et al.*, 2006).

Os líquidos iônicos são uma classe de fluidos inovadores na química, com um grande e ainda pouco explorado potencial em processos de síntese e de separação. Basicamente, os líquidos iônicos são sais com um ponto de fusão baixo o suficiente para serem líquidos a temperatura ambiente, com pressões de vapor extremamente baixas e uma estrutura química altamente assimétrica, contendo em sua estrutura ânions e cátions orgânicos e/ou inorgânicos (BRENNECKE e MAGINN, 2001).

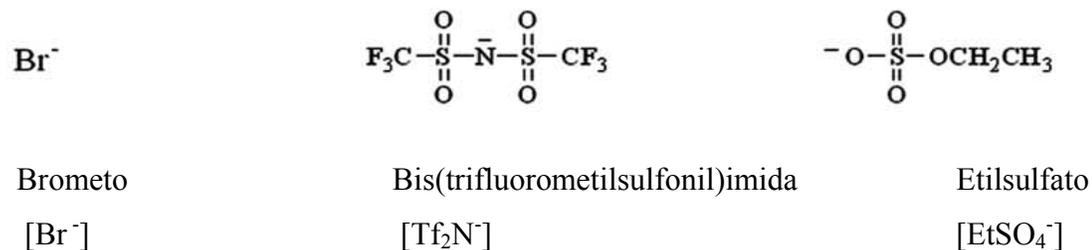
Os líquidos iônicos se tornaram muito populares pelo seu potencial de serem “solventes projetados”, isto é, com uma escolha cuidadosa de ânions e cátions podem ser obtidas diferentes propriedades de interesse para diversas aplicações (HUDDLESTON *et al.*, 2001; BLANCHARD e BRENNECKE, 2001).

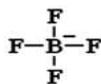
### 2.3.1 Estrutura e Propriedades Gerais dos Líquidos Iônicos

SEDDON (1999) observou que mais de  $1 \times 10^8$  sais orgânicos podem ser potenciais líquidos iônicos, utilizando diferentes combinações de ânions inorgânicos ou orgânicos, mesmo apenas com dois tipos de cátions como o imidazólio ou piridínio. As Figuras 6 e 7 mostram alguns exemplos de cátions e ânions formadores de líquidos iônicos, respectivamente. Os líquidos iônicos podem ser classificados quanto aos ânions em poli e mononucleares. Exemplos de ânions:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  (mononucleares, ou seja, com um átomo central) e  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$  (polinucleares, ou seja, com mais de um átomo central) (SANTOS, 2004).

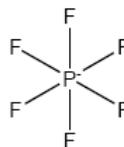


**Figura 6:** Exemplos de cátions formadores de líquidos iônicos – adaptada de CROSTHWAITE *et al.*, (2005).





Tetrafluoroborato  
[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]



Hexafluorofosfato  
[PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]

**Figura 7:** Exemplos de ânions formadores de líquidos iônicos - adaptada de CROSTHWAITE *et al.*, (2005).

Os líquidos iônicos mais empregados em estudos envolvendo diversas aplicações são os sais baseados no cátion imidazólio, mas alguns estudos na literatura podem ser encontrados baseados na utilização de sais de amônio quaternário (ABBOTT *et al.*, 2001), pirrolídiônio (MACFARLANE *et al.*, 1999) e piridínio (HEINTZ *et al.*, 2002). A Tabela 3 lista diferentes cátions, onde os vários grupos R (substituintes) são especificados, juntamente com as abreviações de cada um dos cátions.

Tabela 3 – Nome completo e abreviações de cátions, onde os Rs são definidos de acordo com a Figura 6 - adaptada de CROSTHWAITE (2005).

Nome	Abreviatura	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
1-etilpiridínio	[epy]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H
1-etil-3-metilpiridínio	[empy]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
1-etil-3,5-dimetilpiridínio	[emmpy]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
1-butil -3-metilpiridínio	[bmpy]	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
1-hexil -3-metilpiridínio	[hmpy]	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
1-hexil -3,5-dimetilpiridínio	[hmmpy]	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
1-hexil -4-(dimetilamino)piridínio	[hdmapy]	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
1-etil-3-metilimidazólio	[emim]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>		
1-butil -3-metilimidazólio	[bmim]	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>		
1-hexil -3-metilimidazólio	[hmim]	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	CH <sub>3</sub>		
1-hexil -2,3-dimetilimidazólio	[hmmim]	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		
1-octil-3-metilimidazólio	[omim]	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	CH <sub>3</sub>		

Os líquidos iônicos apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e do cátion. (HUDDLESTON *et al.*, 2001). O tipo do ânion determina mais fortemente a estabilidade térmica e sua miscibilidade em água. Para exemplificar esta última propriedade podem ser citados os ânions hidrofílicos (como cloreto e iodeto), os quais conferem miscibilidade ao LI em qualquer proporção com água (HUDDLESTON *et al.*, 2001), ao passo que o ânion  $\text{PF}_6$  limita a solubilidade dos LIs em água. Por sua parte, o cátion influencia principalmente propriedades como viscosidade, hidrofobicidade, ponto de fusão e densidade, entre outras. As propriedades físico-químicas de interesse para aplicação de líquidos iônicos neste trabalho são:

- 1- Os líquidos iônicos podem ser projetados para possuírem alta estabilidade térmica.
- 2- Apresentam caráter anfifílico, ou seja, possuem duas regiões estruturais, uma hidrofílica (ou polar) e outra hidrofóbica (ou apolar) presentes na mesma molécula. Em função da presença de grupos de polaridades distintas, os líquidos iônicos podem se localizar nas interfaces das fases fluídas imiscíveis com diferentes graus de polaridade.
- 3- São substâncias com altas condutividades e propriedades dielétricas adequadas para promoverem rápidos aquecimento via radiação micro-ondas.

A seguir cada uma destas propriedades será brevemente discutida.

### ***2.3.1.1- Estabilidade Térmica dos Líquidos Iônicos***

É crescente o interesse no uso dos líquidos iônicos em aplicações a altas temperaturas, logo se torna essencial determinar a sua estabilidade térmica (VALKENBURG *et al.*, 2005; FOX *et al.*, 2005). Técnicas como análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) têm sido aplicadas para determinação da estabilidade térmica dos líquidos iônicos.

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo a medida que a temperatura da amostra aumenta. Um gráfico de massa ou de percentual de massa em função da temperatura é chamado curva de decomposição térmica (SKOOG, *et. al.*, 2002). Líquidos iônicos preparados por métodos convencionais podem conter significativas quantidades de impurezas, como água e íons halogênicos, que influenciam nas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos (SEDDON *et al.*, 1999; DEVIS *et al.*, 2003). Estudos recentes mostraram que a presença de impurezas (a exemplo de  $\text{Cl}^-$  e tiofenol) pode reduzir a estabilidade térmica dos LI em até  $100^\circ\text{C}$  (FOX *et al.*, 2005).

Os espectros  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  permitem notificar a pureza do líquido iônico em até 99%. Esta técnica permite identificar se houve reações de decomposição após o LI ter sido exposto a altas temperaturas e, conseqüentemente, é uma medida qualitativa da estabilidade térmica.

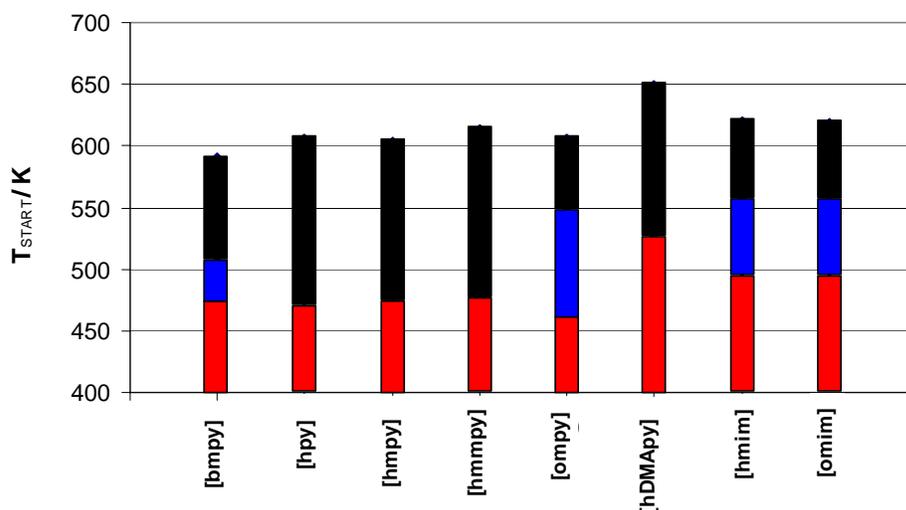
### ***Efeito do tipo do ânion e do cátion na decomposição térmica dos LIs***

A temperatura de decomposição depende da estrutura do líquido iônico. Líquidos Iônicos contendo ânions não nucleofílicos, como o bis(trifluorometilsulfonil)imida ( $\text{Tf}_2\text{N}$ ) são mais estáveis apresentando uma alta temperatura de decomposição, enquanto líquidos iônicos contendo ânions nucleofílicos ou próticos, como os halogenetos, decompõe a temperaturas mais baixas (NGO *et al.*, 2000; TOKUDA *et al.*, 2004). Os líquidos iônicos contendo ânions altamente nucleofílicos decompõem termicamente por desalquilação do cátion via reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  (CHAN *et al.*, 1977). A Tabela 4 apresenta temperaturas de decomposição para vários líquidos iônicos baseados no cátion  $[\text{bmim}^+]$  com diferentes ânions.

Tabela 4 – Temperaturas de decomposição térmica do  $[\text{bmim}^+]$  com vários ânions

LI	$T_{\text{decomp}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Ref.
$[\text{bmim}^+][\text{Cl}^-]$	254	HUDDLESTON <i>et al.</i> , 2001
$[\text{bmim}^+][\text{BF}_4^-]$	361	FREDLAKE <i>et al.</i> , 2004
$[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$	370	FOX <i>et al.</i> , 2005
$[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	427	TOKUDA <i>et al.</i> , 2005

O tipo do cátion tem um menor efeito na temperatura de decomposição. A Figura 9 indica a temperatura de decomposição, obtida pela técnica de TGA para diferentes comprimentos de cadeia de cátions tipo imidazólio e piridínio com diferentes ânions ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ). Observa-se uma pequena diferença na temperatura de decomposição no tocante ao comprimento da cadeia alquílica do cátion ( $[\text{bmpy}]$ -C<sub>4</sub> vs.  $[\text{hmpy}]$ -C<sub>6</sub> vs.  $[\text{ompy}]$ -C<sub>8</sub>, ver Tabela 3). Em relação ao cátion de tipo piridínio, os compostos com maior estabilidade térmica são aqueles que contêm um grupo amino na quarta posição do anel. A partir do gráfico da Figura 9 pode-se afirmar que o LI baseado no cátion imidazólio é ligeiramente mais estável termicamente que o LI baseado no piridínio ( $[\text{omim}]$   $[\text{Tf}_2\text{N}]$  vs.  $[\text{ompy}]$   $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ). (CROSTHWAITE *et al.*, 2005).



**Figura 8** – Comparação da temperatura de decomposição determinada por TGA: [Br<sup>-</sup>]; [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]; [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]; [Adaptada CROSTHWAITE *et al.*, (2005)].

### 2.3.1.2 Auto-Agregação dos Líquidos Iônicos: Formação de micelas

Compostos anfífilicos em solução aquosa comportam-se como eletrólitos simples ou como substâncias orgânicas simples, encontrando-se completamente dissociados. Quando se aumenta a concentração destes compostos, ocorre o fenômeno de adsorção dos monômeros na interface ar-água, estando com as cadeias hidrofóbicas voltadas para fora da solução e os

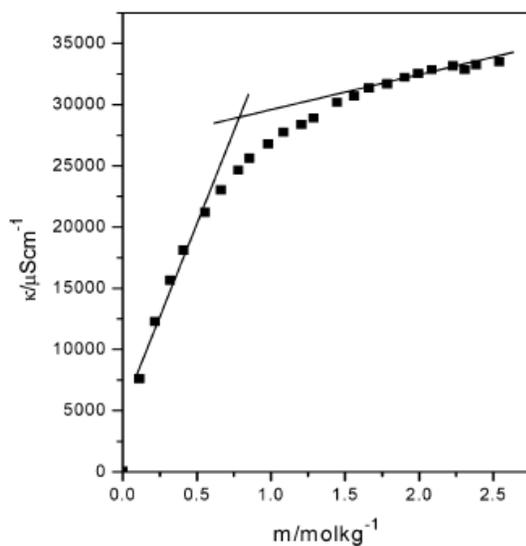
grupos hidrofílicos presentes na interface aquosa. Aumentando-se a concentração na solução ocorre uma saturação na interface água-ar. Com o aumento sucessivo de concentração destes compostos na solução aquosa, estes se auto-organizam, isto é se associam espontaneamente (ELWORTHY *et al.*, 1968). Após esta saturação, a adição de novas moléculas de tensoativos tem pouco efeito sobre a tensão superficial, principalmente após atingirem certa concentração denominada de concentração micelar crítica (CMC) (ATTWOOD *et al.*, 1983; ELWORTHY *et al.*, 1968).

O processo de formação de micelas é acompanhado por mudanças físico-químicas que podem ser determinadas por técnicas experimentais como medidas da variação da tensão superficial, pressão osmótica e condutividade, entre outras (ATTWOOD *et al.*, 1983).

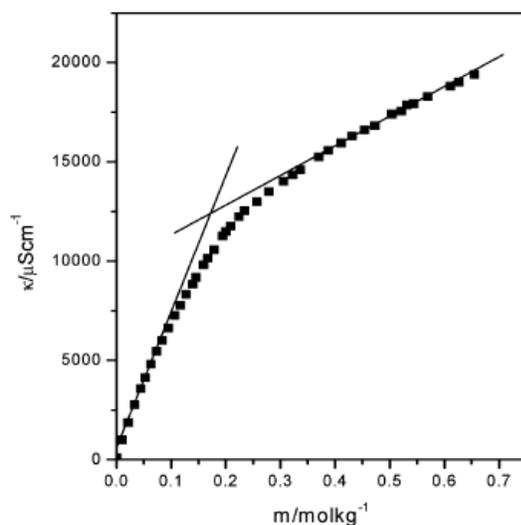
Nos últimos anos, o estudo das propriedades interfaciais dos líquidos iônicos tem recebido bastante atenção. Um importante aspecto nos LIs com o cátion imidazólio [ $C_n\text{mim}$ ] é que os mesmos possuem uma inerente anfifilidade. Pode-se, por conseguinte, afirmar que os líquidos iônicos podem apresentar um comportamento interfacial e de agregação semelhante aos exibidos pelos surfactantes catiônicos de cadeia (BOWLAS *et al.*, 1996; HOLBREY *et al.*, 1996). WANG *et al.* (2007) enfatiza que esta característica anfifílica é característica dos LI quando o grupo alquil são hidrocarbonetos de cadeia longa. Autores como, BLEISIC *et al.* (2007), SIRIEIX *et al.* (2004) e FIRESTONE *et al.*, (2002) mostraram que LI com cadeia alquílica longa formam agregados em solução aquosa em baixas concentrações. BOWERS *et al.* (2004) nos seus estudos mostraram que esta característica é também exibida por cátions de cadeia curta.

WANG *et al.*, (2007) com o objetivo de estudar o efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion no comportamento de agregação dos líquidos iônicos utilizaram uma série de líquidos iônicos com a estrutura catiônica e aniônica fixa, mas variando o comprimento da cadeia alquílica do cátion, brometo de 1-alkil-3-metilimidazólio ( $[C_n\text{mimBr}]$ ;  $n = 4, 6, 10, 12$ ). O comportamento da agregação destes LIs foi determinado por três técnicas: condutividade, volume e fluorescência. Nesta revisão serão enfatizadas as investigações utilizando a técnica de condutividade e tensão interfacial. As Figuras 9 a 11 mostram as condutividades ( $k$ ) para soluções aquosas de  $[C_n\text{mim}]Br$  a 298,15 K, em função da

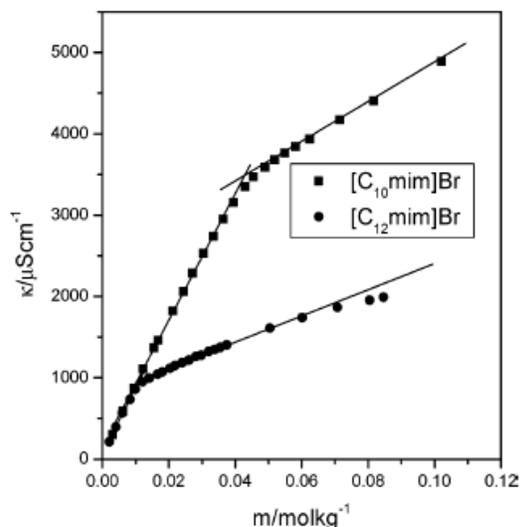
concentração dos LIs. Todas as curvas apresentadas exibem um comportamento típico que indica uma concentração onde ocorre uma alteração na inclinação inicial das curvas. O ponto de intersecção das duas curvas determina a concentração micelar crítica (CMC).



**Figura 9** – Condutividade elétrica versus concentração de  $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Br}$  em solução aquosa. – Adaptada de WANG *et al.*, (2007)



**Figura 10** – Condutividade elétrica versus concentração de  $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Br}$  em solução aquosa. – Adaptada de WANG *et al.*, (2007)



**Figura 11** – Condutividade elétrica versus concentração de  $[C_{10}mim]Br$  e  $[C_{12}mim]Br$  em solução aquosa. – Adaptada de WANG *et al.*, (2007)

A Tabela 5 apresenta os valores do CMC para diferentes LIs medidos por técnicas de fluorescência e condutividade (WANG *et al.* 2007). Estes autores observaram que os valores do CMC podem diminuir num fator de 2,23 com o aumento do comprimento da cadeia alquílica. E propuseram uma correlação entre o log (CMC) e o número de átomos de carbonos ( $n_c$ ) na cadeia alquílica com um coeficiente de correlação de 0,9999. Concluíram que não ocorreu agregação para o  $[C_4mim]Br$  em solução aquosa. Os demais líquidos iônicos estudados ( $[C_4mim][BF_4]$ ,  $[C_nmim]Br$ , com  $n = 6, 8, 10, 12$ ) formam agregados acima da concentração micelar crítica.

$$\text{Log (CMC)} = 1,845 - 0,325 * n_c \quad \text{Equação (10)}$$

**Tabela 5** – Concentração Micelar Crítica (CMC) para LIs em soluções aquosas a 289,15 K – adaptada de WANG *et al.* (2007)

LI	CMC (mol kg <sup>-1</sup> )	
	Condutividade	Fluorescência
[C <sub>12</sub> mim]Br	0,009	0,010
[C <sub>10</sub> mim]Br	0,039	0,046
[C <sub>8</sub> mim]Br	0,16	0,19
[C <sub>6</sub> mim]Br	0,77	0,88
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	0,97 <sup>a</sup>	0,96 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> BOWERS *et al.*, 2004

BLEISEC *et al.* (2007) acompanharam a formação dos agregados dos LIs utilizando as técnicas de tensão superficial (TS) e fluorescência. Os autores afirmam existir a possibilidade de um fino ajuste na hidrofobicidade dos LIs através da mudança do comprimento da cadeia alquílica do tipo do grupo cabeça e/ou natureza e tamanho do contra-íon, podendo estas variáveis afetar a estrutura e dinâmica dos agregados micelares. O objetivo destes autores foi estabelecer uma regra que determinasse a influência do comprimento da cadeia alquílica do cátion, da concentração e da natureza do ânion nas propriedades de superfície e comportamento de agregação dos líquidos iônicos da família do [C<sub>n</sub>mim]Cl em soluções aquosas. Os resultados de tensão superficial para soluções aquosas em função da concentração estão apresentadas na Figura 12. Observando o gráfico, nota-se o decréscimo da tensão superficial, relacionado com a gradativa ocupação da superfície ar-água pelas moléculas dos líquidos iônicos. Ao atingir a CMC a tensão superficial se estabiliza e observa-se no gráfico uma região de platô. A Figura 12 mostra claramente que a região de platô somente ocorreu nos caso de cadeia alquílica com número de átomos de carbono igual ou maior que 8, sugerindo que só ocorreu micelização nestes casos. [C<sub>4</sub>mim]Cl não alcançou a região de platô, mesmo em altas concentrações. Para altas concentrações [C<sub>6</sub>mim]Cl não foi possível determinar a TS devido à alta viscosidade da solução (que não permite a gota desenvolver a forma correta e em seguida colapsa).

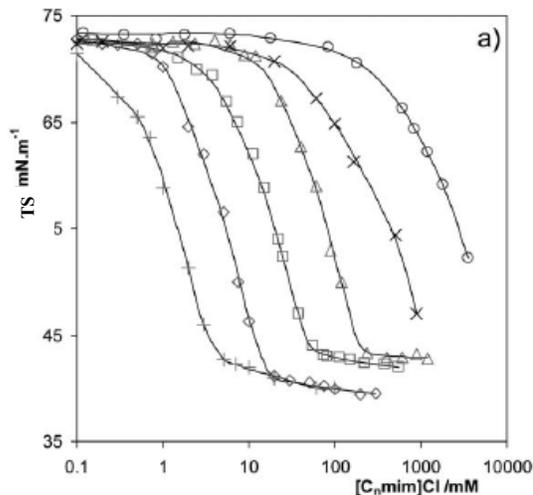
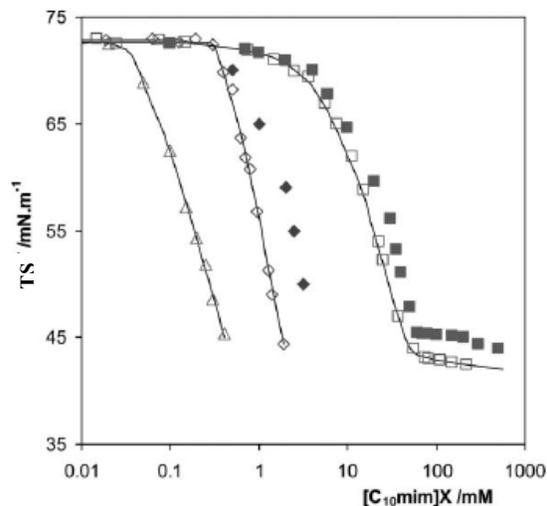


Figura 12 – Determinação de CMC de soluções aquosas de  $[C_n\text{mim}]\text{Cl}$  via tensiometria para diferentes comprimentos de cadeia:  $n = \circ$  (4),  $\times$  (6),  $\Delta$  (8),  $\square$  (10),  $\diamond$  (12),  $+$  (14). – Adaptada de BLESIC *et al.*, (2007)

Os autores neste trabalho propuseram alguns ensaios de modo a determinar a influência do ânion na formação das micelas. A Figura 13 mostra o efeito do ânion do líquido iônico sobre a tensão superficial da solução aquosa de  $[C_{10}\text{mim}] X$ , onde  $X$  é  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{NTf}_2]^-$  ou  $[\text{PF}_6]^-$ . Observando o gráfico pode-se concluir que para os ânions  $[\text{NTf}_2]^-$  ou  $[\text{PF}_6]^-$  não foi detectada a formação de micelas. Os autores atribuem estes resultados a dois fatores: i) a baixa solubilidade dos líquidos iônicos correspondentes induziu a separação de fases antes que qualquer agregação ocorresse; ii) o tamanho dos ânions, que são grandes demais para caber na superfície da micela, a chamada camada Stern fazem com que o sistema divida-se em duas fases. O gráfico apresenta também o comportamento de surfactantes catiônicos,  $[\text{N}_{111n}]\text{Cl}$  e  $[\text{H}_3\text{N}_n]\text{Cl}$ , para efeito de comparação uma vez que o comportamento destas substâncias já é bastante conhecido.



**Figura 13** – Efeito do anion sobre o comportamento da agregação dos líquidos iônicos da família  $[C_{10}mim] X$  utilizando a medidas de TS em função da concentração de líquido iônico:  $X = \Delta$  ( $[NTf_2]^-$ ),  $\diamond$  ( $[PF_6]^-$ ),  $\square$  ( $Cl^-$ ). Nota:  $\blacksquare$  ( $[N_{11110}]Cl$ ) e  $\blacklozenge$  ( $[N_{11112}]Cl$ ) para efeito de comparação. - Adaptada de BLESIC *et al.*, (2007).

A micelização dos líquidos iônicos é um processo combinado, resultado do comprimento das cadeias de hidrocarbonetos do cátion e da natureza e tamanho do ânion.

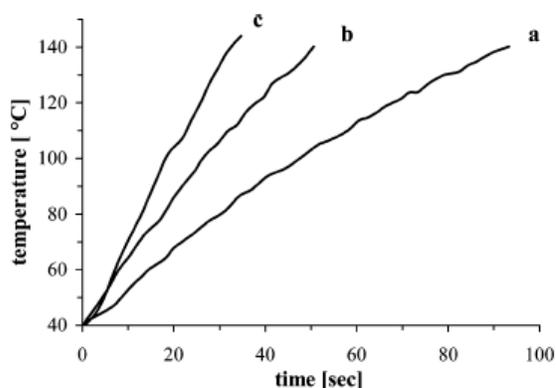
### 2.3.2 – Líquidos Iônicos nas Micro-ondas

Desde a primeira síntese assistida com micro-ondas em 1986, a técnica tem sido bastante aceita como método para reduzir o tempo de reação e para aumento de rendimento dos produtos comparado com métodos convencionais (GEDYE *et al.*, 1986). A aplicação do LI como alternativa de meio reacional em processos envolvendo aquecimento por micro-ondas tem sido relatada na literatura nos últimos anos.

HOFFMANN *et al.* (2003) investigaram a eficiência energética (maiores rendimentos e seletividades) introduzida através das micro-ondas, utilizando como meio reacional os líquidos iônicos. Reações assistidas por micro-ondas são conhecidas por seus curtos tempos de reação (LIDSTRÖM *et al.*, 2001; NUECHTER *et al.*, 2000; ALTERMAN e HALBERG *et al.*, 2000). Como dito anteriormente as moléculas são aquecidas através de basicamente dois

efeitos: relaxação dipolo e condução iônica. A fricção entre as moléculas ou íons resulta em liberação de energia em forma de calor e consequentemente aumento da temperatura do sistema (MEREDITH, 1988; THUÉRY, 1989; BARBOZA *et al.*, 2001).

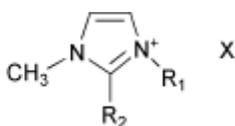
HOFFMANN *et al.* (2003) propuseram a utilização dos líquidos iônicos, pois estas substâncias apresentam propriedades atraentes para tecnologia micro-ondas. Os autores realizaram experimentos de aquecimento via micro-ondas de líquidos iônicos puros. A Figura 14 apresenta curvas de aquecimento do líquido iônico [C<sub>4</sub>mim] PF<sub>6</sub> obtidos por estes autores. Observa-se que o aumento da potência leva a um decréscimo do tempo de aquecimento. As taxas de aquecimento foram bastante elevadas, sendo necessários somente alguns segundos para atingir temperaturas acima de 100°C.



**Figura 14** – Curva de aquecimento do [C<sub>4</sub>mim] PF<sub>6</sub> (20g) em diferentes potências P<sub>MW</sub> : <sup>a</sup> 200 W, <sup>b</sup> 300 W, <sup>c</sup> 400 W. – Adaptada de HOFFMANN *et al.* (2003)

Ainda neste trabalho é mostrado o efeito do cátion e do ânion sobre o aquecimento. Para tanto os autores utilizaram seis líquidos iônicos, todos baseados no cátion imidazólio. A Tabela 6 mostra os líquidos iônicos sintetizados e estudados por HOFFMANN *et al.* (2003). Além da dependência com a potência apresentada no gráfico da Figura 14, outros fatores influenciam no tempo de aquecimento por micro-ondas e isto será discutido observando a Tabela 7 que compara os tempos de aquecimento dos LIs estudados.

De acordo com a estrutura dos LIs e sua relação com a condutividade era de se esperar que o líquido iônico 3 aquecesse mais rapidamente que o líquido iônico 4, entretanto os resultados experimentais não corresponderam à expectativa. Em outras palavras, os autores observaram que a condutividade não é o único fator que influencia o mecanismo de absorção das micro-ondas e conseqüente aquecimento do meio para os LI's estudados. A relaxação dielétrica desempenha certamente um papel bastante importante. Por fim, eles concluem que a superposição dos dois mecanismos (rotação do dipolo e condução iônica) explica o comportamento destas substâncias frente às irradiações micro-ondas.



**Tabela 6** – Líquidos Iônicos Estudados – adaptado de HOFFMANN *et al.* (2003)

LI	1	2	3	4	5	6
R1	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
R2	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H
X	NTf <sub>2</sub>	NTf <sub>2</sub>	NTf <sub>2</sub>	NTf <sub>2</sub>	[BF <sub>4</sub> ]	[PF <sub>6</sub> ]

**Tabela 7** – Tempos de Aquecimento de Líquidos Iônicos (20g) a diferentes potências de micro-ondas - adaptado de HOFFMANN *et al.* (2003)

P <sub>MW</sub> / W	1	2	3	4	5	6
200	142	129	103	85	105	93
300	32	30	25	28	55	51
400	20	23	20	22	35	33

Segundo CONSORTI *et al.*, (2001), mantendo-se o mesmo ânion e variando o comprimento do substituinte alquila verifica-se uma diminuição na condutividade. Outro fator determinante na condutividade dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi

verificado que sais com espécies iônicas pequenas tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores (SUAREZ *et al.*, 1998).

VILA *et al* (2007) estudaram a influência do tamanho do ânion sobre a condutividade, mantendo-se o cátion. Eles observaram que à medida que aumenta o tamanho do ânion ( $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{BF}_4^-$ ) aumenta também a condutividade elétrica. Segundo estes autores este comportamento é explicado pelo decréscimo da densidade de carga elétrica que ocorre na medida em que cresce o tamanho do ânion, favorecendo a mobilidade dos ânions dentro do líquido. Esta regra observada tem comportamento invertido para os ânions ( $\text{PF}_6^- < \text{ES}^- < \text{TY}^-$ ), valendo a regra onde menor tamanho significa maior mobilidade e, por conseguinte, maior condutividade, estes resultados estão mostrados na Tabela 8. Desta maneira, observa-se que o tamanho do ânion tem dois efeitos opostos na condutividade elétrica: o decréscimo da densidade de carga elétrica e o tamanho do ânion.

WIDEGREN *et al* (2005) utilizaram a equação de Stokes–Einstein para prever o comportamento da condutividade em função do cadeia alquílica do cátion e do tipo do ânion.

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad \text{Equação (11)}$$

Onde  $D_i$  é difusividade da espécie  $i$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é temperatura,  $\eta$  é a viscosidade e  $r_i$  é o raio da espécie  $i$ . Na ausência do emparelhamento de íons,  $D_i$  é diretamente proporcional a condutividade,  $k$ . A partir da Eq. 11, os autores relacionaram a condutividade do  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , e  $[\text{C}_6\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ . Uma vez que  $[\text{C}_2\text{MIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$  é o menor cátion e que possui a menor viscosidade, logo tem o maior  $D_i$ , então é o mais condutivo quando comparado com os três LIs baseados no ânion  $[\text{Tf}_2\text{N}]$ . Para prever a condutividade do  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  comparando com os três LIs baseados no ânion  $[\text{PF}_6]$  é mais difícil, uma vez que este LI é mais viscoso que os três estudados, mas também possui um ânion menor. WIDEGREN *et al* (2005) constataram experimentalmente que a viscosidade,  $\eta$ , mais alta tem um efeito maior do que o pequeno tamanho do ânion, por isso o  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$  é o LI menos condutivo como pode ser observado na Tabela 9.

Tabela 8 - Condutividade Elétrica para LI's baseados no cátion Imidazólio com diferentes ânions a 373,15 K

<b>Composto</b>	<b><math>\sigma</math> (mS.cm<sup>-1</sup>)</b>
[C <sub>2</sub> MIM] Cl	30,0
[C <sub>2</sub> MIM] Br	32,2
[C <sub>2</sub> MIM] BF <sub>4</sub>	69,0
[C <sub>2</sub> MIM] PF <sub>6</sub>	37,0
[C <sub>2</sub> MIM] ES	32,9
[C <sub>2</sub> MIM] TY	12,89
[C <sub>8</sub> MIM] BF <sub>4</sub>	0, 0583 <sup>a</sup>
[C <sub>8</sub> MIM] PF <sub>6</sub>	0, 0259 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> KANAKUBO *et al* (2007)

Tabela 9 - Condutividade Elétrica para LI's baseados no cátion Imidazólio com diferentes cátions e ânions a 298,15 K

<b>Composto</b>	<b><math>\sigma</math> (S.m<sup>-1</sup>)</b>
[C <sub>2</sub> MIM] Tf <sub>2</sub> N	0, 912
[C <sub>4</sub> MIM] Tf <sub>2</sub> N	0, 406
[C <sub>6</sub> MIM] Tf <sub>2</sub> N	0, 218
[C <sub>4</sub> MIM] PF <sub>6</sub>	0, 146

A constante dielétrica dos líquidos iônicos quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. WAKAI *et al.*(2005) observaram que as técnicas convencionais para medição das constantes dielétricas dos líquidos iônicos são falhas, devido às amostras estarem em curto-circuito pela alta condutância elétrica e propuseram determinar experimentalmente as constantes dielétricas dos líquidos iônicos pela espectroscopia dielétrica, que são utilizadas com sucesso para soluções eletrolíticas. A Tabela **10** apresenta os valores das constantes dielétricas e as condutividades elétricas para líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio. De acordo com os resultados apresentados, os autores classificaram os

Líquidos Iônicos estudados como meios de polaridade moderada. A relação entre a estrutura do líquido iônico e a constante dielétrica, os resultados mostram que  $\epsilon$  diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquílica. Em relação ao ânion é observado:  $\text{NTf}_2 > \text{BF}_4 \approx \text{PF}_6$ .

Tabela 10 – Constante Dielétrica para LI's baseados no Cátion Imidazólio a 298,15 K

<b>Composto</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
[emim] NTf <sub>2</sub>	15,2 ± 0,3
[emim] BF <sub>4</sub>	12,8 ± 0,6
[bmim] BF <sub>4</sub>	11,7 ± 0,6
[bmim] PF <sub>6</sub>	11,4 ± 0,6
[hmim] PF <sub>6</sub>	8,9 ± 0,9
[omim] BF <sub>4</sub>	-
[omim] PF <sub>6</sub>	-

Nesta revisão, constata-se uma carência de trabalhos relacionando as aplicações de líquidos iônicos na indústria de petróleo. Os trabalhos com maior aplicabilidade na indústria do petróleo e portanto mais próximo do escopo apresentado nesta dissertação são resumidos a seguir:

CASSOL (2007) investigou a extração seletiva de compostos aromáticos (benzeno, tolueno e alquilbenzenos) e heteroaromáticos (N-heterociclos e S-heterociclos) de uma mistura que simula frações de petróleo (o composto utilizado foi o octano) a partir de líquidos iônicos do tipo 1-alkil-3-metilimidazólio.

HOLBREY e MULLAN (2007) propuseram o uso de líquidos iônicos nas unidades de refino com o intuito de reduzir o teor de compostos aromáticos nos produtos finais. Os autores focalizaram a invenção na remoção de compostos sulfurados. Os autores ressaltaram a importância do líquido iônico empregado ser quase insolúvel no hidrocarboneto alifático que compõe a fase matriz.

COLLINS *et al.* (2007) apresentam um novo processo de extração de espécies ácidas sulfuradas em matrizes de petróleo cru e destilados de petróleo empregando líquidos iônicos básicos como agentes extratores. O processo de extração consiste na mistura do líquido iônico com a matriz via agitação (mecânica, ultrasonificação ou eletromagnética), seguido de uma etapa de separação das fases extrato e refinado podendo ser empregados nesta etapa separador gravitacional, decantador, hidrociclone, centrífuga e separador eletrostático. Os autores propuseram processos de purificação da fase refinado para eliminação de pequenas porções de líquido iônico e da fase extrato para remoção tanto de hidrocarboneto residual quanto do ácido orgânico removido da matriz original. Dentre os processos citados para regeneração do líquido iônico se destacam: extração com solvente imiscível no líquido iônico, vaporização de ácidos, formação de produtos de fácil remoção da fase extrato através da reação entre o ácido orgânico e o líquido iônico básico, stripping empregando gás aquecido, extração de ácidos empregando fluidos supercríticos e separação por membranas.

SHI *et al.* (2008) propuseram a remoção de ácidos naftênicos de petróleos através da reação destes ácidos com reagente do tipo imidazólio (ex. 2-metilimidazólio, 1-etilimidazólio, 1,2-dimetilimidazólio) solubilizado em álcool de cadeia curta. O resultado desta síntese é a formação 'in situ' de um líquido iônico do tipo sal de imidazólio com elevada polaridade podendo se solubilizar no álcool.

De acordo com a presente revisão da literatura, constatou-se a inexistência de trabalhos focalizando o tratamento primário do petróleo utilizando líquidos iônicos acoplado as irradiações micro-ondas. Esta dissertação propõe utilizar os líquidos iônicos como desemulsificante para separação de emulsões estáveis de modo mais eficiente, beneficiando assim os campos de petróleo terrestres e marítimos.

# Capítulo 3

## ***3 Materiais e Métodos Experimentais***

Neste capítulo serão abordados os materiais e metodologia empregados: 1- na síntese dos líquidos iônicos bem como na caracterização e investigação das propriedades destes compostos químicos; 2- no estudo da quebra de emulsão de petróleo utilizando líquido iônico auxiliada por irradiação micro-ondas

### ***3.1 Materiais***

#### ***3.1.1 Líquidos Iônicos***

Os líquidos iônicos Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazol [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazol [OMIM] [PF<sub>6</sub>] foram selecionados para este trabalho por possuírem propriedades físico-químicas que poderiam se enquadrar à proposta do trabalho. Os líquidos iônicos baseados no cátion imidazólio são os mais empregados em estudos na literatura. Os estudos da literatura apresentam o efeito do tamanho da cadeia alquílica do cátion no comportamento de agregação dos líquidos iônicos, demonstrando que à medida que o tamanho da cadeia alquílica do cátion aumenta, a CMC é diminuída, indicando uma maior capacidade de agregação para cadeias mais longas (WANG *et al.*, 2007; BLESIC *et al.*, 2007). O efeito do ânion no processo de micelização foi estudado e muitos autores mostram que a natureza (hidrofílica ou hidrofóbica) e o tamanho do ânion influencia na capacidade de agregação dos líquidos iônicos. BLESIC *et al.*, (2007) demonstraram que nos líquidos iônicos baseados no cátion [C<sub>10</sub>MIM] e ânion PF<sub>6</sub> não foi detectado o processo de micelização em razão do tamanho e natureza hidrofóbica deste ânion. Se por um lado os ânions mais hidrofóbicos apresentam uma menor capacidade de agregação, estes apresentam uma alta estabilidade térmica, o que é importante quando o processo proposto implica na aplicação de altas temperaturas. Os líquidos iônicos que contêm ânions halogenatos (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,

Γ) apesar de apresentarem maior capacidade de agregação têm a desvantagem de serem sensíveis ao ar e à umidade.

### 3.1.2 Petróleo

Foi utilizada amostra de um petróleo de denominação P1, oriundo do campo de produção da Bacia de Campos, a Tabela 11 apresenta os principais parâmetros de caracterização deste petróleo. A amostra de petróleo foi caracterizada nos laboratório da PETROBRAS/ UN-SEAL, PETROBRAS / CENPES e no ITP / LEP de modo a avaliar os parâmetros necessários para classificar o tipo de petróleo estudado e assim entender o comportamento e o grau de severidade das emulsões formadas a partir deste petróleo.

Tabela 11- Principais parâmetros do petróleo

<b>Propriedades do óleo Cru</b>	
Densidade, °API	23,3
TA, peso % <sup>(a)</sup>	0,1450
Teor de asfaltenos, peso % <sup>(b)</sup>	1,9
Viscosidade a 25°C, cP	78
IAT mg KOH/g óleo cru <sup>(c)</sup>	0,52
Salinidade, mg NaCl/l óleo cru	34,0

<sup>(a)</sup> TA significa teor de água (%p/p) na mistura.

<sup>(b)</sup> Definido como a fração do óleo insolúvel em n-heptano

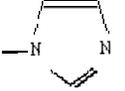
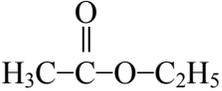
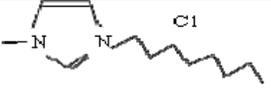
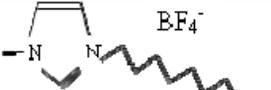
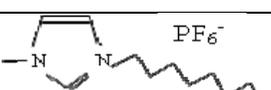
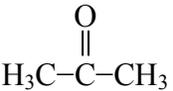
<sup>(c)</sup> IAT significa índice de acidez total

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Síntese dos Líquidos Iônicos

Os produtos químicos envolvidos na reação de síntese dos líquidos iônicos e suas principais características estão descritas na Tabela 12.

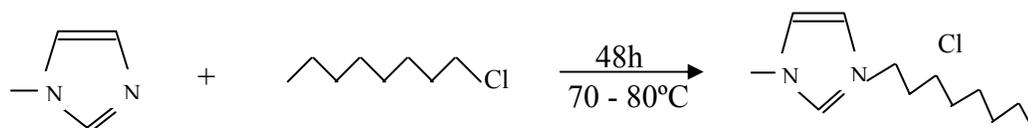
Tabela 12. Compostos utilizados na síntese dos líquidos iônicos neste trabalho

Composto	Nomenclatura	M / g mol <sup>-1</sup>	Marca / Pureza
	1-Metilimidazólio	82,12	Sigma-Aldrich / 99%
	Clorooctano	148,5	Sigma-Aldrich / 99%
	Acetato de Etila	88,11	Vetec PA / 99%
	Cloro de 1-octil-3-metilimidazólio	230,78	-
	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio	282,13	-
	Hexafluorofosfato de 1-octil-3-Metilimidazólio	340,29	-
NaBF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de sódio	125,91	Fluka / 98%
KPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de potássio	184,07	Fluka / 98%
	Acetona	58,08	Vetec PA / 99%
Silica Gel	-	-	Acros Organics 0,035-0,070 mm, 60 Å

Os líquidos iônicos podem ser sintetizados por diferentes metodologias descritas na literatura. O método escolhido para síntese neste trabalho consiste na reação do haleto de alquila com imidazol seguida pela troca metatética do haleto pelo ânion que se deseja. A síntese dos líquidos iônicos é constituída de 3 etapas.

### ***1ª Etapa: Formação do Haleto de Imidazol***

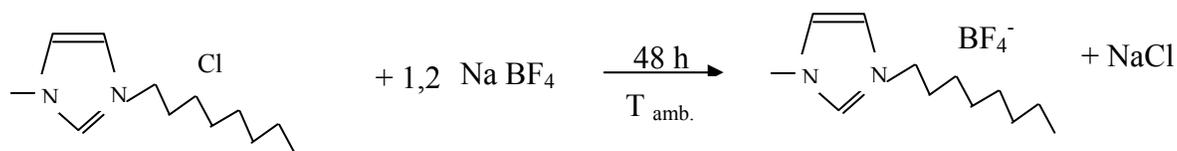
A síntese do Cloreto de 1-Octil-3-Metilimidazol ([OMIM] [Cl]) é iniciada com a adição de 0,5 mol de 1-Metilimidazol e 0,5 mol de 1-Clorooctano. O sistema é colocado em refluxo por 48 horas em um balão de 500 ml de capacidade munido de 2 ou 3 bocas a uma temperatura entre 70 – 80 °C, sob agitação mecânica e atmosfera inerte. Após as 48 horas, um líquido de cor amarelada e viscoso é obtido. Depois de resfriado até a temperatura ambiente, é transferido para um funil de separação onde são realizadas três extrações líquido-líquido utilizando acetato de etila e uma extração líquido-líquido com éter etílico para a retirada de materiais de partida que não reagiram. A fase inferior extraída é finalmente levada a um roto-evaporador para remoção de solvente residual à temperatura de 70°C.



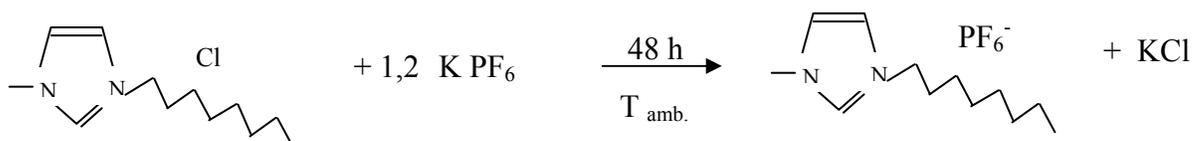
**Figura 15-** Reação de formação do Cloreto de 1-Octil-3-Metilimidazol

### ***2ª Etapa: Troca do Ânion***

A etapa consiste na reação entre o cloreto de 1-Octil-3-Metilimidazol e Tetrafluoroborato de Sódio (20% de excesso molar) em acetona à temperatura ambiente e sob agitação mecânica, dando origem aos líquidos iônicos [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e [OMIM] [PF<sub>6</sub>]. O produto obtido é então filtrado em papel de filtro qualitativo para separação do sal formado. Em seguida, a acetona é removida em roto-evaporador a 70°C sob vácuo. Na sequência, o líquido iônico é dissolvido em diclorometano, provocando a precipitação do restante do sal solubilizado no líquido iônico, sendo posteriormente repetido o processo de filtragem.



**Figura 16-** Reação de formação do Tetrafluoroborato de 1-Octil-3-Metilimidazol



**Figura 17-** Reação de formação do Hexafluorofosfato de 1-Octil-3-Metilimidazol

### ***3ª Etapa: Purificação dos Líquidos Iônicos***

Nesta etapa, após o término da reação a mistura reacional é filtrada para retirada do NaCl ou KCl. O solvente (Acetona) é retirado do sistema através de evaporação rotativa a vácuo. Após a rota-evaporação, o líquido iônico é deixado por um dia em agitação com carvão ativo para retirar impurezas coloridas e purificado em coluna cromatográfica contendo sílica-gel (Acros Organics 0,035-0,070 mm, 60 Å) e diclorometano como eluente para a retirada de íons. O processo de purificação é finalizado, removendo o diclorometano e a umidade residual sob vácuo em roto-evaporador a 70°C.

#### ***3.2.2 Caracterização dos Líquidos Iônicos***

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para análise dos líquidos são: ressonância magnética nuclear (RMN), medidas de densidade, medidas de viscosidade, titulação coulométrica, análise termogravimétrica (TGA).

### ***3.2.2.1 Ressonância Magnética***

As técnicas de RMN de hidrogênio e de carbono C RMN são utilizadas para análise da pureza dos líquidos iônicos. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, sob a colaboração do prof. Adley Forti Rubria (DEQ / UEM). O equipamento utilizado nesta análise é um espectrômetro marca Varian, modelo Mercury Plus BB (300 MHz), utilizando como solvente  $\text{CDCl}_3$  (Clorofórmio Deuterado) e TMS (Trimetilsilano). Os deslocamentos químicos foram apresentados em unidades adimensionais ( $\delta$ ) representando parte por milhão da frequência aplicada, sendo as áreas relativas aos picos de absorção obtidos por integração eletrônica. Os espectros de Hidrogênio foram registrados a 300 MHz e os espectros de Carbono foram registrados a 75 MHz, no mesmo equipamento.

### ***3.2.2.2 Medidas de Densidade***

As análises de densidade foram realizadas no laboratório de Caracterização de Petróleo da PETROBRAS / UN-SEAL. O equipamento utilizado nesta análise é o Viscosímetro marca Anton Paar, modelo Stabinger SVM 3000 (Figura 18). O Viscosímetro Stabinger, é utilizado principalmente para a medição da viscosidade cinemática. Composto de uma célula de viscosidade e de densidade fornece os valores de viscosidade cinemática, viscosidade dinâmica e densidade, a diferentes temperaturas. Estão equipados com um termostato incorporado tipo Peltier para controlar a temperatura.

Princípio da técnica:

Um tubo de vidro oco vibra em determinada frequência. Esta frequência varia quando o tubo está cheio com a amostra: quanto maior a massa da amostra, menor a frequência. Esta frequência se mede e se converte em densidade.



**Figura 18** – Equipamento utilizado para levantamento da curva de densidade dos LIs estudados - Stabinger SVM 3000

### ***3.2.2.3 Medidas de Viscosidade***

As análises de viscosidade foram realizadas no laboratório de Caracterização de Petróleo da UN-SEAL (PETROBRAS). O equipamento utilizado nesta análise é o Reômetro (viscosímetro rotacional), marca Brookfield, modelo TC-500 (Figura 19). O controle de temperatura é feito através de banho térmico.

Princípio de técnica:

Viscosímetro rotacional mede a viscosidade através da medição do torque necessário para girar um spindle submerso em um fluido a uma velocidade constante. O torque é proporcional a viscosidade.



**Figura 19-** Equipamento utilizado para levantamento da curva de viscosidade dos LIs estudados - Brookfield TC-500

### ***3.2.2.4 Titulação Coulométrica***

A determinação da presença de água é essencial, pois algumas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos podem variar devido à presença de água. A técnica de titulação coulométrica empregando reagente de Karl Fisher é utilizada para determinação do teor de água presente nos líquidos iônicos puros sintetizados neste trabalho. O equipamento utilizado foi DL39, marca Mettler Toledo, disponível no laboratório de Engenharia de Petróleo da UNIT / ITP (Figura 20).

Princípio da técnica:

A coulometria é uma técnica analítica baseada na medida do número de elétrons necessários para completar uma reação química. É uma aplicação da eletrólise e pode ser expressa como uma reação que ocorre em um eletrodo e é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que passa pelo eletrodo. A exigência fundamental de uma análise coulométrica é que a reação deve ocorrer com eficiência de 100 %, de modo que a quantidade de substância que reage possa ser expressa mediante a lei de Faraday, a partir da quantidade de eletricidade medida que circula no meio eletrolítico (JEFFERY *et al* , 1992).



**Figura 20-** Titulador Coulometrico para determinação do teor de água dos LIs estudados

### ***3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)***

A técnica TGA é utilizada para determinar a estabilidade térmica dos líquidos iônicos estudados, este dado é muito importante uma vez que os processos de quebra de emulsão proposto neste trabalho envolvem temperaturas entre 60 e 120°C. As curvas de TG são registradas através de uma termo balança composta por uma micro balança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ / UEM). O equipamento utilizado nesta análise é o Shimadzu, modelo TGA-50.

### ***3.2.3 Estudo das Propriedades de Interesse dos Líquidos Iônicos***

É proposta deste trabalho o estudo de propriedades que indicam a capacidade dos líquidos iônicos de se posicionar na interface e de absorver as irradiações micro-ondas. Foram feitos estudos a respeito das propriedades interfaciais dos líquidos iônicos (determinação da concentração micelar crítica e determinação da tensão interfacial entre o petróleo e soluções aquosas de líquidos iônicos) e testes de desestabilização de emulsão na presença de líquidos iônicos acoplado a tecnologia de micro-ondas.

### ***3.2.3.1 Estudo das Propriedades Interfaciais dos Líquidos Iônicos***

O comportamento dos líquidos iônicos tem merecido, nos últimos anos, uma atenção especial devido às potencialidades da suas aplicações. Apesar de muitos trabalhos publicados a respeito da sua caracterização, o conhecimento das suas propriedades interfaciais é ainda escasso. A compreensão destes processos que envolvem o transporte de espécies químicas através de interfaces requer o conhecimento das propriedades interfaciais dos líquidos iônicos. O estudo consiste na determinação da concentração micelar crítica (CMC) e medida da tensão interfacial petróleo-solução aquosa de líquidos iônicos. O processo químico é amplamente utilizado como auxiliar dos processos físicos (gravitacional, temperatura, aplicação de campo elétrico) para quebra de emulsões do petróleo. O meio utilizado no processo químico é adição de substâncias que possuam capacidade de se posicionar na interface água/óleo. Os líquidos iônicos são substâncias anfífilas, ou seja, possuem duas regiões estruturais, uma hidrofílica (ou polar) e outra hidrofóbica (ou apolar) presentes na mesma molécula. Em função da presença de grupos de polaridades distintas, os líquidos iônicos podem se localizar nas interfaces.

A concentração micelar crítica (C.M.C.) dos líquidos iônicos pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento das propriedades físicas em solução. Neste trabalho, as propriedades estudadas são condutividade e a tensão superficial.

#### ***Preparação das soluções Aquosas de Líquidos Iônicos***

As soluções aquosas dos líquidos iônicos foram preparadas em concentrações próximas do valor de saturação para cada um dos líquidos iônicos estudados, pesando-se o soluto e após a diluição, permanecendo em agitação por aproximadamente 1 hora, para garantir a completa solubilização do líquido iônico. A partir desta solução prepararam-se soluções com concentrações na faixa acima e abaixo da CMC. A condutividade e a tensão superficial foram anotadas para cada concentração. A Tabela **13** apresenta os valores de solubilidade mútua de vários LIs.

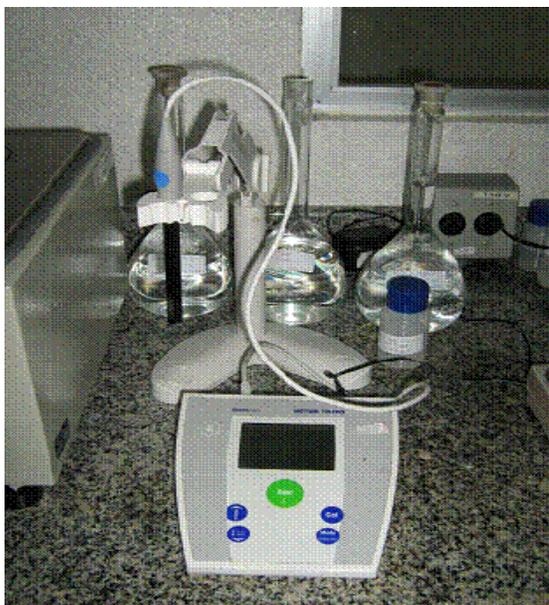
Tabela 13 - Dados obtidos na literatura de solubilidade mútua em água de distintos LIs à 25°C e pressão atmosférica

LI	PM	Xw (em LI) molar	Xli (em W) molar	Xw (em LI) massa	Xli (em W) massa	Ref
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	284,18	0,27200	0,00121	0,02310	0,01877	FREIRE <i>et al.</i> (2007)
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	284,18	0,26000	0,00129	0,02300	0,02000	ANTHONY <i>et al.</i> (2001)
[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	340,29	0,20500	0,00013	0,01346	0,00240	FREIRE <i>et al.</i> (2007)
[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	340,29	0,20000	0,00035	0,01300	0,00700	ANTHONY <i>et al.</i> (2001)
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	226,02					
[OMIM][BF <sub>4</sub> ]	282,13	0,63000	0,00117	0,10800	0,01800	ANTHONY <i>et al.</i> (2001)
[DMIM][BF <sub>4</sub> ]	338,23					

#### *Curva de Condutividade do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e do [OMIM] [PF<sub>6</sub>]*

Iniciaram-se as medidas de condutividade com água miliQ. A partir deste ponto foram adicionadas massas de líquido iônico, de modo que a faixa de concentração foi de 2,0 a 60,0 mM, que ficaram sob agitação durante 5 minutos antes da caracterização. A faixa de concentração trabalhada contemplou as regiões pré e pós micelar.

Para determinação da condutividade utilizou-se um condutímetro INLAB 720, disponível no laboratório de Engenharia de Petróleo da UNIT / ITP (Figura 21), o equipamento possui sensor analítico e eletrodo com faixa de medição de 0–500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , cuja constante de célula  $K= 0,06 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 21-** Condutímetro INLAN 720 utilizado para determinação da CMC dos LIs

### *Curva de Tensão Superficial do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e do [OMIM] [PF<sub>6</sub>]*

Iniciaram-se as medidas de tensão superficial com água miliQ. A partir deste ponto foram adicionadas massas de líquido iônico, de modo que a faixa de concentração trabalhada foi de 2,0 a 60,0 mM, as soluções ficaram sob agitação durante 5 minutos antes da caracterização. A faixa de concentração trabalhada contemplou as regiões pré e pós micelar.

Para determinação das tensões superficiais utilizou-se um tensiômetro Dataphysic DCAT11, disponível no laboratório de Engenharia de Petróleo da UNIT / ITP (Figura 22). O tensiômetro utiliza o método do anel de platina que é submerso na superfície da solução aquosa de líquido iônico. A força requerida para separar o anel da superfície é medida durante o ensaio.



**Figura 22-** Tensiômetro Dataphysic DCAT11 para determinação da CMC dos LIs.

### ***Estudo da Dinâmica da Tensão Interfacial entre Líquidos Iônicos e Petróleo***

A tensão interfacial (IFT) é uma das propriedades físicas mais importantes no estudo de relações líquido-líquido (YEUNG *et al.*, 1998). As medidas de tensão interfacial foram feitas em duas etapas: inicialmente foi variado o tempo de contato entre as interfaces com o objetivo de identificar o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Numa segunda etapa, uma vez atingido o equilíbrio, foram realizadas curvas de tensão interfacial em função da concentração dos líquidos iônicos.

Para o estudo da determinação do tempo em que se estabelece o equilíbrio, ou seja, o tempo necessário para que as espécies iônicas saturem a interface óleo / fase aquosa, foi preparada uma solução com concentração abaixo do ponto de saturação do líquido iônico estudado.

### ***Ensaio para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio na interface solução aquosa do [OMIM] [BF<sub>4</sub>], [OMIM] [PF<sub>6</sub>] e petróleo***

Introduziu-se aproximadamente 50 ml do petróleo P1 a uma temperatura de  $25 \pm 1^\circ \text{C}$  no recipiente de amostra e colocou-o sobre a plataforma ajustável do tensiômetro para que fosse feita a leitura da tensão da fase menos densa. O mesmo procedimento é feito para solução

aquosa do OMIM BF<sub>4</sub>. Após a limpeza do anel, verteu-se o petróleo sobre a solução aquosa do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] até obter uma camada de 15 mm. Para determinação do tempo de equilíbrio foram feitos vários experimentos nos seguintes tempos:

Tempo 0 – a leitura da tensão interfacial foi realizada no momento em que as duas fases foram postas em contato

Tempo 30 min – a leitura da tensão interfacial foi realizada após um tempo de 30 min de contato.

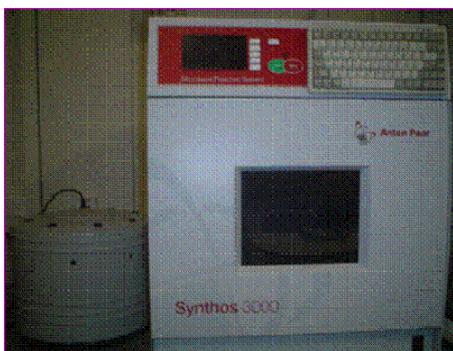
E este procedimento se repetiu para os tempos de 90 min., 3 h, 8 h, 14 e 24 h. Desta maneira foi possível levantar uma curva de tensão interfacial em função do tempo e observar o comportamento assintótico para determinar o tempo em que a interface ficou saturada com as espécies químicas.

Na etapa seguinte já determinado o tempo necessário para atingir o equilíbrio, foi feita curva tensão interfacial versus concentração da solução aquosa dos líquidos iônicos. Estabelecido o tempo de equilíbrio foram variadas as concentrações e assim medidas as tensões interfaciais dos LIs.

O mesmo procedimento descrito acima foi feito para o líquido iônico [OMIM] [PF<sub>6</sub>], cabendo ressaltar apenas que a concentração da solução preparada foi 2,60 mM.

### ***3.2.3.2 Estudo do Comportamento dos Líquidos Iônicos Frente às Micro-ondas***

Os experimentos de aquecimento via micro-ondas dos LIs puros foram realizados em reator comercial Anton Paar Synthos 3000, disponível no laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões (Figura 23 a e b). Os testes foram realizados com potência controlada em 500 e 1000 W. Para estes ensaios foram empregados 4 frascos de quartzo, onde 1 dos frascos foi preenchido com 15 ml LI puro e 3 frascos foram preenchidos com 15 ml de água.



(a)



(b)

**Figura 23 (a)** - Reator Micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar, **(b)** frascos de quartzo

### ***3.2.3.3 Estudo da Quebra de Emulsões de Petróleo***

#### ***Preparo das Emulsões***

As emulsões preparadas neste trabalho foram sintetizadas no laboratório de Engenharia de Petróleo do Instituto de Tecnologia e Pesquisa, utilizando petróleo P1 e água destilada e salmoura (conc. 50 g/l de NaCl). Para cisalhamento e dispersão da fase dispersa (água destilada e salmoura) na fase contínua (petróleo) utilizou-se o homogenizador Ultra-Turrax T-25. As emulsões sintetizadas possuíam teor de água aproximado variando entre aproximadamente 30%-50% e diâmetro de gota médio entre 3 e 4  $\mu\text{m}$ . O diâmetro de gota foi fixado em valores abaixo de 10  $\mu\text{m}$  visando à geração de emulsões altamente estáveis. As emulsões sintetizadas com a granulometria fixada apresentam uma estabilidade bastante elevada, de tal forma que a formação de água livre no processo de quebra via micro-ondas unicamente é observada com o auxílio da adição de agentes desemulsificantes. Estes resultados foram observados em testes de quebra via aquecimento dielétrico, conduzidos a temperatura constante 90°C e tempo de processo de 30 min. Nestas mesmas condições, emulsões com diâmetro médio entre 10-30  $\mu\text{m}$  apresentaram separação quase completa de fases (teor de água da emulsão residual < 1,5%) no processo de quebra via micro-ondas sem adição de desemulsificante.

### ***Determinação da Distribuição do Tamanho de Gotas***

A distribuição de tamanho de gotas das emulsões sintetizadas foi determinada através da técnica de difração a laser utilizando o equipamento MASTERSIZER 2000, marca Malvern, disponível no laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões da UNIT / ITP (Figura 24). O diâmetro médio das gotas das emulsões ficou entre 3 e 4  $\mu\text{m}$ .

Os resultados de distribuição disponibilizados pelo equipamento incluem parâmetros estatísticos da curva de distribuição de tamanhos, tais como mediana, diâmetro médio volumétrico, dentre outros. Nesta dissertação, a curva de distribuição de tamanho de gotas e o diâmetro médio volumétrico -  $D(4,3)$  - medidos pelo equipamento foram selecionados para fins de avaliação das emulsões e comparação com os resultados do modelo matemático. Em particular, o parâmetro  $D(4,3)$  corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema. Além do  $D(4,3)$ , outra definição é importante na avaliação dos resultados:

$D(0,5)$  = diâmetro abaixo do qual se encontra 50% do volume total da fase dispersa.

#### O princípio da técnica

A técnica da difração a laser é baseada na passagem de um feixe luminoso através de um meio contendo partículas as quais promovem um espalhamento do feixe de luz incidente cuja intensidade e ângulo do espalhamento estão relacionados ao tamanho das partículas (WASHINGTON, 1992).



**Figura 24-** Equipamento para determinação da DTG - modelo MASTERSIZER 2000 da MALVERN

### ***Teste de Quebra de Emulsão em Reator Micro-ondas***

Foram realizados ensaios de quebra de emulsões em reator micro-ondas com e sem adição de líquidos iônicos e com adição de desmulsificante tipicamente utilizado pela Petrobras. Os ensaios de quebra via micro-ondas foram conduzidos em reator Synthos 3000 da Anton Paar, sob temperatura constante fixada em valores entre 65°C e 120°C e tempo de processo entre 13 e 30 min. Em todos os ensaios foram empregados 4 frascos de quartzo localizados nas posições 1, 3, 5 e 7 do reator. Todos os frascos foram preenchidos com uma massa de emulsão de 30 gramas. Além disso, nos frascos localizados nas posições 1 e 5 foi adicionada uma quantidade conhecida de líquido iônico ou desmulsificante segundo metodologia apresentada abaixo. Para cada ensaio, em 2 dos frascos (1 e 5) foi avaliado o efeito sinérgico de agente químico e micro-ondas na eficiência da quebra, ao passo que nos outros dois frascos (posições 3 e 7 do rotor) foi avaliado unicamente o efeito das micro-ondas na separação.

### ***Teste de Quebra de Emulsão em Aquecimento Convencional***

Os ensaios de quebra conduzidos sob aquecimento convencional foram realizados em banho termostático empregando água como fluido térmico e frascos de quartzo tipicamente utilizados no reator micro-ondas, para que a geometria dos frascos seja igual tanto no teste

com aquecimento dielétrico como no aquecimento convencional . Para uso dos frascos de quartzo no sistema de aquecimento convencional foi construído um suporte que permitia a sustentação do frasco de quartzo no banho além de garantir a segurança de experimentos realizados sob alta temperatura (90°C). A **Figura 25** mostra o frasco encaixado no suporte construído.



**Figura 25-** Frasco de quartzo e suporte para realização de testes sob aquecimento convencional.

As condições experimentais nos ensaios com aquecimento convencional foram: temperatura de 90°C e tempo de processo de 45 min. Este tempo de processo excede o valor empregado nos testes micro-ondas, que foi 30 min, devido ao processo convencional ser um modo de aquecimento mais lento que o aquecimento dielétrico para este tipo de sistema. Em ensaios de aquecimento de emulsões de petróleo sintetizados com o óleo P1 verificou-se que tais emulsões quando inseridas nos frascos de quartzo atingem a temperatura de 90°C após 15 min do início da troca térmica. Assim o tempo de 45 min do processo convencional foi estabelecido contemplando 15 min para o aquecimento da amostra e 30 min durante os quais a amostra se manteria a temperatura fixada, estas observações podem ser vistas na figura **26** que apresenta os perfis de aquecimento dos ensaios realizados no reator micro-ondas e no aquecimento convencional.

**Figura 26-** Perfil de aquecimento para ensaios realizados com [OMIM] [PF<sub>6</sub>] com taxas de aquecimento rápida no reator micro-ondas e sob modo de aquecimento convencional.

### *Adição dos Líquidos Iônicos e Desemulsificante*

Para adição dos líquidos iônicos [OMIM] [BF<sub>4</sub>], [OMIM] [PF<sub>6</sub>] e do desemulsificante D 942 nas emulsões sintetizadas foram empregadas três metodologias distintas:

- a) Homogeneização do LI na emulsão através de mistura manual durante 1 min. em frascos de centrifugação (sistema equivalente ao empregado nos testes de garrafa). Neste sistema a mistura consistiu em 90 gramas de emulsão e adição de 100 µl de uma solução de LI em benzeno. Esta solução consistiu na mistura de 2,01 g de LI e 1 ml de benzeno. Cabe ressaltar que o benzeno foi o solvente escolhido por ser um dos poucos solventes estudado na literatura em trabalhos que visavam a determinação de limites de solubilidade de sistemas LI+solventes. Assim, devido à falta de informações sobre outros solventes, o benzeno foi utilizado num primeiro momento para realização destes ensaios

iniciais. Destaca-se que o uso de solvente tem como objetivo facilitar a mistura do LI na emulsão.

- b) Homogeneização do LI na emulsão através de mistura empregando dispersor Ultra-Turrax durante 1 min e velocidade de agitação mínima. Neste sistema a mistura consistiu em 180 g de emulsão e adição de 200 µl da solução de LI em benzeno, procurando manter a mesma proporção obtida na etapa anterior.
- c) Homogeneização do LI puro isento de solventes ou do desemulsificante na forma de solução em tolueno (25%vol) na emulsão através de mistura empregando dispersor Ultra-Turrax durante 1 min e velocidade de agitação mínima. Neste sistema a mistura consistiu em 90 g de emulsão e adição de volume conhecido do LI ou 90 g de emulsão e 20 µl da solução desemulsificante.

#### *Análise das emulsões após os ensaios*

Após os ensaios de quebra as amostras foram resfriadas até atingir a temperatura de 60°C. Na seqüência, as amostras foram caracterizadas seguindo distintas metodologias em função do grau de avanço do processo de separação:

- a) Amostras que não apresentaram formação de água livre: foram feitas amostragens da parte superior da emulsão não resolvida e realizadas caracterizações do teor de água (método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer) e distribuição de diâmetro de gota (via difração a laser). Estas caracterizações informam sobre o grau de avanço da coalescência e/ou da sedimentação gravitacional de gotas de água.
- b) Amostras que apresentaram formação de água livre: a fase óleo e/ou emulsão não resolvida foi completamente amostrada e caracterizada quanto ao teor de água. A partir desta caracterização foi calculada a eficiência da separação (EF) a partir da seguinte equação:

$$EF = \frac{TA_0 - TA_f}{TA_0}$$

Equação (12)

Onde,  $TA_0$  e  $TA_f$  representam respectivamente o teor de água inicial da emulsão sintetizada e o teor de água da emulsão não resolvida.

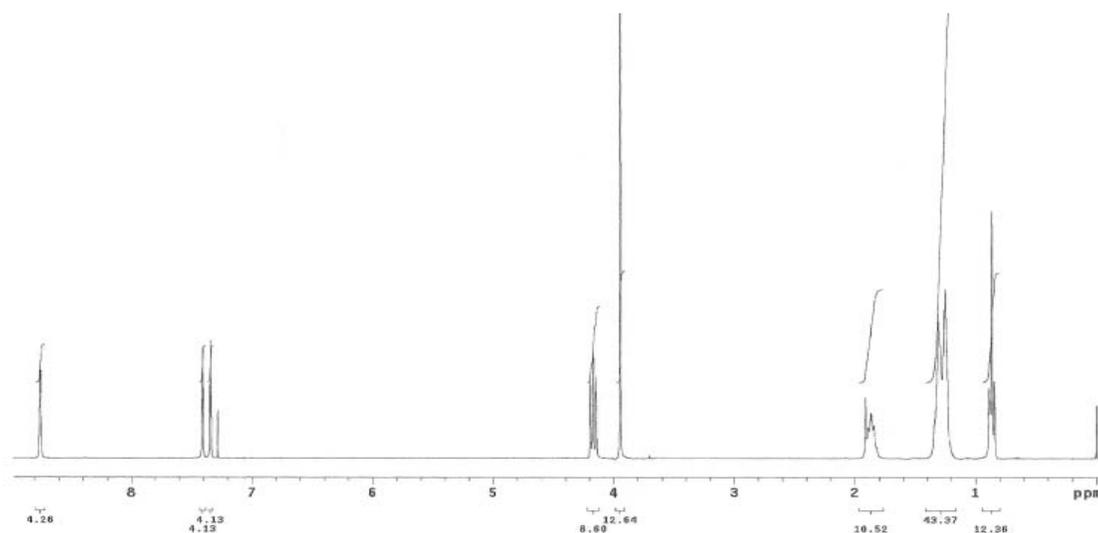
## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterização e Propriedades dos Líquidos Iônicos

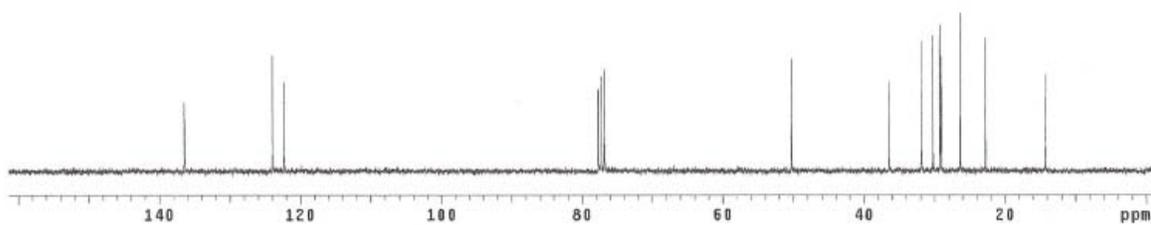
Inicialmente foram feitas as análises de caracterização para avaliar a pureza dos líquidos iônicos sintetizado, além de permitir comparar as medidas das principais propriedades físico-químicas realizadas neste trabalho com outros trabalhos da literatura.

#### 4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

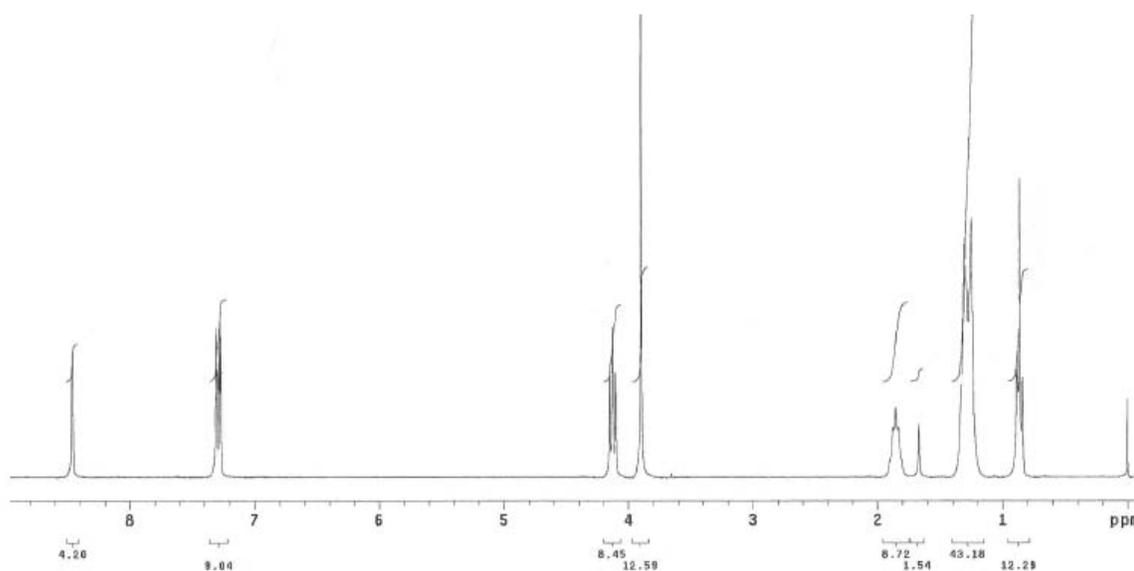
Os líquidos iônicos sintetizados no laboratório tiveram suas estruturas comprovadas por técnicas espectroscópicas. Os dados espectrais com os resultados das análises de RMN para os núcleos de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  dos líquidos iônicos  $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$  e  $[\text{OMIM}][\text{PF}_6]$  são apresentados nas Figuras 27, 28, 29 e 30.



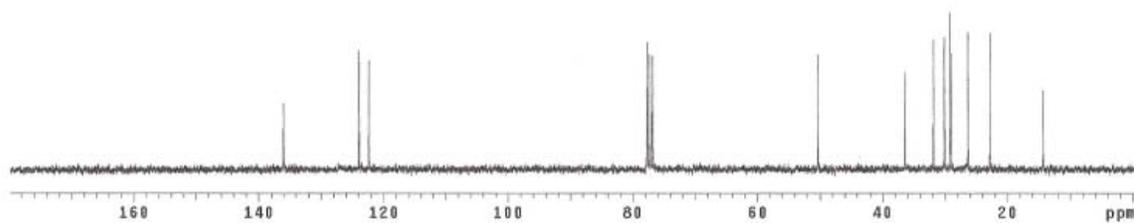
**Figura 27** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do  $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$



**Figura 28-** Espectro de <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do [OMIM] [BF<sub>4</sub>]



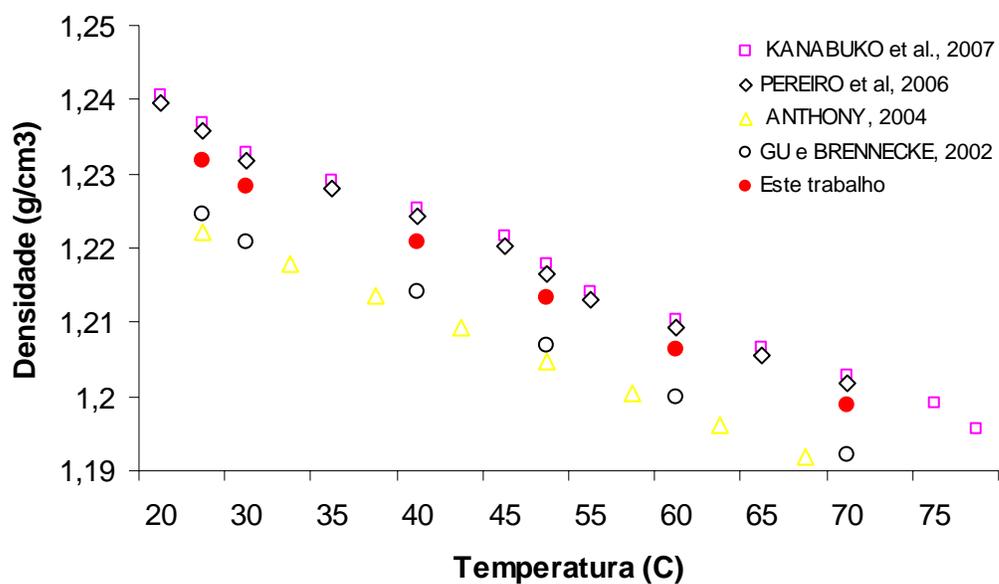
**Figura 29-** Espectro de <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do [OMIM] [PF<sub>6</sub>]



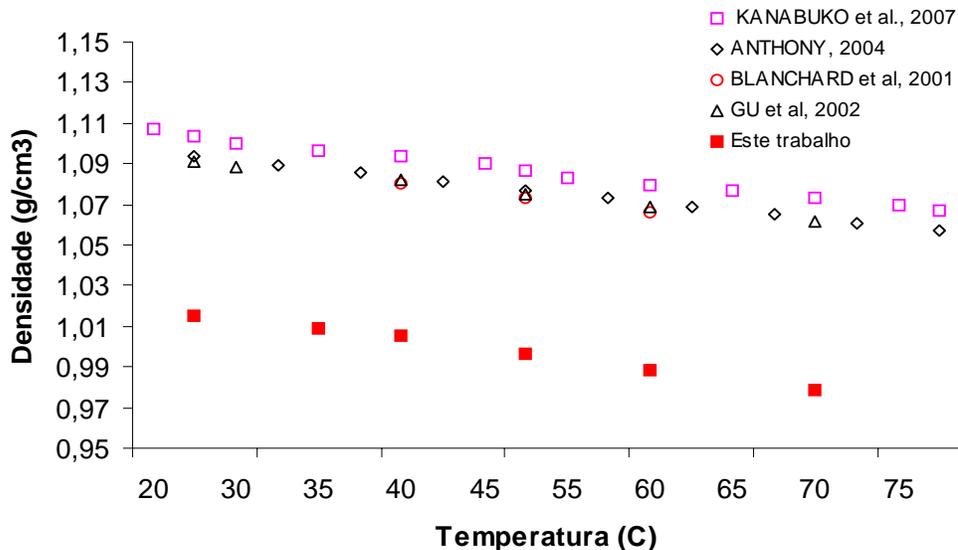
**Figura 30-** Espectro de <sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do [OMIM] [PF<sub>6</sub>]

### 4.1.2 Medidas de Densidade

Além das análises de RMN para caracterização dos LIs foram realizadas medidas de densidade e viscosidade. As Figuras 31 e 32 mostram as medidas de densidade realizadas neste trabalho comparando com outros resultados da literatura.



**Figura 31** – Curva de Densidade Experimental do [OMIM] [PF<sub>6</sub>] comparado com os dados da literatura.



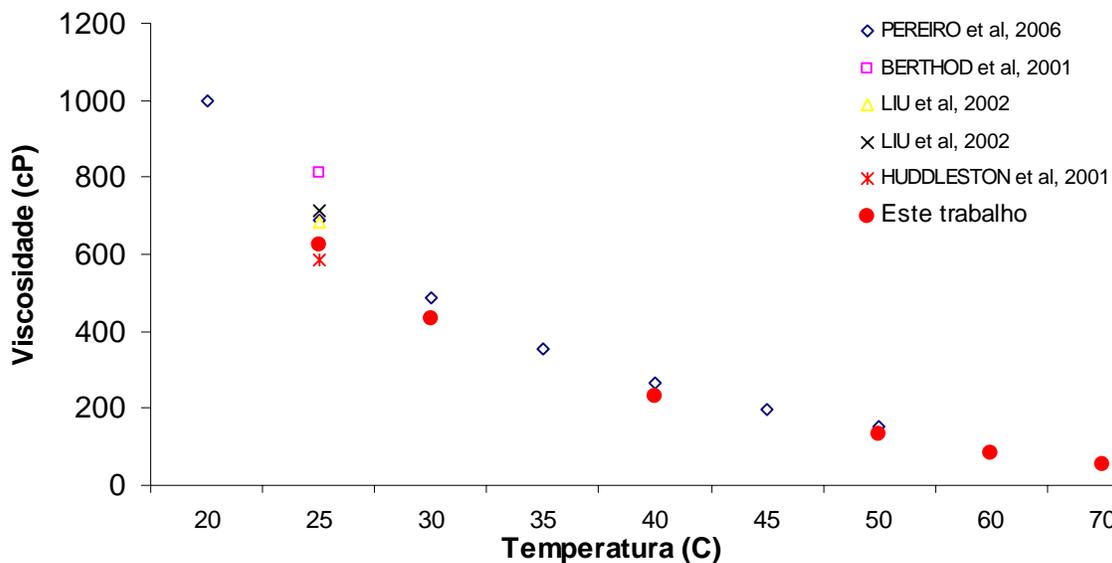
**Figura 32** – Curva de Densidade Experimental do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] comparado com os dados da literatura.

As medidas experimentais de densidade realizadas para o [OMIM] [BF<sub>4</sub>] apresentam valores inferiores aos encontrados na literatura, quando comparados aos valores de densidade obtidos para o [OMIM] [PF<sub>6</sub>]. Observa-se que o LI mais hidrofílico apresenta uma maior discrepância nos dados em relação à literatura. O teor de água para o [OMIM] [BF<sub>4</sub>] neste trabalho foi 600 ppm. Os autores acima citados não informaram os valores dos teores de água nos seus trabalhos. No que se refere à influência do conteúdo de água como impureza para a determinação da densidade, HUDDLESTON *et al*, (2001) afirmaram que tanto para líquidos iônicos hidrofílicos como para os hidrofóbicos, o aumento do conteúdo de água causa decréscimo na densidade.

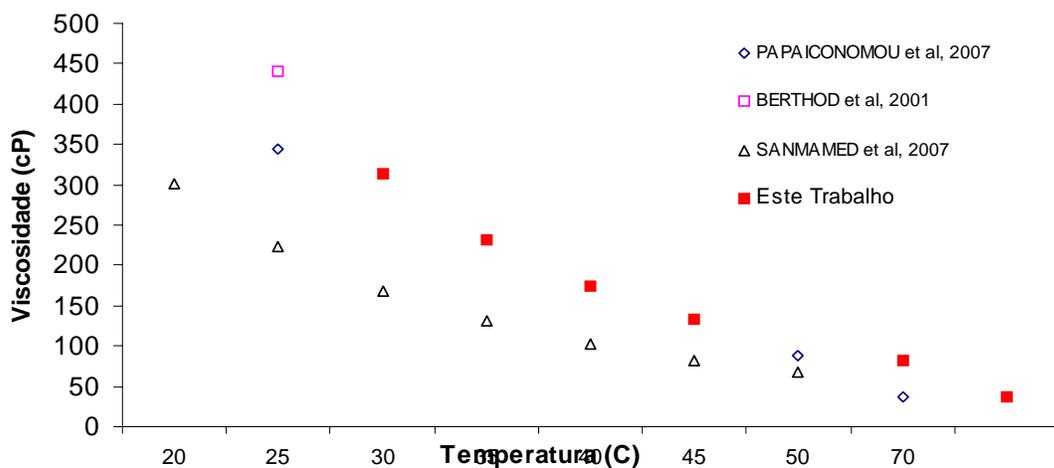
Observa-se o comportamento na variação da densidade com a mudança do ânion, semelhante ao descrito na literatura. Segundo autores como HUDDLESTON *et al*, (2001), COSORTI *et al*, (2001) o aumento da massa molecular do ânion implica num aumento da densidade do líquido iônico.

### 4.1.3 Medidas de Viscosidade

As Figuras 33 e 34 mostram as medidas de viscosidade realizadas neste trabalho comparando com outros resultados da literatura.



**Figura 33** – Curva de Viscosidade Experimental do [OMIM] [PF<sub>6</sub>] comparado com os dados da literatura.



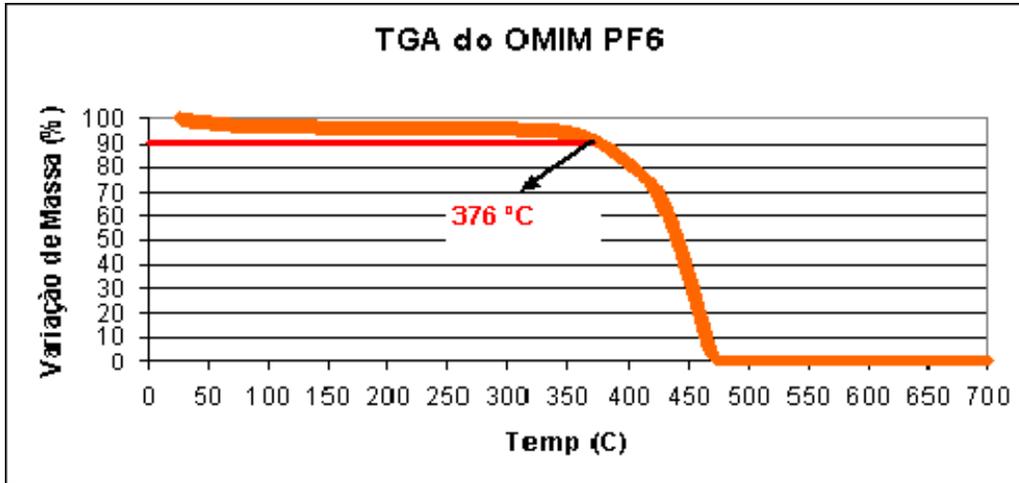
**Figura 34** – Curva de Viscosidade Experimental do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] comparado com os dados da literatura.

As medidas experimentais de viscosidade para o [OMIM] [PF<sub>6</sub>] apresentam valores semelhantes aos encontrados na literatura. Para o [OMIM] [BF<sub>4</sub>] os valores apresentaram uma maior variabilidade, a comparação com os dados obtidos com a literatura para LIs hidrofílicos apresentam este comportamento, uma vez que o conteúdo de água representa uma impureza que afeta os valores da viscosidade. JAITELY *et al.*, (2008) afirmam que a presença de água no líquido iônico diminui significativamente os valores da viscosidade, o aumento no conteúdo de água para valores próximos do ponto de saturação, no líquido iônico contendo o cátion OMIM resulta numa redução de cerca de 64% no valor da viscosidade.

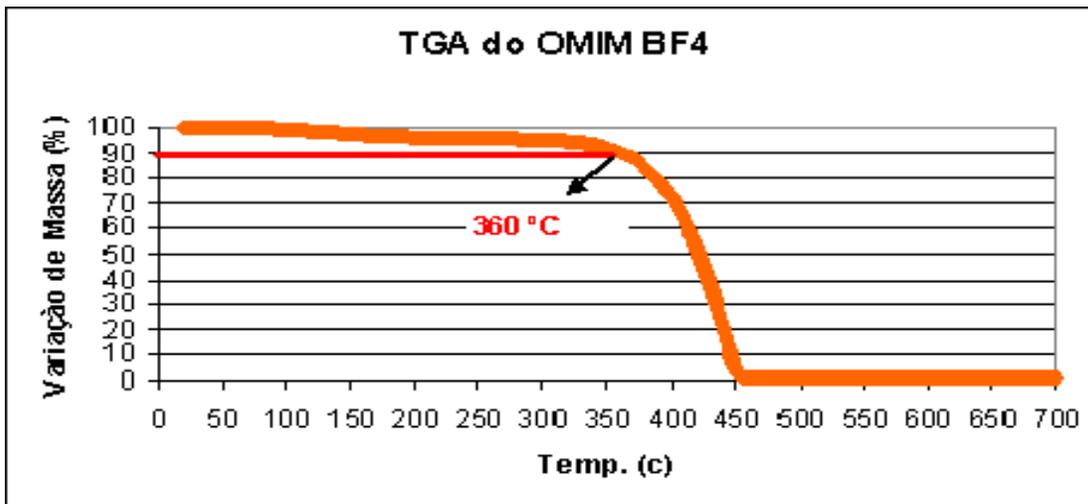
Comparando os dois líquidos iônicos estudados observa-se o mesmo comportamento no que diz respeito aos efeitos do ânion sobre esta propriedade. Os líquidos iônicos cujo ânion é o BF<sub>4</sub><sup>-</sup> são menos viscosos que aqueles cujo ânion é o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> uma vez que quanto maior as interações tipo ligações de hidrogênio, as espécies estarão mais fortemente coordenadas às células cristalinas. Isto acarreta uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, resultando numa maior viscosidade (CONSORTI *et al.*, 2001).

#### ***4.1.4 Análises Termogravimétricas (TGA)***

As Figuras 35 e 36 apresentam as análises termogravimétricas do [OMIM] [PF<sub>6</sub>] e do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] respectivamente, de onde pode ser notado que a temperatura de decomposição fica em torno de 376 °C para o [OMIM] [PF<sub>6</sub>] e em torno de 360 °C para o [OMIM] [BF<sub>4</sub>] que são valores bastante próximos aos valores encontrados na literatura.



**Figura 35-** Análise Termogravimétrica do [OMIM] [PF<sub>6</sub>]

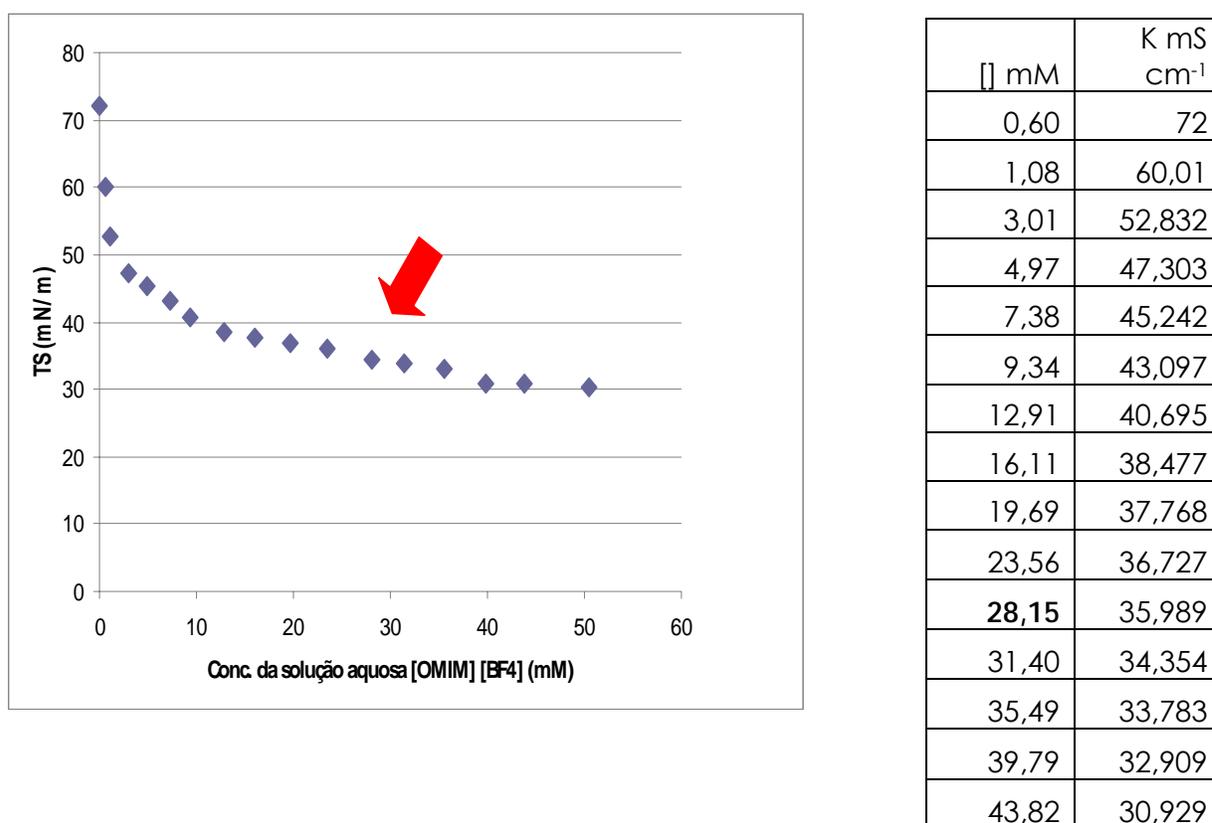


**Figura 36-** Análise Termogravimétrica do [OMIM] [BF<sub>4</sub>]

## 4.2 Estudos das Propriedades Interficiais dos Líquidos Iônicos

### 4.2.1 Determinação da Concentração Micelar Crítica por Tensão Superficial e Condutivimetria

As atividades de superfície dos LIs estudados neste trabalho foram investigadas por medidas de tensão superficial e condutividade elétrica. As Figuras 37 e 38 apresentam a tensão superficial e a condutividade versus a concentração da solução aquosa do [OMIM][BF<sub>4</sub>] a 25 ± 1 °C.

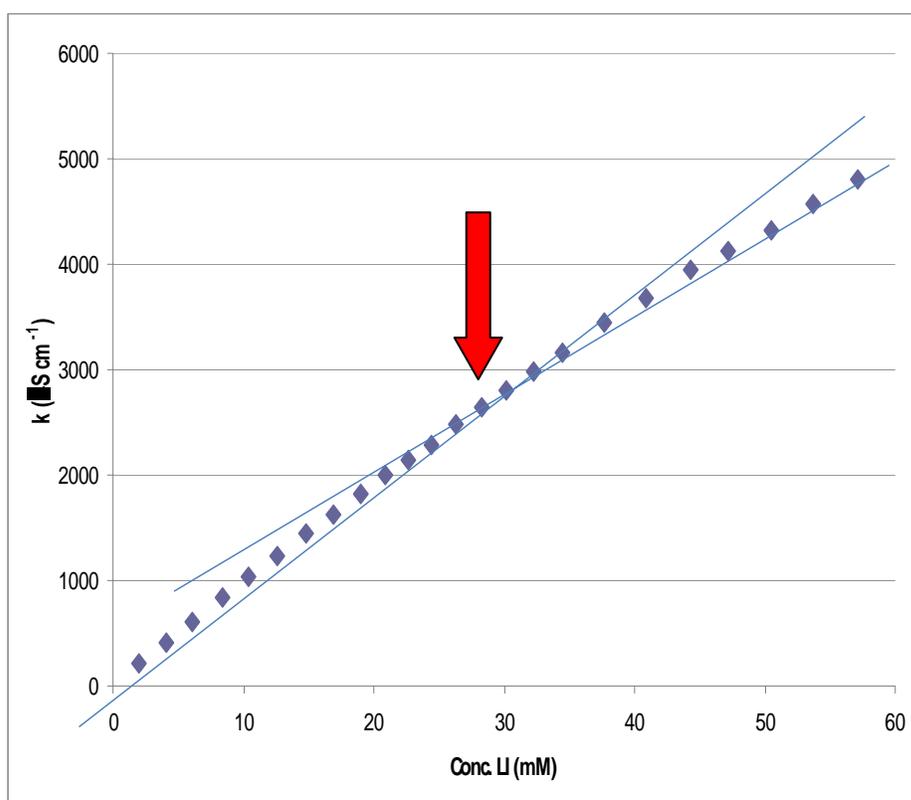


**Figura 37-** Tensão superficial em função da concentração da solução aquosa do [OMIM][BF<sub>4</sub>]

A tensão superficial cai progressivamente com o aumento da concentração do LI até atingir uma região onde os valores tornam-se praticamente constantes, essa situação indica

que se atingiu a CMC. Os valores experimentais da tensão superficial em função da concentração do líquido iônico são mostrados na Figura 37. Observando-se o gráfico o valor da CMC fica em torno de 28 mM.

A Figura 38 mostra a condutividade em função da concentração da solução aquosa do [OMIM] [BF<sub>4</sub>]. A condutividade específica aumenta linearmente com o aumento da concentração. Ao atingir a CMC os líquidos iônicos agregam-se em micelas, que têm mobilidade menor que os íons livres em solução. Desse modo, a condutividade da solução acima da CMC ainda aumenta, porém numa taxa menor, apresentando uma mudança em sua inclinação na região da CMC.



[ ] mM	K μS cm <sup>-1</sup>
2,00	208
4,05	406
6,08	611
8,35	834
10,39	1035
12,56	1235
14,83	1442
16,92	1633
18,98	1828
20,86	1992
22,66	2140
24,44	2290
26,35	2480
28,26	2640
30,15	2810
32,26	2980
34,44	3160
37,68	3440
40,90	3680
44,30	3940
47,17	4130

**Figura 38-** Condutividade em função da concentração da solução aquosa do [OMIM] [BF<sub>4</sub>]

Os valores experimentais da condutividade em função da concentração do líquido iônico são mostrados na Figura 38. Para determinação do valor da CMC é utilizada a definição de

Philips (1955) onde este valor corresponde ao ponto de máxima mudança no gradiente na curva da condutividade em função da concentração, dada pela equação 12:

$$\left(\frac{\partial^3 \gamma}{\partial c^3}\right) = 0 \quad \text{Equação 12}$$

A determinação da 3ª derivada foi feita aproximando os dados experimentais a um polinômio de 5º grau e posteriormente foi encontrada a terceira derivada deste polinômio, a partir daí o valor encontrado da CMC foi 32,8 mM.

Os valores de CMC obtidos pelas duas técnicas empregadas neste trabalho estão próximos e também comparáveis ao valor apresentado por TEJWANT e KUMAR (2007), conforme sumário apresentado na Tabela 14. Um dos problemas para comparação dos valores da CMC é a grande variabilidade dos valores encontrados na literatura, LUCZAK *et al.*, 2008 aponta as diversas técnicas utilizadas e a falta de precisão durante os ensaios como principais fatores para variabilidade existente nos resultados para LIs similares. A purificação durante o processo de síntese pode ter influência na formação de micelas dos líquidos iônicos (JUNGNICKEL *et al.*, 2008).

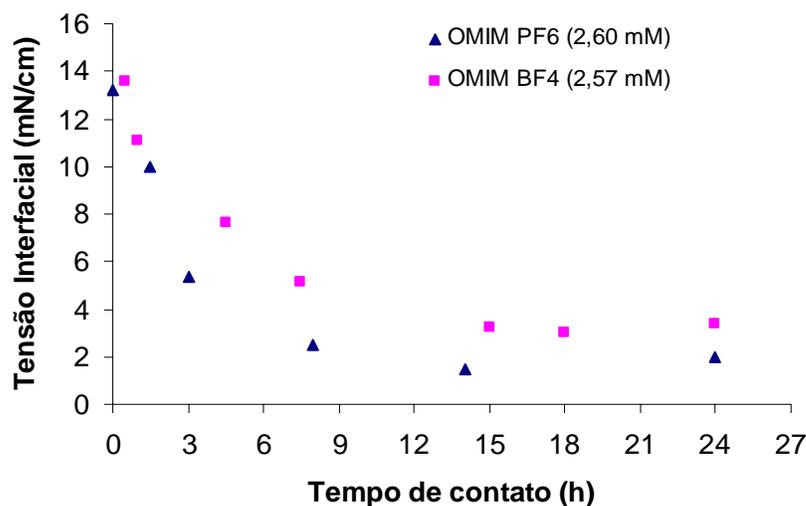
Tabela 14- Resumo dos valores de CMC (mM) encontrados para o [OMIM] [BF<sub>4</sub>] por Tensiometria e Condutivimetria.

[OMIM] [BF <sub>4</sub> ]		
Tensiometria	Condutivimetria	Literatura
28,1	32,8	28,0

Neste trabalho foram realizados vários ensaios pelas técnicas de tensiometria e condutivimetria para determinar o valor da CMC do [OMIM] [PF<sub>6</sub>], no entanto não foi detectada a formação de micelas para este LI constatando o que foi observado por BLESIC *et al.*, (2007): os autores justificaram a não formação da micela devido o tamanho do ânion e da baixa solubilidade deste LI na fase aquosa.

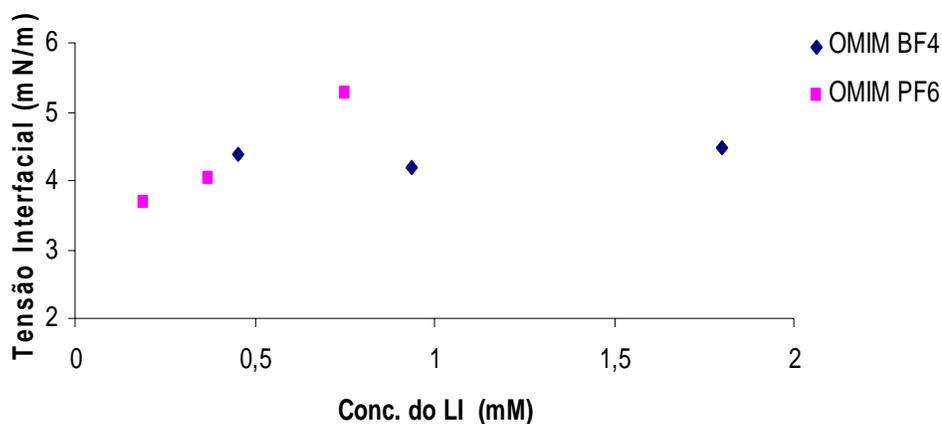
#### 4.2.2 Estudo da Dinâmica da Tensão Interfacial entre Líquidos Iônicos e Petróleo

A Figura 39 apresenta a variação da tensão interfacial entre o petróleo P1 e a solução aquosa de [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e [OMIM] [PF<sub>6</sub>]. Pode-se observar a migração das espécies iônicas para interface óleo/solução aquosa pela redução gradativa da tensão interfacial, determinando assim para uma determinada concentração, o tempo em que se atinge o equilíbrio.



**Figura 39-** Tensão Interfacial entre o petróleo P-1 e a solução aquosa do [OMIM] [X] (X = BF<sub>4</sub> e PF<sub>6</sub>) em função do tempo de contato entre as fases.

Pela análise da Figura 39 o tempo necessário para que ocorra a saturação da interface óleo / solução aquosa para os LIs estudados neste trabalho se deu em 14 horas o tempo de equilíbrio. Para garantir foi estabelecido o tempo de equilíbrio com sendo 24 horas, variando-se a concentração dos líquidos iônicos e medindo-se a tensão interfacial para estudar o comportamento da tensão interfacial com a variação da concentração. Os resultados são mostrados na Figura 40 de onde pode ser observada concentração limite para o [OMIM] [BF<sub>4</sub>], a partir da qual não existe mais ganho em se aumentar a concentração. Para o [OMIM] [PF<sub>6</sub>] este comportamento não foi bem evidenciado. O tamanho do ânion, PF<sub>6</sub>, faz com que a concentração necessária para que ocorra a saturação da interface óleo / água seja menor quando comparada ao outro ânion estudado.

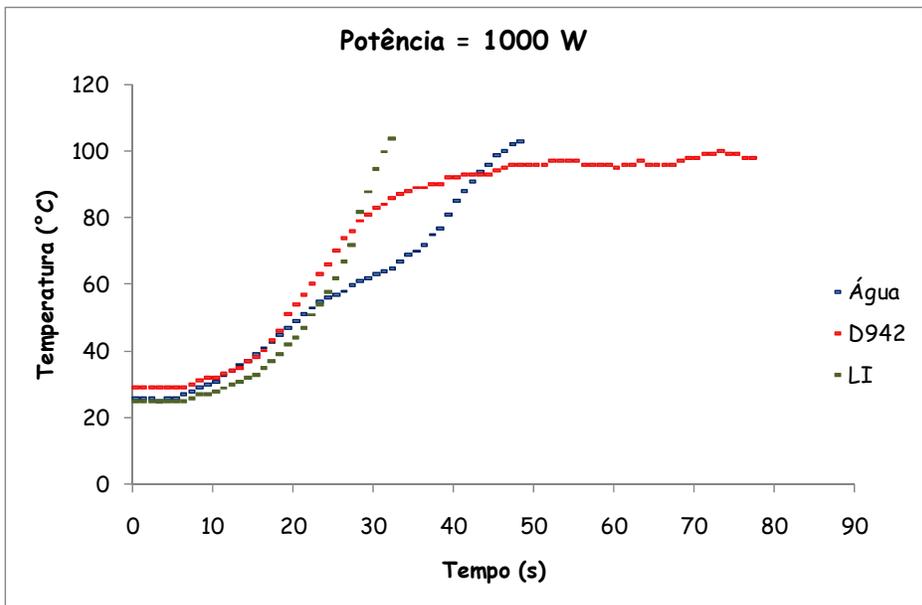


**Figura 40-** Tensão Interfacial entre o petróleo P1 e a solução aquosa do [OMIM] [X] (X = BF<sub>4</sub> e PF<sub>6</sub>) em função da concentração dos LIs.

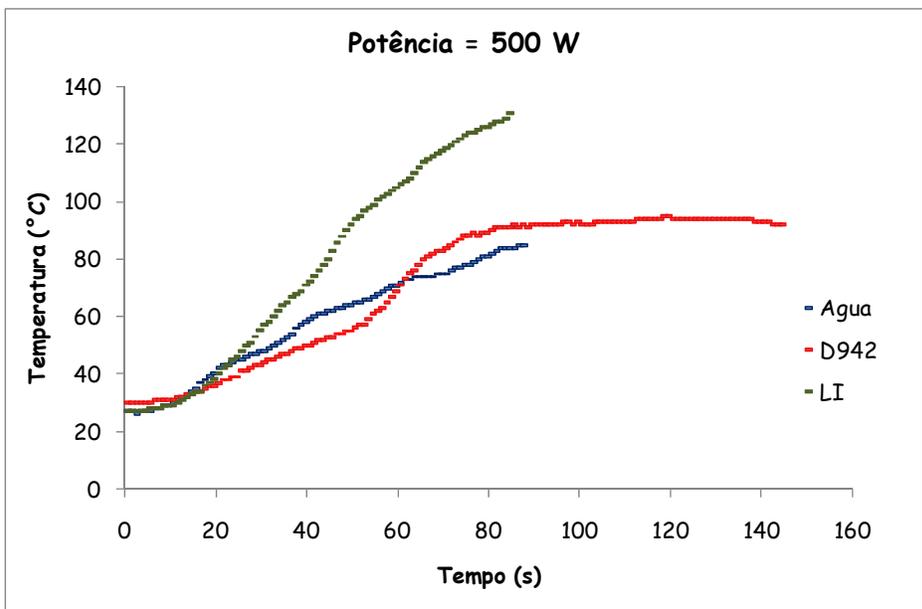
#### 4.2.3 Estudo do Comportamento Dielétrico dos Líquidos Iônicos

Foram realizados dois tipos de testes de aquecimento micro-ondas. No primeiro foram utilizadas amostras de desemulsificante, D942, e comparadas às curvas levantadas para a água e líquidos iônicos. No segundo tipo foram utilizadas amostras de [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e [OMIM] [PF<sub>6</sub>] para comparar as curvas de aquecimento dos LIs estudados.

O ensaio de aquecimento consistiu na irradiação micro-ondas em amostras dos compostos mantendo a potência constante (1000 W e 500 W). O rotor foi preenchido com uma amostra de 15 mL de desemulsificante na posição 1 e com amostras de 15 ml de água nas posições 3, 5 e 7. As **Figuras 41 e 42** mostram as curvas de aquecimento (temperatura vs tempo) para os três compostos de interesse: água, LI e D942.



**Figura 41-** Curvas de aquecimento da água, LI e D942 para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 1000 W.



**Figura 42-** Curvas de aquecimento da água, LI e D942 para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 500 W.

No que se refere ao aquecimento de desmulsificante, observa-se para ambos os testes uma temperatura limiar de aproximadamente 90°C a partir da qual o sistema atinge taxas de aquecimento nulas. Este tipo de comportamento já foi observado no nosso laboratório em

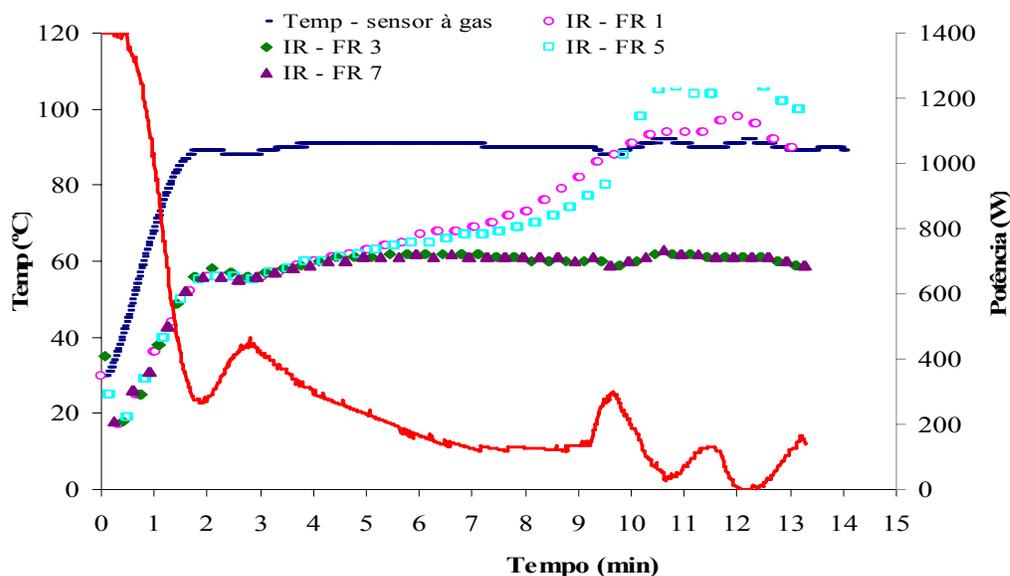
sistemas reacionais que possuem álcoois (ex. metanol ou etanol) na sua composição, sendo estes álcoois os únicos compostos polares presentes no sistema capazes de promover o aquecimento da amostra. Nestes sistemas é possível acontecer uma vaporização parcial do álcool, sendo esta porção do material na fase vapor capaz de absorver radiação micro-ondas, porém não participaria no aquecimento da fase líquida. Outra explicação para a obtenção de temperaturas limites de aquecimento em álcoois seria que para estes compostos as propriedades dielétricas são largamente reduzidas com o aumento de temperatura tornando o material transparente às micro-ondas (GEUENS *et al.*, 2008). O resultado observado nas amostras do desemulsificante D942 pode então ter sido promovido por algum dos solventes empregados na solubilização do desemulsificante que pode ser de natureza alcoólica ou não.

### ***4.3 Testes de quebra das emulsões de petróleo***

#### ***4.3.1 Aplicação do LI [OMIM] [BF<sub>4</sub>], solubilizado no solvente benzeno, na emulsão A/O submetido ao aquecimento dielétrico.***

A emulsão sintetizada neste teste apresentou as propriedades: teor de água= 31,7% e  $D(0,5)= 3,5 \mu\text{m}$ . O tempo de processamento foi de 13,5 min. A concentração de LI na emulsão foi de 0,74  $\mu\text{L/g}$ . Foi empregado o sistema de aquecimento micro-ondas e o líquido iônico em duas das amostras inseridas no reator. A metodologia da adição foi feita homogeneizando o LI na emulsão através da mistura manual durante 1 minuto em frasco de centrifugação. Cabe ressaltar que neste teste o LI foi solubilizado em benzeno.

A Figura 43 apresenta a potência aplicada e as curvas de aquecimento dadas pelo sensor infravermelho (IR) e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo do teste. Cabe destacar que o sensor a gás está imerso no seio da emulsão do frasco de quartzo localizado na posição 1 e o sensor IR fornece a temperatura do fundo exterior de cada frasco de quartzo. Devido à elevada espessura do frasco de quartzo existem diferenças significativas entre as medidas de ambos os sensores. Através da experiência prévia e relatos da literatura quando o sistema não apresenta formação de água livre a temperatura do sensor a gás é cerca de 30°C maior que a temperatura determinada pelo sensor IR. À medida que a formação de água livre acontece no sistema, esta água se acumula no fundo do frasco absorvendo uma quantidade significativa de radiação micro-ondas que será transformada em calor com o conseqüente aumento da temperatura da água separada. Assim, a formação de água livre neste tipo de ensaios pode ser facilmente identificada através do aumento da temperatura determinada através do sensor IR. A Figura 43 apresenta este tipo de comportamento para os frascos 1 e 5, nos quais foi adicionado o LI. Destaca-se então o distinto comportamento das curvas de aquecimento em função da adição ou não de LI.



**Figura 43-** Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada.

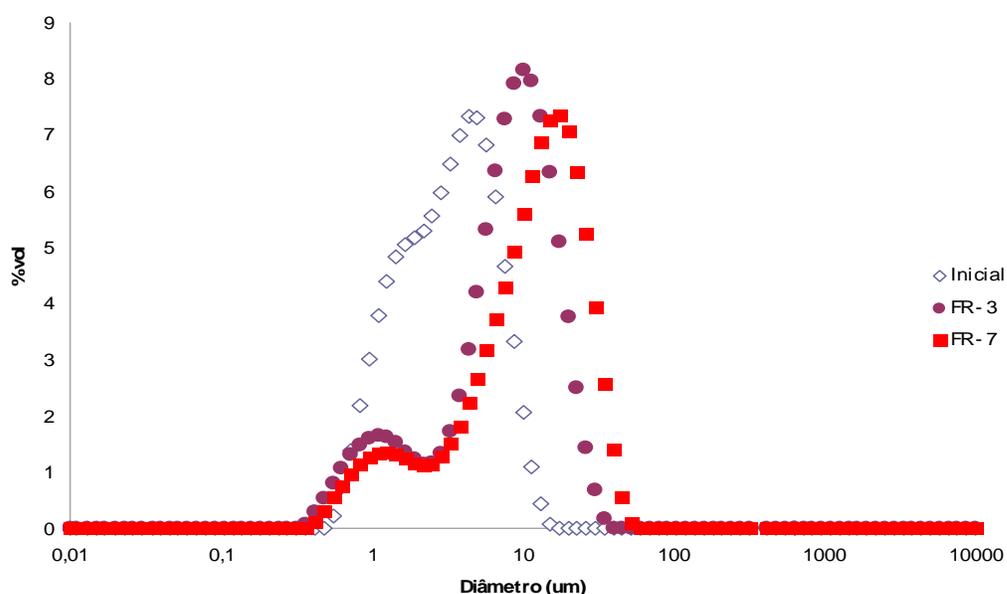
Nota-se um forte e repentino aumento de temperatura nos frascos contendo LI (frascos 1 e 5) em virtude da formação de água livre. O resultado observado nas curvas de aquecimento foi verificado no final do ensaio através da determinação da eficiência da separação obtida em cada frasco. Os frascos 3 e 7 não apresentaram formação de água livre, nem tampouco teve início o processo de sedimentação gravitacional. Já nos frascos 1 e 5, nos quais foi adicionado LI, observou-se a formação de água livre e eficiências acima de 30%. Outro aspecto importante a ser observado é temperatura dos frascos 3 e 7 denotando a reprodutibilidade dos testes. A Tabela 15 resume estes resultados.

Tabela 15- Teor de água inicial e final e eficiência da separação obtida no teste.

	Teor de água%	EF%
<b>inicial</b>	31,7	
FR-1	19,8	37,5
FR-3	31,6	0,0
FR-5	13,8	56,5
FR-7	31,8	0,0

A Figura 44 apresenta a distribuição de diâmetro de gota da emulsão inicial e das emulsões não resolvidas localizadas nos frascos 3 e 7 após tratamento via micro-ondas. Observa-se nas amostras 3 e 7 o início do processo de coalescência através da evolução da

distribuição no sentido de tamanhos de gotas maiores, passando de  $D(0,5)$  igual a  $3,5\mu\text{m}$  na emulsão inicial para no frasco 3 um  $D(0,5)$  igual a  $8,9\mu\text{m}$  e no frasco 5 um  $D(0,5)$  igual a  $12,8\mu\text{m}$ . Porém esta coalescência é relativamente suave não sendo suficiente para resultar na formação de gotas de diâmetros suficientemente elevados para sedimentarem gravitacionalmente durante o processo. Neste sentido, a emulsão pode ser considerada bastante estável uma vez que mesmo a aplicação de micro-ondas não foi efetiva para iniciar a formação de água livre.



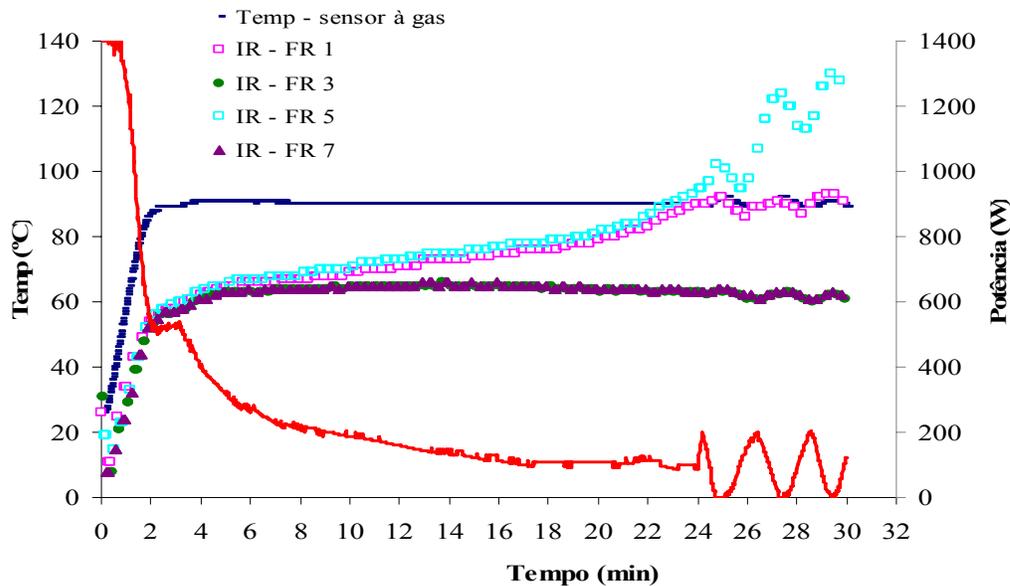
**Figura 44-** Distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento (sem adição de LI).

Deve-se também notar que a concentração do LI empregada nestes testes é tipicamente equivalente à faixa empregada com desmulsificantes na indústria de petróleo. O efeito de sua adição juntamente com as micro-ondas claramente promove um aumento na quebra da emulsão. Ressalta-se que este resultado, além de bastante promissor, é altamente inovador na literatura científica, onde não existem relatos da aplicação combinada de LI e micro-ondas para a quebra de emulsões A/O de petróleo.

### ***4.3.2 Aplicação do LI [OMIM] [BF4], solubilizado no solvente benzeno, na emulsão A/O submetido ao aquecimento dielétrico e convencional, variando o tempo de processamento.***

Neste teste foi empregado o sistema de aquecimento micro-ondas e convencional. Os testes foram realizados em condições semelhantes ao anterior, variando apenas o tempo de processamento. O tempo de processamento no reator micro-ondas foi 30 minutos, enquanto o tempo no teste com aquecimento convencional foi 45 minutos, uma vez que este modo de aquecimento é mais lento que o aquecimento dielétrico. Os procedimentos de adição do LI foram semelhantes ao descrito no teste anterior.

A Figura 45 apresenta a potência aplicada e as curvas de aquecimento dadas pelo sensor infravermelho e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo do teste. Observa-se novamente o aumento na temperatura do sensor IR dos frascos 1 e 5 mostrando o início do processo de formação de água livre devido à adição de LI. Estes resultados podem ser confirmados na Tabela 16 onde são apresentadas as eficiências determinadas em cada frasco e os resultados obtidos no teste convencional, onde houve adição de LI nas mesmas concentrações empregadas nas amostras que foram submetidas ao aquecimento dielétrico. Para os frascos onde se realizou adição de LI e foram submetidos ao aquecimento dielétrico observou-se a formação de água livre enquanto que os frascos contendo emulsão sem adição de LI não apresentou nem formação de água livre nem início da sedimentação gravitacional. Para o teste conduzido sob aquecimento convencional não foi observada formação de água livre, porém a emulsão situada no topo do frasco apresentou um teor de água de 4,4% indicando que o processo de sedimentação gravitacional já foi iniciado.



**Figura 45** - Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada.

Tabela 16- Teor de água inicial e final e eficiência da separação obtida no ensaio para os distintos frascos.

	Teor de água%	EF%
<b>inicial</b>	32,9	
FR-1	22,3	32,4
FR-3	33,0	0,0
FR-5	14,2	57,0
FR-7	32,4	0,0
convencional	4,4	0,0

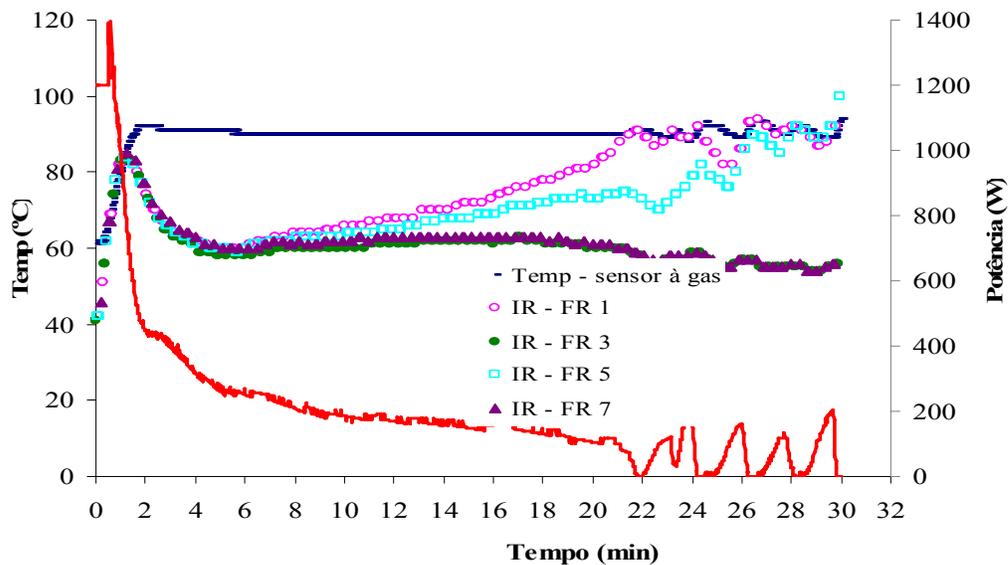
A partir dos resultados apresentados pode-se inferir que o líquido iônico empregado atua como um agente desemulsificante nas emulsões A/O. Notar que este efeito não é trivial, uma vez que a natureza tensoativa do LI poderia induzir a um incremento da estabilidade da emulsão A/O. Outro aspecto que pode ser concluído a partir da Tabela 16 é que o efeito desemulsificante do LI é intensificado com a radiação micro-ondas, sugerindo que a aplicação combinada de LI e micro-ondas é aspecto altamente promissor para a quebra de emulsões A/O de petróleo. Novamente, este resultado é totalmente inovador na literatura científica.

### ***4.3.3 Aplicação do LI [OMIM] [BF4] na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico.***

Em relação aos testes anteriores, variou-se basicamente o procedimento de adição do líquido iônico, optou-se por adicionar o LI puro sem ser misturado ao benzeno com o intuito de minimizar o uso de substâncias tóxicas e a concentração do LI na emulsão foi maior que a empregada nos testes anteriores. Apesar dos resultados anteriores serem bem interessantes, nos testes anteriores observou-se diferenças significativas nos valores do teor de água final obtida nos frascos 1 e 5 inseridos no reator micro-ondas. Estas diferenças poderiam ser atribuídas à metodologia de mistura do LI com a emulsão ser pouco efetiva (sistema de mistura manual).

Resumidamente neste teste foi empregado o sistema de aquecimento micro-ondas assim como empregado o líquido iônico [OMIM] [BF4], a metodologia de adição foi feita homogeneizando o LI na emulsão empregando o dispersor Ultra-Turrax durante 1 minuto e velocidade de agitação mínima. A emulsão sintetizada neste teste apresentou as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 33,4% e  $D(0,5)= 3,1 \mu\text{m}$ . O tempo de processo foi de 30 min. A concentração de LI na emulsão foi de 1,11  $\mu\text{L/g}$ .

A Figura 46 apresenta a potência aplicada e as curvas de aquecimento dadas pelos sensores infravermelho e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo do teste. Observa-se novamente o aumento na temperatura do sensor IR dos frascos 1 e 5, evidenciando o início do processo de formação de água livre devido à adição de LI.



**Figura 46-** Curvas de aquecimento e potência aplicada.

A Tabela 17 apresenta os resultados de eficiência encontrados nas amostras. Novamente as amostras com adição de LI apresentaram formação de água livre e eficiências de separação de aproximadamente 60%. Observa-se que os dois frascos com adição de LI apresentaram resultados bem próximos de eficiência. Além disso, os frascos 3 e 7 não apresentaram formação de água livre, nem início do processo de sedimentação gravitacional.

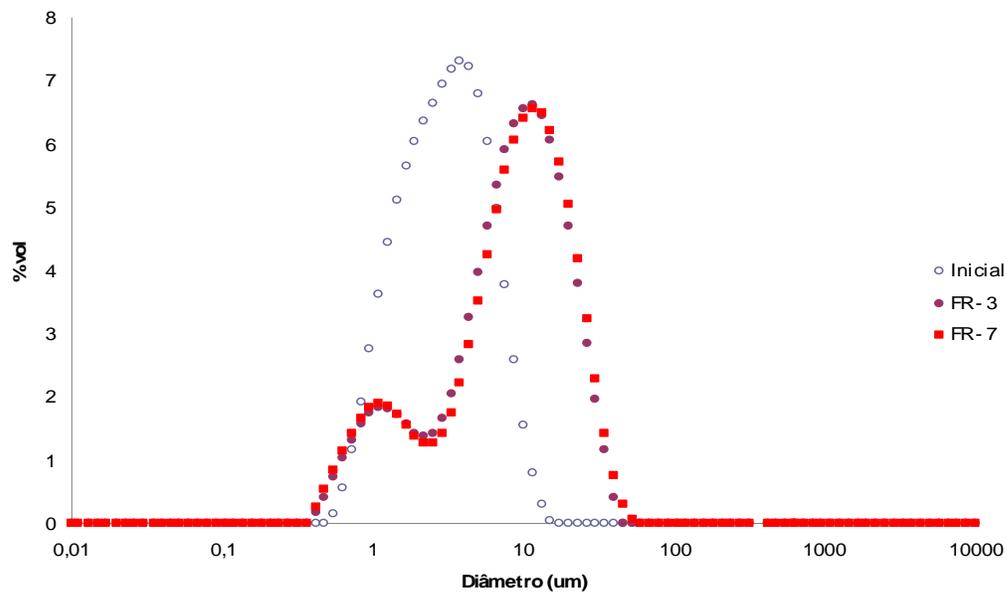
Tabela 17- Teor de água inicial e final e eficiência da separação obtida no ensaio para os distintos frascos.

	<b>Teor de água%</b>	<b>EF%</b>
<b>inicial</b>	33,4	
FR-1	13,0	61,0
FR-3	33,0	0,0
FR-5	12,5	62,6
FR-7	34,0	0,0

#### ***4.3.4 Aplicação do LI [OMIM] [BF4] na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico e convencional.***

Neste teste foi empregado o sistema de aquecimento micro-ondas e convencional. Os testes foram realizados em condições semelhantes ao anterior, variando apenas a concentração de LI na emulsão que foi maior que a adicionada no teste anterior. O tempo de processamento no reator micro-ondas foi 30 minutos, enquanto o tempo no teste com aquecimento convencional foi 45 minutos. Os procedimentos de adição do LI foram semelhantes ao descrito no teste anterior. A emulsão sintetizada neste teste apresentou as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 33,3% e  $D(0,5)= 3,2 \mu\text{m}$ . A concentração de LI na emulsão foi de  $1,67 \mu\text{L/g}$ .

Os resultados de eficiência deste teste estão de acordo com os encontrados nos testes anteriores. A adição de LI no sistema micro-ondas resultou na quebra da emulsão com eficiências de cerca de 50% e valores próximos nos dois frascos empregados. As amostras tratadas sem adição de LI apresentaram unicamente uma leve coalescência das gotas de água da fase dispersa. A Figura 47 apresenta a distribuição do diâmetro de gotas determinada para a emulsão inicial e a emulsão não resolvida dos frascos 3 e 7. A Tabela 18 apresenta os dados da eficiência da separação obtida nestes ensaios. Observa-se que para o sistema submetido ao aquecimento convencional as amostras não apresentaram formação de água livre ( $EF=0$ ), porém a emulsão já iniciou o processo de sedimentação gravitacional, apresentando teores de água abaixo do inicial na emulsão residual situada no topo do frasco. Novamente, o LI auxiliou na desemulsificação do sistema e o seu efeito foi acelerado pela ação das micro-ondas.



**Figura 47-** Distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento.

Tabela 18- Teor de água inicial e final e eficiência da separação obtida no ensaio para os distintos frascos.

	Teor de água%	EF%
<b>inicial</b>	33,3	
FR-1	16,5	50,4
FR-3	33,8	0,0
FR-5	14,8	55,7
FR-7	34,7	0,0
convencional	23,8	0,0

#### ***4.3.5 Aplicação do LI [OMIM] [BF4] e do Desemulsificante D942 na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico e convencional.***

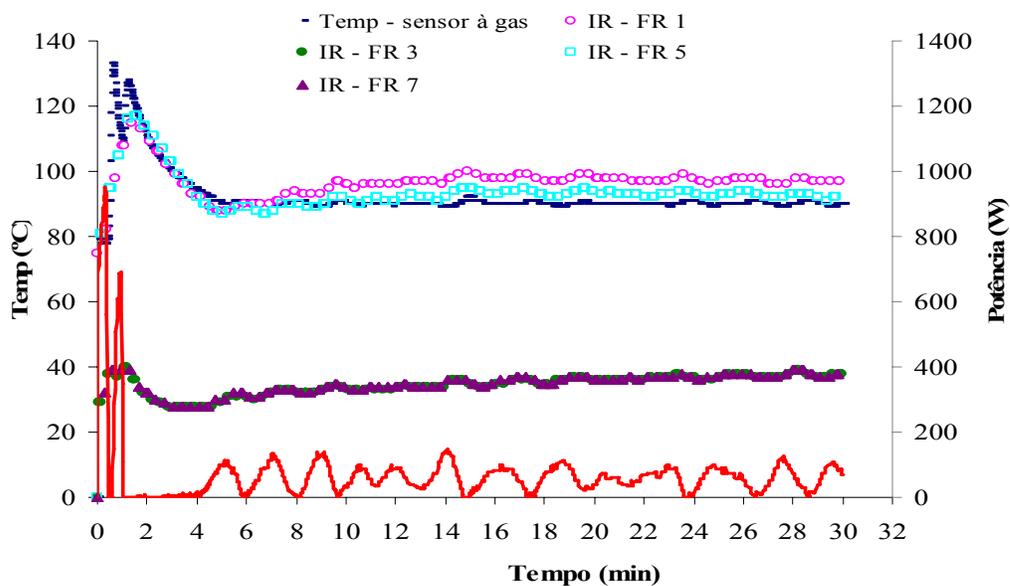
Nestes ensaios foi empregado o sistema de aquecimento micro-ondas utilizando o líquido iônico [OMIM] [BF4] e o desemulsificante D942 (ensaio D942SEP1) em duas das amostras inseridas no reator segundo a metodologia de adição semelhante ao testes descritos nos itens 4.3.3 e 4.3.4. A emulsão sintetizada neste teste apresentou as seguintes propriedades iniciais:

Tabela 19- Características da emulsão sintetizada com adição do OMIM BF4 e do D942 em frascos distintos

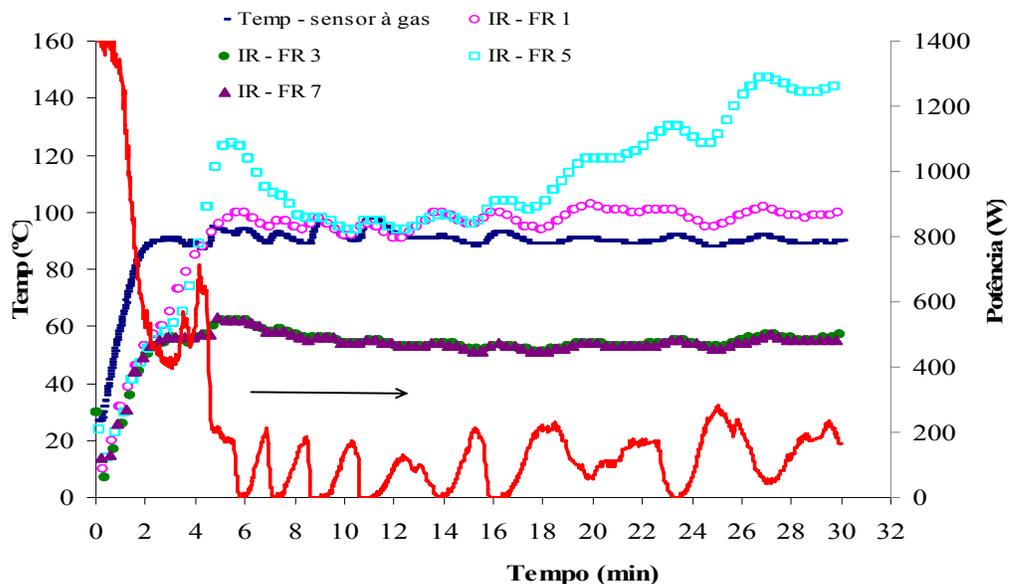
	[OMIM] [BF4]	D942
Teor de Água (%)	34,6	32,2
Diâmetro Médio Partícula D(0,5) ( $\mu\text{m}$ )	3,5	3,2
Tempo de Processamento (min)	30	30
Concentração de LI na emulsão ( $\mu\text{l/g}$ )	5,56	0,056

A concentração de LI na emulsão foi de 5,56  $\mu\text{l/g}$  e de desemulsificante D942 foi de 0,056  $\mu\text{l/g}$ . Observa-se que as concentrações de líquido iônico e desemulsificante empregadas não foram mantidas constantes nestes dois testes. As concentrações utilizadas foram aquelas que resultaram num melhor desempenho. Neste sentido a concentração de desemulsificante foi empregada em função das concentrações utilizadas pelo CENPES em testes de garrafa conduzidos à temperatura de 65°C. Cabe destacar que a temperatura dos testes realizados é de 90°C, superior à empregada nos testes de garrafa, auxiliando assim à ação do desemulsificante. Por outro lado, a concentração de líquido iônico foi fixada em função da melhor eficiência obtida nos testes de separação realizados até o momento. No teste com adição de desemulsificante foi realizado um experimento em aquecimento convencional com o intuito de comparar o efeito dos modos de aquecimento convencional e micro-ondas no desempenho do desemulsificante.

Nas Figuras 48 e 49 observa-se a formação de água livre nos frascos 1 e 5 onde foi adicionado aditivo químico através do aumento da temperatura do sensor IR. Destaca-se o distinto comportamento das curvas de aquecimento em função da adição ou não de produto químico mostrando que a adição deste produto é imprescindível para a formação de água livre nas condições praticadas nestes ensaios.



**Figura 48-** Curvas de aquecimento e potência aplicada no teste de quebra de emulsão adicionando [OMIM] [BF4].



**Figura 49-** Curvas de aquecimento e potência aplicada no teste de quebra de emulsão adicionando D942.

O resultado observado nas curvas de aquecimento foi verificado no final do ensaio através da determinação da eficiência da separação obtida em cada frasco. Os frascos 3 e 7 não apresentaram formação de água livre em ambos os testes, nem tampouco teve início o processo de sedimentação gravitacional. Já nos frascos 1 e 5, nos quais foi adicionado aditivo químico, observou-se a formação de água livre e eficiências elevadas para ambos os testes. A Tabela 20 resume estes resultados.

Tabela 20- Teor de água inicial e final e eficiência da separação obtida nos ensaios D942 e [OMIM] [BF<sub>4</sub>] para os distintos frascos.

	D942SEP1		[OMIM] [BF <sub>4</sub> ]	
	Teor de água%	EF%	Teor de água%	EF%
<b>inicial</b>	32,2 (t=0)		34,6	
FR-1	1,8	94,3	7,4	78,7
FR-3	33,1	0,0	33,5	0,0
FR-5	1,0	97,0	7,6	77,9
FR-7	32,9	0,0	34,1	0,0
convencional	5,4	83,4		

Observa-se na tabela anterior que as eficiências atingidas em ambos os testes quando usados aditivos químicos são bastante elevadas principalmente quando o aditivo empregado é o desemulsificante D942. Neste sentido o desempenho do desemulsificante foi ligeiramente melhor. Elevadas eficiências também foram encontradas em teste de aquecimento convencional empregando o desemulsificante D942. A eficiência deste teste resultou em valores de 83,4%, portanto levemente inferiores aos encontrados no teste com aquecimento micro-ondas, mostrando o que o modo de aquecimento dielétrico acelera a ação do desemulsificante.

#### ***4.3.6 Aplicação do LI [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e do Desemulsificante D942 na emulsão A/O, submetido ao aquecimento dielétrico – adicionando NaCl na fase dispersa .***

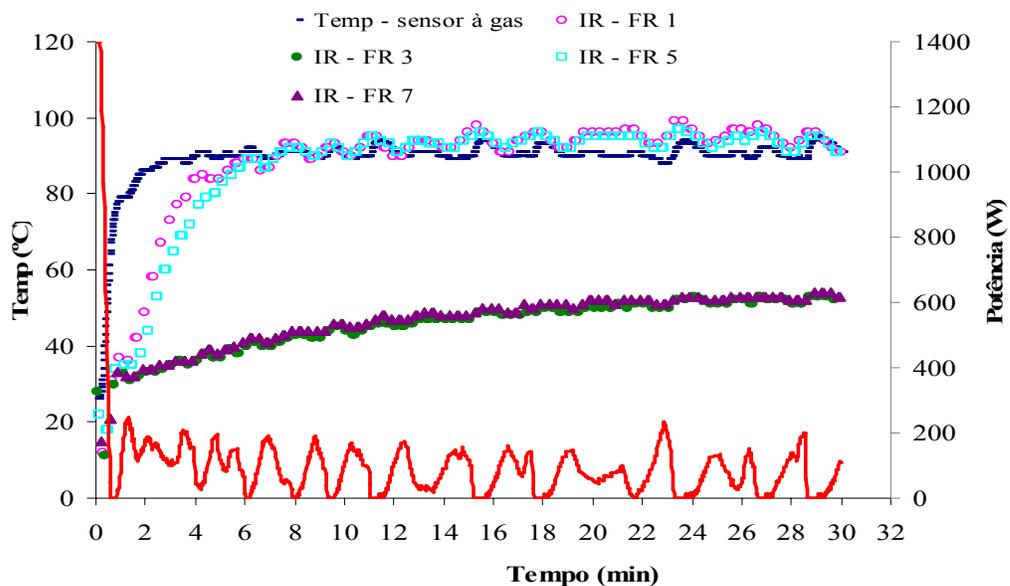
Os testes foram realizados em condições semelhantes ao anterior, variando a composição da fase dispersa, neste teste adicionou-se 50g/l de NaCl, este valor é tipicamente encontrado nas emulsões dos campos de petróleo. A emulsão sintetizada neste teste apresentou as seguintes propriedades iniciais:

Tabela 21- Características da emulsão sintetizada com adição do [OMIM] [BF<sub>4</sub>] e do D942 em frascos distintos

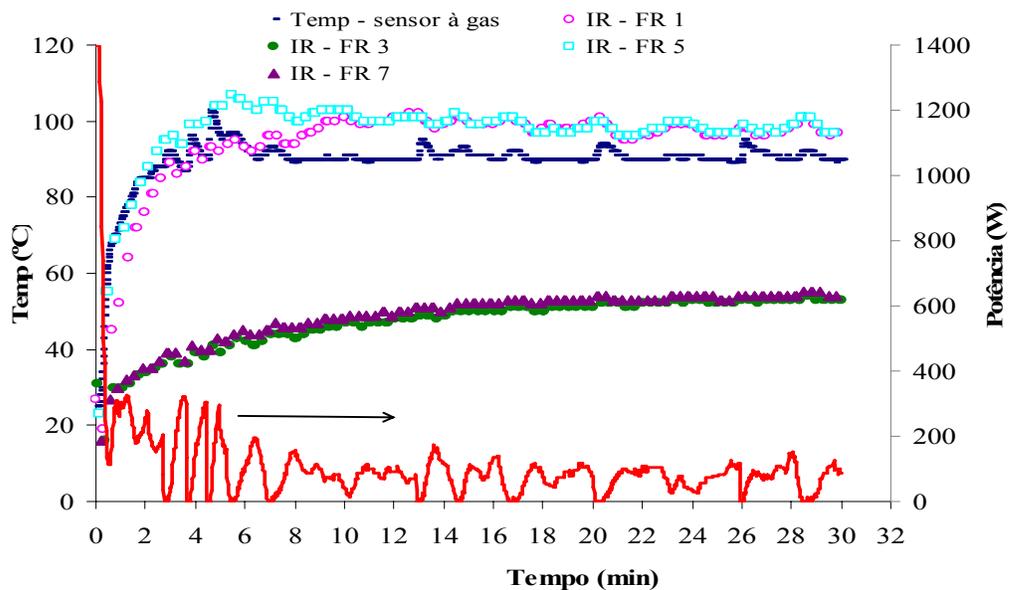
	[OMIM] [BF <sub>4</sub> ]	D942
Teor de Água (%)	31,5	31,5
Diâmetro Médio Partícula D(0,5) (µm)	2,8	2,8
Tempo de Processamento (min)	30	30
Concentração de LI na emulsão (µl/g)	5,56	0,056
Concentração de NaCl na fase dispersa (g/l)	50	50

Nas **Figuras 50 e 51** observa-se novamente o aumento na temperatura do sensor IR dos frascos 1 e 5 mostrando o início do processo de formação de água livre devido à adição de LI. Estes resultados podem ser confirmados na Tabela 22 onde são apresentadas as eficiências determinadas em cada frasco. Para os frascos onde se realizou adição de LI observou-se a

formação de água livre, ao passo que para os frascos contendo emulsão sem adição de LI não foram observadas nem formação de água livre nem início da sedimentação gravitacional.



**Figura 50-** Curvas de aquecimento e potência aplicada no teste de quebra de emulsão, com 50 g/l de NaCl na fase dispersa, adicionando [OMIM] [BF4]

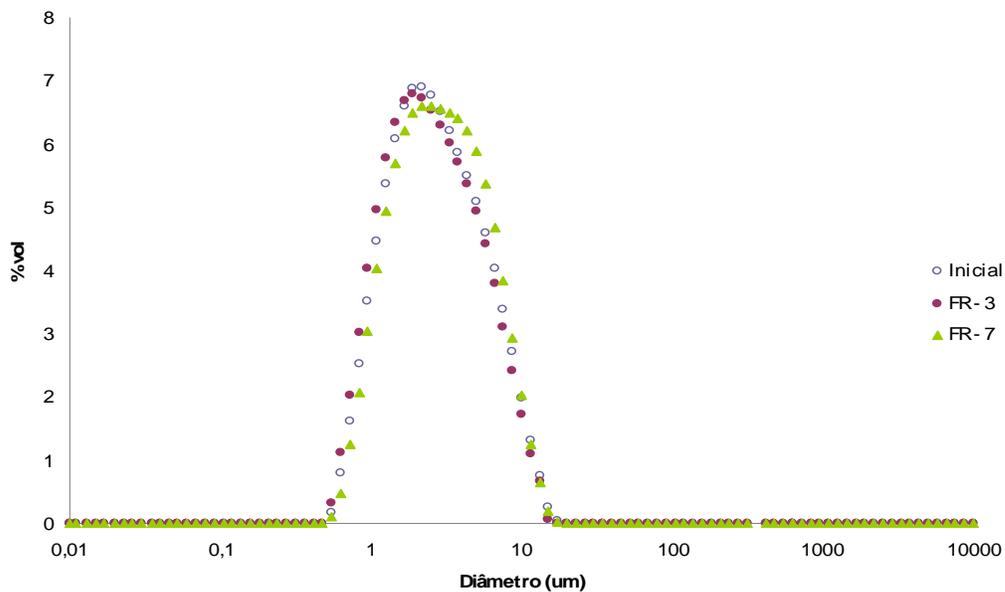


**Figura 51-** Curvas de aquecimento e potência aplicada no teste de quebra de emulsão, com 50 g/l de NaCl na fase dispersa, adicionando D942.

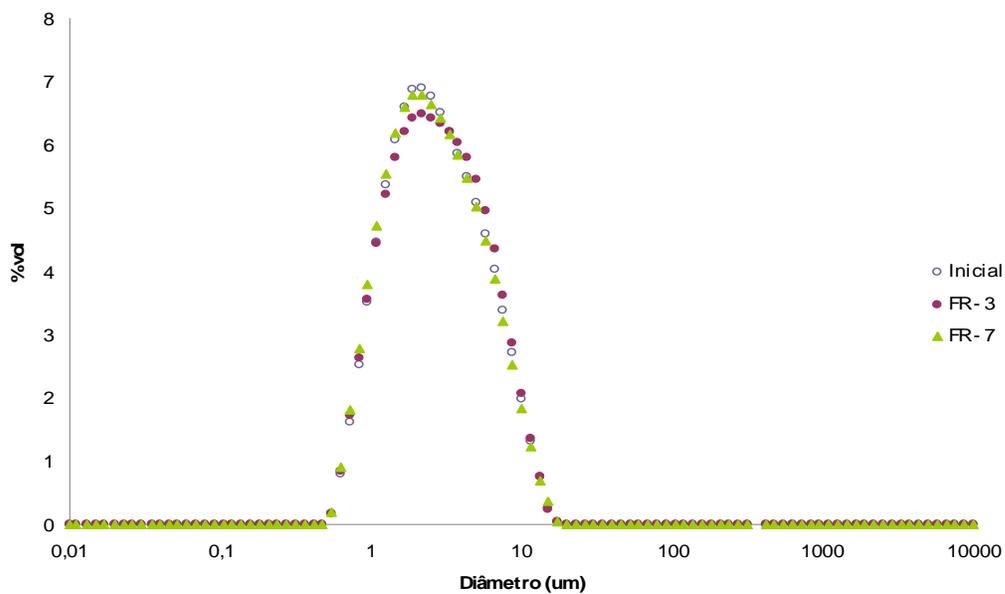
Tabela 22- Teor de água inicial e final e eficiência da separação obtidas nos ensaios [OMIM][BF4] e D942 para os distintos frascos.

	D942		[OMIM] [BF4]	
	Teor de água%	EF%	Teor de água%	EF%
<b>inicial</b>	31,5		31,5	
FR-1	7,0	77,7	4,9	84,3
FR-3	31,6	0,0	31,5	0,0
FR-5	10,3	67,0	10,5	66,7
FR-7	31,2	0,0	31,5	0,0

A utilização de salmoura como fase dispersa nas emulsões resultou na formação de uma emulsão mais estável que as emulsões empregadas em testes anteriores isentas de NaCl na fase dispersa. Este aumento de estabilidade pode ser comprovado através das curvas de DTG medidas no final do teste de quebra para as amostras inseridas nos frascos 3 e 7 (ver Figuras 52 e 53). Observa-se que as DTGs mensuradas após testes de quebra via micro-ondas não apresentaram mudanças relevantes quando comparadas com a distribuição da emulsão inicial o que significa que o processo de coalescência ainda não foi iniciado. Neste teste o desempenho do desemulsificante D942 na separação foi inferior, resultando em menores eficiências de desemulsificação quando comparadas ao teste descrito no item 4.3.5 (emulsão isenta de NaCl na fase dispersa). Por outro lado, para estas emulsões mais estáveis, o ensaio realizado com adição de líquido iônico apresentou desempenho equivalente ao observado no teste onde a emulsão é isenta de NaCl na fase dispersa, resultando inclusive em eficiência superior no caso específico da amostra adicionada no frasco-1.



**Figura 52-** Distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento (sem adição de aditivo químico) no teste [OMIM] [BF<sub>4</sub>].



**Figura 53-** Distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento no teste D942.

### ***4.3.7 Testes de Quebra de Emulsão sob Diversas Condições Operacionais***

Nesta seção serão apresentados alguns dos principais resultados obtidos em testes de desemulsificação para os quais foram variadas algumas condições experimentais com o intuito de melhor compreender a ação dos líquidos iônicos na desestabilização das emulsões de petróleo. As variáveis investigadas inicialmente foram:

- Tipo de líquido iônico – [OMIM] [BF4] ou [OMIM] [PF6].
- Concentração dos LIs utilizada nos testes – o intervalo investigado foi de 0,56 a 7,78 µl/g.
- Temperatura do processo – 65, 90 e 120°C
- Teor de água na fase dispersa – 30 e 50%.

No que se refere ao tipo de líquido iônico utilizado variou-se a hidrofília dos dois líquidos iônicos distintos, o [OMIM] [BF4] e o [OMIM] [PF6], ambos possuindo o cátion 1-octil-3-metilimidazólio e distinto ânion. O ânion PF6 devido ao seu elevado volume hidrodinâmico confere à molécula um caráter menos hidrofílico que o ânion BF4.

As taxas de aquecimento da emulsão no início de cada teste foram variadas com a finalidade de atingir a temperatura fixada para cada experimento de forma rápida (alguns minutos) ou em vários minutos (até 15 minutos).

As Tabelas **23** e **24** apresentam as condições experimentais, as propriedades da emulsão inicial e não resolvida após tratamento via micro-ondas assim como a eficiência da separação para cada um dos testes, para os LIs. A Tabela **23** e **24** resume os ensaios conduzidos com o líquido iônico [OMIM] [BF4] e [OMIM] [PF6], respectivamente.

Tabela 23- Propriedades das emulsões: inicial e não resolvida, condições experimentais e eficiência da separação obtida nos ensaios realizados com o líquido iônico [OMIM] [BF4]. (\*) Emulsões sintetizadas com salmoura (50g/L de NaCl) como fase dispersa. (\*\*) Teor de água do topo da emulsão não resolvida.

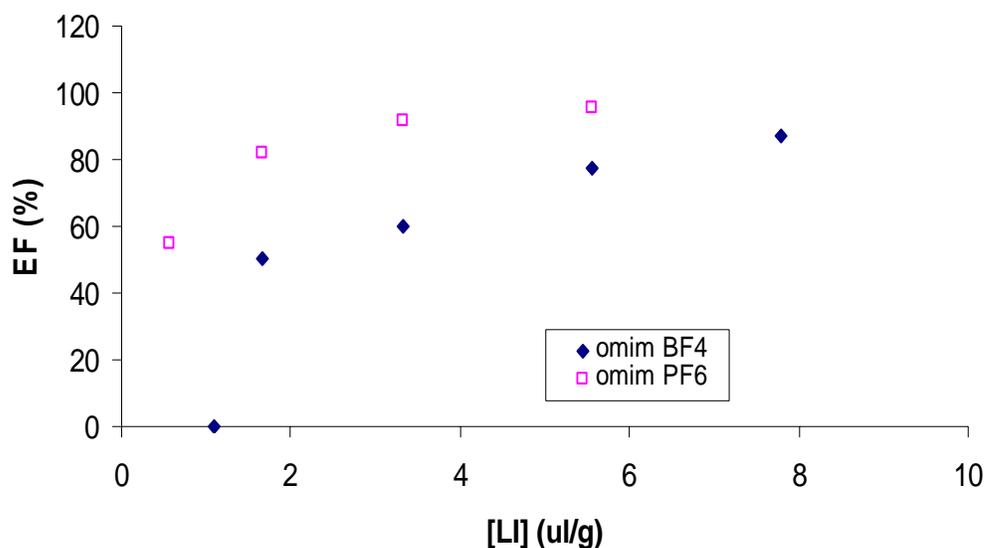
Ensaio	Tempo para atingir a temperatura alvo (seg)	Emulsão inicial		Condições Experimentais			Emulsão não resolvida	
		TA (%)	D(0,5) (µm)	[omimBF4] (µL/g)	Temp. (°C)	Tempo (min)	TA (%)	EF (%)
1	189	33,3	3,2	1,67	90	30	16,5	50,4
2	128	34,6	3,5	1,1	90	30	12,4(**)	0,0
3	189	34,6	3,5	3,33	90	30	13,7	60,2
4	130	33,6	3,4	5,56	90	30	9,1	73,0
5	161	33,6	3,4	5,56	90	30	7,7	77,2
6	162	34,1	3,1	7,78	90	30	4,4	87,1
7 (*)	228	31,5	2,8	5,56	90	30	4,9	84,3
8	124	34	3,3	5,56	120	30	4,3	87,3
9	49	34	3,3	5,56	65	30	14,7	56,8
10	112	51,1	3,9	5,56	90	30	6,4	87,4
11	84	51,1	3,9	5,56	90	15	9,6	81,2
12 (*)	201	33	2,5	5,56	90	30	5,7	82,7

Tabela 24- Propriedades das emulsões: inicial e não resolvida, condições experimentais e eficiência da separação obtida nos ensaios realizados com o líquido iônico [OMIM] [PF6]. (\*) Emulsões sintetizadas com salmoura (50g/L de NaCl) como fase dispersa.

Ensaio	Tempo para atingir a temperatura alvo (seg)	Emulsão inicial		Condições Experimentais			Emulsão não resolvida	
		TA (%)	D(0,5) (µm)	[omimPF6] (µL/g)	Temp. (°C)	Tempo (min)	TA (%)	EF (%)
1	103	30,8	3,5	5,56	90	30	1,4	95,6
2	57	31,3	3,2	5,56	90	15	2,0	93,5
3	144	31,3	3,2	3,33	90	30	2,7	91,4
4	157	32,1	3,7	1,11	90	30	5,7	82,2
5	175	32,1	3,7	0,56	90	30	14,5	54,7
6	87	33,5	5,9	0,56	65	30	31,1	7,0
7	172	33,5	5,9	0,56	120	30	3,8	88,6
8	238	50,9	2,5	0,56	90	30	11,6	77,2
9	900	33,2	2,5	0,56	90	45	20,0	39,8
10 (*)	196	33	2,5	0,56	90	30	24,0	27,1

A partir dos dados desta tabela pode ser observado que a concentração de LI adicionada na emulsão influencia bastante a eficiência da separação para ambos os líquidos iônicos empregados. A **Figura 54** apresenta de forma gráfica o aumento da eficiência com a concentração de LI, a partir dos resultados dos ensaios 1, 2, 3, 5 e 6 para o [OMIM] [BF4] e dos ensaios 1, 3, 4 e 5 para o [OMIM] [PF6]. Para todos estes ensaios as condições experimentais e as propriedades da emulsão sintetizada foram mantidas constantes, sendo a temperatura de 90°C, o tempo de processo de 30 min, o teor de água da emulsão próximo de 30%, a fase dispersa empregada foi água destilada e o diâmetro médio das gotas em entorno de 3 µm. O perfil de aquecimento aplicado permitiu um aquecimento rápido da emulsão de forma a atingir a temperatura fixada de 90°C num tempo médio inferior a 180 seg. Este tempo mostrou-se ligeiramente influenciado pela concentração de LI no sistema de tal forma que o aumento desta concentração permite a redução deste tempo em alguns segundos.

Os testes realizados com [OMIM] [PF6] apresentaram tempos de aquecimento um tanto inferiores aos encontrados para os ensaios com [OMIM] [BF4]. Esta última observação pode ser exemplificada a partir dos tempos de aquecimento determinados nos testes 3 (omimBF4) e 3 (omimPF6), nos quais a concentração de LI foi equivalente, com tempos de aquecimento de 189 s e 144 s, respectivamente. O aumento na concentração de LI também permite a diminuição da energia micro-ondas a ser irradiada para aquecer o sistema à temperatura desejada, fato que pode ser facilmente explicado pelas boas propriedades dielétricas dos LIs que favorecem a transformação da energia eletromagnética em calor. Neste sentido, para os ensaios 1(omimPF6) e 5(omimPF6), nos quais foram empregadas concentrações de LI de 5,56 e 0,56 µl/g, respectivamente, as energias aplicadas para o sistema atingir 90°C foi de 93,7 e 158,3 kJ, respectivamente.



**Figura 54-** Eficiência da separação em função da concentração de LI para testes conduzidos com [OMIM] [BF4] e [OMIM] [PF6].

A partir dos resultados apresentados na Figura 54 observa-se também desempenhos dos líquidos iônicos distintos em função da sua hidrofília. Assim, para concentrações equivalentes de LI, o líquido iônico [OMIM] [PF6], de menor hidrofília, apresentou os melhores desempenhos. Alguns dos resultados obtidos com este líquido iônico resultaram em eficiências bem elevadas, superiores à 95%, o que equivale a teores de água da emulsão residual próximos de 1%. Estas altas eficiências são também obtidas para este sistema com tempos de processo inferiores a 30 min. O ensaio 2 da série conduzida com [OMIM] [PF6] reproduz as condições experimentais do teste 1, porém com tempo de processo de unicamente 15 min. A eficiência final dos ensaios foi de 93,5 % com 15 min de processo e de 95,6% com 30 min de processo.

Estes resultados mostram que as propriedades do LI podem influenciar bastante o desempenho da desemulsificação, assim a simples mudança do ânion na molécula de LI pode acarretar diferenças nas concentrações a serem aplicadas de até 10 vezes inferiores. Especificamente, para o par de líquidos iônicos [OMIM] [BF4] e [OMIM] [PF6], os resultados indicam que a desemulsificação nas condições empregadas nestes ensaios é favorecida quando empregado um LI que se concentra de preferência na fase petróleo. Estes

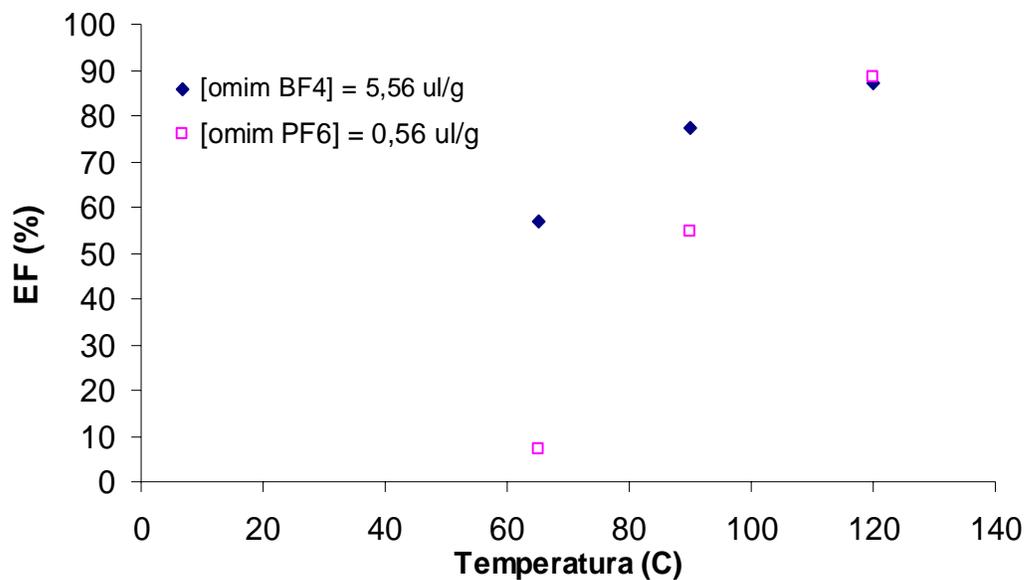
resultados devem ser confrontados com as curvas de aquecimento destes dois LIs e também com os valores de diminuição da tensão interfacial para ambos sistemas, com o intuito de melhor compreender a dinâmica de cada LI no processo de desmulsificação. Algumas hipóteses que justificariam as maiores eficiências observadas quando empregado o líquido iônico [OMIM] [PF6] podem ser levantadas e deverão ser melhor investigadas em estudos futuros:

- Propriedades dielétricas que favorecem um aquecimento pontual maior do [omim] [PF6].
- Difusão até a interface mais rápida do [OMIM] [PF6].
- Maior concentração do [OMIM] [PF6] na interface o que ocasionaria diminuição da tensão interfacial.
- Maior interação do [OMIM] [PF6] com espécies que se encontram na interface modificando as propriedades interfaciais de forma a favorecer a coalescência entre as gotas.

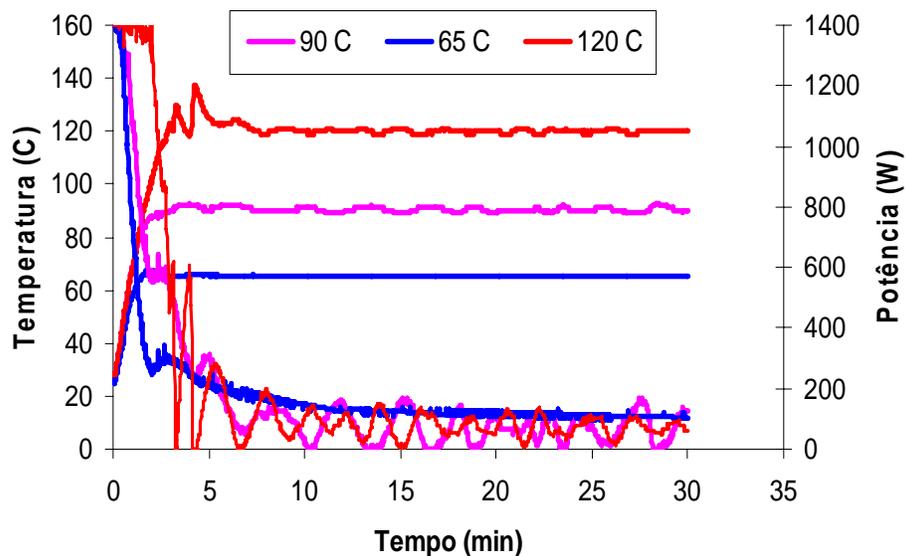
Outra condição experimental que influencia bastante a eficiência da desmulsificação é a temperatura do processo. A Figura 55 apresenta de forma gráfica os resultados dos ensaios 5, 8 e 9 para o [OMIM] [BF4] e os ensaios 5, 6 e 7 para o [OMIM] [PF6] conduzidos sob distintas temperaturas de processo. As condições empregadas nestes testes foram: tempo de processo de 30 min, teor de água da emulsão próximo de 30%, a fase dispersa empregada foi água destilada, o diâmetro médio das gotas entorno de 3  $\mu\text{m}$  e perfil de aquecimento rápido. Cabe destacar que o perfil de aquecimento definido permite atingir a temperatura desejada em cada ensaio em até 180 seg., mesmo para os testes conduzidos à maior temperatura de 120°C.

O perfil de aquecimento assim como a potência aplicada para os ensaios conduzidos sob distintas temperaturas empregando o líquido iônico [OMIM] [PF6] são apresentados na Figura 56. Observa-se que o aumento da temperatura do processo requer, nos primeiros minutos de teste, a aplicação da potência máxima permitida pelo equipamento (1400 W) durante um maior tempo, resultando numa energia micro-ondas aplicada mais elevada. No que se refere à concentração do líquido iônico, para os testes realizados com o [OMIM] [BF4] foi

estabelecida uma concentração de 5,56  $\mu\text{L/g}$  e para os ensaios realizados com o [OMIM][PF6] de 0,56  $\mu\text{L/g}$ .



**Figura 55-** Eficiência da separação em função da temperatura do processo para testes conduzidos com [OMIM] [BF4] e [OMIM] [PF6].



**Figura 56-** Curvas de aquecimento e potência aplicada para os testes conduzidos sob distintas temperaturas com o líquido iônico [OMIM] [PF6].

Observa-se a partir da **Figura 55** o aumento na eficiência da separação com a temperatura do processo. Este efeito é particularmente intensificado para os testes realizados com o [OMIM] [PF6]. A influência da temperatura observada nestes ensaios pode ser explicada pelo fato que as taxas de coalescência e sedimentação das gotas de água assim como a viscosidade da fase óleo e a velocidade de difusão dos líquidos iônicos à interface devem ser largamente influenciadas pela temperatura, resultando numa cinética de desemulsificação mais rápida quando aplicadas maiores temperaturas.

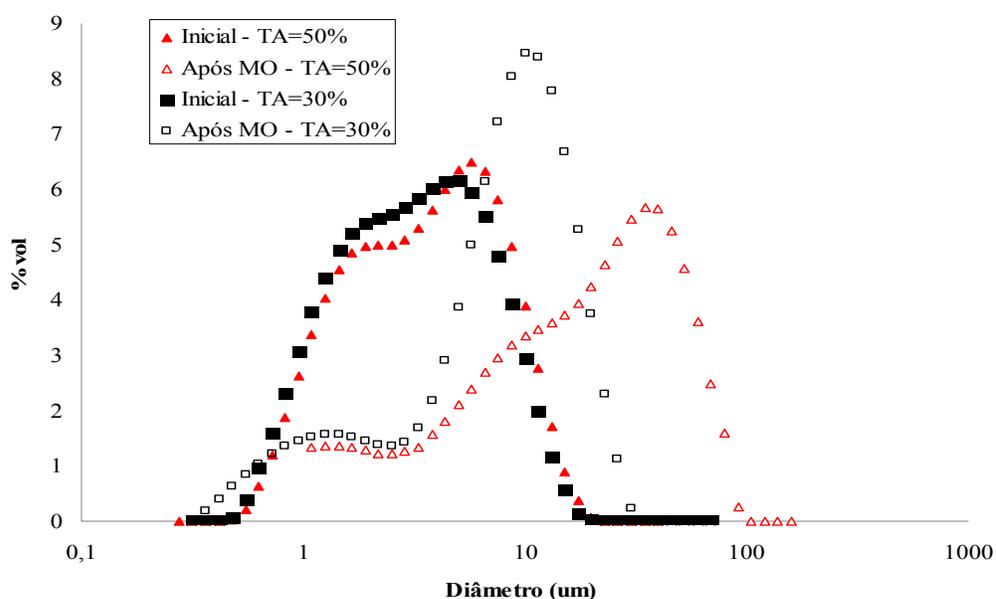
O teor de água da emulsão inicial e a composição da fase dispersa são outras variáveis que foram investigadas a partir de testes de desemulsificação. Neste sentido, foram realizados ensaios com teores de água iniciais de 50% e água destilada como fase dispersa (ensaios 10 e 11 para o [OMIM] [BF4] e ensaio 8 para o [OMIM] [PF6]) e testes com teores iniciais de água de 30% e salmoura (50 g/L de NaCl) como fase dispersa (ensaio 7 para o [OMIM] [BF4] e ensaio 10 para o [OMIM] [PF6]). As condições operacionais nestes ensaios foram: temperatura de 90°C, tempo de processo entre 15 e 30 min e rampa de aquecimento rápida.

Observa-se a partir dos resultados de eficiência da desemulsificação determinados nestes ensaios (Tabelas 23 e 24), que o aumento do teor de água da emulsão inicial resulta num incremento da eficiência da separação para os ensaios conduzidos com ambos os líquidos iônicos e condições experimentais equivalentes. Assim, para os testes com [OMIM] [BF4] foram obtidas eficiências de 77,2% para a emulsão com teor de água de 30% (ensaio 5) e de 87,4% para a emulsão com teor de água de 50% (ensaio 10). Já para os testes com [OMIM] [PF6] foram obtidas eficiências de 54,7% para a emulsão com teor de água de 30% (ensaio 5) e de 77,2% para a emulsão com teor de água de 50% (ensaio 8). Novamente, ressalta-se que a concentração de líquido iônico empregada nos testes com [OMIM] [BF4] foi de 5,56 µl/g e para os testes com [OMIM] [PF6] foi de 0,56 µl/g.

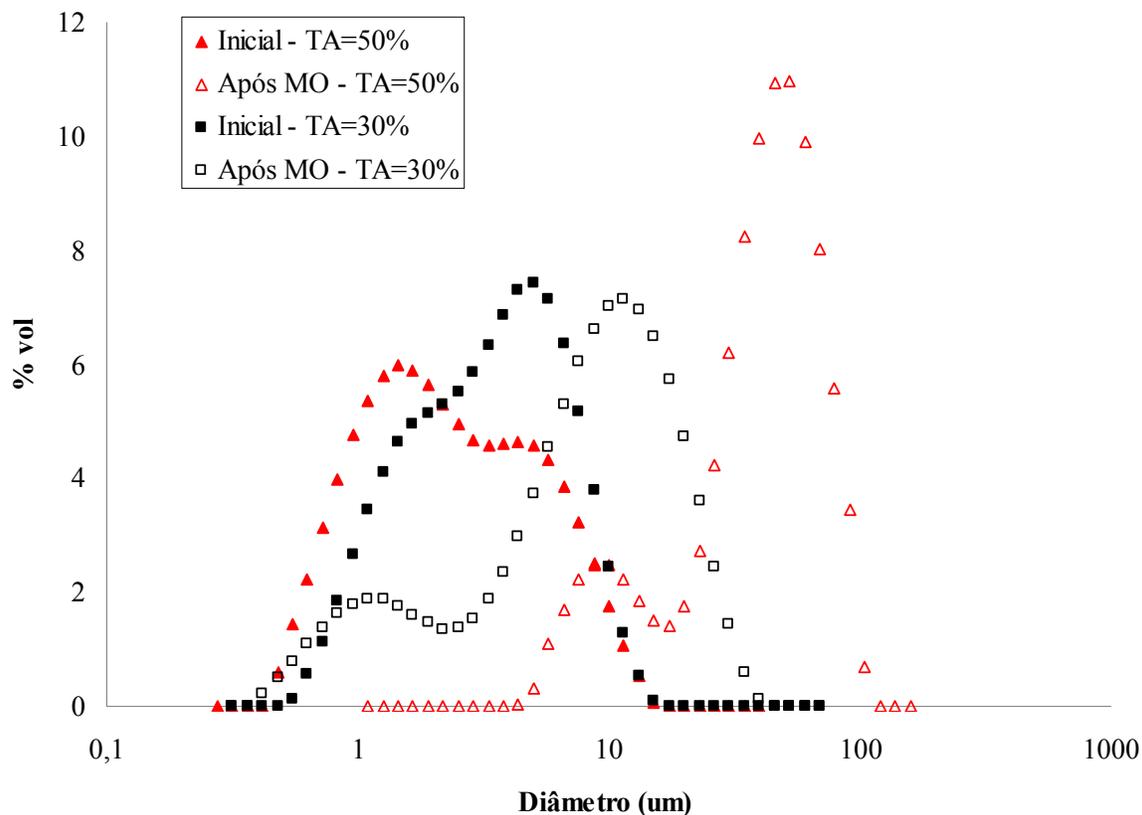
A relação entre o melhor desempenho da desemulsificação e o incremento do teor de água não é um efeito que pode ser atrelado unicamente à adição de líquido iônico na emulsão. Na realidade, o aumento do teor de água com o conseqüente incremento do número de gotas

presentes no sistema favorece a coalescência entre as gotas de água de forma que a adquirirem um diâmetro suficientemente elevado para dar início à sedimentação e formação de água livre.

A aceleração na cinética de coalescência com o teor de água inicial da emulsão é ilustrada através das curvas de DTG apresentadas nas Figuras 57 e 58. As curvas de DTG correspondem a emulsões sintetizadas com 30% e 50% de teor de água e à emulsões obtidas após tratamento micro-ondas sem adição de líquido iônico (frasco 3 do reator micro-ondas). Observa-se através destas curvas, o deslocamento das distribuições para diâmetros elevados após tratamento via micro-ondas principalmente para os testes com 50% de teor de água inicial. Apesar do tratamento micro-ondas promover a coalescência da emulsão, não foi observada formação de água livre nas amostras isentas de líquido iônico.



**Figura 57-** Distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo do frasco 3 após tratamento (sem adição de aditivo químico).



**Figura 58-** Distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo do frasco 3 após tratamento (sem adição de aditivo químico).

A composição da fase aquosa é outra variável que certamente influencia bastante a eficiência da separação em processos com adição de líquidos iônicos uma vez que esta composição afetará a solubilidade dos líquidos iônicos nas distintas fases e a disposição na interface fase água-óleo.

A composição da fase aquosa pode ser variada em termos de concentração de sais, tipo de sais, pH, etc. Neste estudo unicamente a adição de NaCl com concentração de 50 g/L foi investigada. As condições experimentais destes testes foram: teor de água da fase aquosa de 30%, temperatura de 90°C, tempo de processo de 30 min e taxa de aquecimento rápido. As concentrações empregadas de LI foram de 5,56 µl/g para o [OMIM] [BF4] e de 0,56 µl/g para o [OMIM] [PF6].

A partir dos resultados de eficiência determinados nestes ensaios e apresentados nas Tabelas 22 e 23, observa-se um efeito distinto do aumento do teor de NaCl na fase dispersa em função do tipo de LI. Para o [omim] [BF<sub>4</sub>] o aumento na salinidade resultou num aumento ligeiro no desempenho da desemulsificação, sendo as eficiências encontradas para a emulsão isenta de sais (ensaio 5) de 77,2% e para a emulsão com salmoura de 84,3% (ensaio 7). Este último ensaio empregando salmoura como fase dispersa foi repetido através do ensaio 12, utilizando o líquido iônico [OMIM] [BF<sub>4</sub>], resultado de outra batelada de síntese do LI. Observa-se que a eficiência obtida neste teste foi de 82,7% confirmando-se o resultado anterior e validando-se também a reprodutibilidade da metodologia de síntese do LI. O maior desempenho da desemulsificação observado com o aumento da salinidade é um efeito que pode ser atribuído ao líquido iônico adicionado uma vez que, como apresentado neste trabalho o aumento da salinidade resulta num incremento da estabilidade da emulsão. Desta forma, o simples tratamento deste tipo de emulsões com micro-ondas nas condições empregadas neste estudo é insuficiente para promover o início da coalescência entre as gotas da fase dispersa, fruto de elevada estabilidade destas emulsões.

No que se refere ao [OMIM] [PF<sub>6</sub>], o aumento do teor de NaCl na fase aquosa resultou numa diminuição no desempenho da separação, sendo as eficiências encontradas para a emulsão isenta de sais (ensaio 5) de 54,7% e para a emulsão com salmoura de 27,1% (ensaio 10). A partir destes resultados acredita-se que a composição da fase dispersa é uma variável que deve ser dada bastante atenção, relacionando testes de desemulsificação com estudos de solubilidade de líquidos iônicos em função da composição da fase aquosa assim como investigar como mudanças nesta composição influenciam as propriedades interfaciais dos filmes tensoativos em presença de líquidos iônicos de natureza distinta.

## Capítulo 5

### *5 Conclusões e Perspectivas*

Este trabalho apresenta uma nova tecnologia a ser empregada no processamento primário de petróleo. Os resultados apresentados são inovadores na literatura científica, onde não existem relatos da aplicação simultânea de líquido iônico e micro-ondas para a quebra de emulsões A/O de petróleo.

Os testes realizados neste trabalho denotam que os líquidos iônicos quando submetidos às irradiações de micro-ondas agem como desemulsificante, promovendo a separação de emulsões de petróleo. Pode-se afirmar que capacidade de absorver as irradiações micro-ondas e de se posicionar na interface água-óleo, confere a estas substâncias características importantes no processo de desestabilização das emulsões de petróleo, uma vez que a combinação destes dois efeitos permite o direcionamento da radiação micro-ondas para a interface, favorecendo então a destruição do filme interfacial em torno das gotas.

A eficiência de separação depende de vários fatores observados no trabalho. No que se refere ao líquido iônico, variou basicamente com a estrutura molecular (neste trabalho foi investigada a influência da natureza do ânion) e concentrações empregadas. Os parâmetros adotados nos diversos testes realizados como temperatura e tempo do processamento, adição de NaCl na fase dispersa, velocidade de aquecimento também influenciaram na eficiência de separação. O processo conduzido com o [OMIM] [PF6] se mostrou significativamente mais eficiente, chegando inclusive a atingir valores próximos a 1% de teor de água na emulsão resolvida, corroborando a importância de estudos futuros a respeito do efeito da estrutura molecular do líquido iônico no processo de desestabilização. Cabe enfatizar que este trabalho não mapeou todos os mecanismos de ação que conferem aos líquidos iônicos agirem como desemulsificantes. Estudos mostram que os LIs podem formar ligações químicas com compostos poliaromáticos e/ou policíclicos aromáticos com heteroátomos (O, N, S)

incorporados na sua estrutura. Tais compostos são tipicamente encontrados nos petróleos e interfaces das emulsões água-óleo e podem ser parcial ou completamente removidos da sua matriz original sendo os LIs o meio de extração.

Por fim, os resultados obtidos são encorajadores e indicam o grande potencial dos líquidos iônicos na aplicação de interesse. Serão necessários mais estudos para otimização do processo de adição dos líquidos iônicos, como a identificação do LI mais apropriado, estudos de solubilidade dos LIs em solventes adequados à indústria do petróleo.

## Capítulo 6

### **6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1- ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L. MUNRO, H.; RASHEED, R.K.; TAMBYRAJAH, Preparation of novel moisture-stable, Lewis acidic liquids containing quaternary salts with function side chains, *V. Chem,Commum*, p. 2010, 2001.
- 2- ALTERMAN, M. and HALLBERG, A., Fast Microwave-Assisted Preparation of Aryl and Vinyl Nitriles and the Corresponding Tetrazoles from Organo-halides, *J. Org. Chem.*, 65, p. 7984-7989, 2000.
- 3- ANTHONY, J. L., "Gas Solubilities in Ionic Liquids: Experimental Measurements and Applications"; University of Notre Dame, Indiana, 2004.
- 4- ARNOLD, K. E. and SMITH, H. V. Crude Oil Emulsions. In: Bredley, **Petroleum Engineering Handbook**, 3 rd ed., cap.19, Richardson – Texas – USA, Society of Petroleum Engineer, 1992.
- 5- ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T., Surfactant Systems, Their Chemistry Pharmacy and Biology, *Chapman an Hall*, New York, 1983.
- 6- AUFLEM, I. H., Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology – Trondheim, 2002.
- 7- BANNWART, A.C.; TREVISAN, O.V. Óleos pesados: Oportunidades e desafios para a pesquisa. CEPETRO on line - Unicamp, n. 19, 2006.
- 8- BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. X.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI; M. C. F.; SABADINI, E.; *Química Nova*, 24(6), p. 901-904, 2001.

- 9- BECKER, J. R., **Crude Oil Waxes Emulsion and Asphaltenes**, PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.
- 10- BERLAN, J.; Microwaves in chemistry : another way of heating reaction mixture, *Radiat. Phys. Chem.*, 45(4), p. 581-589, 1995.
- 11- BERTHOD, A; RUIZ-ANGEL, M.J.; CARDA-BROCH, S., Ionic liquids in separation techniques, *Journal of Chromatography A*, v. 1184, p. 6-8, 2001.
- 12- BLANCHARD, L.A.; BRENNECKE, J.F., Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial and Engineering Chemical Reserch*, 40, p. 287-292, 2001.
- 13- BLANCHARD, L.A; GU, Z.; BRENNECKE, J. F., "High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO<sub>2</sub> Systems", *J. Phys. Chem. B*, Vol.105, 2437-2444, 2001.
- 14- BLESIC, M.; MARQUES, M. H.; PLECHKOVA, N. V. ; SEDDON, K. R. ; REBELO, L. P. N. ; LOPES, A., Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution, *Green Chemistry*, 9, p.481-490, 2007.
- 15- BOWLAS, C.J.; BRUCE, D.W.; SEDDON, K.R.J., Liquid-Crystalline ionic liquid, *Chem. Soc., Chem. Commun*, 1625, 1996.
- 16- BOWERS, J.; CRAIG P. B., MARTIN, P. J.; GUTIERREZ, M. C. V. Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids, *Langmuir*, 20, p. 2191 – 2198, 2004.
- 17- BRENNECKE, J.; MAGINN, E., Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing, *AIChE Journal*, 47, p. 2384-2389, 2001.
- 18- CALEMMA, V.; IWANSKY, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Stuctural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy & Fuels*, 9, p. 225-230, 1995.

- 19- CASSOL, C. C., UMPIERRE, A. P., EBELING, G., FERRERA, B., CHIARO, S. S. X., DUPONT, J., On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids, *Int. J. Mol. Sci.*, v.8, p. 593-605, 2007.
- 20- CHAN, B. K. M.; CHANG, N. H. ; GRIMMETT, M.R., *Aust. J. Chem*, 30, p.2005-2013, 1977.
- 21- CHANG, C. C.; CHEN, C., *Sep. Sci. Technol.*, v.37(15), p.3407, 2002.
- 22- COLLINS, I. R., PLECHKOVA, N. V., ANDERSON, K., Process for removing sulfur-containing acids from crude oil, WO2007738307 (A2), 2007.
- 23- CONSORTI, C. S.; SOUZA, R. F.; DUPONT, J., Líquidos Iônicos Contendo o Cátion Dialquilimidazólio: Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Comportamento em Solução, *Quim. Nova*, 24 (6), p.830-837, 2001.
- 24- COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- 25- CROSTHWAITE, J. M.; MULDOON, M. J.; DIXON, J. K.; ANDERSON, J. L.; BRENNECKE, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, p. 559-568, 2005
- 26- CUNHA, R. E. P.; **Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, ITP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.
- 27- DAVIS, J. H. J.; GORDON, C. M.; HILGERS, C.; WASSERSCHIED in: P.Wasserscheid, T. Welton (Eds.), **Ionic Liquid Synthesis**, Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, p. 7–40, 2003.

- 28- ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, A. T.; MacFARLANE, C. B., Solubilization by Surface Active Agents, *Chapman an Hall*, London, 1968.
- 29- FANG, C. S.; CHANG, B. K. L.; LAI, P. M. C., Microwave demulsification, *Chem. Eng. Comm.*, 73, p.227-239, 1988.
- 30- FINGAS, M. F.; FIELDHOUSE, B.; LANE, J.; MULLIN, J. V. Studies of water-in-oil emulsions: Long-term stability, oil properties, and emulsions formed at sea. In: *Proceedings of the Twenty-Third Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar*, p. 145-160, Canadá, 2000.
- 31- FIRESTONE, M. A.; DZIELAWA, J. A.; ZAPOL, P.; CURTISS, L. A.; SEIFERT, S.; DIETZ, M. L. Lyotropic liquid –crystalline gel formation in a room-temperature ionic liquid, *Langmuir*, v.18, p.7258, 2002.
- 32- FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; GONZÁLES, G.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S. Emulsões e Borrás (Parte 1): Teoria da Formação e Quebra das Emulsões, *Boletim Técnico Petrobras*, 31(2), p. 95-103, 1988.
- 33- FREIRE, M.G.; CARVALHO, P.J.; FERNANDES, A.M.; MARRUCHO, I.M.; QUEIMADA A.J.; COUTINHO, J.A.P., Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, p. 621-630, 2007.
- 34- FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S.; SANTOS, A. F.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais Aplicações das Micro-ondas no Refino de Petróleo, *Química Nova*, 31, 6, p. 1553-1561, 2008.

- 35- FOX, D. M.; GILMAN, J. W.; De LONG, H. C. ; TRULOVE, P. C., TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, p.900-905, 2005.
- 36- FREDLAKE, C. P.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; BRENNECKE, J. F., *J. Chem. Eng.* 49 p.954–964, 2004.
- 37- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P.; Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating, *Chemical Society Reviews*, 27, p. 213-223, 1998.
- 38- GEDYE R., SMITH, F.; WESTAWAY, K.; HUMERA, A.; BALDISERA, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, L. The Use of Microwave Ovens for Rapid Synthesis, *Tetrahedron Lett*, v.27, p.279, 1986
- 39- GEUENS, J., KREMSNER, J. M., NEBEL, B. A., SCHOBER, S., DOMMISSE, R. A., MITTELBACH, M., TAVERNIER, S., KAPPE, C. O., MAES, B. U. W., Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical conditions, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 643-645, 2008.
- 40-GOUAL, L.; FIROOZABADI, Measuring asphaltenes and resins, and dipole moment in petroleum fluids, *AIChE J.*, 48(11), p.2646-2663, 2002.
- 41- GUNAL, O. G.; ISLAM, M. R.; J. Alteration of Asphaltic Crude Rheology with Eletronagnetic and Ultrasonic Irradiation, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 26, p.263-272, 2000.
- 42- GU, Z.; BRENNECKE, J. F., "Volume Expansivities and Isothermal Compressibilities of Imidazolium and Pyridinium-Based Ionic Liquids", *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 47, 339-345, 2002.

43- HAVRE, T. E. and SJÖBLOM, J. Emulsion Stabilization by means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 228, p. 131 – 142 , 2003.

44- HAYES, B., *Microwave synthesis – Chemistry at the speed of light*, CEM Publishing, Matthews, 2002.

45- HEINTZ, A.; KULIKOV, D.V.; VEREVKIN, S.P., Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-n-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34, p. 1341-1347, 2002.

46- HOFFMANN, J.; NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; WASSERSCHIED, P., Ionic liquids and their heating behaviour during microwave irradiation – a state of the art report and challenge to assessment, *Green Chemistry*, 5, P.296-299, 2003.

47- HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. J., Liquid-Crystalline ionic liquid, *Chem. Soc. Chem. Commun*, p.1625, 1996.

48- HOLBREY, J. D., MULLAN, C. L., Ionic liquids and their use in extraction processes, EP1854786 (A1), 2007.

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

50- JAITELY, V.; KARATAS, A.; FLORENCE, A.T. Water-immiscible room temperature ionic liquids (RTILs) as drug reservoirs for controlled release, *International Journal of Pharmaceutics*, 354, p. 168-173, 2008.

- 51- JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C., Vogel-Análise Química, 5ª ed., LTC, p. 279 -293, Rio de Janeiro, 1992.
- 52- JUNGnickel, C.; LUCZAK,J.; RANKE,J.; FERNANDEZ,J.F.; MULLER,A.; THOMING, J., Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 316, p. 278 – 284, 2008.
- 53- KANAKUBO, M.; HARRIS, K.R.; TSUCHIHASHI, N.; IBUKI, K.; UENO, M., Temperature and pressure dependence of the electrical conductivity of the ionic liquids 1-methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborato, *Fluid Phase Equilibria*, v. 261, p. 414-420, 2007.
- 54- KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: a State-Of-the-Art Review, *SPE Annual Technical Conference and exhibition*, 77497, Santo Antônio, Texas, USA, 2002.
- 55- LEE, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Science & Technology Bulletin*, 5, p. 117-126, 1999.
- 56- LEVINE, S.; BOWEN, B. D.; PARTRIDGE, S. J. Stabilization of Emulsions by Fine Particles I. Partitioning of Particles Between Continuous Phase and Oil/Water Interface, *Colloids and Surfaces*, 38, p. 325-343, 1989.
- 57- LIAOYUAN, M.; SHANLIN, Z.; QIKAI, Z.; PING, L.; WENLING, G.; CHENGMING, L.; *Petrol. Refin. Eng.*, v. 36(10), p.15, 2006
- 58- LIDSTRÖM, J.; TIERNEY, B.; WATHEY; WESTMAN,J., Microwave assisted organic synthesis – a review, *Tetrahedron*, v. 57, p. 9225-9283, 2001.
- 59- LIU, J.; JONSSON, J.A; JIANG, G., Application of ionic liquids in analytical chemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 24, 2002.

- 60- LUCZAK, J.; HUPKA, J.; THOMING, J.; JUNGNICHEL, C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 329, p. 125-133, 2008.
- 61- MACFARLANE, D.R.; MEAKIN, P.; SUN, J.; AMINI, M.; FORSYTH, J. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phase, *Phys Chem.*, 103, p. 4164-4170, 1999.
- 62- MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P.K.; Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, p. 242-253, 1997.
- 63- MEREDITH, R.; *Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating*, The Institution of Electrical Engineers, Herts, 1988.
- 64- MIDTTUN, Ø.; KALLEVIK, H.; SJÖBLUM, J.; KVALHEIM, O. Multivariate Screening Analysis of water-in-Oil Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy III. Model Emulsions Containing Asphaltenes and Resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, p.262-271, 2000.
- 65- NIEVES, J. **Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions** - Tese de Doutorado -Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.
- 66- NUECHETER, M.; ONDRUSCHKA, B.; JUNGNICHEL, A.; MUELLER, U., Organic processes initiated by non-classical energy sources, *J. Phys. Org. Chem.*, 13, p. 579-586, 2000.
- 67- NGO, H. L.; LeCOMPTE, K.; HARGENS, L.; McEWEN, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 357-358, p. 97-102, 2000.

- 68- OLIVEIRA, R.C.G., FIGUEIREDO, A M P. Avaliação das metodologias atualmente utilizadas no dimensionamento de vasos separadores líquido-líquido, *Bol. Téc. Petrobras*, 1989.
- 69- PAPAICONOMOU, N.; SALMINEN, J.; LEE, J.M.; PRAUSNITZ, J.M. Physicochemical Properties of Hydrophobic Ionic Liquids Containing 1-Octylpyridinium, 1-Octyl-2-methylpyridinium Cations, *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p 833 – 840, 2007.
- 70- PEREIRO, A.B.; LEGIDO, J.L.; RODRIGUEZ, A., Physical properties of ionic liquids based on 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hexafluorophosphate as anion and temperature dependence, v. 39, p. 1168-1175, 2006.
- 71- PHILLIPS, J.N., The energetics of micelle formation, *Trans. Faraday Soc.*, v. 51, p. 561, 1955.
- 72- POTEAU, S., ARGILLIER, J-F. Influence of pH on stability and dynamic properties at the oil-water interface, *Energy & Fuels*, v.19, p.1337-1341, 2005.
- 73- RAMALHO, J. B.V. S., Efeito do Envelhecimento sobre Viscosidade e Estabilidade de Emulsões de Petróleo do tipo água-óleo, *Bol. Téc. Petrobras*, 42, p. 100-103, 2000.
- 74- REBELO, L.P.N.; EARLE, M.J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, M.A.; LOPES, J.N.C.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K.R.; WIDEGREN, J.A. The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439, p-831, 2006,.
- 75- ROUSSY, G.; PEARCE, J. A.; Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields: *Physical and Chemical Processes*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1995.
- 76- SALAGER, J. L. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte Parte B. Propiedades de las emulsiones y su medición. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, 1999.

- 77- SANMAMED, Y. A.; GONZALEZ-SALGADO, D.; TRONCOSO, J.; CERDEIRIÑA, C.A.; ROMANI, L. Viscosity induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibration tube densitometry, *Fluid Phase Equilibria*, 252, p. 96 - 102, 2007.
- 78-SANSEVERINO, A. M.; Micro-ondas em Síntese Orgânica, *Quím. Nova*, 25(4), p.660-667, 2002.
- 79- SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; MELO, R. *Relatório Estabilidade de Emulsões*, Universidade Tiradentes e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Aracaju, Sergipe, Brasil, 2006.
- 80- SANTOS, V. M. L., Estruturas e Propriedades de Flúidos Super Críticos e Líquidos Iônicos, tese de doutorado, UFPE, Recife, PE, Brasil, 2004.
- 81- SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry, v. 231, **Advanced Chemistry Series**, ACS, p. 79-129, 1992.
- 82- SEDDON, K. R., In: *The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings*; BOGHOSIN, S., DRACOPOULOS, V., KONTOYANNIS, C. G.; VOYIATZIS, G. A.; Eds.; *Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes*: Patras, p.131-135, 1999.
- 83- SHI, L. J., SHEN, B. X., WANG, G. Q., Removal of naphthenic acids from Beijiang crude oil by forming ionic liquids, *Energy & Fuels*, v.22, p. 4177-4181, 2008.
- 84- SIRIEIX-PLENET, J., GAILLON, L., LETELLIER, P., TALANTA. Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water, *Potentiometric and conductimetric studies*. v.63, p. 979, 2004.

- 85- SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A., *Principios de Análise Instrumental*, ed 5a, Porto Alegre, Bookman, 2002
- 86- STRAUSS, C. R., *Microwave-assisted Organic Chemistry in Pressurized Reactors*, in Loupy, A.; *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, cap. 2, 2002.
- 87- STUERGA, D.; DEMOTTE, M. A.; IN LOUPY, A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, p.1-33, 2002.
- 88- SULLIVAN, A. P., KILPATRICK, P. K., *The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, p. 3389-3404, 2002.
- 89- SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T. E., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E. E., KALLEVIK, H., *Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance*, *Advanced Colloid in Interface Science*, v.100-102, 399-473, 2003.
- 90- SUAREZ, P. A. Z.; DULLIUS, J. E. L.; EINLOFT, S.; de SOUZA, R. F.; DUPONT, J., *Synthesis and Physical-chemical properties of ionic liquid based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation*, *Journal of Chemical Physical*, v. 95, p. 1626, 1998.
- 91- TAMBE, D.; PAULIS, J.; SHARMA, M. M. *Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions: IV - Evaluating the Effectiveness of Demulsifiers*, *J. Coll. Interface Science*, v. 171, p. 463-469, 1995.
- 92- TEJWANT, S.; KUMAR, A., *Self-aggregation of ionic liquids in aqueous media: A thermodynamic study*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 318, p. 263-268, 2007.

- 93- THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. A. D.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 1 ed., capítulo 9, Rio de Janeiro, Interciência, 2004.
- 94- THUERY, J.; Les microondes et leurs effets sur la matière, *Lavoisier*, Paris, 1989.
- 95- TOKUDA, H.; HAYAMIZU, K. I.; SUSAN, M. A. B. H.; WATANABE, M., *J. Phys.Chem. B* 109, p.6103–6110, 2004.
- 96- WASHINGTON, C. Particle Size Analysis in Pharmaceutics and Others Industries – Theory and Practice, Chichester – England, LTC – Ellis Horwood Limited, 1992.
- 97-WANG, J.; WANG, H.; ZHANG, S.; ZHANG, H.; ZHAO, Y., Conductivities, Volumes, Fluorescence, and Aggregation Behavior of Ionic Liquids [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] and [C<sub>n</sub>mim]Br (n = 4, 6, 8, 10, 12) in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 111, p.6181-6188, 2007.
- 98- WAKAI, C.; OLENIKOVA, A; OTT, M.; HERMANN, W., How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 109, p.17028-17030, 2005.
- 99- WIDEGREN, J. A.; SAURER, E.M.; MARSH, K.N.; MAGEE, J.W., Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity, *J. Chem. Thermodynamics*, v.37, p. 569-575, 2005.
- 100- WOLF, N. O., Use of Microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water. Patente US pat. 4,582,629, 1986.
- 101- VALKENBURG, V.; VAUGHN, R.L.; WILLIAMS, M.; WILKES, J.S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Thermochim. Acta*, 425, p.181-188, 2005

102- VILA, J.; VARELA, L.M.; CABEZA, O. Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7413–7417, 2007.

103- YEUNG, A; DABROS, T; MASLIYAH, J. Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement? *Journal of Colloid and Interface Science*, v.208, p.241-247, 1998.

# 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](#)