

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

**QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO VIA MICRO-ONDAS:
ESTUDO DA PARTIÇÃO DE ESPÉCIES ÁCIDAS**

Autor: Elisângela Batista da Silva

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, Dsc.

Prof^ª. Lisiane dos Santos Freitas Dsc.

Prof^ª. Montserrat Fortuny Heredia, Dsc.

ARACAJU, SE - BRASIL

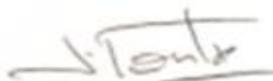
ABRIL DE 2010

QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO VIA MICRO-ONDAS: ESTUDO DA
PARTIÇÃO DE ESPÉCIES ÁCIDAS

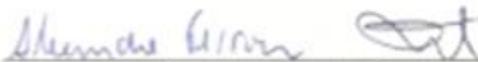
Elisângela Batista da Silva

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

Aprovada por:



Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.



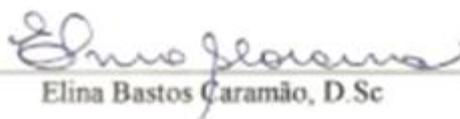
Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc.



Cláudio Dariva, D.Sc.



Elina Bastos Caramão, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

S586q

Silva, Elisângela Batista

Quebra de emulsões de petróleo via micro-ondas: Estudo da partição de espécies ácidas/ Elisângela Batista da Silva; orientadores: Alexandre Ferreira Santos, Lisiane Santos Freitas, Montserrat Fortuny Heredia. – Aracaju, 2010.

93 f.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes (SE), 2010.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Espécies Ácidas. 4. Micro-ondas. I. Santos, Alexandre Ferreira (orient.). II. Freitas, Lisiane dos Santos(orient.). III. Heredia, Montserrat Fortuny (orient.). IV. Universidade Tiradentes (UNIT). V. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos (PEP). VI. Título.

CDU: 665.6

A minha mãe Neuza e a minha família.

Agradecimentos

A Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Aos meus pais, irmãos, namorado e a toda minha família que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

À professora Montserrat e ao professor Alexandre pelo apoio, confiança e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e conclusão desta dissertação.

Aos professores do mestrado pelo fundamento teórico dado nas disciplinas, e em especial ao professor Dariva e Lisiane que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

À professora Dra. Elina Bastos Caramão, pela valiosa colaboração nos momentos necessários.

A todos meus colegas de mestrado, em especial a Marluce, César, Bob e Márcio pelo companheirismo.

À todos meus amigos, Ana Paula, Geângela, Kátia, Livian, William e em especial a Adélia, pela ajuda imprescindível e por quem tenho um grande carinho.

A Denisson, aluno de iniciação científica, pelo convívio agradável, simpatia, educação, paciência e principalmente pela imensa contribuição em todo esse trabalho.

Aos meus amiguinhos do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), Verusca, Leila, Marcela, Juliana, Fabiano e Islânia pelas conversas agradáveis e pelo apoio.

Aos funcionários do ITP, especialmente a Luciete, Joilma, Darci, Francisco, Cássia e Roneval.

A toda galera do Laboratório de Termodinâmica e Tecnologias Limpa, pela grande contribuição nos experimentos, especialmente a Juliana, Aíala e ao André pela simpatia e atenção.

A PETROBRAS, pelo apoio financeiro.

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.

QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO VIA MICRO-ONDAS: ESTUDO DA PARTIÇÃO DE ESPÉCIES ÁCIDAS

Elisângela Batista da Silva

O petróleo é constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos com uma quantidade bastante significativa de isômeros, além de compostos contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre, e outros heteroátomos que contribuem para a acidez e polaridade da matriz oleosa. A grande maioria do petróleo produzido na América do Sul, incluído o petróleo brasileiro, está entre os mais ácidos do mundo. Esta elevada acidez favorece o alto grau de corrosividade, além de contribuir na estabilização de emulsões de petróleo, onde as espécies ácidas atuam como emulsificantes naturais, juntamente com asfaltenos e demais compostos polares. Assim, um dos grandes desafios da indústria de petróleo é desenvolver mecanismos que facilitem o processo da quebra de emulsões água/óleo e que favoreçam a remoção de espécies ácidas da matriz oleosa. Neste trabalho, investiga-se a aplicação da tecnologia micro-ondas para a quebra de emulsões de petróleo com foco na identificação de espécies ácidas presentes na fase aquosa recuperada no processo de quebra. Para tanto, foi desenvolvida uma metodologia de fracionamento e caracterização de espécies ácidas com base em técnicas cromatográficas. Os resultados obtidos até então são essencialmente qualitativos, para avaliar o efeito das condições operacionais sobre a partição das espécies ácidas foram investigadas algumas variáveis, tais como tipo de aquecimento, pH da fase aquosa, temperatura e tempo de processamento. Pode-se afirmar que a temperatura de processo foi a variável que mais influenciou quanto a partição dos compostos ácidos. Como esperado, o aumento de temperatura favorece a partição de um maior número de espécies ácidas, incluindo compostos cíclicos de baixo peso molecular que não haviam sido extraídos a baixa temperatura (65°C). Com base nas informações reunidas neste trabalho, abrem-se perspectivas para que a tecnologia micro-ondas venha a ser empregada futuramente na indústria de petróleo para atingir simultaneamente dois objetivos altamente relevantes: a separação de emulsões e a remoção de espécies ácidas da fase oleosa.

Palavras - chaves: petróleo, emulsão, micro-ondas, acidez

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

BREAKING OF WATER-IN-CRUDE OIL EMULSIONS BY MICROWAVES:
ANALYSIS OF ACID SPECIES PARTITIONING

Elisângela Batista da Silva

Petroleum is composed of a complex mixture of hydrocarbons with a very significant amount of isomers, and compounds containing nitrogen, oxygen, sulfur, and other heteroatom, contributing to the acidity and polarity of the oily matrix. The vast majority of the crude oils produced in South America, including the Brazilian one, are among the most acid of the world. This high acidity favors the high level of corrosion, and the related acid species contribute to stabilize water-in-crude oil emulsions, besides acting as natural surfactants, together with asphaltenes and other polar compounds. Thus, one of the great challenges of the petroleum industry is to develop mechanisms to facilitate the process of breaking water / oil and encouraging the removal of acidic species of oily matrix. In this work, the application of microwave technology is investigated for breaking water-in-crude oil emulsions focusing upon the identification of acidic species existing in the aqueous phase recovered by the microwave demulsification process. To accomplish this, a methodology for fractionation and characterization of acidic species based on chromatographic techniques has been developed. The results obtained so far are essentially qualitative, to evaluate the effect of operating conditions on the partition of acidic species were investigated some variables, such as type of heating, pH of the aqueous phase, temperature and processing time. It can be said that the process temperature was the variable that most influenced how the partition of the acids. As expected, the increase of temperature favors the partition of a larger number of acidic species, including cyclic compounds of low molecular weight that were not extracted at low temperature (65 ° C). Based on information gathered in this study opens up prospects for the microwave technology will eventually be employed in the oil industry to achieve two goals simultaneously highly relevant: the separation of emulsions and the removal of acidic species of the oil phase.

Keywords: crude oil, emulsion, microwaves, acidity

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Fundamentos de Micro-ondas	3
2.2 Estabilidade de Emulsões de petróleo	7
2.2.1.1 – Resinas.....	9
2.2.1.2 – Asfaltenos	9
2.2.4.1 Floculação.....	17
2.2.4.2 – Sedimentação.....	17
2.2.4.3 Coalescência	18
2.2.4.4 Repulsão Eletrostática	18
2.2.4.5 Estabilização Estérica	19
2.2.4.6 Efeito Gibbs-Marangoni	19
2.3 Quebra de emulsões de petróleo: Processo convencional e Micro-ondas	20
2.4 – Compostos polares existentes no petróleo.....	23
2.4.1 Ácidos Naftênicos	24
2.4.2 Compostos Nitrogenados.....	26
2.4.3 Compostos Sulfurados	27
2.6 – Partição de Espécies Ácidas	28
2.7 Técnicas de caracterização	31
2.7.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)	32
2.7.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC, comprehensive two-dimensional gas chromatography).....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	36
3.1 Caracterizações do Petróleo	36
3.2 Estudos da Partição de Espécies Ácidas em Emulsões de Petróleo	37
3.3 Titulação por Karl Fischer	40
3.4 Determinação da Distribuição de Tamanho de Gotas	41
3.5 Caracterização das Fases Aquosas	42
3.6 Extrações em Fase Sólida (SPE)	43
3.7 Derivatização	45
3.9 Análise de dados do GC/MS	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1 Testes de quebra das emulsões com o petróleo MLS-51.....	50
4.1.1 Efeito do tipo de aquecimento, temperatura, tempo de processo e pH da fase aquosa	50
4.2 Caracterização cromatográfica dos compostos polares da fase aquosa proveniente do processo de partição ácida de emulsões de petróleo utilizando aquecimento micro-ondas e convencional	54
4.2.1 Análise Qualitativa das Fases Aquosas	54
4.2.2 Análise Semi-quantitativa das Amostras Aquosas	55
4.2.2.1 Efeito do tipo de aquecimento	55
4.2.2.2 Efeito da temperatura.....	60
4.2.2.3 Efeito do tempo de processo.....	63

4.2.2.4 Efeito do pH da fase aquosa	64
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	67
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO (KAPPE <i>ET AL</i> , 2007).	4
FIGURA 2: ESQUEMA REPRESENTANDO A POLARIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA DEVIDO A AÇÃO DE UM CAMPO ELÉTRICO.	5
FIGURA 3: REORIENTAÇÃO DO DIPOLO EM UM CAMPO ELETROMAGNÉTICO.	6
FIGURA 4: ESTRUTURA TÍPICA DE MOLÉCULAS DE ASFALTENOS (ADAPTADO DE DELGADO, 2006).	10
FIGURA 5: ESTRUTURA DE AGREGADOS DE ASFALTENO SOLVATADOS POR RESINA NA FASE ORGÂNICA (ADAPTADO DE SPIECKER <i>ET AL.</i> , 2003).	11
FIGURA 6: PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE FASES EMULSIONADAS OU DISPERSAS (AUFLEM <i>ET</i> <i>AL.</i> , 2002).	16
FIGURA 7: MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO POR AGREGADOS DE ASFALTENO/RESINAS <i>ADAPTADO DE</i> KOKAL (2002).	19
FIGURA 8: EFEITO GIBBS - MARANGONI ASKE (2002), <i>ADAPTADO DE</i> COUTINHO (2005). ...	20
FIGURA 9: ESTRUTURA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS COM FORMULA GERAL $C_NH_{2N+Z}O_2$ (BRIENT <i>ET</i> <i>AL.</i> , 1995).	24
FIGURA 10: EQUILÍBRIO EM SISTEMA ÁGUA/ÓLEO/ÁCIDO NAFTÊNICO; (ESQUERDA) BAIXO PH; (DIREITA) ALTO PH COM FORMAÇÃO DE MICELAS E MICELAS REVERSAS (HAVRE <i>ET AL.</i> , 2003).	30
FIGURA 11: ESQUEMA DE UM SISTEMA QUADRUPOLO UTILIZADO NA SEPARAÇÃO DE ÍONS, ADAPTADO POR FENN (1993) <i>APUD</i> SANTESTEVAN, 2008.	32
FIGURA 12: DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM SISTEMA GC × GC. ONDE: I-INJETOR; M- MODULADOR; D- DETECTOR, 1D- COLUNA CROMATOGRÁFICA PRIMEIRA DIMENSÃO; 2D- COLUNA CROMATOGRÁFICA SEGUNDA DIMENSÃO. (<i>ADAPTADO DE</i> MÜHLEN, 2004).	34
FIGURA 13: EQUIPAMENTO DE GERAÇÃO DE EMULSÃO – HOMOGENEIZADOR ULTRA- TURRAX.	38
FIGURA 14: REATOR MICRO-ONDAS SYNTHOS 3000, BASE GIRATÓRIA E TUBOS DE QUARTZO. .	39
FIGURA 15: FRASCO DE QUARTZO E SUPORTE PARA REALIZAÇÃO DE TESTES SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL.	40
FIGURA 16: SISTEMA DE ANÁLISE DO TEOR DE ÁGUA BASEADO NO MÉTODO DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA EMPREGANDO REAGENTE DE KARL FISCHER.	40
FIGURA 17: EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA DTG - MODELO MASTERSIZER 2000 DA MALVERN.	41
FIGURA 18: EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.	43
FIGURA 19: PRINCIPAIS ETAPAS EMPREGADAS EM SPE VISANDO O ISOLAMENTO DE UM COMPOSTO OU CLASSE DE COMPOSTOS.	44
FIGURA 20: ESQUEMA GERAL PARA FRAGMENTAÇÃO DO T-BDMS DERIVADO DO ÁCIDO 1- METIL-CICLOHEXANOICO (CAMPOS, 2005).	46
FIGURA 21: CROMATÓGRAFO GASOSO COM DETECTOR DE MASSAS.	48
FIGURA 22: ESQUEMA GERAL DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO, FASES ESTACIONÁRIAS E TÉCNICAS DE ANÁLISE PROPOSTOS NESTE TRABALHO.	50
FIGURA 23: TEMPERATURA VS TEMPO PARA TESTES CONDUZIDOS SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL (COS-3) E MICRO-ONDAS (MOS-5) E TEMPERATURA DE AQUECIMENTO DE 90°C.	52
FIGURA 24: TEMPERATURA VS TEMPO PARA TESTES CONDUZIDOS SOB AQUECIMENTO CONVENCIONAL (COS-2) E MICRO-ONDAS (MOS-3) E TEMPERATURA DE AQUECIMENTO DE 65°C.	52

FIGURA 25: TEMPERATURA VS TEMPO PARA TESTES CONDUZIDOS NO SISTEMA MICRO-ONDAS EMPREGANDO DISTINTOS PERFIS DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA DE AQUECIMENTO DE 90°C.....	53
FIGURA 26: TEMPERATURA VS TEMPO PARA TESTES CONDUZIDOS NO SISTEMA MICRO-ONDAS EMPREGANDO DISTINTOS PERFIS DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA DE AQUECIMENTO DE 65°C.....	53
FIGURA 27: CROMATOGRAMAS OBTIDOS POR GC/QMS, NO MODO SCAN, DE PADRÕES DE ÁCIDOS CÍCLICOS E ACÍCLICOS E DA AMOSTRA COS-3.(CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS APRESENTADAS NA TABELA 4).	54
FIGURA 28: DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DOS AN DAS AMOSTRA COS-2, MOS-3 E MOS-9 PELO NÚMERO DE CARBONOS E FAMÍLIA Z. A AMOSTRA FOI EXTRAÍDA POR SPE COM FASE CIANOPROPIL.	56
FIGURA 29: DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DOS AN DAS AMOSTRAS COS-3, MOS-5 E MOS-10 PELO NÚMERO DE CARBONOS E FAMÍLIA Z. A AMOSTRA FOI EXTRAÍDA POR SPE COM FASE CIANOPROPIL.	59
FIGURA 30: DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DOS AN DAS AMOSTRAS COS-2 E COS-3 PELO NÚMERO DE CARBONOS E FAMÍLIA Z. A AMOSTRA FOI EXTRAÍDA POR SPE COM FASE CIANOPROPIL.	60
FIGURA 31: DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DOS AN DAS AMOSTRAS MOS-6, MOS-5 E MOS-4 PELO NÚMERO DE CARBONOS E FAMÍLIA Z. A AMOSTRA FOI EXTRAÍDA POR SPE COM FASE CIANOPROPIL.	62
FIGURA 32: DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DOS AN DAS AMOSTRAS MOS-6 E MOS-8 PELO NÚMERO DE CARBONOS E FAMÍLIA Z. A AMOSTRA FOI EXTRAÍDA POR SPE COM FASE CIANOPROPIL.	63
FIGURA 33: DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DOS AN DAS AMOSTRAS MOS-14, MOS-13 E MOS-5 PELO NÚMERO DE CARBONOS E FAMÍLIA Z. A AMOSTRA FOI EXTRAÍDA POR SPE COM FASE CIANOPROPIL.....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: INTERVALOS DE HLB E SUAS APLICAÇÕES.....	14
TABELA 2: VALORES DA ACIDEZ DE DIFERENTES ÓLEOS (LINGZHAO <i>ET AL.</i> (2004).....	26
TABELA 3: PRINCIPAIS PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO E NORMAS UTILIZADAS NA ANÁLISE DA AMOSTRA.	37
TABELA 4: PADRÕES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CÍCLICOS E ACÍCLICOS.....	43
TABELA 5: PICOS BASES ESPERADOS NO ESPECTRO DE MASSAS PARA SÉRIE HOMÓLOGAS DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS DERIVATIZADOS COM TBDMSTFA (CAMPOS, 2005).....	47
TABELA 6: CONDIÇÕES UTILIZADAS NA CROMATOGRAFIA GASOSA MONODIMENSIONAL.....	48
TABELA 7: PROPRIEDADES DAS EMULSÕES SINTETIZADAS PARA OS TESTES DE PARTIÇÃO.	51
TABELA 8: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE PARTIÇÃO.	51
TABELA 9: RELAÇÃO DA INTENSIDADE, EM VALORES PERCENTUAIS (%) DOS AN NOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS COS-2, MOS-9 E MOS-3.....	57
TABELA 10: RELAÇÃO DA INTENSIDADE, EM VALORES PERCENTUAIS (%) DOS AN NOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS COS-3, MOS-5 E MOS-10.	59
TABELA 11: RELAÇÃO DA INTENSIDADE, EM VALORES PERCENTUAIS (%) DOS AN NOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS COS-2, COS-3, MOS-6, MOS-5 E MOS-4.....	62
TABELA 12: RELAÇÃO DA INTENSIDADE, EM VALORES PERCENTUAIS (%) DOS AN NOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS MOS-6 E MOS-8.	64
TABELA 13: RELAÇÃO DA INTENSIDADE, EM VALORES PERCENTUAIS (%) DOS AN NOS EXTRATOS DAS AMOSTRAS MOS-14, MOS-5 E MOS-13.	66

Capítulo 1

1 Introdução

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de gás e água associados. A separação dessas fases faz-se necessária, pois o gás apresenta relevante interesse econômico para a indústria, e a água, por apresentar elevado teor de sal em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência, compromete certas operações de processo nas refinarias, além de representar volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação (RAMALHO, 2002).

A grande maioria dos petróleos produzidos no Brasil é constituída por óleos viscosos e de alta densidade, conhecidos como “óleos pesados”, favorecendo a formação de emulsões cada vez mais estáveis. O processo de desestabilização destas emulsões constitui uma das etapas mais complexas e de menor entendimento no contexto do processamento primário de petróleo. Além disso, estes petróleos estão entre os óleos mais ácidos do mundo, apresentando um índice de acidez bastante elevado, sendo esta acidez responsável pela corrosão de dutos e equipamentos nas refinarias. Portanto há uma necessidade crescente em criar mecanismos que facilitem o processo da quebra de emulsões água/óleo e a minimização das espécies ácidas, representando assim um grande desafio para a indústria de petróleo.

Dentro deste contexto, esta dissertação tem como objetivo geral analisar o processo da partição de espécies ácidas de emulsões de petróleo do tipo água/óleo, através da emissão de ondas eletromagnéticas, utilizando um reator micro-ondas multimodo. 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). Para alcançar tal meta, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Comparação de eficiências de quebra de emulsões via micro-ondas *versus* sistema convencional;
- Identificação do efeito das micro-ondas na qualidade da separação: partição de espécies ácidas;
- Investigação de modos específicos de aplicação das micro-ondas visando ganhos de eficiência na partição das espécies ácidas.

Para alcançar os objetivos propostos por esta dissertação foi utilizado um petróleo oriundo do campo representativo da produção de petróleo da PETROBRAS/UN-BC no Estado do Rio de Janeiro, focalizando o efeito da partição de espécies ácidas em sistemas submetidos ao aquecimento convencional e micro-ondas. Para estes testes de separação, as fases aquosas foram caracterizadas por GC/qMS (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar). Em seguida foram realizados testes de separação convencional (teste de garrafa) *vs* micro-ondas, considerando modos específicos de aplicação das micro-ondas, observando-se a influência da temperatura e tempo de processamento sobre a eficiência da separação.

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. A revisão bibliográfica feita no Capítulo 2 aborda os fundamentos da irradiação micro-ondas, das emulsões de petróleos, dos mecanismos de formação e desestabilização das emulsões. A aplicação da tecnologia de micro-ondas na quebra das emulsões, os compostos polares existente no petróleo, o processo e fatores que influenciam a partição de espécies ácidas e as técnicas utilizadas para identificar os compostos polares encontrados no petróleo, também fazem parte deste capítulo.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos estudos, enquanto que no Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões obtidos com a metodologia. Finalizando, o Capítulo 5 expõe as principais conclusões e perspectivas do trabalho.

2 Revisão da Literatura

A energia micro-ondas tem encontrado uma variedade de aplicações na química e setores industriais desde a década de 1950, em particular no processamento de alimentos, secagem e indústria de polímeros. Outras aplicações são na química analítica (extração e digestão de amostras), na bioquímica (hidrólise de proteínas e esterilização), na patologia e em tratamentos médicos (KINGSTON e HASWELL 1997; GIBERSON e DEMAREE 2001; PRENTICE, 2002). Esta radiação é considerada um método de aquecimento muito mais eficiente comparado ao método convencional. Neste sentido, devido à eficiência desses aparelhos em aquecer rapidamente meios reacionais, estes têm sido muito utilizados em diversas transformações orgânicas reduzindo seus tempos de reações, muitas vezes de dias e horas para minutos ou segundos (SILVA *et al.* 2006). Pode-se concluir que as principais vantagens da utilização da energia por micro-ondas são: altas taxas de aquecimento, aumento do ponto de ebulição dos solventes, aquecimento volumétrico, economia de tempo, facilidade de manipulação, redução do tamanho dos equipamentos, aquecimento homogêneo e seletivo. Com relação ao aquecimento seletivo é vantajoso à medida que se objetiva acelerar reações ou buscar seletividade a um determinado produto. Segundo COUTINHO *et al.* (2004), isso ocorre quando a radiação eletromagnética é aplicada a sistemas multifásicos ou a sistemas constituídos por compostos polares em solventes apolares, podendo resultar na presença de pontos quentes.

2.1 Fundamentos de Micro-ondas

As micro-ondas são definidas como a radiação eletromagnética que compreende comprimento de onda entre 0,1 a 100 cm e frequências entre 300 MHz e 30GHz. Segundo KAPPE *et al.* (2007) no espectro eletromagnético, a radiação micro-ondas ocorre em uma área de transição entre a radiação do infravermelho e ondas de rádio frequência, como mostra a Figura 1.

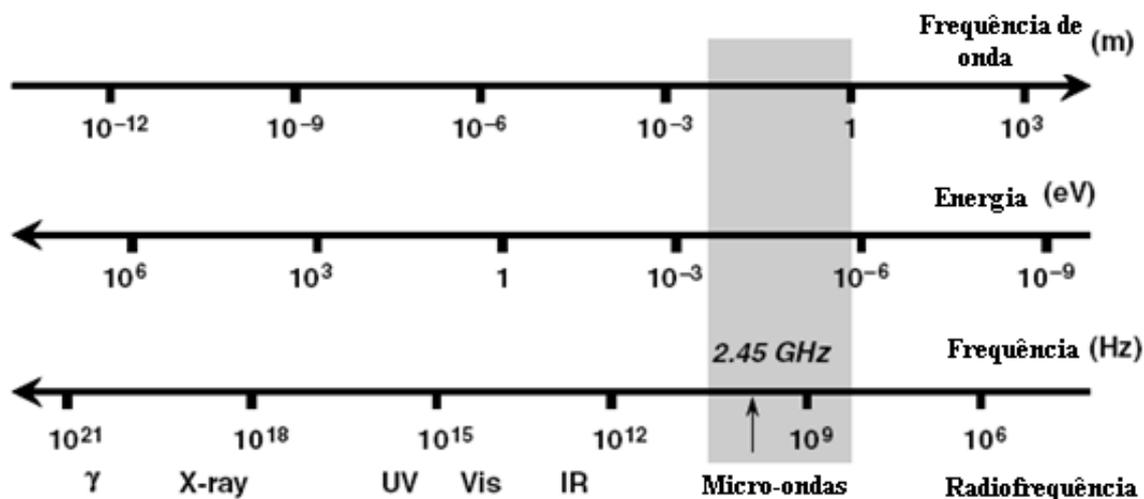


Figura 1: Espectro eletromagnético (KAPPE *et al.*, 2007).

As micro-ondas constituem uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca movimentos das espécies em solução pela migração de íons (condução iônica) e/ou rotação de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (FILHO, 1999), sua energia é muito menor que a energia necessária para quebrar as ligações das moléculas orgânicas mais comuns. Em muitas aplicações esses dois mecanismos ocorrem simultaneamente. Condução iônica é caracterizada pelo movimento de íons quando um campo eletromagnético é aplicado. A resistência da solução para o fluxo de íons irá resultar em atrito e, com isso, ocorre o aquecimento da solução (ESKILSSON e BJÖRKLUND, 2000). Já a rotação de dipolo relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo aplicado (SANSEVERINO, 2001), e volta ao estado de desordem quando o campo não é aplicado. Esta rotação também causa fricção entre as moléculas produzindo calor. Estes dois mecanismos promovem o chamado aquecimento dielétrico.

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 (FORTUNY *et al.* 2007). De acordo com METAXAS e MEREDITH (1983) e BARBOZA *et al.* (2001), o tipo de deslocamento das cargas e a sua capacidade em transformar energia

micro-ondas em calor dependerá da composição de cada material e do seu estado físico (líquido ou sólido). 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. Ainda citando BARBOZA *et al.* (2001), quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo (Figura 2). Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar para o estado anterior (menos alinhado), dissipando a energia absorvida na forma de calor.

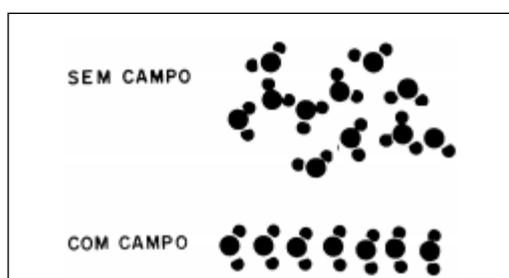


Figura 2: Esquema representando a polarização das moléculas de água devido a ação de um campo elétrico.

Segundo METAXAS e MEREDITH (1983) *apud* HARAHSHEH e KINGMAN (2004) os principais tipos de polarização dielétrica são:

- Polarização eletrônica devido à mudança da posição do elétron em volta do núcleo;
- Polarização atômica causada pelo deslocamento do núcleo devido a não-distribuição uniforme da carga dentro da molécula;
- Orientação da polarização causada pela reorientação do dipolo permanente devido a influência do campo elétrico;
- Polarização espacial da carga observado quando o material contém três elétrons livres cuja distribuição é limitada pela superfície da partícula.

Ainda de acordo com os autores a orientação (dipolo) da polarização é o mecanismo mais importante associado às micro-ondas porque a energia necessária para a polarização

eletrônica e atômica é muito maior do que pode ser produzido pela frequência das micro-ondas. Portanto, estes efeitos não contribuem para aquecimento dielétrico. A Figura 3 mostra como as moléculas polares em um campo elétrico se reorientam de acordo com a rápida mudança do campo.

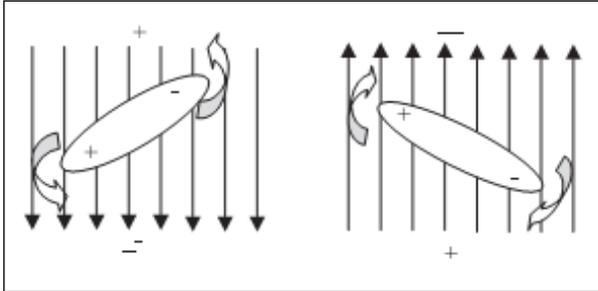


Figura 3: Reorientação do dipolo em um campo eletromagnético.

A interação entre as micro-ondas e as moléculas é a nível rotacional, pois a energia de micro-ondas envolvida é da ordem de 10^6 a 10^3 eV. A interação das micro-ondas com a matéria ocorre através das interações dos campos eletromagnéticos que se relacionam com o meio onde se propagam através de relações constitutivas. Algumas expressões matemáticas surgem destas relações e conceitos como campo elétrico, campo magnético, densidade de corrente elétrica, constante dielétrica ou permissividade relativa, tangente de perdas do material ou fator de dissipação, tempo de relaxação e profundidade de penetração são alguns exemplos destes conceitos.

A constante dielétrica ou permissividade relativa do material: $k = \epsilon_r = (\epsilon / \epsilon_0)$ está relacionado com a capacidade que um material possui de reter cargas elétricas. A tangente de perdas do material ou fator de dissipação é dado por $\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ onde ϵ' é a constante dielétrica da substância, é uma medida que indica a sua polaridade, e a mesma expressa à capacidade do material em conservar energia eletromagnética e o fator de perdas, ϵ'' , mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor.

O tempo de relaxação (τ) é o tempo necessário para que os dipolos elétricos do material retornem $1/e$ da sua distribuição randômica de equilíbrio após a desativação do campo. A profundidade de penetração está relacionada com a condutividade: materiais com

forte absorção de energia apresentam baixa profundidade de penetração enquanto materiais com baixa absorção apresentam elevadas profundidades de penetração.

Atualmente esta técnica está sendo aplicada na indústria de petróleo tanto no processo de produção como no tratamento do petróleo bruto e emulsionado, principalmente na quebra de emulsões do tipo A/O, o qual será o foco deste trabalho.

2.2 Estabilidade de Emulsões de petróleo

Emulsões são encontradas em diversas indústrias desde a indústria de alimentos até a produção e o refino de petróleo. A indústria de petróleo tem interesse específico na desestabilização de emulsões de água em petróleos, com sua desejada separação de fases, para evitar problemas associados à corrosão e custo de transporte de volumes excessivos de água (COUTINHO, 2005). Essa água gerada pode estar presente no petróleo sob a forma de água livre e/ou emulsionada.

De acordo com SALAGER (1999) emulsão é um tipo de dispersão que apresenta uma fase fragmentada (fase dispersa) dentro de uma fase contínua. Em muitos casos, as emulsões podem apresentar aproximadamente 60% da água total, devendo ser separada em separadores de produção e tratadores de óleo, de modo a atingir valores inferiores a 1%, porcentagem máxima aceita pelas refinarias. A estabilidade das emulsões de água em petróleo tem se configurado como um dos maiores desafios na separação primária do petróleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

As emulsões quando formadas, apresentam-se como uma única fase, entretanto são termodinamicamente instáveis e por este motivo tendem a se separar retornando a condição original de duas fases. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de tensoativos naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões, reduzindo assim a coalescência entre as gotas (AUFLEM, 2002).

KOKAL (2002) e CUNHA (2007) associam a estabilidade das emulsões com a velocidade das espécies tensoativos no filme interfacial. Assim os filmes são classificados da seguinte forma:

- 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 tensoativos, 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.
- Móvel ou líquido: apresentam uma boa mobilidade e são caracterizados pela baixa viscosidade interfacial. Estes podem ser encontrados em sistemas contendo agentes desemulsificantes (apresentados na seção 2.2.2). As emulsões com este tipo de filme são menos estáveis e têm a coalescência das gotas facilitada.

Um dos principais objetivos das indústrias petrolíferas é desestabilizar estas emulsões, aprimorando assim a produção de petróleo e gás. Vários processos têm sido estudados para separação de emulsões A/O, tais como: aumento do tempo de sedimentação, aquecimento, utilização de agentes desemulsificantes, tratamento eletrostático, centrifugação, filtração (EOW *et al.*, 2001) e aplicação da energia micro-ondas.

2.2.1 Tensoativos naturais

No petróleo existem tensoativos naturais, os quais são normalmente componentes de alto ponto de ebulição e alto peso molecular, tais como os asfaltenos, resinas, bases e ácidos orgânicos, compostos de enxofre e fenóis (CUNHA, 2007).

Segundo XIA *et al.*, (2004) cerca de 80% do petróleo bruto explorado está na forma de emulsão. As emulsões mais comuns encontradas nas indústrias de petróleo são do tipo água em óleo. Os tensoativos naturais encontrados no petróleo bruto foram identificados como em grande parte responsável pela estabilidade destas emulsões. Os tensoativos que existem naturalmente, tais como asfaltenos e resinas, aparentemente, promovem a estabilidade das emulsões por formar um filme altamente viscoso ou rígido na interface óleo/água. Este filme apresenta duas características. Primeira, a tensão interfacial é um pouco elevada (25-30 mN); ou seja, a possibilidade de atividade interfacial dos tensoativos naturais formados nos filme

não é alta. Em segundo lugar, a força dos filmes é elevada, isto é, a principal fonte de estabilidade das emulsões decorre da formação de filmes condensados e viscosos na interface óleo/água.

A indústria de petróleo apresenta um grande interesse em remover esses tensoativos principalmente as resinas e os asfaltenos, devido a duas razões. Em primeiro lugar, devido ao significativo aumento, em termos reais, dos preços dos petróleos e conseqüentemente a necessidade de beneficiar todas as suas frações (MOHAMMED *et al.*, 1999). Além disso, os asfaltenos são conhecidos por ser o principal contribuinte na estabilização de emulsões água em óleo (SULLIVAN *et al.*, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003).

2.2.1.1 – Resinas

As resinas constituem um grupo de compostos com características aromáticas e polares que podem conter heteroátomos em sua estrutura. São definidas como compostos solúveis em alcanos leves como pentano, mas insolúveis em propano liquefeito (SJÖBLOM *et al.*, 2003; SPEIGHT *et al.*, 1999 e FARAH, 2000). São compostos similares aos asfaltenos, porém possuem massa molecular muito menor (ASKE, 2002).

Resinas são estruturalmente semelhantes às moléculas de tensoativos. Uma extremidade da molécula é hidrofílica, contendo grupos funcionais polares, enquanto a outra é hidrofóbica, contendo cadeias saturadas (SJÖBLOM *et al.*, 2003 e SULLIVAN *et al.*, 2002). Dentro deste grupo situam-se os ácidos naftênicos, os quais serão descritos na secção 2.5.1.

2.2.1.2 – Asfaltenos

De acordo com SPEIGHT *et al.*, (1999) e SJÖBLOM *et al.*, (2003) os asfaltenos são definidos por características de solubilidade, ou seja, são insolúveis em *n*-heptano ou *n*-pentano e são solúveis em tolueno. Eles são geralmente compostos por núcleos poliaromáticos com anéis e uma serie de heteroátomos, incluindo enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais como vanádio, níquel e ferro. Estes heteroátomos contam com uma variedade de grupos polares, tais como aldeídos, carbonilas, ácidos carboxílicos, aminas e amidas (SJÖBLOM *et al.*, 2003). É importante observar que existe uma grande diferença em

relação aos asfaltenos precipitados com *n*-heptano e aqueles precipitados com *n*-pentano. Os primeiros possuem uma baixa relação H/C, indicando um alto grau de aromaticidade. As relações N/C, O/C, S/C são usualmente mais altos nos asfaltenos precipitados com *n*-heptano. Esse fato é compensado pela alta proporção de heteroátomos na sua estrutura (DELGADO 2006 e MELO 2007). A Figura 4 representa algumas estruturas de asfaltenos.

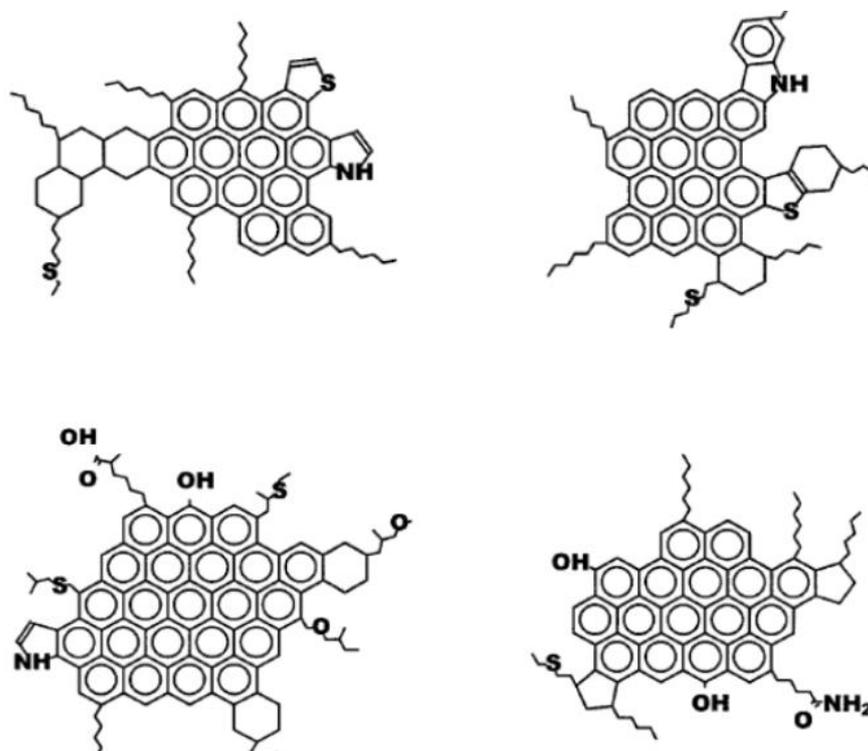


Figura 4: Estrutura típica de moléculas de asfaltenos (adaptado de DELGADO, 2006).

De acordo com DELGADO (2006), a determinação da estrutura molecular dos asfaltenos se realiza mediante diversas técnicas analíticas entre elas as mais importantes estão: difração de Raios-X, ressonância magnética nuclear, absorção óptica, espectroscopia molecular de fluorescência, espalhamento de nêutrons com pequeno ângulo, espalhamento de Raios-X com pequeno ângulo, entre outras. GROENZIN e MULLINSI (1999) afirmam que os resultados destas técnicas mostram que os asfaltenos consistem de 4 a 10 anéis aromáticos. É difícil determinar o peso médio de uma molécula de asfalto devido à associação entre moléculas individuais. As micelas de asfaltenos se aglomeram na forma de partículas ramificadas, portanto os resultados dos pesos moleculares dos agregados de asfaltenos são muito diferentes do peso molecular de um único asfalto. A extensão da agregação dos asfaltenos depende da aromaticidade do petróleo, da quantidade e do tipo de resinas

(COUTINHO 2005). Segundo SJÖBLOM *et al.*, (2003) o tamanho dos agregados de asfaltenos influenciaria na estabilização de emulsões. É provável que exista um tamanho ótimo para estabilização de emulsão, em função do tamanho das gotas de água, considerando-se a estabilização estérica das gotas. A modificação do tamanho dos agregados pode prevenir a formação de emulsões. A Figura 5 mostra a estrutura dos agregados de asfaltenos sendo solvatados por resinas na fase orgânica.

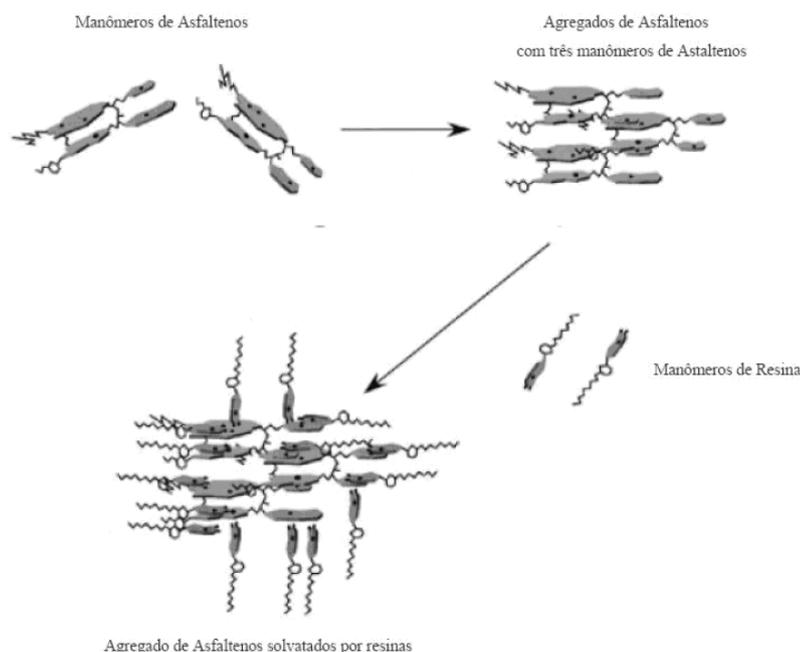


Figura 5: Estrutura de agregados de asfalteno solvatados por resina na fase orgânica (adaptado de SPIECKER *et al.*, 2003).

Temperatura e pressão são dois parâmetros que governam a agregação de asfaltenos na composição do petróleo. A alteração de alguns destes parâmetros provocam a instabilidade do sistema o que irá resultar na agregação de asfalteno e conduzirá a formação de um material insolúvel do petróleo bruto (DELGADO 2006).

Além dos tensoativos naturais podem estar presentes outros agentes tensoativos que são adicionados ao petróleo durante a fase de exploração do campo petrolífero, entre eles destacam-se os produtos químicos, conhecidos como desemulsificantes, que são injetados na formação ou no poço como fluidos de completação, fluidos de perfuração, produtos para estimulação, inibidores de corrosão, parafina e incrustação (KOKAL, 2002).

2.2.2 Desemulsificantes

Desemulsificantes são tensoativos poliméricos não iônicos os quais contêm uma parte hidrofílica e outra lipofílica. Como partes hidrofílicas se incluem os óxidos de etileno e os grupos hidroxila, carboxila e amina. As partes lipofílicas são compostas por grupos alquilas, alquilfenóis e óxidos de propileno (DANIEL-DAVID *et al.*, 2005). Um desemulsificante é composto de superfície ativa que pode adsorver sobre a superfície da interface água / óleo mudando as suas propriedades físico-químicas e favorecendo assim a coalescência entre as gotas de água (WU *et al.*, 2003).

De acordo com BANCROFT (1913), a estabilidade de qualquer emulsão é afetada pela natureza da camada adsorvida e a estabilidade do filme é fortemente dependente da adsorção de tensoativo e das propriedades reológicas das interfaces tais como: elasticidade, gradientes de tensão interfacial e viscosidade interfacial.

A eficiência de um desemulsificante é determinada pela natureza da emulsão e das características do desemulsificante. Atualmente, na indústria petrolífera, a seleção de um desemulsificante ainda é baseada principalmente na tentativa e erro após análise preliminar, como teste da garrafa. Estes testes consistem na síntese de emulsões que são misturadas a diversos tipos e concentrações de desemulsificante. A eficiência da separação é avaliada submetendo as amostras à centrifugação e/ou aquecimento durante algumas horas (WU *et al.*, 2003 e TAMBE *et al.*, 1995). Entre as propriedades que são procuradas destacam-se as altas velocidades de adsorção na interface água-óleo, deslocamento dos tensoativos naturais que estabilizam as emulsões (asfaltenos e resinas) e a formação de películas finas e frágeis na interface água-óleo (BRASIL, 1987).

2.2.3 Parâmetros determinados para escolha do desemulsificante

Para cada sistema água-óleo, a eficiência do desemulsificante dependerá da composição da espécie química e a concentração adicionada, destacando-se a proporção entre as partes hidrofílica e lipofílica da molécula, além do peso molecular da cadeia polimérica. Os efeitos composicionais dos tensoativos presentes num determinado sistema água-óleo podem ser quantificados através do termo adimensional HLD definido como o desvio hidrofílico-

lipofílico dado pela equação abaixo (RONDÓN *et al.*, 2006; SALAGER, 2000 e RONDÓN-GONZÁLEZ *et al.*, 2006):

$$HLD = k_1\beta - k_2ACN + bS + mC_A + c_T(T - 25^\circ C) \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde β é o parâmetro característico do emulsificante, ACN é o número de carbono dos hidrocarbonetos de tipo alcano do óleo, S é a salinidade da fase aquosa, C_A é a concentração de tensoativo álcool (não empregado nas emulsões A/O em estudo, mas presente nas emulsões poliméricas e outros sistemas), T é a temperatura e k_1 , k_2 , b , m , c_T são constantes cujos valores dependem da natureza dos componentes do sistema.

Para sistemas com valores de $HLD > 0$, os tensoativos possuem afinidade pela fase óleo favorecendo a formação de emulsões de tipo água em óleo. Valores de $HLD < 0$ são próprios de sistemas com tensoativos solúveis preferencialmente na fase aquosa podendo estabilizar emulsões do tipo óleo em água. Para os petróleos nacionais e os tensoativos naturais presentes nestes sistemas são atribuídos valores de $HLD > 0$. A adição de desemulsificantes nas emulsões A/O com propriedades hidrofílicas e lipofílicas conduz à diminuição do HLD . Segundo RONDÓN *et al.* (2006), RONDÓN-GONZÁLEZ *et al.* (2006) e SALAGER *et al.* (2000), a estabilidade mínima das emulsões A/O é atingida para valores de $HLD = 0$. Nestas condições, o sistema apresenta valores muito baixos de viscosidade e tensão interfacial.

De acordo com MYERS (1999), a escolha de um determinado tensoativo para uma aplicação dependerá de vários fatores como: HLB - Balanço Hidrofílico-Lipofílico e PIT - Temperatura de Inversão de Fases, os quais ambos estão quimicamente relacionados. Estas mesmas regras valem para selecionar um desemulsificante. Na maioria das aplicações o sistema HLB foi o mais útil para orientar a escolha de um tensoativo mais adequado as suas necessidades. A Tabela 1 lista os intervalos de números de HLB considerados os mais úteis para diversas aplicações.

Tabela 1: Intervalos de HLB e suas aplicações.

<i>Intervalos</i>	<i>Aplicações</i>
3-6	Emulsões A/O
7-9	Agente umectante
8-18	Emulsão O/A
3-15	Detergente
15-18	Solubilizadores

Na escala superior entre 8-18 estão incluídos os tensoativos hidrofílicos, que possuem alta solubilidade da água e geralmente agem como agentes solubilizadores de óleo em água, detergentes, estabilizadores de O / A emulsões. No segmento inferior de 3-6 são incluídos os tensoativos com baixa solubilidade em água, que funcionam como bons agentes solubilizadores de água em óleos que estabiliza emulsões A / O. Na região central estão os materiais que exercem ação da superfície, em termos de redução do filme da superfície e das tensões interfaciais. A eficácia de um determinado tensoativo estabilizando em um determinado sistema de emulsão vai depender do equilíbrio entre o *HLB* do tensoativo e do *HLB* da fase óleo envolvida.

A temperatura pode desempenhar um importante papel na eficácia do tensoativo onde a hidratação é o principal mecanismo de solubilização. Por causa da sensibilidade da temperatura de tais materiais, a sua atividade como desmulsificantes e estabilizadores também se torna sensível. Em particular, a sua capacidade de formar e desestabilizar emulsões O / A e A / O pode mudar radicalmente dentro de uma estreita amplitude térmica. De fato, mudanças na temperatura podem inverter um tipo de emulsão. Esse processo é denominado “Inversão de Fase,” sendo a temperatura na qual ela ocorre em relação a um determinado sistema a sua temperatura de inversão de fase (*PIT*). A redução da solubilidade com o aumento da temperatura é drástica para os tensoativo não iônicos, ocasionando assim a inversão das fases.

O processo de seleção dos melhores tensoativos ou desmulsificante para preparação de uma emulsão tem sido muito simplificado, utilizando com base teórica os métodos *HLD*, *HLB* e *PIT*. Infelizmente, cada método tem suas limitações importantes e não podem eliminar alguns erros de experimentação.

Apesar dos esforços que têm sido feitos na quantificação da eficiência dos desemulsificantes a partir das propriedades composicionais do sistema, a escolha do tipo de desemulsificante e a definição da concentração ótima são determinadas a partir de testes experimentais de separação (KOKAL, 2002), a exemplo do teste da garrafa.

WU *et al.*, (2003) desenvolveram um trabalho realizando testes de desemulsificação utilizando uma emulsão de petróleo pesado (densidade e viscosidade elevadas) e quatro tipos de tensoativos não iônicos, bem como três tipos de desemulsificantes (comercial) não iônico. O objetivo deste estudo era investigar se existe uma relação entre o desempenho da desemulsificação e as propriedades do desemulsificante incluindo o valor RSN (número de solubilidade relativa) e peso molecular.

A emulsão utilizada tinha um teor de água inicial de 32,6%. Os desemulsificantes comerciais com diferentes estruturas químicas foram obtidos da Akzo Nobel Surface Chemistry LLC e os quatro tensoativos utilizados foram: Span, Brij, Tween e Igepol. Com relação aos testes de desemulsificação foram conduzidos a uma temperatura de 80°C; nessa temperatura a viscosidade da emulsão era de 800 mPa.s. A fim de diminuir o valor da viscosidade da emulsão e garantir uma boa homogeneização do sistema as emulsões foram diluídas com diferentes quantidades de tolueno em diferentes temperaturas. Após este procedimento os testes foram executados a 120°C e com uma viscosidade de 50 mPa.s. A desemulsificação foi avaliada por dois métodos: Gravitacional e Centrifugação. Os autores concluíram que o desempenho da desidratação de água na emulsão é dependente dos valores RSN e do peso molecular. O valor de RSN por si só pode ser correlacionado com o desempenho da desidratação apenas dentro do mesmo tipo de tensoativo. O peso molecular mostra um impacto significativo sobre o desempenho do desemulsificante. Para doses entre 300-400 ppm, o baixo peso molecular do desemulsificante (MW <4000) não favorece a quebra da emulsão de forma eficiente, independentemente do valor RSN. Para as emulsões A/O testadas neste trabalho, os desemulsificantes mais eficazes são aqueles com peso molecular entre 7500 e 15000 e valores RSN entre 7,5 e 12,5.

KIM e WASAN (1996) estudaram o efeito do desemulsificante sobre a estabilidade da emulsão A/ O envolvendo o coeficiente de partição (K_p – relação de equilíbrio entre a concentração do desemulsificante da fase água e da fase óleo), a atividade interfacial na partição do desemulsificante, filme interfacial da emulsão A / O (A / O / A, o filme do óleo entre a fase das gotas de água) e as propriedades reológicas. Os resultados são correlacionados

com o desempenho do desemulsificante e a estabilidade da emulsão A/O. O óleo cru possuía uma viscosidade de 2000 cP a 25°C, densidade 0,93 g/mL, teores de asfaltenos e resinas de 3,2% e 2,0% respectivamente. As partículas sólidas do petróleo foram removidas com centrifugação (velocidade rotacional de 15000 rpm a 25/C) por 30 min. A emulsão tinha um teor de água de 10% em volume e o diâmetro da gota media 5 μ m. A fase aquosa apresentava uma concentração de 1500 ppm de NaCl. Os autores concluíram que o coeficiente de partição por si só não pode ser um parâmetro definitivo para revelar os efeitos da partição do desemulsificante sobre a desemulsificação, ou seja, um valor alto do coeficiente de partição não pode anular o gradiente da tensão interfacial. Quando é considerada a atividade interfacial no processo de partição do desemulsificante, os melhores desempenhos dos desemulsificante apresentam maior atividade interfacial. De fato, existe uma correlação “um-para-um” entre a atividade interfacial e o desempenho do desemulsificante.

2.2.4 Mecanismos de estabilização

Quando se discute a estabilidade de uma emulsão, é importante ter uma idéia clara da condição física dos componentes e a terminologia utilizada. Quatro termos são freqüentemente utilizados para relacionar o processo de estabilização, os quais são: sedimentação, espessamento, floculação e coalescência (MYERS, 1999). Esses processos ocorrem durante a separação das fases e podem ser visualizados na Figura 6.

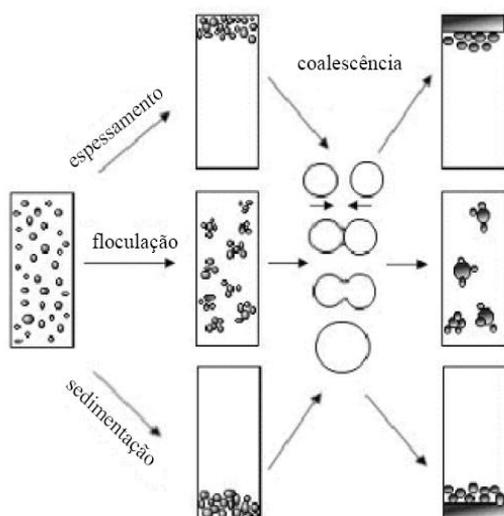


Figura 6: Processos de separação de fases emulsão ou dispersas (AUFLEM *et al.*, 2002).

Os três primeiros fenômenos são caracterizados pelo empacotamento das gotas, sem perda da sua identidade. No entanto, para haver coalescência, o filme interfacial deve ser rompido. A separação das fases usualmente envolve três passos: (a) o crescimento das gotas de água por coalescência ou floculação, (b) a sedimentação e (c) a coalescência com a interface aquosa (EOW *et al.*, 2001; EOW *et al.*, 2002; AUFLEM *et al.*, 2002; SJOBLÖM *et al.*, 2003 e FIGUEIREDO, 2004).

2.2.4.1 Floculação

Durante a floculação as gotas tendem a formar um agregado sem perder sua identidade inicial, ou seja, elas não podem coalescer. As gotas se aproximam umas das outras e ficam em equilíbrio nesta condição, formando uma cadeia ou corrente também conhecido como colar de pérolas (FRANCO *et al.*, 1988; KOKAL, 2002 e COUTINHO, 2005).

2.2.4.2 – Sedimentação

A sedimentação pode ocorrer antes da floculação ou após a coalescência. A força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes, onde a velocidade terminal (w) de sedimentação é dada pela equação 2 a seguir:

$$w = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde d é o diâmetro da gota, $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua, g a aceleração da gravidade e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua. Observa-se, portanto, que a taxa de sedimentação é bastante dependente do raio das gotas, da diferença de densidade entre as fases e da viscosidade da fase contínua. Os últimos dois fatores podem ser manipulados através do controle de temperatura, misturas com petróleos mais leves e a adição de diluentes, enquanto o diâmetro de gotas pode ser alterado com a aplicação de campo elétrico para que a eficiência de remoção de água requerida seja atingida (BRASIL, 2000 e EOW *et al.*, 2002).

2.2.4.3 Coalescência

No processo de coalescência acredita-se que a drenagem do filme interfacial seja a etapa limitante do processo, e que a pressão capilar, a difusão dos tensoativos no filme interfacial (Efeito Gibbs-Marangoni) e a interação dos tensoativos presentes nesta película influenciam a duração da mesma. Forças de Van der Waals aceleram o processo, enquanto as forças de repulsão induzidas pela formação da dupla camada elétrica retardam a coalescência (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Vários processos podem ocorrer durante a coalescência. A formação de cadeias de gotas por floculação, a atração dipolo-dipolo, a eletroforese (movimento de uma partícula carregada em um fluido estacionário pela ação de campo elétrico), a dielectroforese (quando o campo elétrico aplicado é não uniforme, por exemplo, pelo efeito das extremidades) e a colisão aleatória entre gotas estão também envolvidos (EOW *et al.*, 2002 e AUFLEM *et al.*, 2002).

Considerando os fenômenos (floculação, sedimentação e coalescência) conclui-se que alguns mecanismos estejam envolvidos no fenômeno de estabilização das emulsões. Os principais mecanismos são expostos a seguir.

2.2.4.4 Repulsão Eletrostática

A primeira etapa da resolução das emulsões é a aproximação das gotas, que podem sofrer repulsão eletrostática, mantendo a emulsão estável quando tensoativos iônicos estão presentes na interface água-óleo. (COUTINHO, 2005 e CUNHA, 2007). Isto porque, quando os agentes tensoativos iônicos estão presentes na interface induzem o aparecimento de cargas elétricas na região. Conseqüentemente, na região próxima à interface acumulam-se preferencialmente as cargas opostas a da interface. Este conjunto de cargas distribuídas na interface é conhecido como dupla camada elétrica e é a responsável pela repulsão eletrostática (FRANCO *et al.*, 1988). Porém, como o óleo possui baixa constante dielétrica (baixa capacidade de acumular cargas) este mecanismo é desprezível nas emulsões A/O, mas pode ocorrer nas emulsões O/A.

2.2.4.5 Estabilização Estérica

O mecanismo de estabilização de emulsão é promovido pela adsorção de alguns tensoativos como asfaltenos, agregados de asfaltenos/resina e partículas solidas. De acordo com COUTINHO (2005) a repulsão ocorre quando é energeticamente mais favorável as interações das espécies adsorvidas com a fase contínua (forças de Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) do que com as espécies adsorvidas em outras gotas. A Figura 7 ilustra como ocorre este mecanismo.

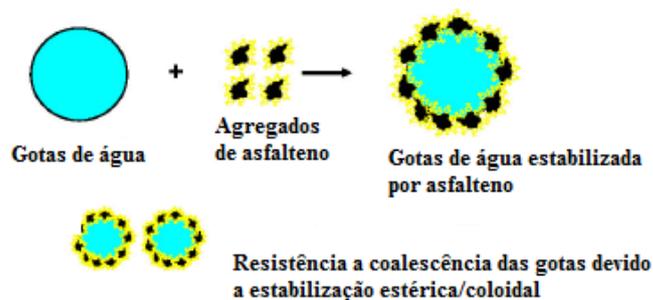


Figura 7: Mecanismo de estabilização de emulsão por agregados de asfalto/resinas adaptado de KOKAL (2002).

2.2.4.6 Efeito Gibbs-Marangoni

O efeito de Gibbs-Marangoni descreve a ação dos desmulsificantes, neste caso agindo na desestabilização da emulsão e não na sua estabilização. De acordo com COUTINHO (2005) esse efeito pode ser interpretado como mecanismo adicional de estabilização. A tendência dos gradientes de tensão, que foram criados pelo estresse na interface, seja por colisão das gotas, por cisalhamento ou alongamento pela aplicação de um campo elétrico, é que se oponham a este efeito e tentem restaurar o estado inicial uniforme da interface. O efeito de Gibbs - Marangoni descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme. A Figura 8 ilustra este efeito.

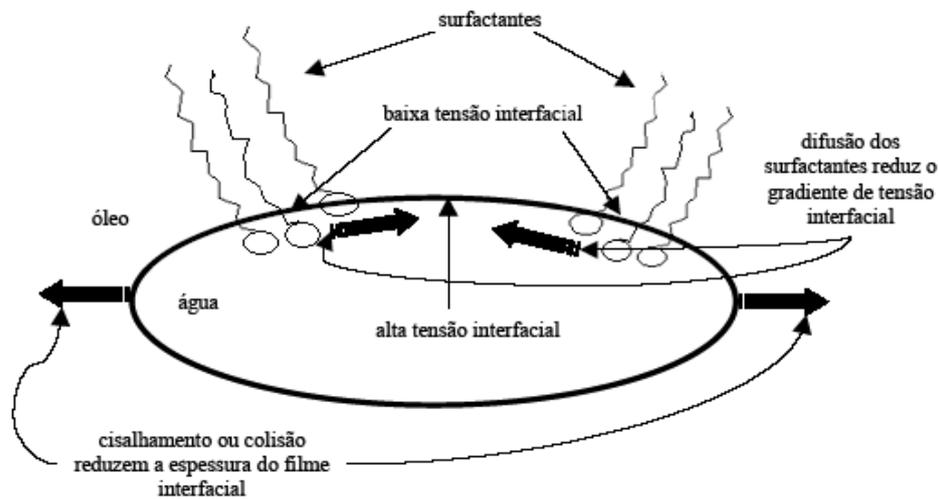


Figura 8: Efeito Gibbs - Marangoni ASKE (2002), adaptado de COUTINHO (2005).

2.3 Quebra de emulsões de petróleo: Processo convencional e Micro-ondas

O processo de separação de emulsões de petróleo utilizando micro-ondas tem sido pouco estudado no mundo científico, havendo alguns trabalhos publicados na literatura. Nos trabalhos publicados observam-se altas velocidades de separação das fases água e óleo. A patente de COUTINHO *et al.*, 2008 descreve os mecanismos que justificam os bons resultados encontrados, os quais estão listados a seguir:

- As micro-ondas aquecem de forma rápida as emulsões diminuindo a viscosidade da fase contínua (emulsões A/O) e favorecendo, assim, o contato entre as gotas de água;
- O aumento de temperatura pode vir a reduzir a viscosidade do filme rígido formado por tensoativos naturais na interface água-óleo, facilitando a coalescência entre as gotas dispersas;
- A rotação molecular induzida pelas micro-ondas neutraliza o potencial zeta das gotas dispersas, diminuindo assim a estabilização oferecida pelos tensoativos de natureza iônica;

- A absorção preferencial das micro-ondas pelas gotas de água nas emulsões A/O causa pressões interna intensas nestas gotas, o que resulta na expansão da fase dispersa e na diminuição da espessura do filme interfacial.

Alguns trabalhos na literatura científica foram publicados referentes à utilização da radiação micro-ondas como ferramenta para separar emulsões de petróleo do tipo A/O.

Um dos primeiros trabalhos utilizando esta técnica foi realizado por FANG *et al.*, (1988), os autores observaram a eficiência das micro-ondas na separação das fases água/óleo quando comparada ao aquecimento convencional. Eles misturaram as fases envolvidas em um béquer graduado de 500 e 1000 mL, tendo concentrações de água diferentes (5, 20 e 50% em volume). O tempo de radiação variou de 3 a 15 minutos, tempo suficiente para promover a separação de aproximadamente 70% da água. Os autores destacam uma grande vantagem com relação ao aquecimento convencional, onde o aquecimento micro-ondas não requer adição de produtos químicos, enquanto o convencional necessita de dosagens elevadas destes produtos.

GUNAL e ISLAM, 2000, desenvolveram um trabalho o qual tinha como objetivo investigar as alterações das propriedades térmicas do petróleo cru utilizando irradiação de micro-ondas e ultra-som. Técnicas de irradiação de micro-ondas e a ultra-som são eficientes para melhorar a recuperação do petróleo cru no reservatório. Essas técnicas proporcionam uma diminuição da perda de calor na tubulação e nas seções do poço. Os materiais utilizados foram: petróleo (dos Emirados Árabes com grau API de 29, viscosidade de 5,27 cp e 3% de asfalto), água deionizada e rocha de carbonato, micro-ondas do tipo comercial (MEGA LP 320) e doméstico (2450 MHz e potência de 700W) e gerador ultra-som com 10 kHz e potência de 250W.

Para observar a alteração térmica devida à irradiação eletromagnética, os autores realizaram testes com amostra com concentrações distintas de asfalto (3, 8 e 13%). Eles observaram alterações nos valores da viscosidade devido à irradiação micro-ondas, sendo essa alteração mais evidente em amostra com 8% de asfalto, concluindo assim que esse tipo de radiação estaria provocando mudanças nas estruturas coloidais dos asfaltos.

LIAOYUAN *et al.* (2006) realizaram um estudo sobre a radiação micro-ondas na desidratação de petróleo de alta viscosidade na presença de sal inorgânico e de água do mar,

com objetivo de melhorar a eficiência da separação das fases água/óleo. Os autores observaram que aplicação da radiação micro-ondas com a adição de sal inorgânico pode promover a eficiência da desidratação, atingindo valores de 97,3% e 92,0% para emulsão A/O que tinha um teor de água de 50 e 20%, respectivamente. Eles concluíram que este processo não requer o uso de aditivos, tem uma alta eficiência, baixo consumo de energia e é favorável ao meio ambiente.

Os estudos realizados por NOUR *et al.*, 2006, tinha como objetivo comparar a desemulsificação de emulsões água/óleo usando aquecimento micro-ondas e convencional, determinando qual dos métodos é mais eficiente para separar a água do óleo. O aparelho de micro-ondas utilizado foi EMO 808SS de uso doméstico e para o aquecimento convencional foi utilizado uma placa aquecida. Os óleos usados para as emulsões vieram da refinaria Petronas localizada na Malásia. Foram sintetizadas emulsões com 50, 40 e 30% de água, contendo também nas misturas estabilizantes comerciais (LSWR, Triton X-100 e Span 83). Os autores observaram que para o aquecimento convencional em 90s a separação foi de 38%, enquanto que as micro-ondas resultaram em separação nos tempos de 90, 120, 150 e 180s de 57, 73,4, 82 e 88,5% respectivamente.

O trabalho realizado por FORTUNY *et al.* (2007) tinha como objetivo investigar o efeito de algumas variáveis em emulsões de petróleo, incluindo pH, salinidade, temperatura e teor de água, sobre o processo de desemulsificação micro-ondas. Os testes foram realizados com diferentes teores de sal, água e valores de pH. Os autores concluíram que um aumento da energia micro-ondas aplicada na amostra conduz a um aumento no processo de desemulsificação. Portanto qualquer fato que melhore a absorção da energia aplicada pode favorecer a separação das fases, a menos que esse fator possa contribuir para a estabilização da emulsão, como foi observado com a emulsão contendo simultaneamente valores elevados de pH e sal.

EVDOKIMOV e NOVIKOV (2007) desenvolveram um trabalho sobre as características estruturais de emulsões tipo água/óleo. Eles observaram como a concentração de água influencia no aquecimento e na eficiência da desemulsificação. Segundo os autores a obtenção de informações detalhadas das propriedades estruturais das emulsões é necessária para controlar e aumentar a eficiência da desemulsificação.

Na patente de COUTINHO *et al.*, 2008 é proposto um método para o tratamento de emulsões água/óleo altamente viscosos em presença de energia micro-ondas, que permite alta eficiência de separação da fase aquosa com tempos de residência e condições de processo otimizado em relação aos processos conhecidos. Esta invenção provê também um método para monitoramento da eficiência do método de tratamento de emulsão água/óleo em presença de energia micro-ondas.

Outros mecanismos estão sendo estudados (utilização de líquidos iônicos) para facilitar a quebra de emulsões A/O, juntamente com a energia micro-ondas. Por outro lado, as micro-ondas também são investigadas para fins de redução da acidez de petróleo e seus derivados. Existem na literatura alguns trabalhos publicados utilizando estas ferramentas, os quais estão relatados nos itens seguintes desta revisão.

2.4 – Compostos polares existentes no petróleo

O petróleo é constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos com uma quantidade bastante significativa de isômeros, além de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, tornando difíceis todas as etapas de extração, isolamento e caracterização de compostos que o constituem (CAMPOS, 2005). Estes compostos são responsáveis por causar alto grau de corrosividade nas refinarias e por estabilizar as emulsões de petróleo, como já foi citado anteriormente. Ressalta-se que as fontes de óleo cru encontrados na América do Sul são ácidas, incluído o petróleo brasileiro, um dos mais ácidos do mundo (GALLARDO, 1989).

Os ácidos são formados no óleo cru por degradação bacteriana. As bactérias atacam a cadeia parafínica, preferencialmente, formando compostos com anéis naftênicos e aromáticos, de cadeia mais curta. A ação da biodegradação é citada como responsável pelo aumento dos compostos ácidos e dos compostos contendo nitrogênio e pela redução em compostos parafínicos (BRIENT, 1995 e HUNT *et al.*, 2002). Os ácidos naftênicos também são encontrados em águas residuais, resultantes do processo de extração do petróleo.

Não se sabe ao certo qual a quantidade de ácidos naftênicos existente no petróleo. Existem registros de que já foram identificados até 1500 compostos naftênicos em um petróleo cru proveniente da Califórnia (WAUQUIER, 1998).

2.4.1 Ácidos Naftênicos

Ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos monobásicos com fórmula geral RCOOH, onde R representa uma estrutura cicloalifática, ou seja, o segmento naftênico. O termo ‘ácido naftênico’ é geralmente utilizado para denominar todos os ácidos carboxílicos presentes no petróleo bruto, incluindo ácidos acíclicos e aromáticos. É composto predominantemente por ácidos carboxílicos cicloalifáticos substituídos com alquila, com proporções menores de ácidos não cicloalifáticos. Presentes em menores proporções estão os ácidos aromáticos, os ácidos olefínicos, compostos hidroxílicos e ácidos bifuncionais. A massa molar dos ácidos naftênicos presentes em petróleos crus, determinada por espectrometria de massas, varia na faixa entre 200-700 g/gmol (SPEIGHT *et al.*, 1999 e FARAH, 2000).

Os ácidos naftênicos são genericamente representados pela fórmula $C_nH_{2n+z}O_2$, com **n** indicando o número de carbono e **z** representando o número de átomos de hidrogênio perdidos na ciclização da estrutura (especificando séries homólogas). O **z** é igual a zero para acíclicos saturados, 2 em monocíclicos, 4 em bicíclicos, 6 em tricíclicos e assim sucessivamente (BRIENT, 1995 e HERMAN *et al.*, 1994). As estruturas típicas de alguns homólogos dos ácidos naftênicos estão ilustradas na Figura 9.

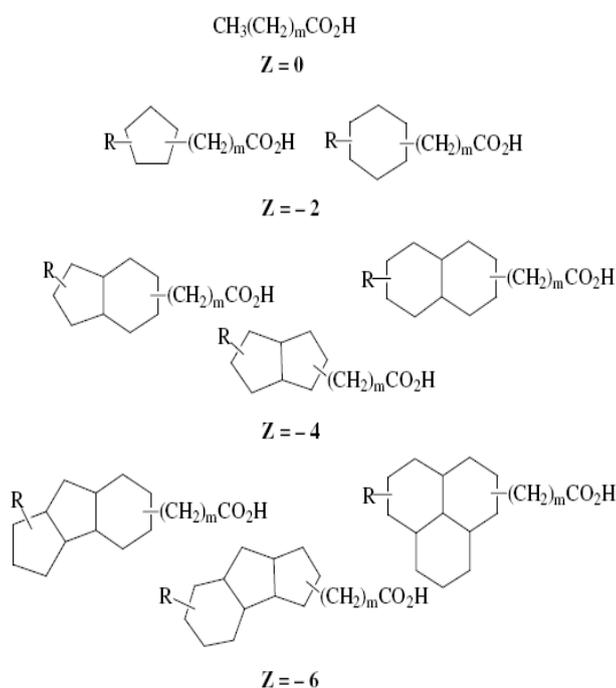


Figura 9: Estrutura de ácidos naftênicos com fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$ (BRIENT *et al.*, 1995).

De um modo geral, os ácidos naftênicos são compostos C10-C50 com 0-6 anéis saturados fundidos e com um grupamento ácido carboxílico no anel menos substituído. Cada petróleo tem uma distribuição de ácidos por fração destilada característica.

Em particular, as menores moléculas são solúveis em fase aquosa com pH em torno de 5. As moléculas maiores são normalmente solúveis em fase oleosa, porém, em pH mais elevado, também ganham solubilidade na fase aquosa. A presença de ácidos naftênicos e seus sais, que são tensoativos e têm solubilidade em fase aquosa, tende a aumentar a estabilidade das emulsões pelo seu acúmulo nas interfaces água-óleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003 e GOLDSZAL *et al.*, 2002). Segundo RODRIGUES (2005), nas unidades industriais, não é raro que a água de diluição utilizada no processo de dessalgação eletrostática tenha pH entre 8 e 12, contaminada por hidróxido de amônio e sódio, causando a estabilização das emulsões de água em petróleos ricos em ácidos naftênicos.

Diferentes técnicas analíticas têm sido usadas para caracterizar estes ácidos em petróleos e em suas frações. Algumas destas técnicas serão revisadas nas próximas seções deste trabalho. Ressalta-se porém que uma prática comum na caracterização de acidez de petróleos e suas frações considera a análise do Índice de Acidez Total – IAT (ou do inglês, *Total Acid Number – TAN*) (SJÖBLOM *et al.*, 2003 e SPEIGHT *et al.*, 1999). O IAT é comumente obtido por métodos titulométricos e expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra (mg KOH/g). Este índice avalia a quantidade de ácidos naftênicos e outros ácidos orgânicos fracos presentes na amostra. Na prática, considera-se um petróleo ácido quando o mesmo apresentar valores de IAT superior ou igual a 0,5 mg KOH/g.

Existem na literatura científica alguns trabalhos recentes que utilizam a irradiação de micro-ondas para remover compostos ácidos de derivados do petróleo. Em geral tais trabalhos avaliam a eficiência de remoção de compostos ácidos com base na variação do IAT da amostra entre antes e após o processamento por micro-ondas.

LINGZHAO *et al.* (2004) desenvolveram um estudo sobre a separação de ácidos naftênicos do óleo diesel por radiação micro-ondas. Os autores investigaram a influência da dosagem do solvente alcalino, pressão irradiada, tempo de radiação, potência irradiada, tempo de repouso, relação solvente/óleo, sob as respectivas condições operacionais de: 1,5, 0,05MPa, 6min, 375W, 25min e S/O= 0,10 condições estas suficientes para remover 98,4%

dos ácidos naftênicos. Os autores explicam que a radiação micro-ondas promove a diminuição do potencial-zeta e da dupla camada elétrica sob a interface A/O, reduzindo assim a viscosidade do óleo diesel, promovendo a aceleração da separação dos ácidos naftênicos. Abaixo a Tabela 2 informa os valores de acidez de diferentes óleos antes e depois do tratamento por micro-ondas. É importante observar que em nenhum momento os autores analisaram especificamente a partição dos ácidos naftênicos, efetuando suas conclusões com base unicamente em medidas de IAT. De fato, o termo “ácidos naftênicos” foi utilizado genericamente, ou seja, para definir todos os ácidos orgânicos presentes no óleo. Esta prática tem sido comum nos trabalhos da área.

Tabela 2: Valores da acidez de diferentes óleos (LINGZHAO *et al.* (2004).

<i>Acidez original, mgKOH/100mL</i>	<i>Acidez tratada, mgKOH/100mL</i>
38,75	0,18
68,67	0,44
93,51	0,70
135,88	1,61
166,2	2,67
211,86	3,26
239,61	3,65

HUANG *et al.* (2006) desenvolveram um trabalho utilizando micro-ondas para remover ácidos naftênicos de óleos destilados de petróleo e óleos refinados (lubrificantes). De acordo com os autores os métodos de deacidificação convencionais tais como a lavagem com soda e a hidro-refinação apresentam algumas desvantagens, incluindo a intensa geração de efluentes do primeiro e o alto custo e complexidade do segundo. As condições ótimas para o processo de refinação foram: relação S/O de 0,23:1, pressão de 0,11 MPa, tempo de radiação 5min (sob pressão constante), potência irradiada de 375 W e tempo de repouso de 25min. Sob estas condições, a acidez foi reduzida de 0,63 mg KOH/g para 0,0478 mg de KOH/g (99,3%), valor suficiente para satisfazer as especificações da norma Q/SHR001-95 do óleo lubrificante .

2.4.2 Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados são responsáveis por problemas como desativação de catalisadores de craqueamento, formação de gomas, depósitos de resíduos e alteração de cor

em frações do petróleo, além de poluição ambiental (OLIVEIRA *et al.*, 2004; MOREIRA, 2002 e LOCHTE *et al.*, 1995). No óleo diesel, estes compostos causam envenenamento de catalisadores, atuam como pró - oxidantes, formando gomas e causando mau cheiro, além de contribuírem para as emissões gasosas, causando poluição atmosférica.

De acordo com MÜHLEN (2007), os compostos nitrogenados podem ser subdivididos em:

- Compostos básicos, tais como piridina, quinolinos, benzoquinolinos e azacarbazóis;
- Compostos neutros ou fracamente básicos (não tituláveis) como os pirróis, indóis, carbazóis, amidas e compostos do tipo porfirinas;
- Compostos ácidos como as hidróxi-piridinas e ácidos indolcarboxílicos

Vários trabalhos relatam a presença de compostos nitrogenados em combustíveis (ALBERT, 1978 e LANÇAS *et al.*, 1994).

A remoção de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre é uma etapa significativa durante o refino do petróleo, pois podem resultar na formação de poluentes ambientais (SO_x e NO_x) durante a combustão. A presença de compostos heterocíclicos nitrogenados influencia a estabilidade dos combustíveis durante a estocagem. Alquis e indóis têm sido associados à formação de sedimento em diesel combustível (CREASER *et al.*, 1993).

2.4.3 Compostos Sulfurados

A dessulfuração de combustíveis tem recebido grande atenção devido à carcinogenicidade de vários compostos sulfurados, além dos danos que estes compostos causam ao meio ambiente (HUA *et al.*, 2003). As restrições da legislação de vários países relativamente a compostos que contêm enxofre em gasolina e óleo diesel têm se apresentado progressivamente mais severas. Além disto, quantidades cada vez maiores de compostos mais pesados contendo enxofre têm sido encontradas no petróleo, o que resulta em altos níveis de enxofre no combustível gerado (HUA *et al.*, 2003). A fim de desenvolver novos catalisadores para remoção de compostos sulfurados dos combustíveis, é necessário conhecer as estruturas moleculares dos mesmos (VAN *et al.*, 2003). No entanto, a caracterização destes compostos é

muito trabalhosa e demorada, devido à complexidade dos isômeros presentes. Assim, o desenvolvimento de tecnologias que permitam sua rápida caracterização em matrizes de petróleo e derivados torna-se essencial (HUA *et al.*, 2003).

PING *et al.* (2004) utilizaram a radiação micro-ondas para desulfurização de diesel combustível. Neste trabalho eles investigaram a influência de algumas variáveis tais como concentração do reagente oxidante, a relação do volume da fase solvente e fase óleo, pressão, tempo de radiação e potência irradiada. Segundo os autores as condições ótimas as quais obtiveram uma boa remoção (59,7%) foram: 8% H₂O₂, S/O=0,25, 0,05MPa , 6min e 375W respectivamente. A adição do peróxido de hidrogênio pode oxidar os compostos de enxofre do óleo diesel seletivamente e convertê-los em sulfonas. Baseada no estado de dissolução por substâncias similares, estas sulfonas são removidas do diesel, porque elas podem ser dissolvidas na fase solvente. Para testes sem irradiação de micro-ondas, a remoção de enxofre atingiu uma eficiência de 11,5%. Comparada com a técnica convencional (adição direta do oxidante), a desulfurização por micro-ondas promove uma reação mais suave, utilizando uma dosagem menor do reagente oxidante reduzindo simultaneamente o tempo de processo.

De modo geral, a presença de espécies polares no petróleo, tais como compostos sulfurados, ácidos e nitrogenados, contribui para a formação de emulsões estáveis. A adoção de métodos de separação de emulsões resulta na partição destas espécies entre as fases aquosa e oleosa. O estudo de partição das espécies polares é fundamental para a qualificação de técnicas de separação para a indústria, sobretudo no que concerne as espécies ácidas.

2.6 – Partição de Espécies Ácidas

Além dos tensoativos naturais que compõem o petróleo, os produtos químicos inibidores de corrosão adicionados aos poços produtores também atuam em sua maioria como tensoativos. Tais produtos não apenas se adsorvem na superfície do metal, mas também se acumulam na interface óleo/água formando partículas sólidas. Os componentes ativos comuns nesses inibidores contêm na sua formulação grupos polares, baseados em nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio, assim como uma cadeia de hidrocarbonetos. Estes componentes apresentam características hidrofílicas e um grupo alifático solúvel no petróleo, sendo

adsorvido na interface promovendo mudanças nas propriedades interfaciais (KNAG e SJÖBLOM, 2006).

De acordo com HAVRE e SJÖBLOM (2003) várias relações de equilíbrio estão envolvidas em sistemas bifásicos (fase óleo e fase água) contendo ácidos naftênicos. A partição de ácidos não dissociados entre as duas fases e a dissociação do ácido carboxílico correspondente na fase água são considerado as duas relações mais importantes quando se analisa o comportamento das espécies ácidas do petróleo sob baixos valores de pH. Sob altos valores de pH, os ácidos constituintes do sistema tendem a formar micelas. Outras relações de equilíbrio envolvidas no sistema são a dimerização das espécies ácidas tanto na água quanto no óleo, bem como a formação de diferentes sais orgânicos com metais (HAVRE et al., 2003).

Assim, o equilíbrio entre adsorção e desorção é estabelecido na interface. A forma monomérica dos ácidos naftênicos será distribuída entre a fase orgânica e a fase aquosa de acordo com a equação:



O equilíbrio pode ser descrito em termos do coeficiente de partição, de acordo com a equação:

$$K_{a/o} = \frac{[HA]_a}{[HA]_0} \quad \text{Eq.(4)}$$

O ácido poderá dissociar na fase aquosa de acordo com a Eq.(5), com a constante de equilíbrio de acordo com a Eq. (6):



$$K_a = \frac{[A^-]_a \times [H^+]}{[HA]_a} \quad \text{Eq.(6)}$$

Combinando a equação (4) e (6) com um balanço de massa apropriado, uma expressão para a concentração total de ácido naftênico na fase água é obtido:

$$[HA]_{a,tot} = [HA]_{inic, \text{oleo}} \times \frac{V_{oleo}}{V_{agua}} \times \left(1 - \frac{1}{1 + K_{a0} \left(\frac{V_{agua}}{V_{oleo}} \right) \times \left[1 + \left(\frac{K_a}{[H^+]} \right) \right]} \right) \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde $[HA]_{inic, \text{oleo}}$ é a concentração inicial de ácido naftênico na fase óleo, V_{oleo} e V_{agua} representam respectivamente o volume de óleo e água na fase, e $[H^+]$ é a concentração de H^+ .

Na Eq. (7), a partição do monômero ácido não dissociado e a dissociação do ácido na água são contabilizados. Acredita-se que a Eq.(7) forneça uma boa base da descrição do sistema sob baixos valores de pH. No entanto, em pH mais elevado, onde a formação de micelas reversas pode ser significativa, Eq. (7) pode não ser capaz de prever o montante total da concentração de ácido na fase aquosa.

A dimerização de ácidos carboxílicos tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores. Por outro lado, a formação de sais orgânicos com metais pode ser importante se os íons metálicos divalentes estiverem presentes na fase aquosa. Além disso, a formação de micelas e micelas reversas pode ocorrer sob pH mais elevado. A micelização pode ser considerada como um fenômeno de agregação de acordo com a seguinte expressão:



Onde M corresponde à espécie do tipo ácido carboxílico ou carboxilado ácido. A constante de equilíbrio corresponde é formada por:

$$K_{mic} = \frac{[M_n]}{[M]^n} \quad \text{Eq. (9)}$$

A Figura 10 mostra como a complexidade das relações de equilíbrio de um sistema aumenta durante a transição de pH. Sob baixos valores de pH, observam-se as espécies organizadas sob a forma de monômeros livres, ao passo que para valores de pH superiores os processos de micelização são favorecidos. (HAVRE et al., 2003).

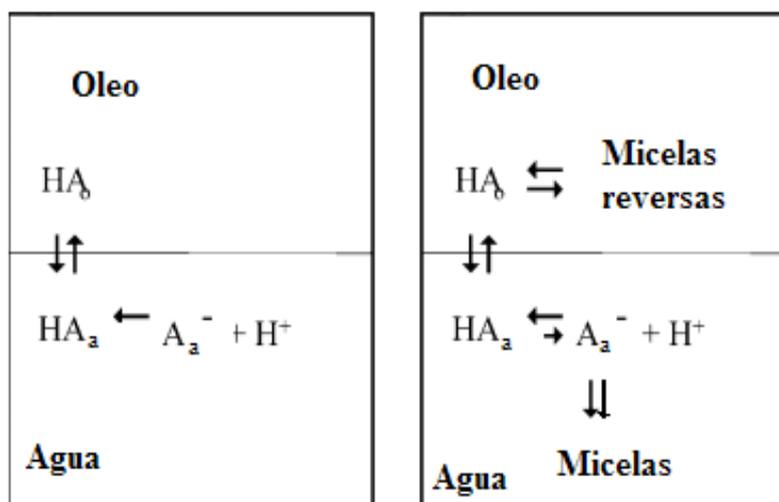


Figura 10: Equilíbrio em sistema água/óleo/ácido naftênico; (esquerda) baixo pH; (direita) alto pH com formação de micelas e micelas reversas (HAVRE et al., 2003).

Existem na literatura alguns trabalhos que discutem sobre os fatores que influenciam a partição das espécies ácidas do petróleo, como: concentração de tensoativos, pH da fase aquosa, temperatura, concentração de eletrólito, entre outros.

BRANDAL e SJÖBLOM (2005) realizaram um estudo sobre o comportamento interfacial dos ácidos naftênicos e cátions multivalente em sistemas com óleo e água, focalizando a formação e estabilização do filme de um sal de naftenato na interface óleo/água. Os testes foram realizados com três ácidos naftênicos distintos e quatro diferentes cátions divalentes e medido por meio da técnica de Langmuir com um canal para sistemas líquido-líquido. Os cloretos de cálcio, magnésio, estrôncio e bário foram dissolvidos em água com valores de pH diferentes (5,6 e 8,0). Os autores concluíram que a estabilidade é altamente correlacionada com a estrutura do ácido naftênico, o tipo de metal, salinidade e o pH da fase aquosa. A solidificação do filme aumenta com o decréscimo do grau de hidratação catiônica, diminuição do pH na faixa 5,6-8,0, e aumento da estrutura alifática do ácido.

Vários trabalhos foram publicados na literatura referentes aos efeitos da partição ácida. HAVRE *et al.* (2003) estudaram o comportamento interfacial dos ácidos naftênicos associado e sua partição em sistemas óleo/água. Já HÄGER e SJÖBLOM (2006) analisaram o equilíbrio de fases em sistemas contendo água, ácidos naftênicos e fenóis. No entanto BRANDAL, *et al.* (2006) desenvolveram um estudo sobre o isolamento e caracterização de ácidos naftênicos a partir de um sal de naftenato, analisando as propriedades moleculares na interface óleo/água e ar/água.

2.7 Técnicas de caracterização

Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas para caracterizar os compostos ácidos do petróleo e seus derivados. A cromatografia gasosa convencional, que usa colunas capilares, apresenta alta eficiência na análise deste tipo de amostras, porém, não é suficiente para separar todos os constituintes individuais de várias matrizes complexas sem que haja uma boa preparação de amostras (DALLÜGE *et al.*, 2003). Métodos de preparação de amostras para grupos específicos de compostos ou ferramentas eletrônicas no próprio equipamento são essenciais para auxiliar na caracterização da amostra. Através destas ferramentas é possível realizar um *clean-up* da amostra, retirando seus interferentes, e deixando visível compostos de interesse.

2.7.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)

Esta técnica surgiu no início da década de 80 em duas versões mais populares denominadas *ITD* “ion trap detector” e *MSD* “mass selective detector”. Cada pico eluído da coluna de cromatografia gasosa é bombardeado com um feixe ionizante conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons. Os íons são separados em um analisador que pode ser formado por quatro barras metálicas, denominado quadrupolo, submetido a um campo elétrico. Muitos autores utilizam GC/MS para identificar compostos nitrogenados em petróleo e derivados (OLIVEIRA, 2004).

Imediatamente após a ionização da amostra, as moléculas ou os seus fragmentos ionizados entram no setor de análise do espectrômetro de massas, onde serão separados de acordo com a razão massa/carga (m/z). O analisador mais frequentemente utilizado em análise não magnética é o analisador quadrupolo, o qual está ilustrado na Figura 11. A velocidade de varredura é grande o suficiente para permitir a obtenção de diversos espectros de massas por pico eluído no cromatógrafo (BRAINTHWAAITE, 1999 e SILVERSTEIN, 1994).

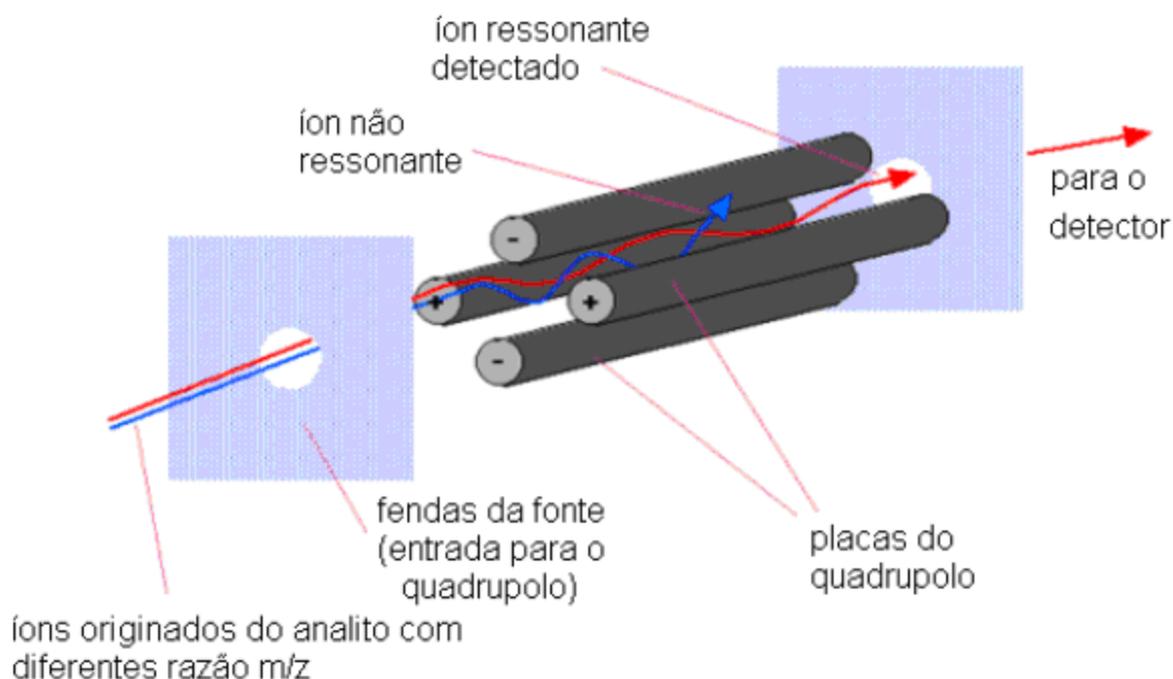


Figura 11: Esquema de um sistema quadrupolo utilizado na separação de íons, adaptado por Fenn (1993) *apud* Santestevan, 2008.

HSU *et al.*, (2000) realizaram um trabalho o qual tinha como objetivo identificar os ácidos naftênicos em petróleo bruto caracterizado por espectroscopia de massa. Os autores utilizaram esta técnica por ser capaz de identificar os compostos ácidos em nível molecular e por proporcionar rápida análise sem a preocupação de perder o material através da derivatização (método utilizado na preparação das amostras a serem analisadas por cromatografia).

CAMPOS *et al.*, (2006) desenvolveram um trabalho como objetivo de identificar ácidos naftênicos do gásóleo pesado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas com ionização por impacto de elétrons, após derivatização com N-metil-N-(terc-butyl dimethylsilyl) trifluoracetamide (MTBDMSTFA). Neste trabalho foi utilizada a técnica de extração de líquido-líquido, seguido por extração em fase sólida com resina de troca iônica (Amberlyst A-27) e dessorção em ultra-som para isolar a fração de ácidos de gásóleo pesado de Marlim petróleo (Campos, Rio de Janeiro, Brasil). Os resultados indicam a presença de ácidos carboxílicos pertencentes a famílias de compostos alicíclicos e naftênicos que contêm até quatro anéis na molécula.

No trabalho de SCOTT *et al.* (2008) realizou-se uma comparação de dois métodos analíticos distintos: GC-MS e FTIR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) para quantificar ácidos naftênicos em amostras de água coletadas em diferentes locais. O GC-MS foi utilizado para determinar pequenas concentrações de ácidos naftênicos e o FTIR para concentrações maiores.

2.7.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC, comprehensive two-dimensional gas chromatography)

A GC × GC é uma técnica recente no país, entretanto seu potencial já vem sendo explorado pela comunidade científica internacional desde a década de 90. É caracterizada pela utilização seqüencial de duas colunas cromatográficas, uma convencional e a outra curta (coluna tipicamente usada para “*fast-GC*”), de forma que todo o eluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo é conduzido para a segunda através de um modulador. O sistema de modulação entre as duas colunas causa uma compressão da banda cromatográfica que elui da primeira coluna, e esta banda é direcionada para a coluna curta, de

forma que a separação na segunda coluna é extremamente rápida (MÜHLEN, 2004). A Figura 12 ilustra o esquema geral de um sistema GC × GC.

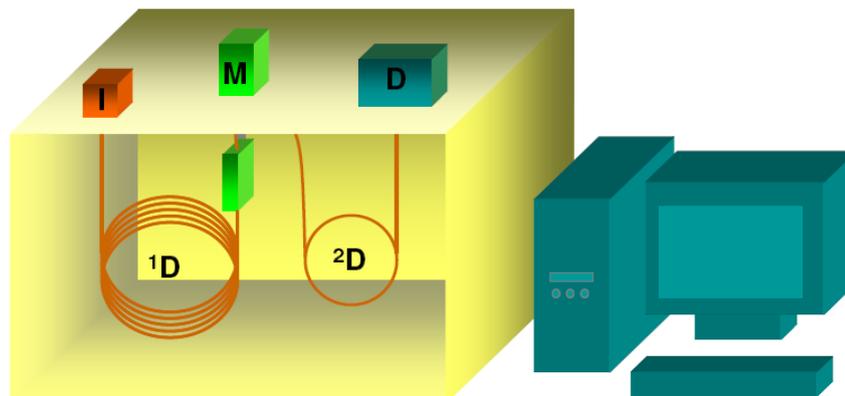


Figura 12: Desenho esquemático de um sistema GC × GC. Onde: I-injetor; M-Modulador; D-Detector, 1D- Coluna cromatográfica primeira dimensão; 2D-Coluna cromatográfica segunda dimensão. (*adaptado de MÜHLEN, 2004*).

Segundo MÜHLEN *et al.*, (2006) desde seu surgimento, a GC × GC vem sendo aplicada à caracterização de amostras petroquímicas, por um motivo simples: estas amostras são conhecidas como as mais complexas em Química Analítica. O número de compostos, somente no destilado intermediário, foi estimado acima de um milhão (BLOMBERG *et al.*, 1997)). Por esta razão, é impraticável realizar uma caracterização cromatográfica de todos os compostos de uma amostra de petróleo bruto em uma única separação cromatográfica, fazendo-se, portanto, apenas a identificação dos compostos por classes químicas. As classes tipicamente identificadas incluem os n-alcanos ou parafinas, alcanos ramificados ou iso-parafinas, alcenos ou olefinas, alcenos ramificados ou iso-olefinas, alcanos cíclicos ou naftenos, alcenos cíclicos, aromáticos, aromáticos monocíclicos, aromáticos bicíclicos, aromáticos tricíclicos, compostos contendo heteroátomos, entre outros (BEENS *et al.*, 1997). Na literatura são apresentadas caracterizações de diversas frações de petróleo e identificação de classes químicas específicas através da GC × GC. Para este tipo de amostras, a estruturação apresentada nos cromatogramas de GC × GC é uma característica fundamental, por permitir a clara separação e identificação dos compostos por classe química (MÜHLEN *et al.*, 2006).

FREITAS *et al.*, 2009 utilizaram a técnica GC × GC (Cromatografia gasosa bidimensional abrangente) para identificar vários compostos orgânicos polares de extratos orgânicos de fases aquosas resultante do processo de desmulsificação micro-ondas em

emulsões de petróleo tipo água/óleo. Neste trabalho os autores realizaram a caracterização dos compostos orgânicos polares utilizando duas técnicas analíticas: GC/qMS (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar) e GC × GC/TOF-MS (Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo). O petróleo utilizado para os experimentos é oriundo da Costa brasileira com um grau API de 19, IAT de 1,124 (mgKOH/g de óleo) e densidade (20°C) de 0,9396 g/cm³.

A técnica GC/qMS foi utilizada para uma análise preliminar dos compostos orgânicos da fase aquosa. A tentativa de identificação dos compostos foi realizada comparando com os compostos da biblioteca Wiley de espectros de massas (versão 229). Nesta análise foi observado na fase aquosa a presença de compostos, tais como alcoóis, nitrogênio, compostos aromáticos e hidrocarbonetos poliaromáticos, apresentado um fator de similaridade de 85%. O mesmo procedimento de identificação dos compostos utilizado na análise GC/qMS foi empregado para GC × GC/TOF-MS. Nesta análise os compostos foram separados por classe química e observaram-se várias classes, tais como aromáticos e poliaromáticos. Os autores concluíram que a partição das espécies polares entre as fases (aquosa e oleosa) resultante da radiação micro-ondas está ainda na fase inicial de desenvolvimento. No entanto esta tecnologia permitiu a extração parcial de vários compostos polares originalmente encontrados no petróleo. Os autores observaram também que a emulsão submetida à alta temperatura e maior tempo de radiação micro-ondas transferiu para fase aquosa uma ampla variedade de compostos orgânicos polares.

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos Experimentais

Este capítulo objetiva descrever a metodologia experimental empregada para o desenvolvimento deste trabalho. Os estudos experimentais foram realizados nos laboratórios da PETROBRAS (CENPES) e do Instituto de Tecnologia e Pesquisas – UNIT/Aracaju-SE (Laboratório de Engenharia de Petróleo e Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões).

Na etapa experimental foi empregado um petróleo ácido oriundo da Bacia de Campos (RJ), o qual impõe desafios para os segmentos de produção e refino em virtude da estabilidade da emulsão formada e por sua acidez. As técnicas experimentais aplicadas na caracterização de propriedades do petróleo e das emulsões sintéticas, assim como a caracterização dos compostos orgânicos polares da fase aquosa estão descritos nas seções a seguir.

3.1 Caracterizações do Petróleo

O petróleo MLS-51 (Marlim Sul) foi caracterizado nos laboratórios da PETROBRAS (CENPES) visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição do petróleo estudado. A Tabela 3 apresenta os principais parâmetros de caracterização deste petróleo juntamente com as técnicas e normas utilizadas para análises.

Tabela 3: Principais parâmetros de caracterização e normas utilizadas na análise da amostra.

Densidade (°API)	Densimetria	ASTM D-5002	24,6
Densidade relativa (20/4°C)	Densimetria	ASTM D-5002	0,9024
Teor de Água (%m/m)	Titulação potenciométrica via reação de oxi- redução.	ASTM D-1744	0,1450
Índice de Acidez Total (IAT)	Titulação Potenciométrica via reação ácido-base	ASTM D-664	0,5
			Saturados 48,7
			Aromáticos 32,1
Hidrocarbonetos (%m/m)		Metodologia desenvolvida no CENPES	Resinas 17,3
			Asfaltenos 1,9
Teor de sal (%m/m)		ASTM D-3230	0,0019

3.2 Estudos da Partição de Espécies Ácidas em Emulsões de Petróleo

Preparação das Emulsões

Para avaliação do efeito dos modos de aquecimento convencional e micro-ondas na partição de espécies ácidas da fase aquosa de emulsões de petróleo foram realizados ensaios de quebra de emulsões água em óleo sob distintas condições experimentais. As emulsões preparadas foram sintetizadas no laboratório de Engenharia de Petróleo do Instituto de Tecnologia e Pesquisa, utilizando o petróleo citado na seção (3.1) e água destilada com distintos valores de pH(3, 6 e 11). Para cisalhamento e dispersão da fase dispersa (água destilada) na fase contínua (petróleo) utilizou-se o homogenizador Ultra-Turrax T-25, o qual está ilustrado na Figura 13. As emulsões sintetizadas com o petróleo possuíam teor de água entre 45% - 49% e o diâmetro médio volumétrico variou entre 3,2 μm e 10,9 μm . O diâmetro

de gota foi fixado em valores abaixo de 11 μm 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 e aquecimento convencional 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 de 65°C, 90°C e 120°C e tempo de processo de 30 e 60 min.



Figura 13: Equipamento de geração de emulsão – homogeneizador ULTRA-TURRAX.

O funcionamento do homogeneizador baseia-se na aspiração da amostra líquida no centro do rotor seguido de sua expulsão radial através de fendas no estator devido à ação da força centrífuga. A faixa de operação da velocidade de rotação do homogeneizador é de 0 a 24.000 rpm distribuídas em 5 velocidades selecionáveis. Nos ensaios realizados foram utilizadas as velocidades de 6.500 e 9.500 rpm.

As emulsões sintetizadas foram submetidas a aquecimento convencional e micro-ondas com o intuito de promover a separação das fases água e petróleo a partir do aumento da temperatura do sistema, com conseqüente redução da viscosidade e incremento da taxa difusional do desemulsificante. A adição e mistura do desemulsificante nas emulsões sintetizadas são realizadas antes das amostras serem submetidas ao aquecimento. Assim, foram pesadas 90 g da emulsão em um béquer de vidro de 100 mL e adicionados 40 μL de desemulsificante previamente diluído em tolueno. A diluição consistiu na mistura de 3 mL de tolueno e 1 mL do desemulsificante. A homogeneização do desemulsificante na amostra é

feita utilizando o mesmo homogenizador para síntese das emulsões citado acima. Foi adicionado o desemulsificante nos 90g da emulsão e homogeneizado por 1 min a velocidade de 6.500 rpm. Logo após a etapa de homogeneização as amostras foram submetidas a aquecimento. Para tanto, foram adicionadas 30 g da emulsão em frascos de quartzo de 80 mL de volume. Os ensaios em reator micro-ondas foram realizados inserindo 4 frascos de quartzo contendo a emulsão em uma unidade de síntese micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar. Este reator é do tipo multimodo, composto por um rotor giratório (3 rpm) com capacidade para 8 frascos de quartzo, com volume máximo de 80 ml cada. O equipamento possui dois magnetrons gerando radiações a uma frequência de 2,45 GHz, com uma potência máxima de irradiação de 1400 W. Cada frasco possui um agitador magnético, o qual pode promover velocidades de agitação de até 600 rpm, com o sistema de agitação podendo ser controlado em três níveis diferentes. A Figura 14 mostra o sistema reacional micro-ondas.



Figura 14: Reator micro-ondas Synthos 3000, base giratória e tubos de quartzo.

Já os testes com aquecimento convencional foram realizados empregando banho de aquecimento e água como fluido térmico. Para uso dos frascos de quartzo no sistema de aquecimento convencional foi construído um suporte que permite a sustentação do frasco de quartzo no banho além de garantir a segurança de experimentos realizados sob alta temperatura ($> 65^{\circ}\text{C}$). A Figura 15 mostra o frasco inserido no suporte construído.



Figura 15: Frasco de quartzo e suporte para realização de testes sob aquecimento convencional.

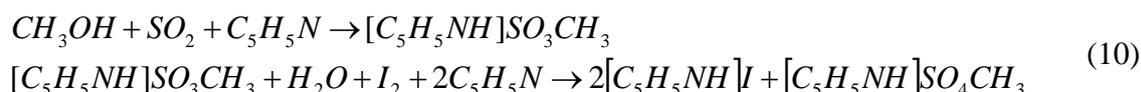
3.3 Titulação por Karl Fischer

Para análise do teor de água da emulsão foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. Para tanto foi utilizado o titulador potenciométrico fabricado pela Metrohm modelo Titrando 836, ilustrado na Figura 16.



Figura 16: Sistema de análise do teor de água baseado no método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer.

A reação de Karl-Fischer é baseada na oxidação do dióxido de enxofre por iodo, na presença de água. Nesta reação, emprega-se uma base para promover o deslocamento da reação e o reagente de Karl Fischer o qual consiste numa mistura de iodo e dióxido de enxofre. Nos experimentos foram utilizadas uma solução reagente composta de uma mistura de metanol seco (Vetec, 99,8% de pureza) e clorofórmio (Vetec, 99% de pureza), sendo a relação molar 3:1(metanol: clorofórmio). Esta metodologia utilizada nos experimentos baseou-se na norma técnica ASTM D 1744. A reação da titulação, proposta por Karl Fischer em 1935 (MENDHAN *et al.*, 2002), é mostrada na Equação 10.



A reação do álcool metílico com o dióxido de enxofre resulta na formação de um sal. Este sal formado é conseqüentemente oxidado pelo enxofre, ocorrendo também o consumo de água nessa reação. O ponto final da reação é alcançado quando a água é consumida completamente. Neste ponto, a diferença de potencial medido corresponde ao acúmulo do titulante na solução, podendo ser percebida uma mudança repentina nesse potencial indicando o termino da reação. O teor de água é determinado através do volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra. As massas de emulsão adicionadas para caracterização encontram-se na faixa de 0,1 a 0,2 g.

3.4 Determinação da Distribuição de Tamanho de Gotas

A distribuição de tamanho de gotas das emulsões foi determinada através da técnica de difração a laser empregando o equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN, exposto na Figura 17.



Figura 17: Equipamento para determinação da DTG - modelo MASTERSIZER 2000 da MALVERN.

Este equipamento é adequado para caracterização de diâmetros compreendidos na faixa de 0,02 μm a 2000 μm dependendo do sistema analisado. Esta técnica da difração a laser consiste na passagem de um feixe luminoso através de um meio contendo gotas as quais promovem um espalhamento do feixe de luz incidente cuja intensidade e ângulo do espalhamento estão relacionados com o tamanho das gotas dispersas.

As caracterizações foram realizadas a partir de amostras de emulsões altamente diluídas num óleo mineral transparente (EMCA70[®] da Ipiranga, 19,3 cP @ 25°C). As soluções foram preparadas com a adição de 2 a 5 gotas da emulsão em 200 ml de diluente. O diluente utilizado assim como o procedimento de caracterização têm sido amplamente aplicados em análises de DTG de emulsões de distintos petróleos nacionais (FORTUNY *et al*, 2007; ARAUJO *et al*, 2008; CUNHA *et al*, 2008).

Os resultados de distribuição fornecidos pelo equipamento abrangem parâmetros estatísticos da curva de distribuição de tamanhos, tais como mediana e 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. 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), outras definições são importantes na avaliação dos resultados:

D(0,1) = diâmetro abaixo do qual se encontram 10% do volume total da fase dispersa.

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

D(0,9) = diâmetro abaixo do qual se encontram 90% do volume total da fase dispersa.

3.5 Caracterização das Fases Aquosas

Para estudo de partição dos compostos polares presentes nas amostras de água proveniente do processo de quebra de emulsão foram utilizados nove padrões, sendo três padrões individuais de ácidos naftênicos e seis de ácidos acíclicos. As soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ destes padrões foram preparadas em diclorometano (DCM) e conservadas sob refrigeração. Ácidos carboxílicos cíclicos e acíclicos da marca Aldrich utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 4. A partir das soluções estoque foram preparados uma mistura de ácidos com concentrações em torno de 20 mg L⁻¹, derivatizadas e injetadas no cromatógrafo. Não foram realizadas todas as figuras de mérito, por isso os padrões foram

utilizados apenas para a comparação de seus tempos de retenção e espectro de massas encontrados na amostra.

Tabela 4: Padrões de ácidos carboxílicos cíclicos e acíclicos.

Nº	Íons	Fórmula	Compostos
1	171	C ₆ H ₁₀ O ₂	Ácido ciclopentanocarboxílico
2	199	C ₈ H ₁₄ O ₂	Ácido 1-metil-ciclohexancarboxílico
3	185	C ₇ H ₁₂ O ₂	Ácido ciclohexancarboxílico
4	257	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Ácido dodecanóico
5	285	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Ácido tetradecanóico
6	313	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Ácido hexadecanóico
7	341	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ácido octadecanóico
8	369	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Ácido eicosanóico
9	397	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	Ácido docosanóico

3.6 Extrações em Fase Sólida (SPE)

A SPE em sua forma mais simples pode ser descrita como uma cromatografia líquida, onde se usa uma pequena coluna aberta, denominada cartucho de extração, que contém a fase sólida. A quantidade de fase estacionária é, em geral, menor do que a usada em cromatografia em coluna e os analitos retidos são todos recuperados usando um único eluente (solvente ou mistura de solventes). A Figura 18 ilustra um exemplo típico de um cartucho para extração em fase sólida. Neste trabalho, a extração em fase sólida foi aplicada como uma ferramenta para a extração e concentração dos analitos da fase aquosa para fase orgânica.

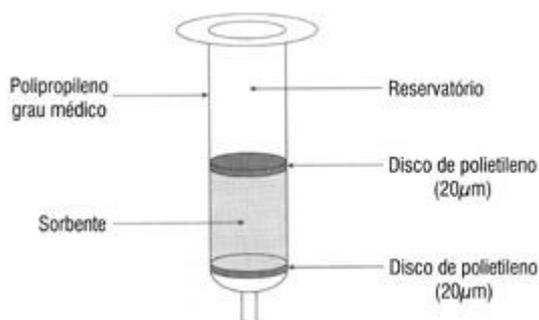


Figura 18: Extração em Fase Sólida.

Neste trabalho as amostras aquosas foram extraídas com a cartuchos contendo 500 mg de fase estacionária cianopropil. A fase estacionária foi escolhida devido às suas características de adsorvente de média polaridade que proporciona tanto interações com compostos apolares quanto com compostos polares. A adsorção de compostos polares é menos intensa que em adsorventes como sílica, por isso não tem caráter irreversível. O procedimento de eluição dos analitos foi realizado seguindo as principais etapas envolvidas na SPE (Figura 19). A solução contendo o analito é colocada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo ou pressionada levemente com uma seringa, de forma a penetrar no cartucho. Depois de drenada toda a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente, suficiente recuperar o analito de interesse. Descreve-se abaixo a metodologia desenvolvida para extração em fase sólida:

1. Utiliza-se 2 mL diclorometano (DCM) e 2 mL água de destilada para condicionamento da coluna (cartucho de extração);
2. Logo após adiciona-se 10 mL da amostra aquosa na coluna para a retenção dos compostos orgânicos na fase estacionária;
3. Em seguida os compostos orgânicos foram eluídos com 5 mL de DCM e seguidos de 5 mL de metanol;
4. Todas as amostras passaram por uma coluna contendo sulfato sódico anidro previamente seco. Após a extração é reduzido o volume para 0,5 mL, derivatizado com TBDMSTFA conforme metodologia descrita na seção 3.7 e analisada por cromatografia gasosa com detector de espectro de massas.

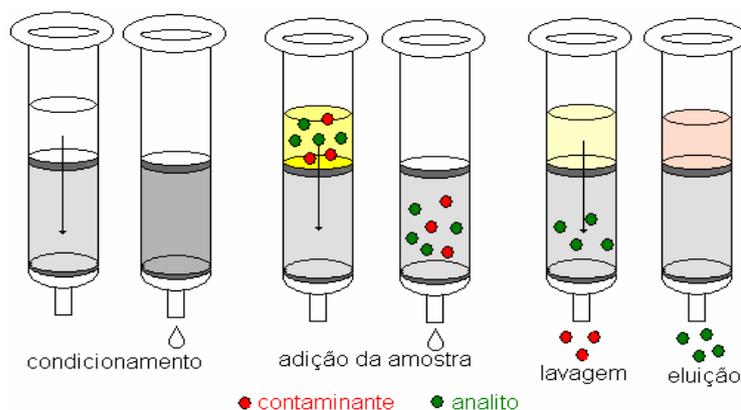


Figura 19: Principais etapas empregadas em SPE visando o isolamento de um composto ou classe de compostos.

3.7 Derivatização

A derivatização é um procedimento químico comum para análise dos compostos polares contendo átomos de hidrogênio ativos (por exemplo, -OH, -- COOH, -NH₂, - SH), a fim de gerar compostos com menor polaridade e que possam ser devidamente detectado em análise de cromatografia. Moléculas contendo os grupos polares funcionais possuem insuficiente volatilidade, baixa estabilidade térmica, e possível interação com o enchimento da coluna sólida, resultando em baixa sensibilidade e detectabilidade (SHUMMER *et al.*, 2009; SHAREEF *et al.*, 2006; SPAULDING e CHARLES, 2002). As reações mais comuns que ocorre nos processos de derivatização são alquilação, acilação e sililação. Estes métodos converter compostos polares em éteres, ésteres, amidas e tioester. Os derivados resultantes são menos polares (menor interação dipolo-dipolo) mais voláteis, e eles têm alta estabilidade que aumenta sensibilidade, resolução de componentes e propriedades cromatográficas (SHAREEF *et al.*, 2006).

Descrição do Procedimento

A derivatização foi realizada adicionando N-metil-n-(terc-butildimetilsilil) trifluoracetamida (TBDMSTFA), sob atmosfera inerte, na razão aproximadamente de 1:5 da amostra em volume. As amostras foram aquecidas, em banho-maria, a 60 °C (banho de água) por 15 minutos, para garantir a formação dos terc-butildimetilsilil (t-BDMS) ésteres dos ácidos. Para garantir que não houvesse formação de dímeros as amostras foram fechadas ainda sob atmosfera de nitrogênio. E somente após o aquecimento, as tampas dos frascos foram abertas para eliminar os vapores formados e o excesso do derivatizante. Uma vez seco, 500 µL de DCM (diclorometano) bidestilado foram adicionados aos frascos e encaminhados para análise cromatográfica. O agente derivatizante foi armazenado em frasco hermeticamente fechado para evitar o contato com o ar e mantido sob refrigeração, conforme descrito por CAMPOS *et al.*, 2006. Os compostos t-BDMS dos ácidos fragmentam-se conforme a Figura 20.

De acordo com esta figura, a formação do pico base ocorre pela subtração de 57 unidades, correspondentes ao radical terc-butil e resultando o íon $[M-SiC_2H_6]^+$ ou $[M-57]^+$, bastante estável, representado pelo maior pico. O valor do pico base varia em acordo com o número de carbono e o número de **z**, o que pode ser acompanhado pela Tabela 5. Isso porque qualquer análise do espectro de massas (MS) de ácidos naftênicos apresenta inúmeros íons.

Para interpretação dos dados, assumiu-se que os íons se ajustavam a fórmula empírica $C_nH_{2n+z}O_2$ (HOLOWENKO, *et al* 2002).

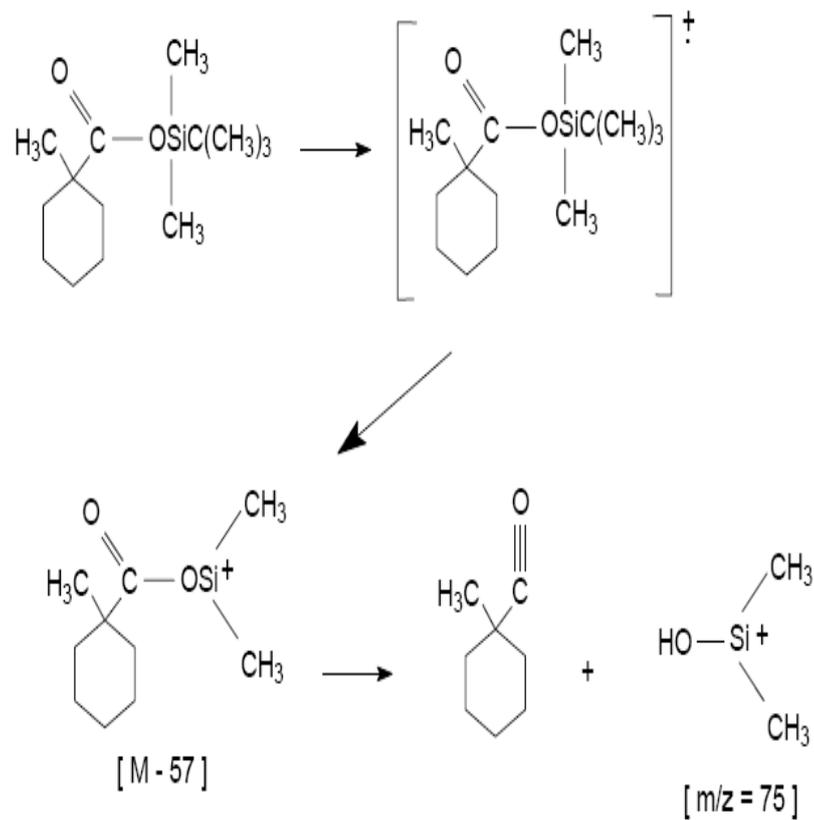


Figura 20: Esquema geral para fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil-ciclohexanoico (CAMPOS, 2005).

Tabela 5: Picos bases esperados no espectro de massas para série homóloga de ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA (CAMPOS, 2005).

Nº Carbono	Número de Z						
	0	-2	-4	-6	-8	-10	-12
3	131	129	127	125	123	121	119
4	145	143	141	139	137	135	133
5	159	157	155	153	151	149	147
6	173	171	169	167	165	163	161
7	187	185	183	181	179	177	175
8	201	199	197	195	193	191	189
9	215	213	211	209	207	205	203
10	229	227	225	223	221	219	217
11	243	241	239	237	235	233	231
12	257	255	253	251	249	247	245
13	271	269	267	265	263	261	259
14	285	283	281	279	277	275	273
15	299	297	295	293	291	289	287
16	313	311	309	307	305	303	301
17	327	325	323	321	319	317	315
18	341	339	337	335	333	331	329
19	355	353	351	349	347	345	343
20	369	367	365	363	361	359	357
21	383	381	379	377	375	373	371
22	397	395	393	391	389	387	385
23	411	409	407	405	403	401	399
24	425	423	421	419	417	415	413
25	439	437	435	433	431	429	427

Células marcadas não representam teoricamente ácidos naftênicos

3.8 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS)

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso com detector de massas (QP – 5050A), injetor split/splitless, GC/qMS Shimadzu 17 (Figura 21), utilizando como método de ionização o impacto eletrônico (EI) com energia de ionização de 70 eV. A coluna capilar utilizada foi uma OV-5 (metil silicone com 5 % de grupos fenila) com 0,32 mm de diâmetro interno, 0,10 µm de espessura de filme de fase estacionária e 30 m de comprimento. O sistema operou no modo SCAN, permitindo a comparação dos espectros obtidos com aqueles da biblioteca de espectros do equipamento, além do uso de padrões cromatográficos injetados nas mesmas condições da amostra. Os parâmetros das análises encontram-se na Tabela 6.



Figura 21: Cromatógrafo gasoso com detector de massas.

Tabela 6: Condições utilizadas na cromatografia gasosa monodimensional.

<i>Parâmetros</i>	<i>GC/qMS</i>
Coluna	OV-5 (30 m X 0,32 mm X 0,10 µm)
Injetor	Split/Splitless
Temperatura do injetor e Detector	280°C e 300°C
Volume injetado	1 µL
Modo de injeção	Splitless
Vazão da fase móvel	1,5 mL/min
Rampa de temperatura do forno	75°C (10min) – 2°C/min – 200°C (10 min) – 280°C (15 min)

3.9 Análise de dados do GC/MS

Para obtenção dos resultados foi realizada análises cromatográfica qualitativa e semi-quantitativa. A análise qualitativa dos compostos orgânicos está baseada na presença de compostos ácidos nas amostras aquosas, sua identificação é realizada com o auxílio da biblioteca Nist e da Tabela 6, conforme seu espectro de massas, descrito no Anexo I. Para obtenção dos resultados semi-quantitativos foram realizadas análises cromatográficas no modo SCAN, para a identificação dos ácidos lineares e naftênicos conforme espectro de massas dos compostos. Após esta etapa foi realizado um estudo baseado na fórmula empírica dos ácidos naftênicos seguindo a fórmula $C_nH_{2n+z}O_2$ para obtenção dos números de átomos de carbono e o número de anéis (z), conforme descrito na Tabela 3 para cada composto. Para a distribuição dos compostos ácidos, considerou-se a intensidade do íon $[M-57]^+$ de cada composto ácido identificado, presentes nas amostras, a quantificação foi realizada segundo HOLOWENKO *et al.* (2002), por normalização de área a partir da equação abaixo:

$$\% \text{ Ácidos} = (AAc * 100) / SAT \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde AAc = Área do composto ácido presente na amostra;

SAT = Soma das áreas dos compostos ácidos presente nas amostras.

4 Resultados e Discussões

Os resultados serão apresentados e detectados de forma cronológica, isto é, na ordem em que foram desenvolvidos, a Figura 22 apresenta o esquema geral da proposta de estudo realizada, visando facilitar a compreensão de todas as etapas desenvolvidas e dos resultados a seguir discutidos:

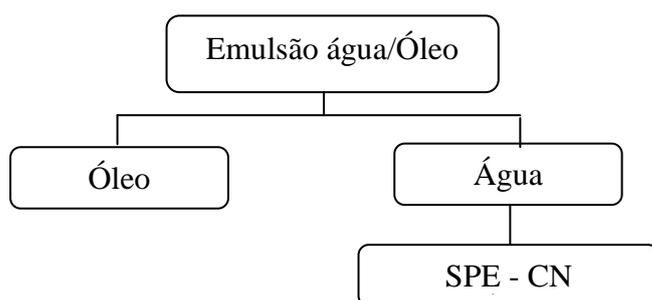


Figura 22: Esquema geral dos métodos de extração, fases estacionárias e técnicas de análise propostos neste trabalho.

4.1 Testes de quebra das emulsões com o petróleo MLS-51

4.1.1 Efeito do tipo de aquecimento, temperatura, tempo de processo e pH da fase aquosa

A fim de avaliar o efeito do tipo de aquecimento (convencional e micro-ondas) na partição de espécies ácidas em emulsões de petróleo foram realizados ensaios de quebra de emulsões água em óleo sob distintas condições experimentais. A Tabela 7 apresenta os valores de teor de água (TA) e os momentos da distribuição D(4,3) e D(0,5) para as amostras utilizadas nos distintos ensaios. Observa-se nesta tabela que o teor de água apresentou valores entre 45,7% e 48,6% e o diâmetro médio volumétrico variou entre 3,2 μm e 10,9 μm . As variações nestas duas propriedades para amostras de emulsões sintetizadas a partir de uma mesma metodologia são as normalmente encontradas neste tipo de síntese. Pequenas diferenças na amostra de petróleo coletada, na temperatura da mistura e/ou na posição de rotação do homogeneizador justificam pequenas mudanças nas propriedades das emulsões.

Tabela 7: Propriedades das emulsões sintetizadas para os testes de partição.

Ensaio	TA (%)*	D(4,3) (μm)**	D(0,5) (μm)**
COS_2	46,1	3,3	2,6
COS_3	47,4	4,0	3,3
MOS_3	44,6	6,8	3,7
MOS_4	48,6	4,9	3,3
MOS_5	47,6	4,7	3,0
MOS_6	45,7	7,4	3,1
MOS_8	48,5	6,2	3,4
MOS_9	46,6	4,7	4,1
MOS_10	46,2	3,7	3,1
MOS_13	46,4	8,2	6,1
MOS_14	47,4	10,9	9,1

MOS – micro-ondas, COS – convencional;

(*) valores médios de duas medidas;

(**) valores médios de três medidas.

As condições experimentais nos ensaios de separação foram variadas no intuito de investigar a influência das seguintes variáveis na partição de espécies ácidas: temperatura, tempo, agitação, modo de aquecimento, perfil de aquecimento e pH da fase aquosa. Para tanto, foram fixadas três temperaturas de aquecimento: 65, 90 e 120°C, dois tempos de processo: 30 e 60 min, realizados testes com e sem agitação magnética e estabelecidos dois perfis de aquecimento. A Tabela 8 resume as condições experimentais dos distintos ensaios realizados.

Tabela 8: Condições experimentais dos testes de partição.

Ensaio	Frasco*	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Agitação*	Comentários
COS_2	Q	65	30	N	
COS_3	Q	90	30	N	
MOS_3	Q	65	30	S	
MOS_4	Q	120	30	N	
MOS_5	Q	90	30	N	
MOS_6	Q	65	30	N	
MOS_8	Q	65	60	N	
MOS_9	Q	65	30	N	Reproduz T=f(t) do aquecimento convencional
MOS_10	Q	90	30	N	Reproduz T=f(t) do aquecimento convencional
MOS_13	Q	90	30	N	Fase aquosa com pH=11
MOS_14	Q	90	30	N	Fase aquosa com pH=3

*Q=frascos de quartzo do reator micro-ondas, S=sim, N=não.

No que se refere ao perfil de aquecimento, os modos de aquecimento convencional e micro-ondas quando empregados de forma otimizada resultam em taxas de aquecimento das emulsões bem distintas. Neste sentido, as maiores taxas de aquecimento são sempre atingidas no modo de aquecimento micro-ondas. As Figuras 23 e 24 apresentam as curvas de temperatura vs tempo típicas de ensaios conduzidos em reator micro-ondas e sistema de aquecimento convencional, empregando frascos de quartzo e temperaturas de aquecimento de 65°C e 90°C.

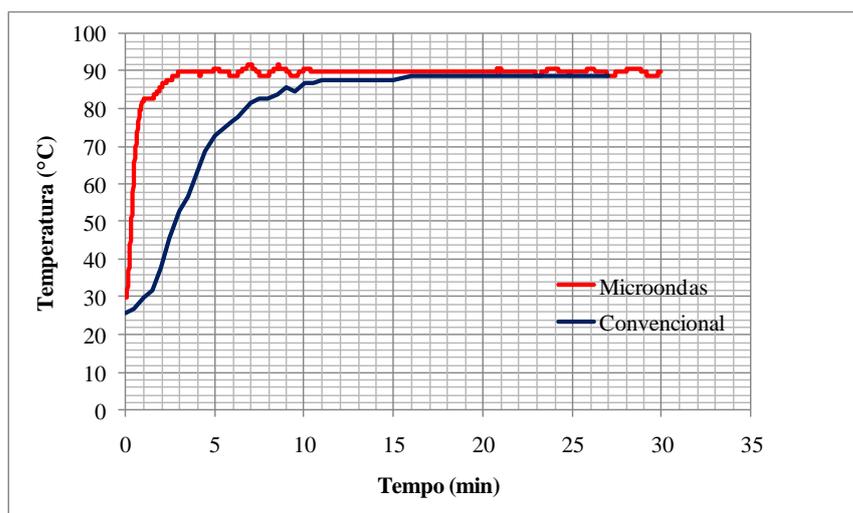


Figura 23: Temperatura vs tempo para testes conduzidos sob aquecimento convencional (COS-3) e micro-ondas (MOS-5) e temperatura de aquecimento de 90°C.

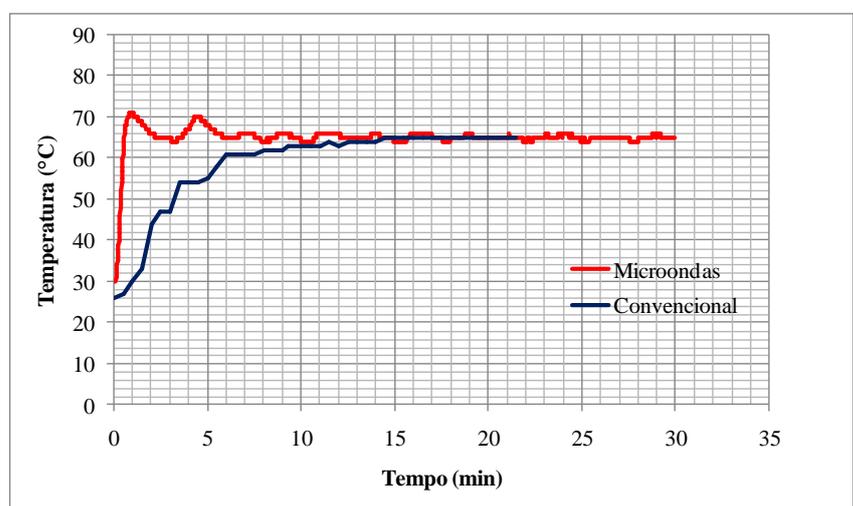


Figura 24: Temperatura vs tempo para testes conduzidos sob aquecimento convencional (COS-2) e micro-ondas (MOS-3) e temperatura de aquecimento de 65°C.

Para testes conduzidos em reator micro-ondas foram feitos ensaios de separação empregando um segundo perfil de aquecimento com taxas bem distintas que as apresentadas nas figuras anteriores. As Figuras 25 e 26 apresentam os distintos perfis de temperatura de

ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas. Cabe destacar que para os testes COS-2, COS-3, MOS-5 e MOS-10 o tempo total de processo foi de 45 min, dos quais os primeiros 15 min foram utilizados no aquecimento da amostra.

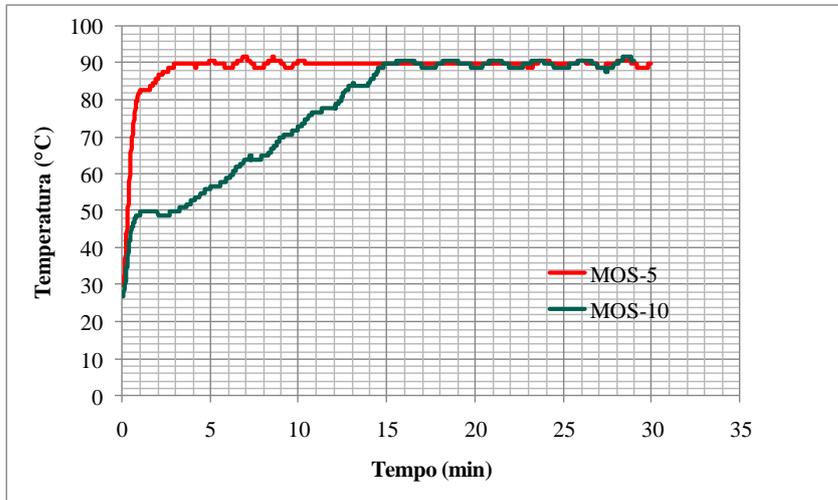


Figura 25: Temperatura vs tempo para testes conduzidos no sistema micro-ondas empregando distintos perfis de aquecimento e temperatura de aquecimento de 90°C.

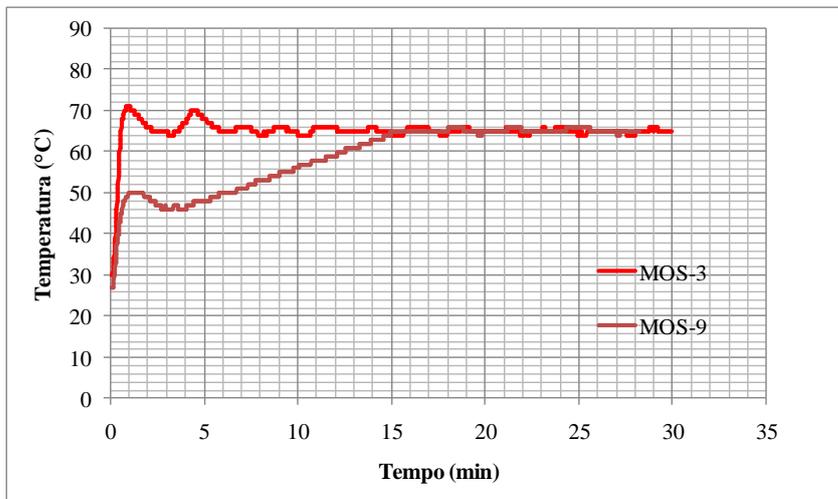


Figura 26: Temperatura vs tempo para testes conduzidos no sistema micro-ondas empregando distintos perfis de aquecimento e temperatura de aquecimento de 65°C.

4.2 Caracterização cromatográfica dos compostos polares da fase aquosa proveniente do processo de partição ácida de emulsões de petróleo utilizando aquecimento micro-ondas e convencional

Os resultados apresentados neste trabalho levam em consideração ácidos cíclicos e acíclicos presentes na fase aquosa estudada. Embora os ácidos de cadeia aberta não sejam classificados como naftênicos, estão presentes no petróleo.

4.2.1 Análise Qualitativa das Fases Aquosas

A Figura 27 apresenta os cromatogramas obtidos via GC/qMS para as amostras de padrões de ácidos e COS-3 processada no modo convencional à 90°C e extraída com colunas de SPE com fase cianopropil.

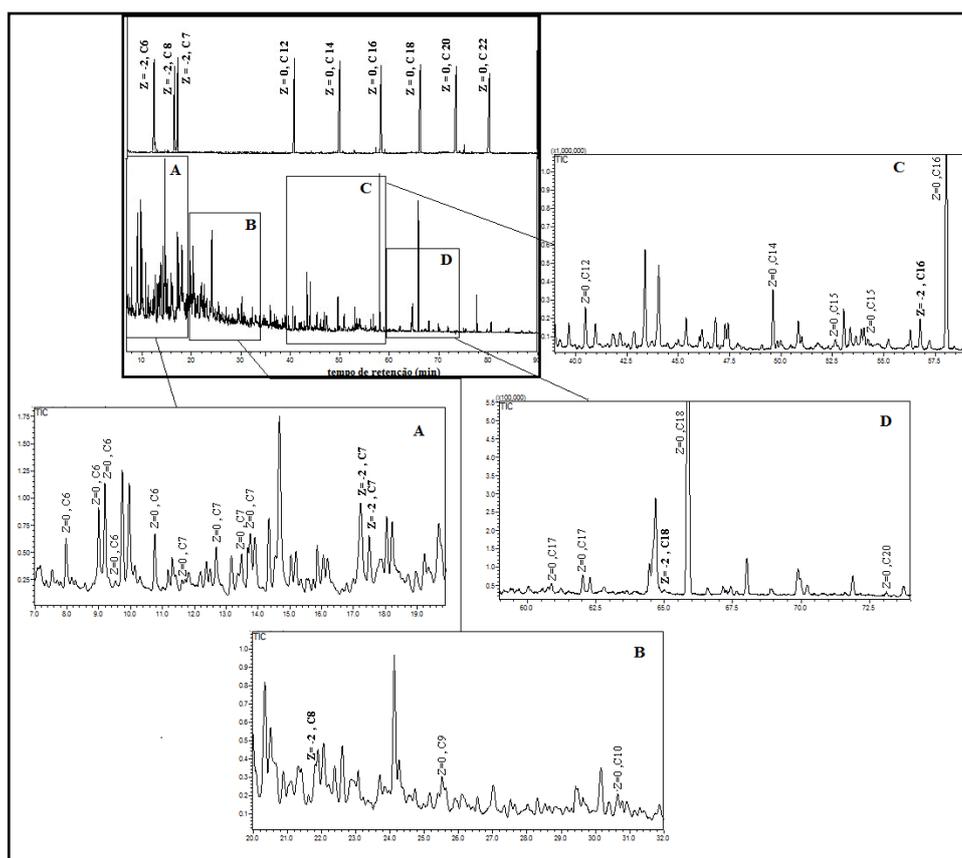


Figura 27: Cromatogramas obtidos por GC/qMS, no modo SCAN, de padrões de ácidos cíclicos e acíclicos e da amostra COS-3. (Condições cromatográficas apresentadas na Tabela 4).

Os ácidos identificados estão representados como CXX indicando o número de átomos de carbono na cadeia (por exemplo, C15 corresponde a um ácido com 15 átomos de carbono) e ao lado o índice Z, lembrando que o mesmo representa a deficiência de hidrogênio, conforme foi apresentado na Tabela 5 deste trabalho. As letras A, B,C e D foram usadas para indicar partes do cromatograma ampliados. A observação destes cromatogramas permitiu deduzir que a eluição de compostos ácidos do extrato de diclorometano apresentou a eluição dos compostos acíclicos C₆ à C₂₀ e compostos cíclicos com Z igual a -2 de C₇, C₁₆ e C₁₈.

Embora não representado neste cromatograma as amostras também apresentaram hidrocarbonetos, compostos sulfurados como benzotiofenos, compostos nitrogenados como indóis e quinolinas e compostos fenólicos como fenóis e cresóis e ainda compostos aromáticos como benzeno e fenantreno.

4.2.2 Análise Semi-quantitativa das Amostras Aquosas

4.2.2.1 Efeito do tipo de aquecimento

O tipo de aquecimento é variável de grande importância para este estudo, pois é “ponto chave” no que diz respeito ao modo como vai ocorrer a partição das espécies. Portanto, nesta seção serão comparados ensaios empregando aquecimento convencional e micro-ondas nas temperaturas de 65°C e 90°C. Além disso, para o aquecimento micro-ondas foram analisados dois perfis distintos de aquecimento: um rápido (característico das micro-ondas) e outro mais suave reproduzindo o aquecimento convencional. A Figura 28 apresenta a distribuição da intensidade dos ácidos nas amostras em relação ao número de carbonos e família Z obtidos nos ensaios COS-2 (convencional), MOS-9 (reproduzindo o perfil do aquecimento convencional) e MOS-3 (micro-ondas), ambos realizados a temperatura de 65°C.

Através da distribuição de ácidos representados na Figura 28 é possível verificar que os ácidos acíclicos estão presentes em maior percentual que ácidos cíclicos. De fato, na amostra COS-2 foram encontrados compostos cíclicos, com Z igual a -2, com 7, 16 e 18 átomos de carbono totalizando 5,9 % dos ácidos encontrados na amostra. Os demais compostos que totalizam 94,1 % dos ácidos correspondem a ácidos acíclicos da série de C₆ a C₂₀, dentre os quais C₁₂, C₁₄, C₁₆ e C₁₈ apresentam maior intensidade dos ácidos obtidos. Na amostra MOS-

9 o perfil de distribuição do número de átomos de carbono é bastante similar ao ensaio COS-2. No entanto, nota-se que o percentual de ácidos acíclicos ainda encontra-se em maior percentual que ácidos cíclicos. Para esta amostra foram encontrados ácidos cíclicos, com Z igual a -2, com 6, 7, 16 e 18 átomos de carbono totalizando 6,1 % dos ácidos encontrados na amostra. Além disso, observam-se que os ácidos cíclicos com 6 e 7 carbonos estão mais abundantes do que os compostos ácidos cíclicos de 16 e 18 átomos de carbono. O restante dos compostos que totalizam 93,7% correspondem a ácidos acíclicos da série de C₆ a C₂₀, dentre os quais C₆, C₇, C₁₆ e C₁₈ apresentam maior intensidade dos ácidos obtidos. Por fim, na amostra MOS-3, que corresponde ao ensaio padrão de irradiação de micro-ondas, verifica-se que a relação entre ácidos acíclicos e ácidos cíclicos permanece similar aos casos anteriores, sendo os compostos majoritários os mesmos apresentados na amostra COS-2. Porém nesta amostra foram encontrados 7,3 % compostos cíclicos e 92,8 % ácidos acíclicos da série de C₆ a C₂₀. Através dos dados obtidos é possível verificar uma maior participação de ácidos cíclicos nesta amostra, porém não é possível efetuar comparações quantitativas em relação às demais amostras.

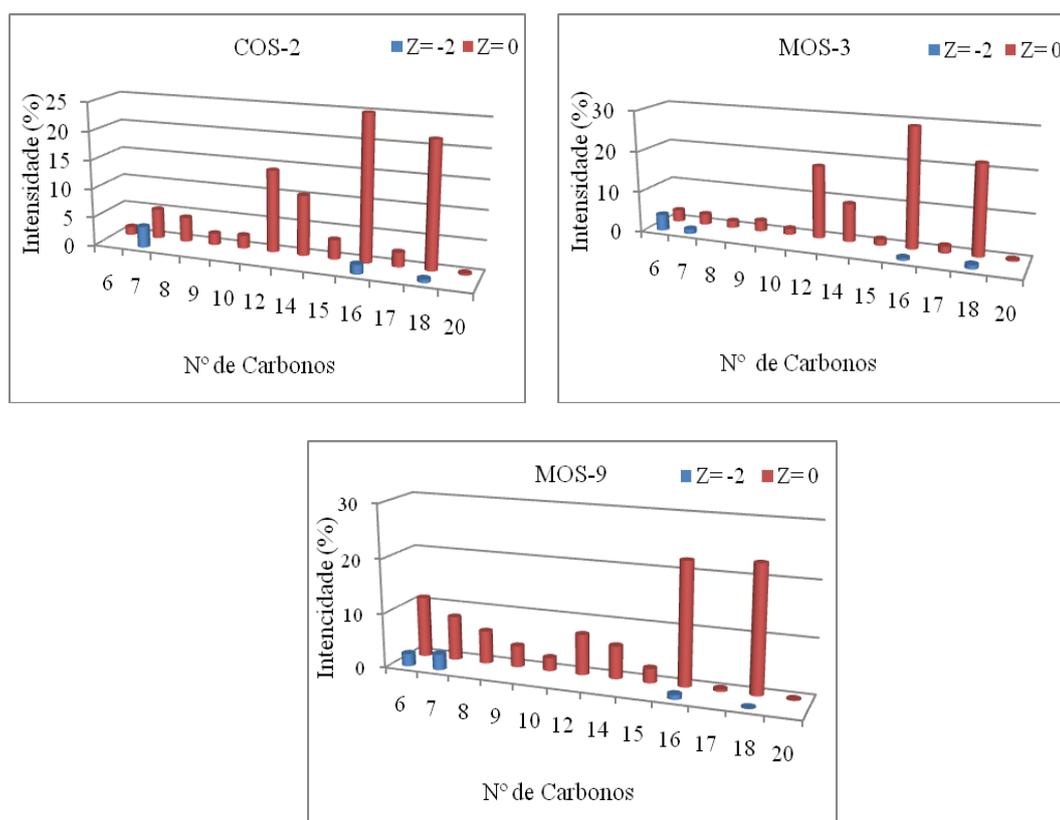


Figura 28: Distribuição da intensidade dos AN das amostra COS-2, MOS-3 e MOS-9 pelo número de carbonos e família Z. A amostra foi extraída por SPE com fase cianopropil.

Grandes concentrações de ácidos lineares com 16 e 18 átomos de carbono são comumente encontrados em amostras devido a fácil contaminação com ácidos graxos encontrados na pele e nos óleos vegetais. Por isso, embora sejam apresentados todos os dados referentes a estes ácidos, não serão avaliados os efeitos dos mesmos.

Os dados apresentados na Figura 29 estão sumarizados na Tabela 9. É importante ressaltar que não foi possível efetuar uma análise gravimétrica para quantificação das massas de espécies ácidas extraídas nas emulsões do petróleo MLS-51 em virtude de sua acidez ser relativamente baixa, resultando em baixas recuperações de compostos. Petróleos com acidez mais elevadas possibilitariam a análise gravimétrica para fins de quantificação das espécies recuperadas na fase aquosa durante o processamento, viabilizando assim uma análise quantitativa e comparativa dos métodos de aquecimento.

Tabela 9: Relação da intensidade, em valores percentuais (%) dos AN nos extratos das amostras COS-2, MOS-9 e MOS-3.

N° C	COS 2		MOS 9		MOS 3	
	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2
6	1,4		11,2	2,3	2,9	4
7	5,2	3,7	8,1	2,9	2,7	1,5
8	4,3		6,1		1,7	
9	2,0		3,9		2,6	
10	2,3		2,4		1,5	
12	14,2		7,4		17,8	
14	10,4		6		9,3	
15	3,3		2,6		1,5	
16	26,5	1,6	22,4	0,8	28,9	0,8
17	2,5		0,4		1,7	
18	21,6	0,6	23	0,1	21,8	1
20	0,3		0,2		0,4	
Subtotal	94,1	5,9	93,9	6,1	92,7	7,3
Total	100		100		100	

Com base na Tabela 9, as amostras COS-2 e MOS-3 não apresentaram grandes diferenças em relação ao perfil de compostos acíclicos. Observa-se também que o processamento por micro-ondas permitiu a partição de compostos cíclicos do tipo C₆, fato não observado para o caso convencional. Este resultado qualitativo pode ser um indicativo do efeito diferenciado das micro-ondas sobre a partição de determinadas espécies. Observa-se

também que a taxa de aquecimento do meio mostra influência na partição de ácidos acíclicos, visto que ácidos com 12 e 14 átomos de carbonos são apresentados em maior percentual quando o meio é aquecido bruscamente na amostra MOS-3. Já na amostra MOS-9 mesmo sendo extraída via micro-ondas a sua taxa de aquecimento foi menor e o percentual de compostos também menor. Uma possível explicação para estes efeitos relaciona-se com o fato das micro-ondas proporcionarem um aquecimento volumétrico do meio reacional, com possível formação de pontos quentes que induzem a rápida difusão de espécies ao passo que o esquema convencional produz um aquecimento lento e superficial da amostra, com menor impacto na difusão das espécies. Talvez esta particularidade das micro-ondas favoreça uma partição diferenciada de algumas espécies polares.

Nos testes COS-3(convencional), MOS-10(reproduzindo o perfil do aquecimento convencional) e MOS-5(micro-ondas) realizados nas mesmas condições experimentais descritas na Tabela 8, sendo diferenciados pela temperatura de processo (90°) apresentam um perfil diferenciado em relação à distribuição de ácidos presentes nas amostras. A Figura 29 ilustra a distribuição da intensidade dos ácidos nas amostras em relação ao número de carbonos e família Z. No ensaio COS-3 apresenta maior intensidade de ácidos com 6 a 7 átomos de carbonos. O percentual de ácidos acíclicos permanece maior que o de ácidos cíclicos. A presença de 23,6 % de ácidos cíclicos em relação à 76,4 % de ácidos acíclicos, mostra a tendência de uma maior extração de compostos cíclicos a temperaturas mais altas. Isso porque com o aumento da temperatura aumenta a energia interna das moléculas do óleo, diminuindo sua viscosidade e aumentando a solubilidade do óleo no filme interfacial (HUANG *et al* 2006) possibilitando a migração deste tipo de compostos para fase aquosa. Os ácidos cíclicos encontrados na amostra possuem Z igual a -2 com 7, 8,16 e 18 átomos de carbono.

A distribuição de ácidos da amostra MOS-10 apresenta um percentual significativo para ácidos cíclicos de 7 e 8 átomos de carbono, superando ácidos acíclicos com mesma quantidade de carbonos. A presença dos ácidos cíclicos com 6 átomos de carbono nesta amostra sugere que pode ter ocorrido perda nos demais processos. Embora o percentual dos ácidos cíclicos represente 32,6 % do total dos ácidos encontrados na amostra não significa que há mais ácidos cíclicos extraídos nesta amostra, mas sim que houve uma maior partição destes ácidos em relação ao total de ácidos extraídos nesta amostra. Porém a quantidade extraída de ácidos acíclicos ainda é maior e totaliza 67,4 % dos ácidos presentes na amostra. No entanto,

a distribuição de ácidos na amostra MOS-5 segue idêntica a apresentada pela amostra processada via sistema convencional (COS-3) na mesma temperatura. A amostra MOS-5 apresenta 81,1% de ácidos acíclicos e 18,9 % de ácidos cíclicos representando. Os dados apresentados na Figura 29 estão sumarizados na Tabela 10.

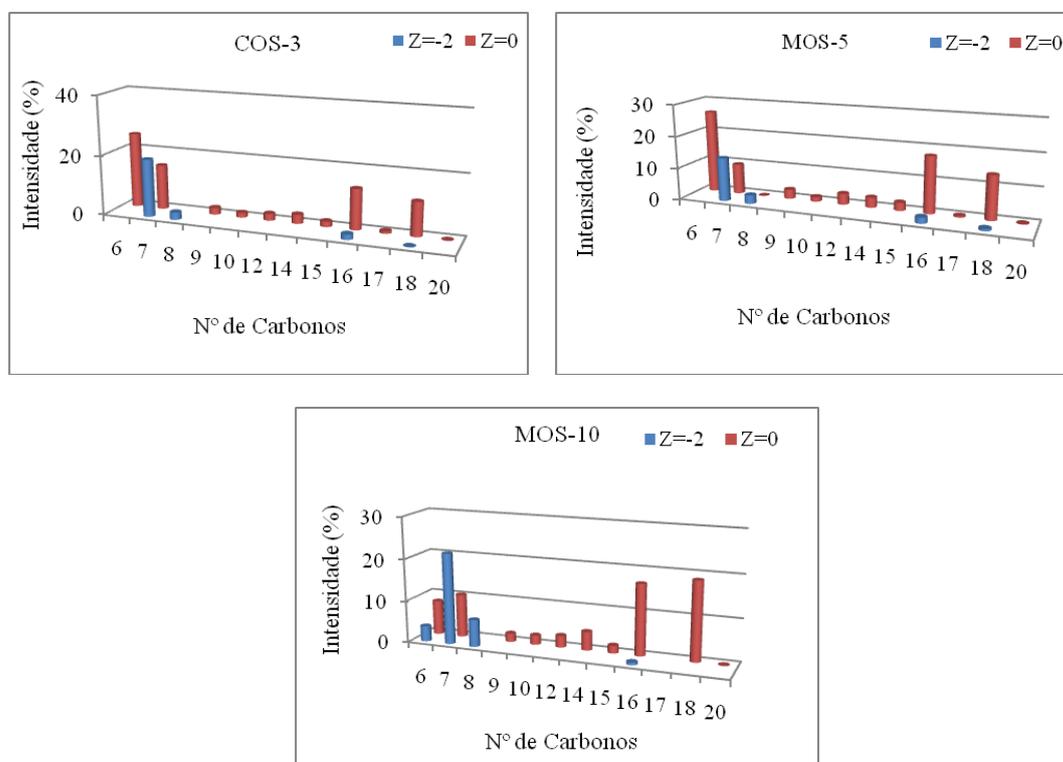


Figura 29: Distribuição da intensidade dos AN das amostras COS-3, MOS-5 e MOS-10 pelo número de carbonos e família Z. A amostra foi extraída por SPE com fase cianopropil.

Tabela 10: Relação da intensidade, em valores percentuais (%) dos AN nos extratos das amostras COS-3, MOS-5 e MOS-10.

Nº C	COS 3		MOS 10		MOS 5	
	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2
6	25,1		8,2	3,7	26,1	
7	15	19,3	10,3	21,7	9,5	13,7
8		2,5		6,5		2,7
9	2,2		2		3	
10	1,5		2,2		1,5	
12	2,3		2,8		3,4	
14	3		4,4		3,2	
15	1,8		1,8		2,5	
16	13,5	1,7	16,9	0,6	17,7	1,9
17	0,7				0,4	
18	11,3	0,1	18,7		13,6	0,7
20	0,1		0,1		0,2	
Subtotal	76,4	23,6	67,4	32,6	81,1	18,9
Total	100		100		100	

4.2.2.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi analisado nos dois tipos de aquecimento. Nos ensaios realizados com aquecimento convencional foram estudadas duas temperaturas distintas 65°C e 90°C, para os testes COS-2 e COS-3, respectivamente. Observa-se na Figura 30, a qual relaciona a distribuição da intensidade dos ácidos nas amostras em relação ao número de carbonos e família Z, um perfil de distribuição um pouco diferenciado de compostos no que se refere ao número de átomos de carbono. Nota-se que o ensaio COS-2 favoreceu a partição de compostos com médio peso molecular com n (número de átomos de carbono) igual a 12 e 14, atingindo um percentual que de 14% e 10%, respectivamente. Já o ensaio COS-3, o qual foi processado a temperatura de 90°C favoreceu a partição grupos de compostos com baixo peso molecular com n = 6 e 7, representando um percentual de 25,1% e 34,3%, respectivamente.

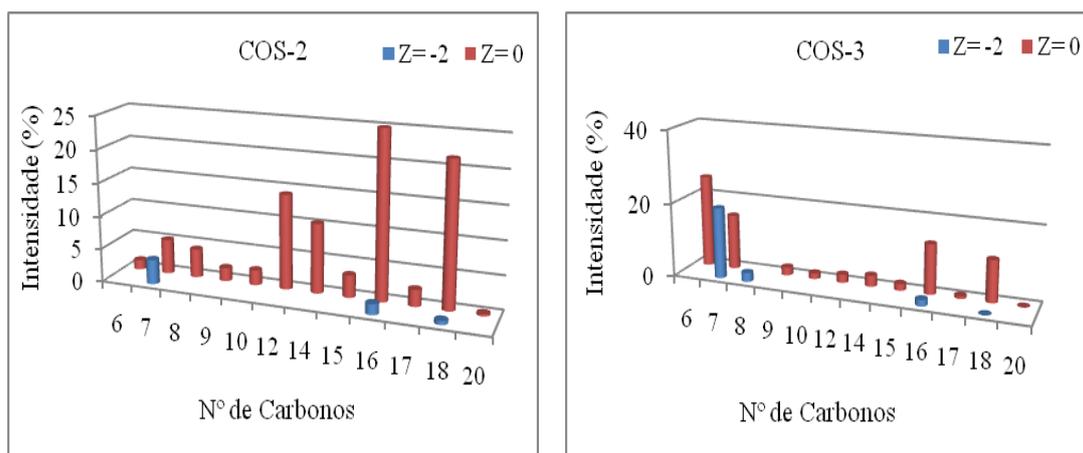


Figura 30: Distribuição da intensidade dos AN das amostras COS-2 e COS-3 pelo número de carbonos e família Z. A amostra foi extraída por SPE com fase cianopropil.

No que se refere ao valor de z, verifica-se nesta mesma figura a presença majoritária de compostos ácidos acíclicos (Z=0) em ambos os ensaios, atingindo um percentual de 94,1% e 76,4% para os ensaios COS-2 e COS-3, respectivamente. Observa-se também a presença em menor proporção de compostos ácidos cíclicos (Z=-2), alcançando um percentual de 5,9% e 23,6% para os ensaios COS-2 e COS-3, respectivamente. O ensaio realizado a temperatura de 90°C (COS-3) além de possibilitar a partição de um maior número de espécies cíclicas, nesta mesma temperatura também foi observada uma maior quantidade de ácidos de cadeia curta. Tendo em vista que o aquecimento da emulsão nos processos térmicos tradicionais se dá através dos mecanismos clássicos de transferência de calor (condução, convecção e/ou

irradiação), espera-se que o aumento de temperatura intensifique estes mecanismos com conseqüente aumento das taxas de difusão de espécies tanto no seio da fase contínua da emulsão quanto na interface, favorecendo assim a partição de espécies.

Nos ensaios realizados com aquecimento micro-ondas, foram estudadas temperaturas de 65°C, 90°C e 120°C, para os testes MOS-6, MOS-5 e MOS-4, respectivamente. Notam-se na Figura 31 dois tipos de distribuição quanto ao número de átomos de carbono, uma distribuição distinta referente a compostos com baixo peso molecular, onde o MOS-6 apresentou um grupo de compostos com $n=6$ e 7 atingindo um percentual de 8% e 3,6%, simultaneamente. Para o teste MOS-5 verifica-se um perfil de distribuição de compostos com 6 e 7 átomos de carbono, obtendo um percentual de 26,1% e 23,2%, respectivamente. Enquanto o MOS-4 a distribuição se concentra em compostos com 6, 7 e 8 carbonos, alcançando um percentual de 20,9%, 31,8% e 15,6%, concomitantemente. No que se refere a compostos com médio peso molecular, apenas o ensaio MOS-6 favoreceu a partição em maior proporção destes grupo de compostos, se concentrando em compostos com $n=11$, 12 e 15, atingindo um percentual de 22%, 11% e 26%, aproximadamente. Outro aspecto relevante é o valor de Z , verifica-se nestes ensaios com micro-ondas que, além de favorecerem a partição de compostos ácidos acíclicos ($Z=0$) apresentando um percentual que varia de 67% a 92%, aproximadamente, nota-se também que os ensaios processados a temperaturas maiores favoreceram a partição em maior proporção de ácidos cíclicos. Entretanto o efeito da temperatura influencia significativamente a partição de compostos ácidos cíclicos. Nos ensaios realizados a temperaturas elevadas (90°C e 120°C) verifica-se uma maior participação de ácidos cíclicos com $Z = -2$, atingindo um percentual de 19% e 30,8%. Enquanto que no ensaio MOS-6 realizado a temperatura de 65°C resultou na partição de ácidos cíclicos para fase aquosa de apenas 7,6%. Isso porque com o aumento da temperatura pode vir a reduzir a viscosidade do filme rígido formado por tensoativos naturais, aumentando a solubilidade do óleo na interface água-óleo, facilitando a coalescência entre as gotas dispersas (COUTINHO *et al.*, 2008), favorecendo assim a migração destes compostos para fase aquosa, uma vez que os mesmos tem afinidade com a fase apolar. Para melhor esclarecimento dos dados apresentados na Figura 31, a Tabela 11 sumariza todos os dados.

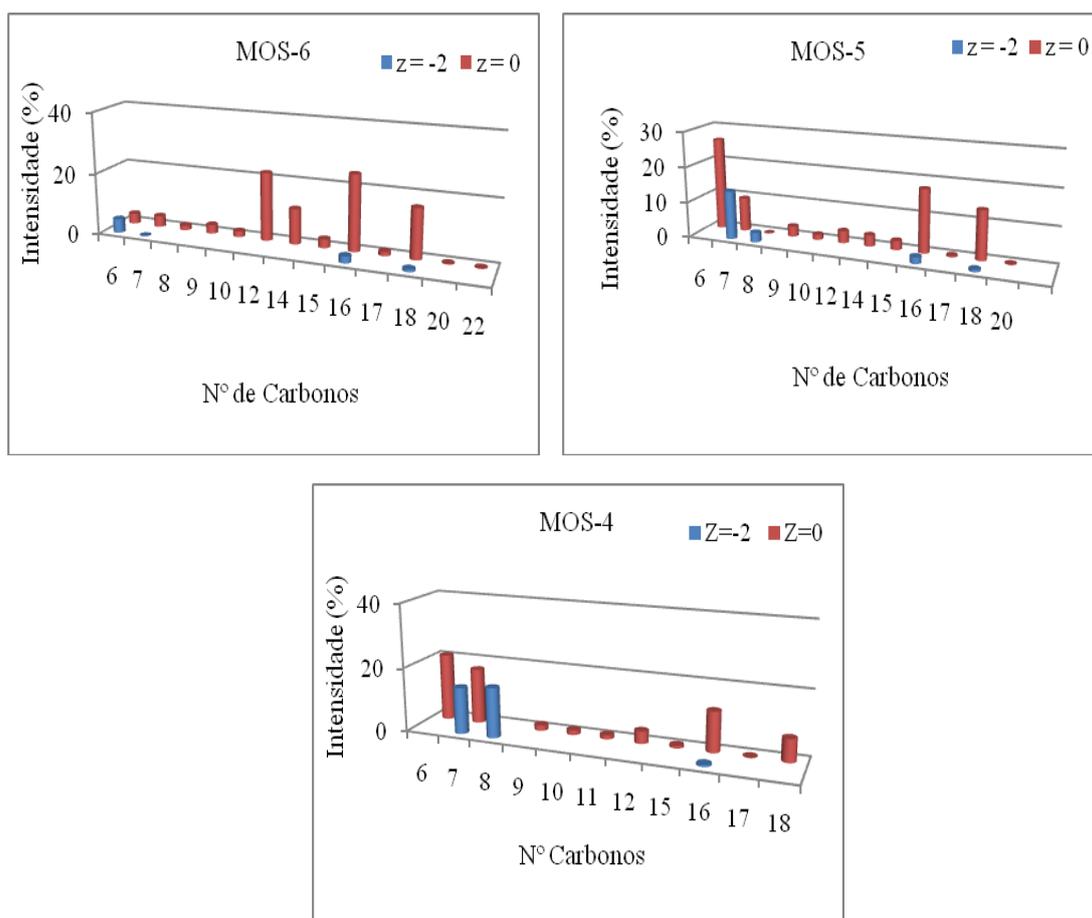


Figura 31: Distribuição da intensidade dos AN das amostras MOS-6, MOS-5 e MOS-4 pelo número de carbonos e família Z. A amostra foi extraída por SPE com fase cianopropil.

Tabela 11: Relação da intensidade, em valores percentuais (%) dos AN nos extratos das amostras COS-2, COS-3, MOS-6, MOS-5 e MOS-4.

Nº C	COS 2		COS 3		MOS 6		MOS-5		MOS 4	
	Z=0	Z=-2								
6	1,4		25,1		3,36	4,57	26,1		20,92	
7	5,2	3,7	15,0	19,3	3,60		9,5	13,7	17,31	14,49
8	4,3			2,5	1,45			2,7		15,65
9	2,0		2,2		2,84		3		1,71	
10	2,3		1,5		1,90		1,5		1,44	
11					22,11				1,22	
12	14,2		2,3		11,48		3,4		3,81	
14	10,4		3,0		2,83		3,2			
15	3,3		1,8		24,56	2,16	2,5		0,8	
16	26,5	1,6	13,5	1,7	1,34		17,7	1,9	12,5	0,66
17	2,5		0,7		16,2	0,85	0,4		0,18	
18	21,6	0,6	11,3	0,1	0,25		13,6	0,7	7,1	
20	0,3		0,1		0,21		0,2			
Subtotal	94,1	5,9	76,4	23,6	92,7	7,79	81,1	18,9	67	30,8
Total	100		100		100		100		100	

4.2.2.3 Efeito do tempo de processo

Testes similares conduzidos com tempos de processo distintos (MOS-6 e MOS-8) foram comparados quanto à estrutura das espécies ácidas recuperadas na fase aquosa. É possível verificar na Figura 32 que os ácidos acíclicos estão presentes em maior percentual que ácidos cíclicos, fato comum encontrado quando foram estudadas as demais variáveis. Notam-se no ensaio MOS-6 a presença majoritária de compostos com médio peso molecular com $n=12$ e 14 , atingindo um percentual de 22% e 11%, respectivamente. Já no ensaio MOS-8 o perfil de distribuição quanto ao número de átomos de carbono com médio peso molecular ($n=12$ e 14) atingiu um percentual inferior quando comparado com o ensaio MOS-4 (5% e 3%), no entanto este ensaio favoreceu em maior proporção a partição de compostos com baixo peso molecular com $n=6$ e 7 , apresentando um percentual de 16,5% e 20,2%, respectivamente. Analisando a partição de compostos ácidos cíclicos para o ensaio MOS-6 foram encontrados ácidos cíclicos, com Z igual a -2 , com 6, 16 e 18 átomos de carbono totalizando 7,79 % dos ácidos encontrados na amostra. Já no ensaio MOS-8 verifica-se a presença de ácidos cíclicos com 7, 8, 16 e 18 átomos de carbonos totalizando 13,67%.

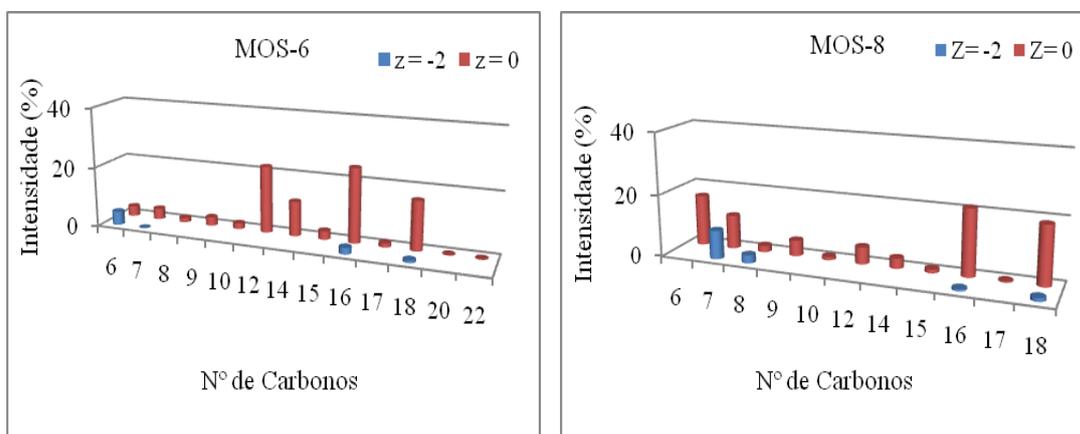


Figura 32: Distribuição da intensidade dos AN das amostras MOS-6 e MOS-8 pelo número de carbonos e família Z. A amostra foi extraída por SPE com fase cianopropil.

Portanto observa-se que no MOS-8, o qual foi realizado com maior tempo de processo (60min), favoreceu a partição de compostos ácidos cíclicos em maior proporção que o MOS-6 (30min), atingindo um percentual de 13,7% e 7,7%, concomitantemente. Entretanto, elevando o tempo de processo (30min para 60min) empregando o aquecimento micro-ondas, a partição de espécies ácidas mais “pesadas” é favorecida, espécies estas bastante propícias à estabilização de emulsões (HAVRE et al., 2003). Como um maior tempo de processo aumenta

o tempo de contato entre as fases, talvez esse fenômeno favoreça a migração deste tipo de compostos para a fase aquosa. Os dados apresentados nas Figuras 32 para as amostras MOS-6 e MOS-8 estão sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12: Relação da intensidade, em valores percentuais (%) dos AN nos extratos das amostras MOS-6 e MOS-8.

N° C	MOS 6		MOS 8	
	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2
6	3,36	4,57	16,52	
7	3,60		10,95	9,26
8	1,45		2,07	2,60
9	2,84		5,13	
10	1,90		1,07	
12	22,11		5,50	
14	11,48		3,26	
15	2,83		1,18	
16	24,56	2,16	21,34	0,70
17	1,34		0,43	
18	16,2	0,85	18,88	1,11
20	0,25			
22	0,21			
Subtotal	92,7	7,79	86,33	13,67
Total	100		100	

4.2.2.4 Efeito do pH da fase aquosa

Em inúmeros processos tradicionais na indústria de petróleo, a variável pH é comumente manipulada visando a obtenção de vantagens operacionais, a exemplo dos processos de separação de emulsões. Neste trabalho, analisou-se a influência do pH na qualidade da fase aquosa recuperada nos processos de separação via micro-ondas. Para o estudo desta variável foram realizados ensaios com distintos valores de pH da fase aquosa, considerando pHs de 3, 6 e 11, que são valores comumente encontrados em águas de processo de operações da indústria nacional de petróleo, as quais se classificam em águas ácida, neutra e alcalina, respectivamente. Analisando os resultados obtidos nos ensaios a diferentes pHs, observa-se na Figura 33 que os testes apresentaram distribuições de compostos com números de átomos de carbono e percentuais de ácidos distintos. No teste com pH ácido (MOS-14) a distribuição de número de carbonos se concentrou em compostos com baixo peso molecular com n=6 (11%) e médio peso molecular com n= 12 e 14, (9,7% e

9,5%). No teste com pH alcalino (MOS-13) apresentou grupos de compostos de baixo peso molecular com n variando de 9 a 11, respectivamente. E no teste com pH neutro (MOS-5), verifica-se também a presença majoritária de compostos de baixo peso molecular com n = 6 e 7 (26% e 23%). Por outro lado, ao avaliar o valor de Z nota-se na Figura 33 que no ensaio MOS-13 apresentou uma distribuição mais diferenciada dos compostos ácidos entre as fases. Verifica-se neste ensaio a presença de compostos acíclicos com Z=0 (47,7%) e cíclicos com Z= -2 e -4, apresentado um percentual de 31,8% e 20,5%, respectivamente. Já nos ensaios MOS-5 e MOS-14, houve apenas a presença de compostos acíclicos (Z=0) e monocíclicos (Z =-2), sendo que no MOS-5 a intensidades dos compostos ácidos cíclicos obtidos (19%) foi bastante superior que no MOS-14 (4%). Verifica-se também que a redução do pH de 11 para 3 (MOS-13 para MOS-14) altera o perfil de compostos ácidos de predominantemente monocíclicos (48%) para predominantemente ácidos lineares (95%). No entanto as emulsões sintetizadas com pH alcalino e neutro empregando aquecimento micro-ondas favorecem a partição de compostos ácidos cíclicos em maior proporção que a emulsão sintetizada com pH ácido. Estes ensaios favoreceram a partição de compostos ácidos cíclicos para fase aquosa atingindo percentuais bastante consideráveis (19% e 52,2%). Os dados apresentados na Figura 35 para as amostras MOS-14, MOS-13 e MOS-5, respectivamente estão sumarizados na Tabela 13.

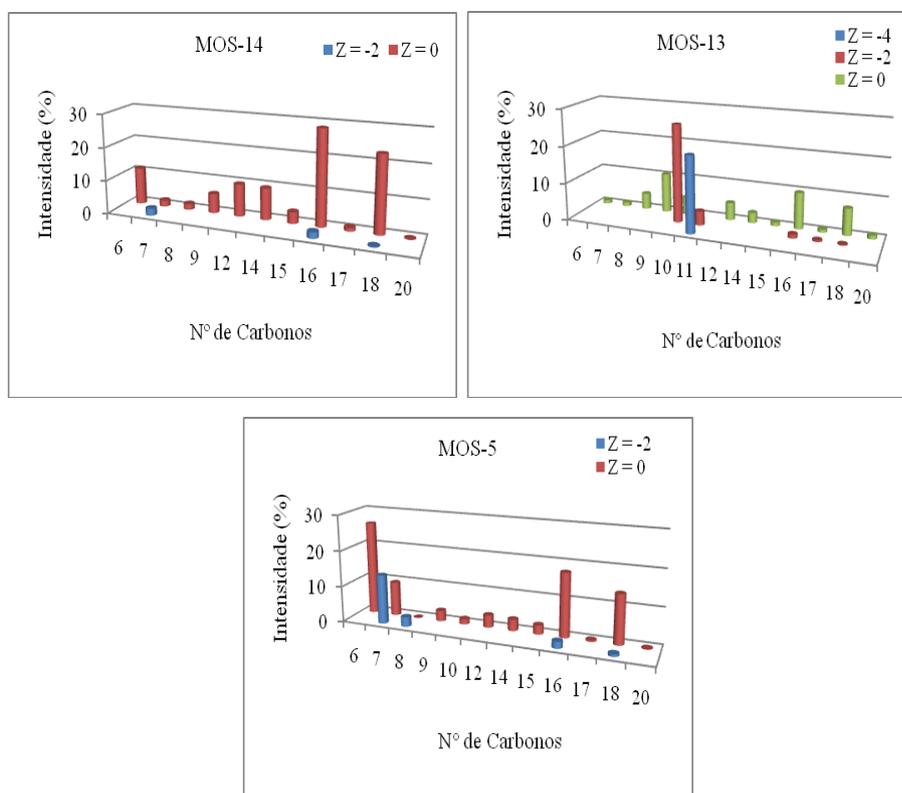


Figura 33: Distribuição da intensidade dos AN das amostras MOS-14, MOS-13 e MOS-5 pelo número de carbonos e família Z. A amostra foi extraída por SPE com fase cianopropil.

Tabela 13: Relação da intensidade, em valores percentuais (%) dos AN nos extratos das amostras MOS-14, MOS-5 e MOS-13.

N° C	MOS 14		MOS 5		MOS 13		
	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2	Z=0	Z=-2	Z=-4
6	11,07		26,1		0,92		
7	1,83	2,11	9,5	13,7	1,01		
8	1,75			2,7	4,31		
9	5,83		3		10,52		
10			1,5		4,77	26,27	
11						3,77	20,47
12	9,77		3,4		4,69		
14	9,51		3,2		2,77		
15	3,42		2,5		1,00		
16	28,51	1,83	17,7	1,9	9,69	1,05	
17	1,07		0,4		0,79	0,45	
18	22,92	0,26	13,6	0,7	7,15	0,26	
20	0,13		0,2		0,10		
Subtotal	95,8	4,2	81,1	18,9	47,73	31,8	20,47
Total	100		100		100		

5 Conclusões e Perspectivas

A tecnologia micro-ondas vem sendo explorada recentemente em uma série de aplicações envolvendo processamento de emulsões de petróleo ou de derivados. Em particular, o uso de micro-ondas para fins de separação de emulsões de petróleo vem sendo mais amplamente investigado na literatura nos últimos 10 anos. Por outro lado, esta tecnologia ainda é bastante incipiente no que diz respeito a aplicações visando remoção de espécies ácidas encontradas no petróleo. Os poucos estudos existentes são ainda essencialmente de laboratório, e boa parte envolve utilização de equipamentos domésticos adaptados para testes. Além disso, pouco ainda foi feito visando caracterizar a composição das fases recuperadas após a irradiação de micro-ondas para fins de identificação de espécies orgânicas. A falta de estudos sistemáticos para a compreensão dos fenômenos envolvidos e de equipamentos devidamente instrumentados para a condução de ensaios com irradiação de micro-ondas constituem empecilhos para a aplicação industrial desta tecnologia.

Este trabalho apresentou a aplicação da tecnologia micro-ondas para a quebra de emulsões de petróleo com foco na identificação de espécies ácidas presentes na fase aquosa recuperada no processo de quebra. Os resultados obtidos neste trabalho vão muito além dos encontrados na literatura, pois tais trabalhos avaliam a eficiência de remoção de compostos ácidos com base na variação do IAT da amostra entre antes e após o processamento por micro-ondas. Nesta dissertação foi implantada uma metodologia de caracterização cromatográfica para identificação de espécies ácidas, de modo a avaliar os tipos de espécies ácidas que migram para a fase aquosa em função das variáveis operacionais do processo de quebra com aquecimento micro-ondas.

Os resultados obtidos até então são essencialmente qualitativos, para avaliar o efeito das condições operacionais sobre a partição das espécies ácidas foram investigadas algumas variáveis, tais como tipo de aquecimento, pH da fase aquosa, temperatura e tempo de processamento. Pode-se afirmar que a temperatura de processo foi a variável que mais influenciou quanto a partição dos compostos ácidos. Como esperado, o aumento de temperatura favorece a partição de um maior número de espécies ácidas, incluindo compostos

cíclicos de baixo peso molecular que não haviam sido extraídos a baixa temperatura (65°C). Ao avaliar o tempo de processamento empregando aquecimento micro-ondas os dados indicam que aumentando o tempo de processo (30min para 60min) favorece a partição de espécies ácidas mais “pesadas”. Outra variável que influenciou significativamente a partição das espécies ácidas foi o pH da fase aquosa. No entanto as emulsões sintetizadas com pH alcalino e neutro empregando aquecimento micro-ondas favorecem a partição de compostos ácidos cíclicos em maior proporção que emulsão sintetizada com pH ácido. Estes ensaios favoreceram a partição de compostos ácidos cíclicos para fase aquosa atingindo percentuais bastante consideráveis (19% e 52,2%). Verificou-se também que a redução do pH (11 para 3) modifica o perfil de compostos ácidos de predominantemente monocíclicos (48%) para predominantemente ácidos lineares (95%). É possível que quantidade de espécies cíclicas extraídas via micro-ondas seja superior ao caso convencional, entretanto, as análises aqui conduzidas não consideraram uso de padrão interno ou método gravimétrico para quantificação de espécies. Estudos quantitativos vêm sendo realizados para petróleos mais ácidos, favorecendo assim a condução de ensaios quantitativos.

A partição das espécies ácidas entre as fases (aquosa e oleosa) resultante da aplicação de radiação micro-ondas está ainda na fase inicial de desenvolvimento. Este trabalho apresenta uma tecnologia recente que pode ser empregada futuramente na indústria de petróleo para atingir simultaneamente dois objetivos altamente relevantes: a separação de emulsões e a remoção de espécies ácidas da fase oleosa. Neste sentido, tornam-se necessários estudos mais detalhados para otimização do processo, incluindo:

- Avaliação de um amplo conjunto de condições experimentais de temperatura, pressão e teor de água;
- Análise quantitativa dos dados cromatográficos utilizando padrões de ácidos comparando com os compostos encontrados na fase aquosa;
- Avaliação quantitativa da partição de compostos nas fases óleo e aquosa, para fins de quantificação da eficiência de remoção de compostos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERT, D. K. Determination of Nitrogen Compound Distribution in Petroleum by Gas Chromatography with a Thermionic Detector, *Analytical Chemistry*, 50, p. 1822-1829, 1978.

AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. *Cromatografia gasosa princípios básicos e técnicas afins*; Rio de Janeiro, 2004; p 1-187.

ARAÚJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy, *Energy & Fuels*, 22, p. 3450-3458, 2008.

ARAÚJO, S. G., Uso de micro-ondas no refino de petróleos pesados, 1º relatório, junho 2004.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physical-chemical parameters and near-infrared spectroscopy, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 36, p. 1-17, 2002.

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.

BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E.; Aquecimento em forno micro-ondas/Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais, *Quim. Nova*, 24(6), 901-904, 2001.

BEENS, J.; TIJSSEN, R. The characterization and quantitation of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD, *Journal of High Resolution Chromatography*, v.20, p. 131-137, 1997.

BLOMBERG, J.; SCHOENMAKERS, P. J.; BEENS, J.; TIJSSEN, R. Comprehensive Two-dimensional gas chromatography (GC×GC) and its applicability to the characterization of

complex (petrochemical) mixtures, *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 20, p. 539-544, 1997.

BRANDAL, Ø.; SJÖBLOM, J. Interfacial Behavior of Naphthenic Acids and Multivalent Cations in Systems with Oil and Water. II: Formation and Stability of Metal Naphthenate Films at Oil-Water Interfaces, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26, p. 53–58, 2005.

BRANDAL, Ø.; HANNESETH, A. M. D.; HEMMINGSEN, P.V.; SJÖBLOM, J.; KIM, S., Rodgers, R. P., MARSHALL, A. G. Isolation and Characterization of Naphthenic Acids from a Metal Naphthenate Deposit: Molecular Properties at Oil-Water and Air-Water Interfaces, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, p. 295–305, 2006.

BRASIL, N. I. *Tratamento de óleo. Desidratação/Dessalgação*, Relatório interno PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.

BRASIL, N.I., *Dessalgação de Petróleos*, Comunicação interna PETROBRAS S.A, 2000.

BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOLY, M. N. “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, Ed. J. I. Kroschwitz, URSS, 1017-1029, John Wiley & Sons, New York, 1995.

BANCROFT, W. D. *Theory of Emulsification*. V. *J. Phys. Chem.* **1913**, 17, 501-519.

BRAITHWAITE A.; SMITH F. J., *Chromatographic Methods* 5^a ed, Dordrecht: Ed. Kluwer Academic, 1999.

CAMPOS, M. C. V. **Estudos dos Ácidos Naftênicos do Gasóleo Pesado Derivado Do Petróleo Marlim**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.

COSTA, A. F. P. Líquidos Iônicos e as suas aplicações na reação de Diels-Alder, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Dep. De Química, Universidade Nova Lisboa, n. 12022, 2004.

CAMPOS, M. C. V., OLIVEIRA, E. C., FILHO, P. J. S., PIATNICKI, C. M. S., CARAMÃO, E. B. Analysis of *tert*-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization, *Journal of Chromatography A*, 1105 (2006) 95–105.

COUTINHO, R. C. C.; MOREIRA, E. M.; PINHO, A. R.; CARDOSO, M. J. B.; SILVA, C. R. R.; CUNHA, P. S. M. D.; ALT, G. P. *Avaliação da aplicação da tecnologia de micro-ondas no aquecimento de diferentes emulsões água/petróleo*, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

COUTINHO, R. C. C.; HEREDIA, M. F.; SOUZA, M. N. de; SANTOS, A. F. Método para o Tratamento de Emulsões Água/Óleo com Micro-ondas. Patente PI 0700642-o A, 2008.

CREASER, C. S.; KROKOS, F.; O'NEILL, K. E.; SMITH M. J. C., MCDOWELL P. G. Selective Chemical Ionization of Nitrogen and Sulfur Heterocycles in Petroleum Fractions by Ion Trap Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 4, 322-326, 1993.

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

CUNHA R. E. P. **Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

DALLÜGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U. A. T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool, *Journal of Chromatography A*, v.1000, Issues 1-2, p. 69-108, 2003 .

DANIEL-DAVID, D.; PEZRON, I.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C.; CLAUSSE, D.; KOMUNJER, L. Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270-271, p. 257-262, 2005.

DELGADO, J.; G.; Asfaltenos: Composición, Agregación, Precipitación. Cuaderno, FIRP S-369-A, Mérida, Venezuela, 2006.

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

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

ESKILSSON, C. and BJÖRKLUND, E. Analytical-scale microwave-assisted extraction, *Journal of Chromatography A*, 902, p. 227–250, 2000.

EVDOKIMOV, I. N.; NOVIKOV, M. A. Structural Features of Industrial Water-crude Oil Emulsions, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 43, p. 46-50, 2007.

FARAH, M.A., *Caracterização do petróleo e seus derivados – Petróleo e Combustíveis*, Comunicação interna PETROBRAS S.A, 2000.

FANG, C. S.; CHANG, B. K. L.; LAI, P. M. C.; KLAILA, W. J., Microwave demulsification, *Chem. Eng. Comm.*, 73, 227-239, 1988.

FIGUEIREDO, A. M. P.; PASSOS, F.B.; RIBEIRO, P.H.M.Q., *Análise Experimental do Processo de Dessalgação Eletrostática de Petróleos – Revisão Bibliográfica*, Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A, 2004.

FILHO, E. R. P. **Sistemas Mecanizados Acoplados a Forno Micro-ondas para a Mineralização em Linha de Amostragem de Interesse Alimentício: Determinação de Ferro e Cobalto**, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 1999.

FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M. COUTINHO, R. C. C. SANTOS, A. F. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions, *Energy & Fuels*, p. 242 – 253, 2007.

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. da S.; SANTOS, A. F.; NELE, M.; COUTINHO, R. Principais Aplicações das Micro-ondas na Produção e Refino de Petróleo, *Química. Nova*, Vol. 31, No. 6, p.1553-1561, 2008.

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.

FREITAS, L. S.; MÜHLEN, C. V.; BORTOLUZZI, J. H.; ZINI, C. A.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F.; CARAMÃO, E. B. Analysis of organic compounds of water-in-crude oil emulsions separated by microwave heating using comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Article in Press.

FRIZZO, C. P. **Líquidos Iônicos: Aplicação na Síntese de β -Dimetilaminovinilcetonas e na N-Alquilação de Pirazóis**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil, 2007.

GALLARDO, M. T. *Tesis de Maestria*, Universidade Simon Bolívar, Caracas, Venezuela, 1989.

GIBERSON, R. T.; DEMAREE, R. S. **Microwave techniques and protocols Humana**, Totowa, NJ, 2001.

GOLDSZAL, A.; BOURREL, M.; HURTEVENT, C.; VOLLE, J.L.; Stability of water in acidic crude oil emulsions, In: *Proceedings of AIChE Spring Meeting*, p. 386-400, New Orleans, LA, 2002.

GROENZIN H.; MULLINS O. Asphaltene Molecular Size and Structure, *J. Phys. Chem. A.*, 103, 50, p. 11237–11245, 1999.

GUOLD, K. A.; LONG, R. B. A. New Technique for the Acid/Base Separation of Petroleum and Coal-Derived fractions, *Fuel* 65, 572-576, 1986.

GUNAL O. G.; ISLAM M. R. Alteration of Asphaltic Crude Rheology with Electromagnetic and Ultrasonic Irradiation, *Petroleum Science & Engineering*, 26, 263 – 272, 2000.

HÄGER, M.; SJÖBLÖM, J. Phase Equilibria in Systems of Water, Naphthenic Acids and Phenols, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, p. 399–406, 2006.

HARAHSHEH, M. and KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching - a review, *Hydrometallurgy*, 02262, p.1-15, 2004.

HERMAN, D.C.; FEDORAK, P.M.; MACKINNON, M.; COSTERTON, J. W. Biodegradation of Naphthenic Acids by Microbial Populations Indigenous to Oil Sands Tailings. *Can. J. Microbiol.* 40, 467–477, 1994.

HAVRE, T. E.; SJÖBLÖM, J.; VINDSTAD, J. E. Oil/Water-Partitioning and Interfacial Behavior of Naphthenic Acids, *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 24, n. 6, p. 789–801, 2003.

HAVRE, T. E. and SJÖBLÖM, 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.

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.

HOLLOWENKO, F. M.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Characterization of naphthenic acids in crude oil sands wastewaters by gas chromatography mass spectrometry. *Water Research*, v. 36, p. 2843-2855, 2002.

HSU, C. S.; DECHERT, G. J.; ROBBINS, W. K.; FUKUDA E. K. Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*, v. 14, 217-223, 2000.

HUA, R.; LIN, H.; LIU, J.; ZHENG, J.; WEI, H.; WANG, J.; LU, X.; KONG, H.; XU, G. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-

dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector, *J. Chromatograph A*, 1019, 101, 2003.

HUANG, M.; ZHAO, S.; Li, P.; HUISINGH, D. Removal of naphthenic acid by microwave. *Journal of Cleaner Production*, v 14, p. 736-739, 2006

KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. **Microwave-enhanced chemistry. fundamentals, sample preparation and applications.** American Chemical Society, Washington, 1997.

KIM. Y. H.; WASAN, D. T. Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, p. 1141-1149, 1996.

KNAG, M.; SJÖBLOM, J. Partitioning of a Model Corrosion Inhibitor in Emulsions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, p. 65–75, 2006.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, *SPE Annual Technical Conference and exhibition*, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

LANÇAS, F. M.; BARBIRATO, M. A. Chromatographic Isolation of Nitrogen- Containing Compounds in Liquid Fuels: 2-Thermally Treated Silica Gel as Stationary Phase, *Fuel Science and Technology International*, 12, n. 3, p. 507-518, 1994.

LANÇAS, F. M. *Cromatografia gasosa*; Acta: São Carlos/SP, 1993; p 1-240.

LIAOYUAN, M.; SHANLIN, Z.; QIKAI, Z.; PING, L.; WENLING, G.; CHENGMING, L. Estudo sobre a radiação micro-ondas na desidratação de petróleo de alta viscosidade na presença de sal inorgânico e de água do mar. *Engenharia e Refino de Petróleo*, , 36, p. 01-04, 2006.

LINGZHAO, K.; ZHENHUA, Z.; PING, L.; SHANLIN, Z. Study on Separation Naphthenic Acids from Diesel Fuel by Microwave Irradiation, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 3, p. 45-50, 2004.

MENDHAN, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**, 6ª ed., Rio de Janeiro - RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. **Industrial Microwave Heating**, Peter Peregrinus, London, 1983.

MELO, Eduardo M. **Estabilidade de Emulsão de Petróleo em Sistemas Pressurizados**, Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju. SE, Brasil, 2007.

MOREIRA, E. M.; PEREIRA, C. G.; BORGES, M. B. *Craqueamento Catalítico Fluido de Gop Cabiúnas Desnitrificado: O Impacto da Redução de Nitrogenados na Carga no Desempenho do Fcc*, Boletim Técnico da Petrobras, 45, 274, 2002.

MOHAMED R.; RAMOS A. Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents, *Energy & Fuels*, 13, p. 323–327, 1999.

MYERS, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: *Principles and Applications*, Second Edition. Copyright _ 1999 John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 Electronic).

MYERS, D. Surfaces, Interfaces, and Colloids: *Principles and Applications*, Second Edition. Copyright _ 1999 John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 Electronic).

MÜHLEN, C.V.; LANÇAS, F. M. Cromatografia Unificada, *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, p. 747-753, 2004.

MÜHLEN, C.V.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. Caracterização de Amostras Petroquímicas e Derivados Utilizando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC), *Quim. Nova*, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.

MÜHLEN, C. V. **Caracterização Química de Compostos Nitrogenados do Petróleo Brasileiro e de Óleos Voláteis de Plantas Brasileiras usando Cromatografia Gasosa**

Bidimensional Abrangente, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil, 2007.

NOUR A. H.; YUNUS, R. M. A Comparative Study on Emulsion Demulsification by Microwave Radiation and Conventional Heating, *Journal of Applied Sciences*, 6, p. 2307 – 2311, 2006.

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

PRENTICE, W. E. **Therapeutic modalities for physical therapists**, McGraw-Hill, New York, 2002.

PING, L.; SHANLIN, Z.; LINGZHAO, K.; JIANDONG, L.; YUCHUN, Z. Application of Microwave Technology for Desulfurization of Diesel Fuel, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 3, p.51-55, 2004.

RAMALHO, J. B. V. S. *Cisalhamento de emulsões de petróleo do tipo A/O durante amostragem em linha*. Boletim Técnico PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 45 (1): p.1-5, 2002.

RODRIGUES, L. O. *Avaliação dos 10 Anos de Perguntas e Respostas do NPRA – 1990 a 1999 – Ênfase em Dessalgação*, Relatório Interno CENPES/PETROBRAS S.A., 2005.

RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. Breaking of Water-in-Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, *Energy & Fuels*, 20, p. 1600-1604, 2006.

RONDÓN-GONZÁLEZ, M.; SANDTLER, V.; CHOPLIN, L.; SALAGER, J. L. Emulsion Catastrophic Inversion of the Water-to-Oil Ratio and Surfactant Concentration on the Inversion Produced by Continuous Stirring, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, p. 3074-3080, 2006.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em Síntese Orgânica, *Química Nova*, Vol. 25, No. 4, p. 660-667, 2002.

SANTESTEVAN, V. A., **Caracterização de Frações de Petróleo Brasileiro por Cromatografia Gasosa**. Monografia, Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil, 2008.

SALAGER, J. L. *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición*. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.

SCOTT, A. C., YOUNG, R. F., FEDORAK, P. M. Comparison of GC–MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples, *Chemosphere*, v. 73, p. 1258–1264, 2008.

SHAREEF, A.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D. Optimization of silylation using N-methyl-N-(trimethylsilyl)- trifluoroacetamide, N,O-bis-(trimethylsilyl)- trifluoroacetamide and N-(tertbutyldimethylsilyl)- N-methyltrifluoroacetamide for the determination of the estrogens estrone and 17 α -ethinylestradiol by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1108, p. 121-128, 2006.

SHUMMER, C.; DELHOMME, O.; APPENZELLER, B. M. R.; WENNIG, R.; MILLET, M. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. *Talanta*, v. 77, p. 1473-1482, 2009

SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. B. V. Adaptação de Forno de Micro-ondas Doméstico para Realização de Reações de Transesterificação sob Refluxo e Catálise por Argilas, *Química. Nova*, Vol. 29, No. 2, p. 376-380, 2006.

SILVESTEIN M.; BASSLER G. C.; MORRILL T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* 5^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.

SPAULDING, R. S.; CHARLES, M. J. Comparison of methods for extraction, storage, and silylation of pentafluorobenzyl derivatives of carbonyl compounds and multi-functional carbonyl compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 372, p. 808-816, 2002.

SPEIGHT, J. G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, p. 3-15, 1999.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-oil Emulsion Formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220, p. 9-27, 2003.

STUERGA, D.; DEMOTTE, M. A.; LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**, Wiley-VCH, p. 1-33, 2002.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p. 3389-3404, 2002.

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*, 171, p. 463-469, 1995.

VAN, S., LEO, L. P., BEENS, J., VREULS, R. J. J.; BRINKMAN, U. A. Th. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with atomic emission detection and correlation with mass spectrometric detection: principles and application in petrochemical analysis, *J. Chromatogr., A* 1019, 89, 2003.

VISSER, A. E.; HOLBREY, J.D.; ROGERS, R.D. *Chem Commun.* 2001, 2484-2485.

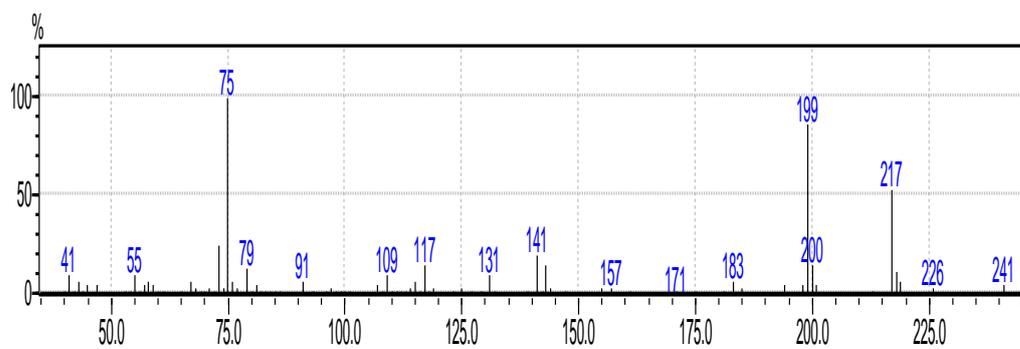
WASSERSCHIED, P.; KEIM, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3772-3789.

WU, J.; XU, Y.; DABROS, T.; HAMZA, H. Effect of Demulsifier Properties on Destabilization of Water-in-Oil Emulsion, *Energy & Fuels*, 17, p. 1554-1559, 2003.

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

ANEXO 1

- 1) Espectro de massas referente ao composto ácido 1-metil ciclohexanóico TBDMS (C₈, Z=-2)



- 2) Espectro de massas referente ao composto ácido hexadecanóico TBDMS (C₁₆, Z=0)

