

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO PESADO  
UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO E IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Autor: Elisângela Batista da Silva

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, Dsc.

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

ARACAJU, SE – BRASIL

DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO PESADO UTILIZANDO  
LÍQUIDO IÔNICO E IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Elisângela Batista da Silva

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

Aprovada por:



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Montserrat Fortuny, D.Sc.



Claudio Dariva, D.Sc



Sílvia Maria da Silva Egues, D.Sc



Fabrício Machado Silva, D.Sc



Lisiane dos Santos Freitas, D.Sc

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

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

## DESEMULSIFICAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO PESADO UTILIZANDO LÍQUIDO IÔNICO E IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Elisângela Batista da Silva

O uso de líquidos iônicos e irradiação micro-ondas como desemulsificante de emulsões de petróleo tipo água/óleo representa um novo campo de estudo. O principal objetivo deste trabalho é investigar o efeito de cinco líquidos iônicos – Bis (trifluorometilsulfonyl) de 1-Butil-3-metilimidazólio  $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$ , Bis(trifluorometilsulfonyl) de 1-metil-3-octilimidazólio  $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ , Bis(trifluorometilsulfonyl) de 1-dodecil-3-metilimidazólio  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , Bis(trifluorometilsulfonyl) de 1-butilpiridínio  $[C_4py]^+[NTf_2]^-$  e 1-metil-3-octilimidazólio triflato  $[C_8mim]^+[OTf]^-$  - e um conjunto de condições operacionais do processo de quebra, incluindo tipo de aquecimento (convencional e micro-ondas), concentração de líquido iônico (entre 0,74 a 8,9  $\mu\text{mol/g}$  da emulsão) o efeito do tamanho da cadeia alquílica, o efeito do tipo de cátion, do tipo ânion, a composição da fase aquosa, modo de irradiação micro-ondas, efeito do líquido iônico solubilizado em etanol e o efeito da redução da viscosidade da fase óleo sobre a eficiência do processo. Além disto foi realizado neste trabalho um estudo preliminar pra investigar a influência destas tecnologias na partição de compostos polares. Alguns dos ensaios realizados resultaram em eficiências de separação bem elevadas, superiores a 90%. No que se refere ao líquido iônico, nota-se que uma simples mudança no ânion da molécula do líquido iônico pode acarretar diferença nas concentrações a serem aplicadas. Especificamente para os líquidos iônicos estudados, os resultados indicaram que a desemulsificação nas condições empregadas é favorecida. Ao utilizar líquido iônico mais hidrofóbico, ou seja, com menor solubilidade na fase aquosa e maior cadeia alquílica do cátion, pode-se atingir eficiências de remoção de água da ordem de 92%. Outros parâmetros adotados nos diversos testes realizados como adição de NaCl na fase dispersa, modo de irradiação micro-ondas, efeito do líquido iônico solubilizado em etanol e o efeito da redução da viscosidade da fase óleo influenciaram positivamente a eficiência de separação. Apesar do estudo de partição ser essencialmente qualitativo, os resultados obtidos indicam que ação combinada de líquido iônico e micro-ondas favorece a partição de espécies ácidas para a fase aquosa. 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. Portanto, os resultados obtidos indicam o grande potencial dos líquidos iônicos na aplicação de interesse.

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

Abstract of thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of University Tiradentes as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Engineering Processes (D.Sc.)

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

Elisângela Batista da Silva

The use of ionic liquids (ILs) and microwaves to the demulsification of water-in-crude oil emulsions represents a new field of study. The main purpose of this work is to investigate the effect of five ILs, 1-butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$ , 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ , 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , 1-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide  $[C_4py]^+[NTf_2]^-$ , and 1-methyl-3-octylimidazolium triflate bis(trifluoromethylsulfonyl)  $[C_8mim]^+[OTf]^-$ , and a set of operation parameters on the demulsification process, including the heating type (conventional and microwave), IL concentration (0.74–8.9  $\mu\text{mol/g}$ ), effect of alkyl chain length, of cation and anion type, the composition of the aqueous phase, microwave irradiation mode, the dilution in ethanol and the effect of reducing the viscosity of the oil phase on demulsification efficiency. Besides, a preliminary study was carried out to investigate the influence of these technologies on the partitioning of polar compounds. Some of the tests resulted in separation efficiencies well above 90%. Concerning the ILs, a simple change in the anion type may cause significant difference in the concentrations to be applied. Specifically for the ionic liquids studied, the results indicated that the demulsification under the conditions employed here was favored. Also the demulsification was favored when more hydrophobic ILs and longer cation alkyl chains were employed, such as  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , reaching values close to 92% of water removal. Moreover, the joint use of microwaves and hydrophobic ILs allowed us to maximize the demulsification efficiency. Other parameters adopted in the various tests conducted included the addition of NaCl in the dispersed phase, microwave irradiation mode, effect of ethanol as IL solvent and the effect of reducing the viscosity of the oil phase influenced positively the efficiency of separation. Despite the partitioning be essentially qualitatively explored, the results obtained indicate that combined action of ionic liquid and microwave favours the acidic species partitioning to the aqueous phase. Based on the information gathered in this work, new perspectives are opened up for microwave technology as a tool to be used in the future in the oil industry to achieve simultaneously two highly relevant objectives: separation of emulsions and removal of acidic species of the oil phase. Therefore, the results obtained may put the ionic liquids as potential additives in the application of interest.

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>8</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>11</b>
2.1- Emulsão.....	11
2.1.1 Mecanismos de Estabilização das Emulsões .....	12
Estabilização Estérica .....	13
Efeito Gibbs-Marangoni .....	14
2.1.2 – Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo .....	15
Partículas Sólidas.....	16
Emulsificantes Naturais.....	18
Asfaltenos e Resinas.....	18
Acidez (pH) .....	19
2.2 Compostos polares existentes no petróleo .....	20
Ácidos Naftênicos.....	20
Compostos Nitrogenados.....	23
Compostos Sulfurados .....	24
2.2 Fundamentos de micro-ondas: mecanismo de aquecimento e interação com a matéria .....	26
2.2.1 Mecanismo envolvidos no Aquecimento .....	28
2.2.2 Interação das radiações com a matéria .....	29
Condução iônica .....	29
Rotação do Dipolo .....	30
2.3– Quebra de emulsões via micro-ondas.....	32
2.4 – Líquidos Iônicos.....	38
2.4.1 Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos.....	39
2.4.2- Estabilidade Térmica dos Líquidos Iônicos.....	42
2.4.3-O efeito do ânion, do cátion e do tamanho da cadeia alquílica nos mecanismos de decomposição térmica .....	45
2.4.4– Aplicação de Líquidos Iônicos para melhoramento de petróleos pesados e derivados ....	48
2.4.5– Aplicação de Líquidos Iônicos em processos de desemulsificação .....	54
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>59</b>

<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>59</b>
3.1 Caracterizações do Petróleo .....	59
3.2 Líquidos Iônicos.....	60
3.3 Caracterização dos Líquidos Iônicos .....	61
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	61
3.3.2 Densidade.....	62
3.3.3 Teor de água por titulação coulométrica .....	63
3.3.4 Análise da Tensão Interfacial .....	64
3.3.5 Quebra de Emulsões de Petróleo.....	64
Preparo das Emulsões .....	64
3.3.6 Titulação por Karl Fischer .....	65
3.3.7 Distribuição de Tamanho de Partículas.....	67
3.3.8 Unidades Experimentais.....	67
Aquecimento Convencional .....	67
Reator Multimodo .....	68
Reator Monomodo.....	69
Adição dos Líquidos Iônicos Puros .....	70
Adição do Líquido Iônico (C <sub>12</sub> mimNTf <sub>2</sub> ) em Etanol .....	71
3.4 Estudos da Partição de Espécies Ácidas em Emulsões de Petróleo.....	71
Fracionamento .....	71
Derivatização.....	73
Descrição do Procedimento .....	73
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>77</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>77</b>
4.1 Caracterização e Propriedades dos Líquidos Iônicos .....	77
4.1.1 Medidas de Densidade.....	77
4.1.2 Análises Termogravimétricas (TGA) .....	78
4.2 Estudo do Comportamento Dielétrico dos Líquidos Iônicos.....	79
4.3 Testes de Quebra de Emulsão sob Diversas Condições Operacionais.....	84
4.3.1 - Efeito do tamanho da cadeia alquílica e o tipo de cátion.....	85
4.3.2 - Efeito tipo de ânion.....	87
4.3.3 - Efeito do tipo de aquecimento .....	87
4.3.4 - Efeito da composição da fase aquosa .....	94
4.3.5 - Efeito do modo de radiação micro-ondas.....	96

4.3.6- Efeito do líquido iônico solubilizado em etanol.....	99
C <sub>12</sub> mimNTf <sub>2</sub> solubilizado em etanol.....	99
4.3.7- Efeito da redução da viscosidade da fase óleo .....	103
4.4- Estudo da partição das espécies polares .....	107
Análise preliminar dos compostos polares (ácidos) por GC/qMS utilizando modo SCAN .....	108
Análise preliminar dos compostos polares (ácidos) por GC/qMS utilizando modo SIM .....	110
Análise Semi-quantitativa das Amostras Oleosas .....	112
<b><i>CAPÍTULO 5</i></b> .....	<b><i>114</i></b>
<b><i>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i></b> .....	<b><i>114</i></b>
<b><i>CAPÍTULO 6</i></b> .....	<b><i>117</i></b>
<b><i>6 PRODUÇÕES CIENTÍFICAS GERADAS NESTE TRABALHO</i></b> .....	<b><i>117</i></b>
Trabalhos Publicados em Anais e Eventos (Trabalhos Completos).....	117
Trabalhos Publicados em Anais e Eventos (Resumos) .....	117
Artigos Publicados .....	118
<b><i>CAPÍTULO 7</i></b> .....	<b><i>119</i></b>
<b><i>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i></b> .....	<b><i>119</i></b>
<b><i>CAPÍTULO 8</i></b> .....	<b><i>136</i></b>
<b><i>8 ANEXOS</i></b> .....	<b><i>136</i></b>
8.1. Curvas de TGA e sua derivada (DrTGA) dos líquidos iônicos estudados.....	136

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos de separação de fases emulsionadas ou dispersas (MYERS, 1999). .....	12
Figura 2: Mecanismo de estabilização estérica, onde (a) ilustra o efeito osmótico e (b) o efeito entrópico (MYERS, 1999). .....	14
Figura 3: Efeito Gibbs – Marangoni. (ESE et al., 1999). .....	15
Figura 4: Estrutura geral dos ácidos naftênicos (CAMPOS, 2005). .....	21
Figura 5: Estruturas de ácidos naftênicos, onde R é uma cadeia alquil, Z representa a deficiência de hidrogênio e m é o número de unidades de CH <sub>2</sub> (CLEMENTE e FEDORAK, 2005) representativas para moléculas de cadeias naftênicas nas formulas $z = 0$ , $z = -2$ , $z = -4$ , $z = -6$ . .....	22
Figura 6: Compostos nitrogenados representativos das famílias de nitrogenados básicos e não básicos. ....	23
Figura 7: Compostos sulfurados presentes no petróleo. ....	24
Figura 8: Teor de Enxofre em frações de diferentes petróleos. ....	25
Figura 9: Espectro Eletromagnético. ....	27
Figura 10: Campo elétrico senoidal e polarização. ....	31
Figura 11: Principais cátions constituintes de líquido iônicos (RTILs). ....	39
Figura 12: Estrutura de alguns principais ânions formadores de líquidos iônicos (RODRIGUES, 2010). ....	39
Figura 13: Decomposição Térmica do [bmim <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] pelo dióxido de enxofre ( $\Delta E^a = 255$ kJ/mol. ....	46
Figura 14: Perfil de energia da decomposição térmica do [bmim <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] pelo dióxido de enxofre. ....	46
Figura 15: Comparação da temperatura de decomposição determinada por TGA: [Br] ; [BF <sub>4</sub> ] ; [Tf <sub>2</sub> N] . Adaptada CROSTHWAITE et al., (2005). ....	47
Figura 16: Instrumento utilizado para análise termogravimétrica. ....	63
Figura 17: Equipamento utilizado para obtenção da curva de densidade dos Lis estudados. ....	63
Figura 18: Titulador Coulométrico para determinação do teor de água dos Lis estudados. ....	63
Figura 19: Geração de emulsão – homogeneizador ULTRA-TURRAX. ....	65
Figura 20: Sistema de análise do teor de água baseado no método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. ....	66
Figura 21: Frasco de quartzo e suporte para realização de testes sob aquecimento convencional. ....	68
Figura 22: Reator micro-ondas Synthos 3000, base giratória e tubos de quartzo. ....	69
Figura 23: Reator micro-ondas monomodo com processo em batelada, Discover CEM. ....	70
Figura 24: Esquema geral do fracionamento por cromatografia líquida em sílica. ....	73
Figura 25: Esquema de fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil-ciclohexanóico. ....	74
Figura 26: Curva de Densidade Experimental dos líquidos iônicos estudados. ....	77
Figura 27: DrTGA dos líquidos iônicos estudados. ....	79

<i>Figura 28: Curvas de aquecimento do <math>[C_8mim]^+[OTf]^-</math> e <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math> para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência inicial de 100 W e 300W.</i>	80
<i>Figura 29: Eficiência de separação em função da concentração do <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math> - N/AQ (não aquecido) e <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math> -AQ (aquecido) após processamento micro-ondas.</i>	81
<i>Figura 30: DrTGA do <math>[C_8mim]^+[OTf]^-</math> e <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math> após aquecimento micro-ondas.</i>	82
<i>Figura 31: Curvas de aquecimento da água, LI e D942 para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 500 W.</i>	83
<i>Figura 32: Curvas de aquecimento dos LI'S para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 500 W.</i>	84
<i>Figura 33: Efeito do tamanho da cadeia alquílica e tipo de cátion na eficiência de desemulsificação via micro-ondas.</i>	86
<i>Figura 34: Efeito do tipo de ânion na eficiência de desemulsificação via micro-ondas.</i>	87
<i>Figura 35: Efeito do tipo de aquecimento na desemulsificação via aquecimento convencional (CN) e micro-ondas (MO) para o <math>[C_8mim]^+[NTf_2]^-</math>.</i>	89
<i>Figura 36: Efeito do tipo de aquecimento na desemulsificação via aquecimento convencional (CN) e micro-ondas (MO) para o <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math>.</i>	90
<i>Figura 37: Temperatura vs tempo para testes conduzidos sob aquecimento convencional e micro-ondas e temperatura de aquecimento de 120°C.</i>	91
<i>Figura 38: Temperatura vs tempo para testes conduzidos no sistema micro-ondas empregando distintos perfis de aquecimento e temperatura de aquecimento de 120°C.</i>	92
<i>Figura 39: Efeito do perfil de aquecimento na desemulsificação via aquecimento convencional (CN), micro-ondas rápido (MO) e micro-ondas lento para (MO) o <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math>.</i>	93
<i>Figura 40: Efeito do tipo da concentração de NaCl na eficiência de desemulsificação via micro-ondas para o <math>[C_8mim]^+[NTf_2]^-</math>.</i>	95
<i>Figura 41: Efeito do tipo da concentração de NaCl na eficiência de desemulsificação via micro-ondas para o <math>[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-</math>.</i>	96
<i>Figura 42: Variação da potencia aplicada em função do tempo e temperatura via irradiação micro-ondas multimodo e monomodo.</i>	98
<i>Figura 43: Eficiência da separação em função do tempo de reação e potencia aplicada, para os ensaios conduzidos no reator micro-ondas monomodo.</i>	99
<i>Figura 44: Eficiências obtidas e potência total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema multimodo em função da proporção do LI em etanol.</i>	100
<i>Figura 45: Eficiências obtidas e potência total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema monomodo em função da proporção do LI em etanol.</i>	101
<i>Figura 46: Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada no sistema multimodo para os ensaios com 25% LI:75% EtOH, 40% LI: 60% EtOH e 50% LI:50% EtOH.</i>	102
<i>Figura 47: Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada no sistema multimodo para os ensaios com 75% LI:25% EtOH, 100% EtOH e 100% LI.</i>	103
<i>Figura 48: Eficiência de separação em função das temperaturas investigadas.</i>	105

<i>Figura 49: Curvas de aquecimento e potência aplicada para os testes conduzidos sob distintas temperaturas com os distintos líquidos iônicos.</i>	106
<i>Figura 50: Esquema geral do método de extração e técnicas de análise propostos neste trabalho.</i>	108
<i>Figura 51: Cromatograma no modo SCAN para as amostras PF4(fração ácida oriunda do petróleo bruto) e MO-F4(fração ácida da fase oleosa oriunda do processo de desemulsificação micro-ondas).</i>	109
<i>Figura 52: Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z=0), monocíclicos (Z=-2) e bicíclicos (Z=-4) presentes na amostra PF4 e MO-F4 com análise de intervalo de tempo de 10 a 80 minutos.</i>	111
<i>Figura 53: Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para tricíclicos (Z=-6), tetracíclicos (Z=-8) e pentacíclicos (Z=-10) presentes na amostra PF4 e MO-F4 com análise de intervalo de tempo de 10 a 80 minutos.</i>	112
<i>Figura 54: Percentuais das áreas dos íons das amostras PF4 e MO-F4 versus massa de íons e número de carbonos da família Z = - 4.</i>	113
<i>Figura 55: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.</i>	136
<i>Figura 56: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.</i>	136
<i>Figura 57: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>12</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.</i>	137
<i>Figura 58: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>4</sub>py]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.</i>	137
<i>Figura 59: Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup>.</i>	138

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Comparativo da energia associada a frequências de radiação e ligações químicas (Adaptado: DE SOUZA e MIRANDA (2011)).</i>	27
<i>Tabela 2: Parâmetros e resultados apresentados no estudo de WOLF (1986).</i>	33
<i>Tabela 3: Condições experimentais e resultados dos testes realizados.</i>	38
<i>Tabela 4: Nome completo e abreviações de cátions, onde os Rs são definidos de acordo com a Figura 12 - adaptada de CROSTHWAITE (2005).</i>	40
<i>Tabela 5: Ponto de fusão de alguns líquidos iônicos formados por cátions [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup> e diferentes ânions (WASSERSCHIED e KEIM, 2000).</i>	41
<i>Tabela 6: Barreiras de ativação calculadas (KROON et al., 2006) e temperaturas de decomposição térmica determinadas experimentalmente (literatura) de vários LIs 1-butil-3-metilimidazólio com diferentes ânions.</i>	46
<i>Tabela 7: Líquidos Iônicos utilizados: 1Alquil(R<sub>1</sub>)-3-alkuil(R<sub>2</sub>)-imidazólio alquil(R<sub>3</sub>) Sulfato.</i>	52
<i>Tabela 8: Principais parâmetros de caracterização e normas utilizadas na análise da amostra.</i>	60
<i>Tabela 9: Relação de líquidos iônicos estudados.</i>	61
<i>Tabela 10: Concentrações de líquidos iônicos puros utilizados no processo de quebra.</i>	71
<i>Tabela 11: Condições experimentais utilizadas para obter a fase oleosa oriunda do processo de partição da emulsão submetida ao aquecimento micro-ondas multimodo.</i>	72
<i>Tabela 12: Picos bases esperados no espectro de massas para série homóloga de ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA (CAMPOS, 2005).</i>	75
<i>Tabela 13: Temperaturas de decomposição dos líquidos iônicos estudado neste trabalho.</i>	78
<i>Tabela 14: Condições Experimentais e característica da emulsão.</i>	81
<i>Tabela 15: Dados da TIF após 60min de tempo de contato: petróleo bruto/fase aquosa.</i>	86
<i>Tabela 16: Eficiências de separação para os ensaios em aquecimento convencional (CN) e micro-ondas (MO) usando [C<sub>12</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> e desmulsificante.</i>	88
<i>Tabela 17: Temperatura inicial e final do sensor infravermelho (IR), Energia total aplicada e eficiência de separação dos ensaios realizados no reator multimodo com os distintos perfis de aquecimento.</i>	94
<i>Tabela 18: Valores de eficiência de separação de emulsões empregando distintos modos de aplicação micro-ondas.</i>	97
<i>Tabela 19: Condições experimentais e características das emulsões sintetizadas.</i>	105
<i>Tabela 20: Resultados de eficiência para distintos sistemas, conduzido no reator micro-ondas multimodo a 120°C.</i>	107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O	Água/Óleo
LI's	Líquidos Iônicos
TIF	Tensão Interfacial
O/A	Óleo/Água
$\Delta G_{\text{total}}$	Delta G Total
$\Delta G_{\text{estéricas}}$	Delta G Estéricas
$\Delta G_{\text{atrativa}}$	Delta G Atrativa
Eq.	Equivalente
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de férrico
$\text{Fe}_2\text{O}_4$	Óxido de ferro
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Cálcio
pH	Potencial Hidrogeniônico (Acidez)
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
$\text{RCOOH}$	Fórmula Geral de Ácidos Naftênicos
$\text{RCOO}^-$	Naftenatos
CMC	Concentração Micelar Crítica
NA	Ácidos Naftênicos
$\text{SO}_x$	Óxido de Enxofre
$\text{NO}_x$	Óxido de Nitrogênio
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfetos de Hidrogênio
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos)
PAC	Polycyclic Aromatic Compounds (Compostos Aromáticos Policíclicos)
PASH	Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles (Compostos Heterociclos Sulfurados Aromáticos Policíclicos)
$\text{PF}_6^-$	Hexafluorofosfato
$\text{BF}_4^-$	Tetrafluorborato
$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	Triflato
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	Bis(trifluorometilsulfonil)
$\text{RCO}_2^-$	
RTILs	Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente

[epy]	1-etilpiridínio
[empy]	1-etil-3-metilpiridínio
[emmpy]	1-etil-3,5-dimetilpiridínio
[bmpy]	1-butil -3-metilpiridínio
[hmpy]	1-hexil -3-metilpiridínio
[hmmpy]	1-hexil -3,5-dimetilpiridínio
[hdmapy]	1-hexil -4-(dimetilamino)piridínio
[emim]	1-etil-3-metilimidazólio
[bmim]	1-butil -3-metilimidazólio
[hmim]	1-hexil -3-metilimidazólio
[hmmim]	1-hexil -2,3-dimetilimidazólio
[omim]	1-octil-3-metilimidazólio
Cl	Cloro
Br	Bromo
([EPy]NO <sub>3</sub> )	N-etil-piridínio nitrato
([BPy]NO <sub>3</sub> )	N-butil-piridínio nitrato
TGA	Análise Termogravimétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
RMN 1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TGA-MS	Técnica Termogravimétrica Acoplada ao Espectro de Massa
RMN	Espectro de Ressonância Magnética
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
API	American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-Butil-3-metilimidazólio
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-metil-3-octilimidazólio
[C <sub>12</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-dodecil-3-metilimidazólio
[C <sub>4</sub> py] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-butilpiridínio
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [OTf] <sup>-</sup>	1-metil-3-octilimidazólio triflato
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
pKa	Constante de Dissociação
GC/qMS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas do Tipo Quadrupolar
LLE	Equilíbrio Líquido-Líquido

NaCl	Cloreto de Sódio
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
NUESC	Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais
EtOH	Etanol
CLP	Cromatografia Líquida Preparativa
PF <sub>4</sub>	Fração Ácida Oriunda do Petróleo Bruto
MO-F <sub>4</sub>	Fração Ácida da Fase Oleosa Oriunda do Processo de Desemulsificação Micro-ondas
DCM	Diclorometano
MO	Aquecimento Micro-Ondas
CN	Aquecimento Convencional
IR	Sensor Infravermelho
UCM	Unresolved Complex Mixture (Mistura Complexa não Resolvida)
SIM	Selected Ion Monitoring (Monitoramento de Íons Seleccionados)
IAT	Índice de Acidez Total

# Capítulo 1

## *1 Introdução*

Durante a produção de petróleo, existe uma co-produção de água, sedimentos e gás. Devido ao cisalhamento imposto pelo fluxo desses fluidos (água, óleo e gás) a partir do reservatório para as unidades de produção e a presença de agentes tensoativos na composição do petróleo, as emulsões tipo água/óleo (A/O) são formadas (FERREIRA *et al.*, 2013, BORGES *et al.*, 2009). Ademais, a emulsificação de água em óleo é utilizada nas operações de remoção de sais e sólidos finos antes do processo de refino. As emulsões altamente estáveis se tornam problema para o ramo petrolífero. Apresentando viscosidade elevada, elas afetam o sistema de bombeio e transferência, comprometem algumas operações nas refinarias, representam volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e geram problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação.

O teor de asfaltenos e sua solubilidade no petróleo, as resinas, ácidos naftênicos e sólidos finos desempenham um papel fundamental em relação à estabilidade das emulsões. A acumulação daqueles compostos tensoativos na interface óleo/água produz um filme forte, rígido e visco-elástico que resiste à coalescência das gotas, dificultando assim a separação das fases. Entretanto, por razões econômicas e operacionais, faz-se necessário separar a água do óleo antes das operações de transporte e refino. Atualmente a coalescência entre as gotas de água é geralmente promovida pela ação de um campo elétrico (tratamento eletrostático), utilização de altas temperaturas e pressões (tratamento térmico) e/ou pela adição de agentes químicos desemulsificantes (tratamento químico) capazes de se adsorver na superfície das gotas provocando o deslocamento dos tensoativos naturais. Porém, na desestabilização de emulsões de petróleo pesado estes tratamentos têm apresentado pouca eficiência, motivando a busca por tecnologias alternativas.

A radiação micro-ondas tem sido empregada no desenvolvimento de tecnologias nas mais diversas áreas, tornando-se largamente utilizada na produção de materiais nano metálicos (JIN *et al.*, 2011; SIDDIQUEY *et al.*, 2011; NYUTU *et al.*, 2008), indústria de alimentos (LÜ e ZHOU, 2011; SATPATHY *et al.*, 2011; BOTHA *et al.*, 2012; HEREDIA *et al.*, 2012), síntese orgânica, tratamento de biomassa (BUDARIN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*,

2011) dentre outras. O processamento de emulsões de petróleo via radiação micro-ondas tem sido apresentado na literatura como uma alternativa eficaz às técnicas comumente utilizadas. O aquecimento dielétrico gerado pelas micro-ondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da radiação incidente, provocando a movimentação de íons e dipolos induzidos ou permanentes das moléculas. O atrito molecular gerado por esta movimentação é transformado em calor (KAPPE e DALLINGER, 2006; LIDSTRÖM *et al.*, 2001). Trabalhos já publicados relatam altas velocidades de quebra de emulsões água/óleo ao utilizar radiação micro-ondas. Estes resultados satisfatórios são atribuídos às características intrínsecas à radiação. Primeiro, ela aquece de forma rápida as emulsões, diminuindo a viscosidade da fase contínua (emulsões A/O) e favorece, assim, o contato entre as gotas de água. Segundo, o aumento de temperatura pode reduzir a viscosidade do filme rígido formado pelos tensoativos naturais na interface água-óleo, facilitando a coalescência entre as gotas dispersas. Terceiro, a rotação molecular induzida pelas micro-ondas neutraliza o potencial zeta das gotas dispersas, diminuindo a estabilidade oferecida pelos tensoativos de natureza iônica. Por fim, a absorção preferencial das micro-ondas pelas gotas de água emulsionadas causa intensa pressão interna nestas, o que resulta na expansão da fase dispersa e na diminuição da espessura do filme interfacial (GUIMARÃES *et al.*, 2011).

Para aumentar a eficiência do aquecimento via micro-ondas, uma opção empregada é a alteração da composição do sistema através do uso de compostos específicos que possuam propriedades dielétricas vantajosas, favorecendo a absorção da radiação pela amostra. Além disso, estes compostos podem ser selecionados de forma a intervir não unicamente no aquecimento do sistema, como também nos mecanismos envolvidos no processo. Neste sentido, líquidos iônicos (LI's) têm sido bastante utilizados como aditivos em processos envolvendo aquecimento via micro-ondas. Os LI's são uma classe específica de sais fundidos, compostos de cátions orgânicos combinados com ânions de natureza orgânica ou inorgânica. Sua estrutura química admite muitas combinações de ânions e cátions, permitindo uma formação de compostos com propriedades bastante específicas (VAN RANTWIJK e SHELDON, 2007). Alguns líquidos iônicos reduzem a tensão interfacial (TIF) de sistemas água/óleo e, conseqüentemente podem contribuir para a desestabilização do sistema. Ademais, a capacidade destes compostos para absorver as micro-ondas e posicionar na interface das gotículas pode aumentar a eficiência de desemulsificação. Estes resultados sugerem que a combinação de líquido iônico e micro-ondas é uma técnica promissora para

separação de emulsões estáveis de petróleo pesado (SILVA, *et al.*, 2013 e LEMOS *et al.*, 2010).

O objetivo deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento de processos eficazes para tratamento de petróleos pesados. A nova tecnologia em estudo propõe a desestabilização das emulsões de petróleo e a remoção de compostos polares pelo uso de líquidos iônicos (LI) associado ao aquecimento via micro-ondas.

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

- Selecionar líquidos iônicos mais apropriados para a necessidade do processo;
- Otimizar a aplicação do líquido iônico (LI) em sistemas viscosos.
- Investigar o processo de quebra de emulsões de petróleos pesados via micro-ondas com adição de distintos líquidos iônicos com vistas ao aumento de eficiência da desestabilização das emulsões.
- Identificação do efeito das micro-ondas na qualidade da separação: partição de espécies polares;

A apresentação do trabalho encontra-se organizada em 7 capítulos. O primeiro consiste nesta introdução. A revisão bibliográfica feita no Capítulo 2 aborda as emulsões de petróleo, os mecanismos de formação e desestabilização das emulsões, compostos polares presente no petróleo, a aplicação da tecnologia de micro-ondas na quebra das emulsões, os líquidos iônicos suas estruturas e propriedades assim como aplicação de líquidos iônicos para melhoramento de petróleos pesados e derivados acoplado a tecnologia micro-ondas. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos estudos, enquanto no Capítulo 4 são apresentadas as discussões e os resultados obtidos com a metodologia, o Capítulo 5 expõe as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, o Capítulo 6 exhibe as produções científicas geradas neste trabalho, o Capítulo 7 mostra as referências bibliográficas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Finalizando, Capítulo 8 com os anexos relacionados a alguns resultados de análises.

### *2 Revisão da Literatura*

#### *2.1- Emulsão*

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 um fase fragmentada (fase dispersa) dentro de uma fase contínua. Existem duas formas básicas de emulsão. A primeira é a óleo em água (O/A), emulsão em que gotas de óleo são dispersas e encapsuladas dentro da coluna de água. A segunda é a água-em-óleo (A/O) emulsão em que gotículas de água são dispersas e encapsuladas dentro da fase óleo. Para qualquer tipo de emulsão estável, três condições básicas devem ser atendidas:

- Os dois líquidos devem ser imiscíveis ou mutuamente insolúveis em outro;
- Cisalhamento suficiente deve ser aplicado para dispersar um líquido no outro;
- Presença de agentes emulsificantes.

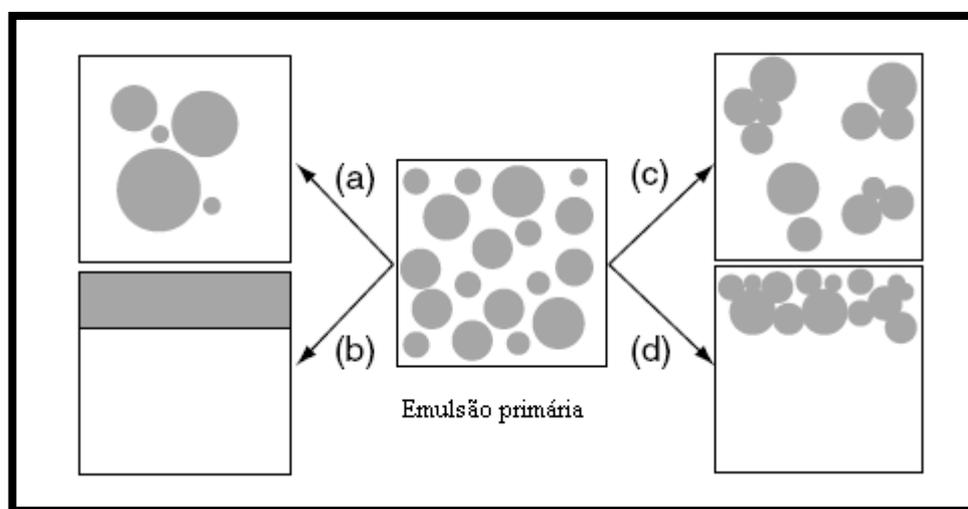
As emulsões quando formadas, apresentam-se como uma única fase, entretanto são termodinamicamente instáveis e por este motivo tendem a se separar retornando a condição original de duas fases. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de tensoativos nas interfaces o principal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

Segundo AICHELE *et al.* (2009) a formação de emulsões ocorre frequentemente na natureza e em muitos setores industriais, incluindo a indústria alimentícia, farmacêutica e de energia. Na indústria petrolífera, as emulsões são formadas como resultado da presença de água durante a produção juntamente com a aplicação de alta tensão de cisalhamento nas válvulas e tubulações (BORGES *et al.*, 2009). Por outro lado, em processos industriais na

refinaria, o emulscionamento da água em óleo é utilizado como forma de extrair sais e sólidos finos do petróleo (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

### 2.1.1 Mecanismos de Estabilização das Emulsões

Quando se discute a estabilidade de uma emulsão, é importante ter uma idéia clara da condição física dos componentes e a terminologia utilizada. Três termos são frequentemente utilizados para relacionar o processo de estabilização, os quais são: coalescência, floculação e espessamento (MYERS, 1999). Esses processos ocorrem durante a separação das fases e podem ser visualizados na Figura 1.



**Figura 1:** Processos de separação de fases emulsionadas ou dispersas (MYERS, 1999).

No processo de coalescência, por exemplo, refere-se à junção de pelo menos duas gotas para formar uma única gota de maior volume, porém com menor área interfacial (Fig.1a). Acredita-se que neste processo ocorra a drenagem do filme interfacial, e que a pressão capilar, a difusão dos emulsificantes no filme interfacial (Efeito Gibbs-Marangoni) e a interação dos emulsificantes presentes nesta película influenciam a duração da mesma. (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

De acordo com MYERS(1999) a desestabilização de uma emulsão (Fig.1b) refere-se a um processo no qual ocorre uma separação bruta entre as duas fases, como consequência macroscopicamente aparente do processo de coalescência. Nesse caso, a identidade das gotas

individuais não é mantida, juntamente com as propriedades físicas e químicas da emulsão. Esse processo, obviamente, representa uma perda na estabilidade da emulsão.

Outro mecanismo responsável pela estabilização de emulsões é o processo de floculação. Observa-se na (Fig.1c) a existência de dois estados claramente distinguíveis de uma emulsão floculada, que se refere a aproximação mútua das gotas individuais da emulsão para formar flocos ou conjuntos de partículas agregadas em que a identidade de cada uma é mantida; tal condição difere claramente do processo de coalescência, ou seja, durante a floculação as gotas tendem a formar um agregado sem perder sua identidade inicial (FRANCO et al., 1988; COUTINHO, 2005).

Finalmente, o espessamento é um processo que está relacionado com a floculação, em que ocorre sem a perda das identidades individuais das gotas (Fig.1d). Este processo ocorrerá ao longo do tempo, com quase todos os sistemas de emulsão em que há uma diferença da densidade das duas fases. A taxa de espessamento será dependente das características físicas do sistema, especialmente a viscosidade da fase contínua. Obviamente, tanto floculação como o espessamento representam as condições em que gotas de água não coalescem. Portanto, a compreensão da verdadeira estabilidade de emulsões, recai sobre a linha que separa os processos de floculação e coalescência.

### ***Estabilização Estérica***

Em princípio, a estabilização estérica pode resultar de qualquer mecanismo descrito abaixo (SCHRAMM, 2005):

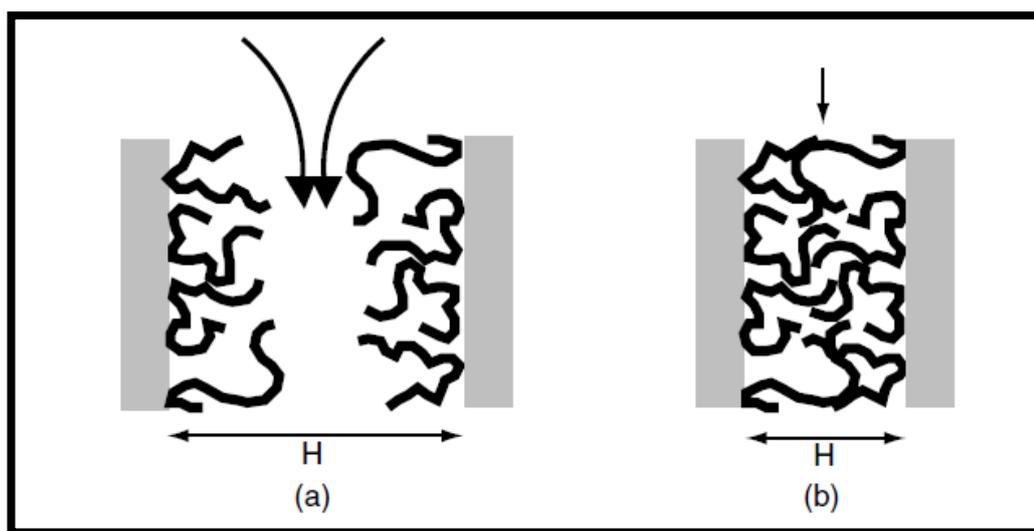
- Ondulações da interface(s);
- Flutuações peristálticas à medida que duas interfaces aproximam-se uma da outra;
- Sobreposição dos grupos da cabeça do emulsificante adsorvidos na interface;
- Em escala molecular saliências de cadeias de polímeros ou emulsificantes.

A estabilização estérica é o mecanismo que envolve a presença de colóides líofílicos (agentes de superfície ativa) que adsorvem sobre a superfície das partículas (gotas de água) (MYERS, 1999). No caso de petróleo esses agentes ativos são conhecidos como emulsificantes naturais (asfaltenos, resinas e partículas sólidas). O padrão no qual eles adsorvem é bem definido devido à afinidade das diversas partes da molécula pelas fases água e óleo. Assim as extremidades hidrofílicas ficam alinhadas com a água, enquanto as lipofílicas

ficam alinhadas com o óleo formando uma película orientada e estabilizada (FRANCO *et al.*, 1988; CUNHA, 2007).

A Figura 2 ilustra esquematicamente o mecanismo de estabilização estérica. Segundo MYERS (1999) neste tipo de mecanismo, quando as duas partículas coloidais se aproximam umas das outras, estas camadas devem começar a interpenetrar. Tal interpenetração pode apresentar dois efeitos: (a) um efeito osmótico devido a um aumento da concentração local das espécies adsorvidas entre as duas partículas, e (b) um efeito entrópico ou restrição do volume, pois as espécies que interagem começam a perder certos graus de liberdade devido à aglomeração, reduzindo então a entropia do sistema que provoca a repulsão entre gotas. Em um sistema de pura estabilização estérica, ou seja, sem cargas elétricas envolvidas, a interação da energia total ( $\Delta G_{total}$ ) será a diferença entre as forças repulsivas estéricas ( $\Delta G_{estéricas}$ ) e as forças atrativas de van der Waals ( $\Delta G_{atrativa}$ ), como mostra a Equação 01:

$$(\Delta G_{total}) = \Delta G_{estéricas} - \Delta G_{atrativa} \quad (\text{Eq. 1})$$

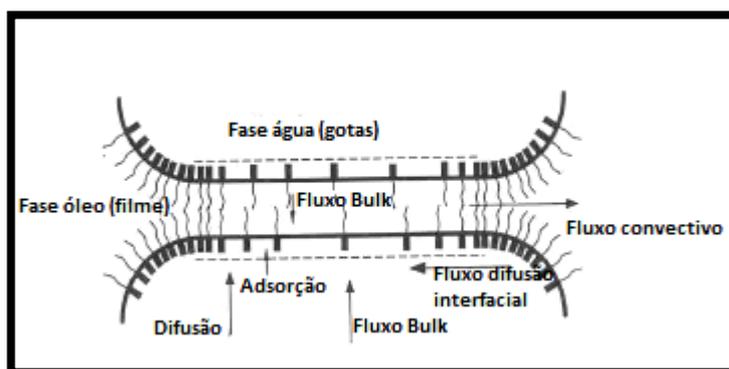


**Figura 2:** Mecanismo de estabilização estérica, onde (a) ilustra o efeito osmótico e (b) o efeito entrópico (MYERS, 1999).

### ***Efeito Gibbs-Marangoni***

O efeito de Gibbs-Marangoni baseia-se na formação de gradientes de tensão interfacial entre duas gotas em aproximação. Este tipo de mecanismo acontece quando o sistema coloidal encontra-se em estado de não equilíbrio. Neste caso, quando duas gotas insuficientemente cobertas por tensoativos se aproximam, elas continuam adsorvendo o tensoativo presente na

fase contínua. A concentração de tensoativo disponível diminui com a aproximação das gotas formando-se assim um gradiente de tensão interfacial, que é maior onde o filme é mais espesso. Este gradiente promove a difusão dos compostos da película do filme interfacial no sentido oposto da drenagem do filme (SCHRAMM *et al.*, 2000). A Figura 3 ilustra este efeito. De fato o efeito de Gibbs-Marangoni ocorre em conjunto com os outros mecanismos, portanto pode ser interpretado como um mecanismo adicional de estabilização.



**Figura 3:** Efeito Gibbs – Marangoni. (adaptado de ESE *et al.*, 1999).

SCHRAMM (1992) relata alguns fatores que favorecem a estabilidade das emulsões. Segundo ele, baixa tensão interfacial com presença de filme mecanicamente forte funcionam como uma barreira à desestabilização do sistema. Além disso, alta viscosidade da fase contínua associada a pequenos volumes de fase dispersa e tamanhos de gota reduzidos diminuem a frequência e efetividade de colisão entre as gotas emulsionadas, reduzindo assim a taxa de separação entre as fases.

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

Os fatores que contribuem para a estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água em óleo (A/O) é um problema de grande preocupação e importância econômica para as empresas produtoras de petróleos. Várias teorias têm sido propostas para explicar o feito de substâncias químicas, impurezas e outras variáveis, tais como agitação, calor e idade da emulsão. Embora o mecanismo para a formação e estabilidade de emulsões A-/O venha sendo discutido na literatura, a natureza química complexa dos petróleos torna difícil relacionar o comportamento da dispersão com as propriedades físico-químicas na interface água-óleo (ALI e ALQAM, 2000). Abaixo relacionam-se alguns destes fatores.

## ***Partículas Sólidas***

As emulsões podem ser estabilizadas por partículas sólidas de tamanho micro ou nanométrico (LIMANGE *et al.*, 2010). A estabilização depende da adsorção das partículas e da formação de uma camada densa na interface óleo-água, que inibe estericamente a coalescência das gotas (SIMOVIC e PRESTIDGE, 2003). Os estudos de SULLIVAN e KILPATRICK (2002) e SZTUKOWKI e YARRANTON (2005) mostram que as partículas sólidas contribuem muito mais para a estabilidade das emulsões que os asfaltenos. A descrição das propriedades das emulsões estabilizadas por partícula sólida gerou importantes trabalhos na literatura na última década (BINKS e LUMSDON, 2001 e GIEMANSKA-KAHN *et al.*, 2005).

SULLIVAN e KILPATRICK (2002) efetuaram um estudo mostrando o efeito das partículas inorgânicas sólidas sobre a estabilidade de emulsões de petróleo e de sistemas modelo do tipo óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). Foram estudados três tipos de petróleo e cinco tipos de sólidos inorgânicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cálcica e montmorilonita sódica), as quais foram modificadas. As partículas sólidas em alguns casos foram adicionadas na fase óleo. A água adsorvida sobre os sólidos foi removida ao colocar as partículas em um forno a vácuo com circulação de nitrogênio durante 24h. Em seguida as partículas foram removidas e imediatamente transferidas para uma camara a seco sob atmosfera de argônio no período de 1 – 2h. Neste estudo foi investigado o efeito do tamanho, concentração e o tipo de partícula sobre a estabilidade da emulsão. Os autores observaram que um decréscimo do tamanho da partícula molhada com óleo resulta no aumento da estabilidade da emulsão A/O. As partículas hidrofílicas estabilizam emulsões O/A se são pequenas e as suas superfícies não são modificadas, porem elas estabilizam emulsões A/O se secas adicionando teor de asfalto na fase oleosa. Eles afirmam também que a eficácia da estabilização de emulsões A/O diminui com aumento da pré-adsorção da água. De acordo com os autores, as partículas sólidas presentes em reservatório de petróleo podem torna-se hidrofóbicas devido à exposição a longo prazo do petróleo, na ausência de água. Os autores concluíram que as partículas de montmorilonita, caulim,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  quando secas favorecem a estabilização de emulsões do tipo A/O. Porém, a montmorilonita apresenta uma eficiência maior na estabilização de emulsões A/O em relação às demais partículas porque este tipo de partícula pode aumentar de tamanho (inchar), favorecendo a interação com os asfaltenos por exposição interlamelar nos sítios de adsorção. De acordo com os autores, a

semelhança dos efeitos das partículas sólidas inorgânicas em emulsões de petróleo bruto e em sistemas modelo, indica que as frações de resinas e asfaltenos são responsáveis pela eficiência das partículas sólidas sobre a estabilização de emulsões de petróleo.

MITAL e SHAH (2003) também afirmam que partículas adsorvidas nas interfaces das gotas em uma emulsão podem estabilizá-la mesmo na ausência de surfactantes. As hidrofóbicas estabilizam preferencialmente emulsões água em óleo, enquanto que partículas hidrofílicas estabilizam emulsões óleo em água. Pequenas partículas são similares em alguns aspectos aos tensoativos e outras moléculas de superfície ativa.

No entanto, YAN *et al.* (2011) ressaltam que a estabilidade e o tipo de emulsões estabilizadas por sólidos não dependem apenas da hidrofobicidade das partículas, mas também da fase onde tais sólidos estavam antes da emulsificação. Segundo eles, somente partículas com hidrofobicidade intermediária e que se encontravam inicialmente na fase oleosa poderão estabilizar emulsões água em óleo.

SZTUKOWKI e YARRANTON (2005) realizaram um estudo mostrando a influência de sólidos na estabilização de emulsões. O estudo foi baseado em sólidos caracteristicamente encontrados em três emulsões de campo: emulsão coletada na cabeça de poço produtor de petróleo, emulsão de óleo residual pesado de refinaria e emulsão de óleo de betume. Para o desenvolvimento do estudo as emulsões foram sintetizadas em laboratório utilizando tolueno e heptano, além dos asfaltenos e sólidos extraídos das próprias três emulsões coletadas no campo. Os autores observaram duas classes de sólidos (tipo argila) capazes de contribuir na estabilização das emulsões: sólidos finos com diâmetro de partícula  $< 500$  nm; sólidos grosseiros com diâmetro de partícula = 1-10  $\mu$ m e concluíram que os sólidos finos competem com os asfaltenos para adsorver na interface. Estes sólidos adsorvidos na interface formam uma barreira parcial dificultando o contato entre as gotas de água e conseqüentemente dificultando o processo de coalescência. Além disso, os autores identificaram a presença de um efeito sinérgico dos sólidos com os asfaltenos levando a um máximo de estabilidade quando a proporção entre eles era de 2:1 em massa. Entretanto, os autores relatam que os sólidos grosseiros em baixas concentrações desestabilizam as emulsões, tendo em vista que estes sólidos expulsam os asfaltenos da interface impedindo a estabilização de gotas pequenas, além de permitir que sejam criadas pontes entre as gotas de água aumentando o diâmetro médio das mesmas. Contudo sólidos grosseiros em altas concentrações favorecem

ainda mais a estabilidade da emulsão, tendo em vista que impedem o contato entre as gotas e formam multicamadas na interface.

HANNISDAL *et al.* (2006) estudaram o efeito dos componentes do petróleo pesado (asfaltenos e resinas) pré-adsorvidos em partículas sólidas, com objetivo de verificar a estabilidade de emulsões em sistema modelo. As emulsões foram sintetizadas no laboratório utilizando heptano: tolueno (70:30), água (milli-Q) além de asfaleno, resinas (ambos extraídos de um petróleo brasileiro) e sílicas com diâmetro de partícula de 12, 14 e 18nm, as nanopartículas de sílicas foram revestidas com asfaleno e resinas. Os autores observaram a formação de multicamadas ou agregados de asfaleno na superfície da sílica. Asfaltenos são adsorvidas irreversivelmente como uma película rígida. A quantidade adsorvida de solução de resina é significativamente menor quando comparado com os asfaltenos. O efeito da modificação da superfície tem sido monitorado através de medições utilizando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, ângulo de contacto e potencial zeta. Os autores observaram que as nanopartículas revestidas com asfaltenos e resinas modificam o perfil de estabilização da emulsão quando comparado com as nanopartículas sem o revestimento. A eficiência da estabilização foi bastante reforçada pela adsorção dos componentes do petróleo em sílica muito hidrofílica ou muito hidrofóbicas. Geralmente, o desempenho das partículas como estabilizadores parece estar fortemente dependente da sua molhabilidade.

### ***Emulsificantes Naturais***

O agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas (SCHRAMM, 1992). Os agentes emulsificantes podem estar presentes tanto na água quanto no óleo. Dentre os presentes na água, destacam-se os sedimentos suspensos e particulados como as argilas. Já os presentes no petróleo são principalmente os asfaltenos, parafinas, resina, bases, ácidos orgânicos, compostos de enxofre e fenóis (LEE, 1999; CUNHA, 2007).

### ***Asfaltenos e Resinas***

Asfaltenos são espécies aromáticas polinucleares contendo heteroátomos. Estes heteroátomos advêm de uma variedade de grupos polares, tais como aldeídos, carbonilas, ácidos carboxílicos, aminas e amidas (SJÖBLOM *et al.*, 2003). Os asfaltenos são solúveis em tolueno, mas insolúveis em alcanos normalmente n-heptano ou n-pentano, enquanto que as

resinas são solúveis em ambos os solventes alifáticos e aromáticos. Resinas são estruturalmente semelhantes às moléculas dos emulsificantes. Uma extremidade da molécula é hidrofílica, contendo grupos funcionais polares, enquanto a outra é hidrofóbica, contendo cadeias saturadas (SJÖBLOM *et al.*, 2003 e SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). Ambos os asfaltenos e resinas têm o potencial de se acumular na interface óleo-água, porque eles contêm alguns grupos funcionais hidrofílicos e, conseqüentemente, são ativos na superfície (YANG *et al.*, 2009).

A tendência à precipitação dos asfaltenos durante a obtenção dos óleos crus pode levar a severas conseqüências como a diminuição do fluxo de óleos ou até mesmo o bloqueio das linhas de processamento nos processos de produção, transporte e refino de óleos, assim como leva a um envenenamento dos catalisadores nos processos de refino (SIDDIQUI, 2003). A caracterização química dos asfaltenos é importante na compreensão dos processos químicos envolvidos na formação, oxidação, degradação, refino, impacto ambiental e modificações dos combustíveis naturais (DESANDO e RIPMEESTER, 2002).

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

Durante o processo de produção de petróleo, o aumento do pH devido à desgaseificação de CO<sub>2</sub> pode levar à ionização gradual de espécies ácidas tais como os ácidos naftênicos (RCOOH) em naftenatos (RCOO<sup>-</sup>), que afeta grandemente as propriedades interfaciais de petróleos brutos (ARLA *et al.*, 2011). Além disso, o pH influencia também no tipo de emulsão formada (A/O ou O/A). Geralmente valores baixos de pH favorecem a formação de emulsões do tipo A/O. Por outro lado, sob pH alcalino são formadas espécies iônicas que favorecem a inversão destas emulsões (SALAGER, 1999).

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, devido a mesma possuir uma forte influência na estabilização de emulsões de petróleos.

SJÖBLOM *et al.* (2003) realizaram um estudo sobre os aspectos físico-químicos dos ácidos naftênicos. Neste estudo foi avaliada a estabilidade de emulsões A/O em função do pH da fase aquosa. Os resultados experimentais mostraram que o aumento do pH leva a redução significativa nos valores de tensão interfacial, e conseqüentemente aumento na estabilidade da emulsão. Foi observado também que a redução na tensão interfacial foi máxima no valor de

pH em que os ácidos naftênicos passaram de solúveis em óleo para solúveis em água, devido à dissociação iônica. Outras propriedades foram medidas como os coeficientes de partição, a atividade interfacial dos ácidos naftênicos, a concentração micelar crítica (CMC) e o diagrama ternário de equilíbrio de fases destas espécies.

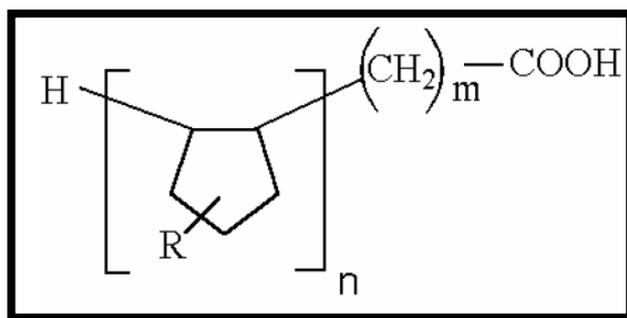
## ***2.2 Compostos polares existentes no petróleo***

O petróleo é uma mistura complexa de compostos de hidrocarbonetos e alguns heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio e enxofre, tornando difíceis todas as etapas de extração, isolamento e caracterização de compostos que o constituem (PASQUINI e BUENO, 2007). Estes compostos são responsáveis por causar alto grau de corrosividade nas refinarias e por estabilizar as emulsões de petróleo. Portanto a identificação de compostos polares do petróleo é um importante desafio na indústria petroquímica, pois esta corrosão ocasionada nos equipamentos de refino depende da presença e da natureza de um determinado grupo de composto polar.

### ***Ácidos Naftênicos***

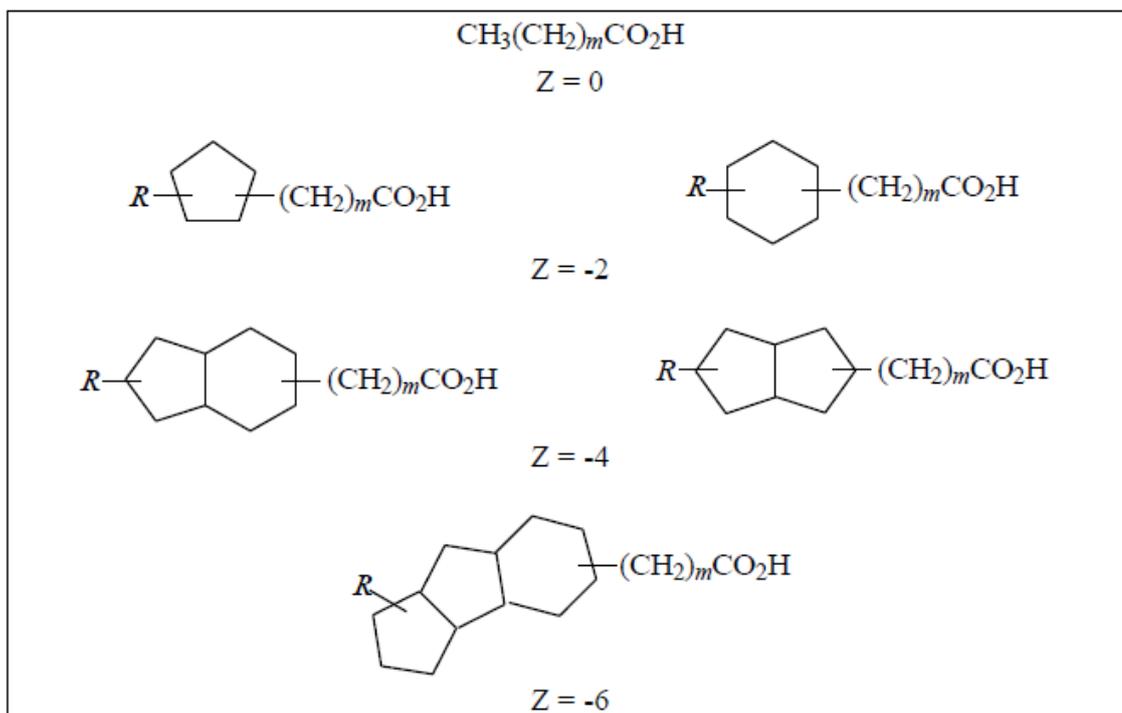
Os ácidos naftênicos (AN) ocorrem naturalmente no óleo cru, nas areias betuminosas (SEIFERT *et al.*, 1969; SEIFERT e TEETER, 1969 e FAN e BUCKLEY, 2002) e também em águas residuárias – resultantes do processo de extração de petróleo e betume (DZIDIC *et al.*, 1988 e SCOTT *et al.*, 2008). Eles compreendem parte dos compostos ácidos do petróleo, com teores variáveis que dependem da fonte do óleo. Na indústria de petróleo e refino os ácidos naftênicos representam todo conteúdo ácido do petróleo, que inclui desde estruturas com vários anéis saturados até ácidos graxos e aromáticos.

Segundo SPEIGHT *et al.* (1999) e FARAH (2000) ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos monobásicos com fórmula geral RCOOH, onde R representa uma estrutura cicloalifática, ou seja, o segmento naftênico. 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. A Figura 4 ilustra a estrutura geral dos ácidos naftênicos, onde m representa o número de grupos (-CH<sub>2</sub>), n o número de anéis e R a cadeia alquílica.



**Figura 4:** Estrutura geral dos ácidos naftênicos (CAMPOS, 2005).

De um modo geral, os ácidos naftênicos são compostos  $C_{10}$ - $C_{50}$  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. Estes compostos apresentam baixa volatilidade, são estáveis quimicamente e atuam como emulsificantes naturais. Possuem constante de dissociação variando de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ , valores similares aos encontrados para ácidos carboxílicos, como por exemplo, os ácidos acético, propiônico e palmítico que apresentam constante de dissociação de  $10^{-4,7}$ ,  $10^{-4,9}$  e  $10^{-8,7}$ , respectivamente (CLEMENTE e FEDORAK, 2005; GRUBER, 2009). Outra representação dos ácidos naftênicos é através da 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 series homólogas). O  $z$  é igual a zero para acíclicos saturados, 2 em monocíclicos, 4 em bicíclicos, 6 em tricíclicos, 8 em tetracíclicos e assim sucessivamente (BRIENT, 1995 e HERMAN *et al.*, 1994). As estruturas típicas de alguns homólogos dos ácidos naftênicos estão ilustradas na Figura 5.



**Figura 5:** Estruturas de ácidos naftênicos, onde  $R$  é uma cadeia alquil,  $Z$  representa a deficiência de hidrogênio e  $m$  é o número de unidades de  $\text{CH}_2$  (CLEMENTE e FEDORAK, 2005) representativas para moléculas de cadeias naftênicas nas formulas  $z = 0$ ,  $z = -2$ ,  $z = -4$ ,  $z = -6$ .

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), alterando portanto as propriedades físicas do filme interfacial. 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.

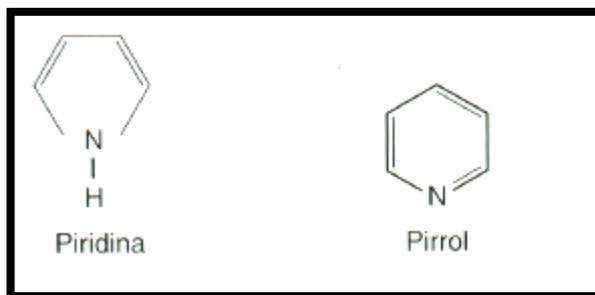
Além de favorecer a estabilidade das emulsões de petróleos os ácidos naftênicos são responsáveis pela corrosão em dutos e equipamentos nas refinarias. Os danos causados pela corrosão nos equipamentos de refino foram observados pela primeira vez em 1920. Diversos estudos apontam os ácidos naftênicos (NA) como os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino (TURNBUCEL *et al.*, 1998; SLAVCHEVA *et al.*, 1999; YU *et al.*,

2008 e ZEINALOV *et al.*, 2009). A natureza deste tipo de corrosão ainda não é totalmente compreendida, pois é influenciada por vários fatores, entre estes, o tipo de conteúdo ácido, a presença de outros compostos com atividade corrosiva no cru e os parâmetros de processamento, como o fluxo e temperatura, entre outros. Aparentemente, pode-se afirmar que o mecanismo da corrosão envolve a quelação do metal pelo ânion carboxilato com a formação de gás hidrogênio (TUMBUEL *et al.*, 1998; SLAVCHEVA *et al.*, 1999; YU *et al.*, 2008). A corrosão naftênica é especialmente intensa nas temperaturas de operação dos equipamentos do refino, que geralmente variam entre 220 e 400°C (YU *et al.*, 2008; ZEINALOV *et al.*, 2009).

### ***Compostos Nitrogenados***

Os compostos nitrogenados são presentes no petróleo quase em sua totalidade na forma orgânica, como exemplificado na Figura 6, podem ser divididos em:

- Básicos: piridinas, quinolinas;
- Não básicos: pirróis, indóis e carbazóis.



**Figura 6:** Compostos nitrogenados representativos das famílias de nitrogenados básicos e não básicos.

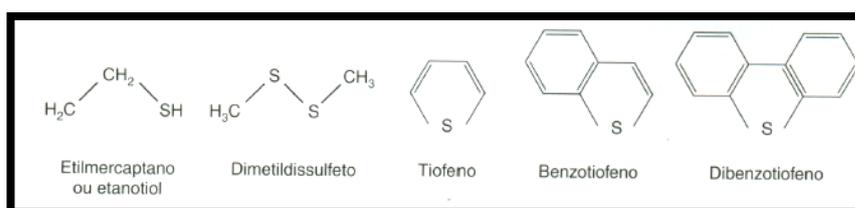
Os compostos nitrogenados, de um modo geral, também são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores de processo. Por oxidação, eles podem dar coloração aos derivados do petróleo e por aquecimento, as formas de caráter básico tendem a se degradar, formando depósitos, além de poluição ambiental (OLIVEIRA *et al.*, 2004; MOREIRA, 2002 e LOCHTE *et al.*, 1995).

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 significante durante o refino do petróleo, pois podem

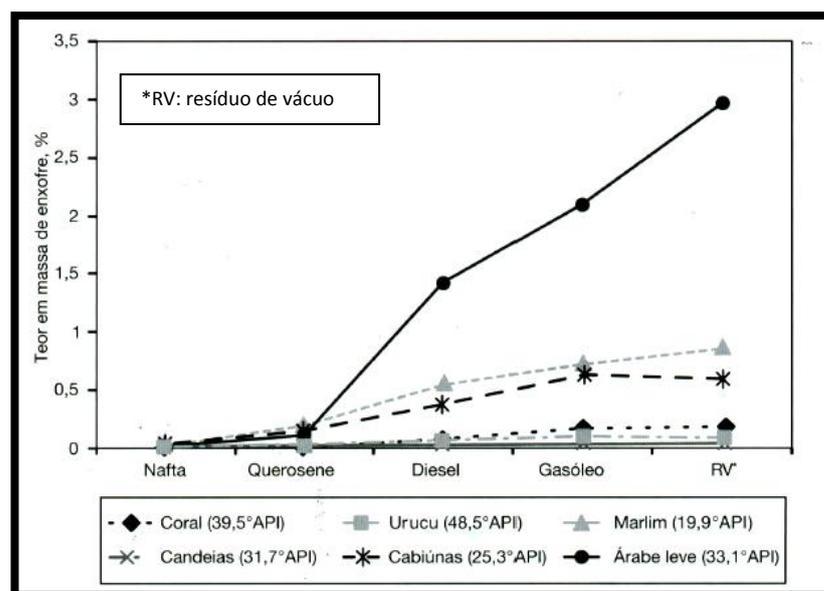
resultar na formação de poluentes ambientais ( $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ ) durante a combustão. A presença de compostos heterocíclicos nitrogenados influencia a estabilidade dos combustíveis durante a estocagem. Alquis e indóis têm sido associados à formação de sedimento em diesel combustível (CREASER *et al.*, 1993).

### **Compostos Sulfurados**

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante no petróleo e seu teor em massa médio é de 0,65% (TISSOT e WELTER, 1978). O enxofre ocorre em todos os tipos de petróleos nas seguintes famílias químicas: tióis (ou mercaptanos); sulfetos; polissulfetos; tiofenos, benzotiofenos e derivados; moléculas policíclicas contendo outros heteroátomos (N e O); ou ainda na forma de sulfetos de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ou enxofre elementar (muito raro). A Figura 7 mostra exemplos de alguns compostos sulfurados presentes no petróleo. Os compostos de enxofre se concentram nas frações pesadas e residuais do petróleo, como ilustrado na Figura 8, em geral quanto maior a densidade do petróleo, maior será o seu teor de enxofre.



**Figura 7:** Compostos sulfurados presentes no petróleo.



**Figura 8:** Teor de Enxofre em frações de diferentes petróleos (QUELHAS *et al.*,2012).

Na área de química, a expressão hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* – PAH) tem sido usada desde longa data, sendo comum o emprego desta denominação para todos os compostos aromáticos policíclicos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Compounds* – PAC). Para o caso dos compostos que contêm heteroátomos ácidos, além de carbono e hidrogênio, esta denominação é imprópria. Neste caso, são chamados de heterociclos aromáticos policíclicos, que contêm ou não PAH substituídos (ANDERSSON e BOBINGER, 2001). A maioria dos compostos sulfurados presentes no petróleo são chamados de compostos heterociclos sulfurados aromáticos policíclicos (do inglês, *Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles* – PASH). Estes compostos são responsáveis pela corrosão dos dutos e equipamentos das refinarias e pelo envenenamento dos catalisadores utilizados no processo de dessulfurização.

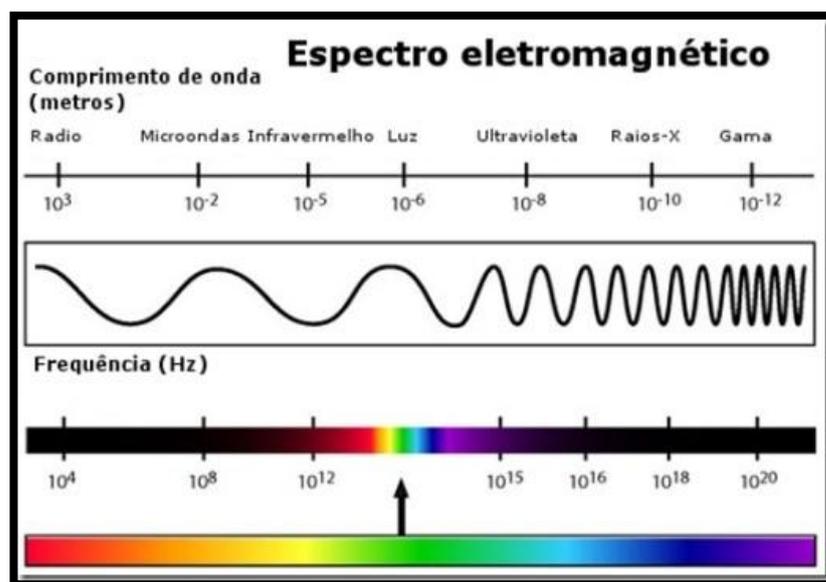
A dessulfuração de combustíveis tem recebido grande atenção devido à carcinogenicidade de vários compostos sulfurados, além dos danos que estes compostos causam ao meio ambiente (HUA *et al.*, 2003). As restrições da legislação de vários países relativamente a compostos que contêm enxofre em gasolina 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).

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.

## ***2.2 Fundamentos de micro-ondas: mecanismo de aquecimento e interação com a matéria***

A radiação micro-ondas tem sido utilizada com sucesso em inúmeras aplicações industriais (secagem, aquecimento, sinterização, etc.). Hoje, muitos são os trabalhos realizados com a aplicação de micro-ondas e os bons resultados obtidos demonstram as potencialidades e vantagens do seu uso quando comparado aos métodos tradicionais (DALL'OGGIO *et al.*, 2007). As micro-ondas estão localizadas no espectro eletromagnético entre a região do infravermelho e das ondas de rádio (Figura 9). Elas tem comprimentos de onda entre 0,001 e 1 metro, e opera em um faixa de frequência entre 0,3 e 300 GHz (DE SOUZA e MIRANDA, 2011). No entanto, para seu uso em reações de laboratório, uma frequência de 2,45 GHz é preferível, uma vez que esta frequência é adequada tanto para construção de equipamentos de laboratório quanto para a penetração da radiação em vasos tipicamente utilizados em laboratório. Além de 30 GHz, a faixa de frequência das micro-ondas se sobrepõe com a faixa de frequência de rádio (DE LA HOZ *et al.*, 2005).



**Figura 9:** Espectro Eletromagnético

A energia associada aos fótons liberados pela radiação micro-ondas é insuficiente para provocar a quebra de ligações químicas e consequente modificação estrutural de moléculas, como visto na Tabela 1. Portanto o principal efeito a ela atribuído e que torna sua aplicação atrativa é o chamado aquecimento dielétrico. Este aquecimento está relacionado a dois fenômenos gerados pela interação da radiação com a matéria: polarização de dipolos e condução iônica (FORTUNY *et al.*, 2008a).

**Tabela 1:** Comparativo da energia associada a frequências de radiação e ligações químicas (Adaptado: DE SOUZA e MIRANDA (2011)).

Radiação (frequência em GHz)	Energia (eV)	Ligação Química	Energia (eV)
Raios Gama ( $3,0 \times 10^{11}$ GHz)	$1,24 \times 10^6$	Lig. Simples C=C	3,61
Raios X ( $3,0 \times 10^{12}$ GHz)	$1,24 \times 10^5$	Lig. Dupla C-C	6,35
Ultravioleta ( $1,0 \times 10^6$ GHz)	4,1	Lig. Simples C-O	3,74
Luz Visível ( $6,0 \times 10^5$ GHz)	2,5	Lig. Dupla C=O	7,71
Infravermelho ( $3,0 \times 10^3$ GHz)	0,012	Lig. C-H	4,28
Micro-ondas (2,45 GHz)	0,0016	Lig. O-H	4,80
Radiofrequência ( $1,0 \times 10^{-3}$ GHz)	$4,0 \times 10^{-9}$	Lig. de Hidrogênio	0,04-0,44

### ***2.2.1 Mecanismo envolvidos no Aquecimento***

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. Neste sentido, fenômenos de ativação molecular como os encontrados nos processos fotoquímicos são pouco prováveis de ocorrerem via irradiação por micro-ondas (MEREDITH, 1988; BERLAN, 1995). 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, 2002), 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. 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.

Durante o aquecimento de materiais via micro-ondas, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o seio do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (BERLAN, 1995, THUERY, 1989). Este tipo de aquecimento é bem diferente do aquecimento convencional o qual depende da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas. O aquecimento convencional é caracterizado por baixas velocidades no aumento da temperatura (BERLAN, 1995). Além do rápido aquecimento dos materiais, outras vantagens são atribuídas ao aquecimento dielétrico com respeito ao convencional como, por exemplo (KU et al., 2002, BERLAN, 1995, JONES et al., 2002):

- Aquecimento seletivo;
- Redução no tamanho dos equipamentos;
- Baixos custos no consumo de energia elétrica;
- Redução da poluição ambiental.

## ***2.2 2 Interação das radiações com a matéria***

### ***Condução iônica***

A aplicação do campo elétrico numa solução eletrolítica produz a aceleração das cargas livres até que estas cargas colidem com outras espécies. Assim, as partículas são aceleradas até uma velocidade média limite ( $u_d$ ,  $m.s^{-1}$ ). Esta velocidade é uma função do campo elétrico aplicado ( $E$ ,  $V.m^{-1}$ ) e da mobilidade da carga no meio ( $\mu_q$ ,  $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) (ROUSSY & PEARCE, 1995):

$$u_d = \mu_q \cdot E \quad (\text{Eq.2})$$

O movimento das cargas produz uma corrente elétrica cuja densidade ( $J$ ,  $C.m^{-2}.s^{-1}$ ) determina-se pelo produto entre a condutividade elétrica ( $\sigma$ ,  $C.V^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$ ) e a intensidade do campo elétrico (ROUSSY and PEARCE, 1995).

$$J = \sigma \cdot E \quad (\text{Eq.3})$$

Segundo o teorema de conservação da energia de Poynting, a dissipação de energia corresponde à taxa do trabalho efetuado pelo campo elétrico sobre as partículas. A taxa de dissipação da densidade de energia determina-se pelo produto entre a densidade da corrente elétrica e a intensidade da mesma (GRIFFITHS, 1999):  $\mathbf{J} \times \mathbf{E}$ .

A composição do meio pode também influenciar a velocidade de aquecimento da amostra, especialmente quando o mecanismo principal é a condução iônica. Neste caso, o aumento na concentração de espécies iônicas conduzirá a maiores taxas de aquecimento (STRAUSS, C. R., 2002). A Eq. (4) mostra a relação entre a condutividade elétrica e a concentração de espécies iônicas na solução:

$$\sigma = \mu \cdot n_i \cdot N_A \cdot q_e \cdot [C] \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde,  $\mu$  é a mobilidade média,  $n_i$  é o número de íons numa molécula (2 para NaCl),  $N_A$  é o número de Avogadro,  $q_e$  é a carga elementar e  $[C]$  é a concentração em moles. L<sup>-1</sup>.

A mobilidade de um eletrólito pode diminuir ligeiramente com a concentração. Por exemplo, para concentrações de NaCl variando entre 0,01 e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foram determinados valores da mobilidade entre  $51,8 \times 10^{-9}$  e  $40,3 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> (para uma temperatura de 20°C) (ROUSSY and PEARCE, 1995). O efeito da diminuição da mobilidade na condutividade elétrica é desprezível frente ao aumento da condutividade elétrica ocasionada pelo aumento na concentração do eletrólito. Por outro lado, a contribuição do mecanismo de condução iônica será mais importante com o aumento da temperatura. Incrementos na temperatura produzem maiores valores na mobilidade dos íons resultando no aumento da condutividade elétrica. Para incrementos de temperatura moderados, a condutividade elétrica de uma solução eletrolítica aumenta entre 1,5-2% por grau Celsius (ROUSSY e PEARCE, 1995):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \cong 0,02(T - T_0) \quad (\text{Eq. 5})$$

### ***Rotação do Dipolo***

A interação das microondas com a matéria, baseada no mecanismo de rotação do dipolo, quantifica-se através de duas propriedades físicas: a constante dielétrica do material ( $\epsilon'$ ) e o fator de perdas ( $\epsilon''$ ). Esta interação causa, por um lado, a polarização das cargas envolvidas nas ligações químicas e, por outro lado, a transformação em calor da energia eletromagnética absorvida pelo material, a qual depende estreitamente da frequência da

radiação incidente. Estes dois fenômenos são tomados em consideração na expressão complexa da permissividade relativa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde, a parte real da permissividade é a constante dielétrica, a qual expressa a capacidade do material em acumular energia eletromagnética, e a parte imaginária é o fator de perdas, o qual quantifica a capacidade do material em transformar a energia acumulada em calor. A relação entre a constante dielétrica e o fator de perdas é chamada de fator de dissipação ( $\text{tg } \delta$ ):

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (\text{Eq. 7})$$

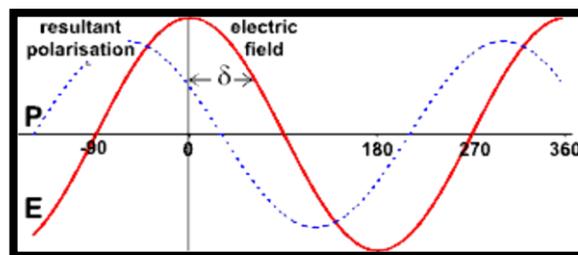
O fator de dissipação quantifica a habilidade do material em converter radiação eletromagnética em calor. Quanto maior é o seu valor mais o material será aquecido pelas micro-ondas. Por outro lado, o fator de dissipação é a tangente do ângulo que representa o atraso na orientação do dipolo elétrico em relação ao campo elétrico. O potencial de um campo elétrico senoidal ( $E$ , volts) e a polarização do dipolo elétrico (polarização- $P$ , coulombs) pode ser descritos através destas duas equações:

$$E = E_{\text{max}} \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde,  $E_{\text{max}}$  é a amplitude do potencial,  $\omega$  é a frequência angular em  $\text{radianos} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\omega = 2\pi f$ ) e  $t$  é o tempo em segundos.

$$P = P_{\text{max}} \cdot \cos(\omega \cdot t - \delta) \quad (\text{Eq. 9})$$

A Figura 10 mostra o ângulo de atraso  $\delta$  na orientação do dipolo com relação a um campo elétrico senoidal.



**Figura 10:** Campo elétrico senoidal e polarização.

A condutividade elétrica, o fator de perda e o fator dissipação dependem estreitamente da frequência da radiação incidente. Para um líquido polar a permissividade complexa pode ser obtida empregando a seguinte expressão (GABRIEL *et al*, 1998):

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega\tau} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde,  $\tau$  é o tempo de relaxação do dipolo e  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_{\infty}$  são respectivamente os valores de permissividade para  $\omega \ll \tau^{-1}$  e  $\omega \gg \tau^{-1}$ .

O tempo de relaxação é o tempo característico para que o dipolo se reorienta na direção do campo elétrico. O tamanho da molécula, a viscosidade do meio e a temperatura são fatores que influenciam o tempo de relaxação. Esta dependência é mostrada na equação abaixo, onde as moléculas aproximaram-se a uma geometria esférica (STUERGA, 2002):

$$\tau = \frac{8\pi\eta r^3}{2kT} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde,  $\eta$  é a viscosidade do meio,  $r$  é o raio molecular,  $k$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura. Para a maioria dos líquidos relativamente polares (e.g. água, etanol, acetona), o aumento de temperatura conduz à diminuição das propriedades dielétricas e conseqüentemente à menor eficiência do aquecimento dielétrico (HAYES, 2002).

### **2.3– Quebra de emulsões via micro-ondas**

A presença de emulsificantes naturais no petróleo tais como resinas, asfaltenos e demais compostos polares, propicia a formação de emulsões estáveis, uma vez que estes migram para a interface óleo/água formando um filme, uma espécie de barreira, que impede a coalescência das gotas, dificultando assim a separação das fases. A coalescência entre as gotas de água é geralmente promovida pela ação de um campo elétrico (tratamento eletrostático) sob condições de altas temperaturas e pressões (tratamento térmico) e/ou pela adição de agentes químicos (tratamento químico) capazes de se adsorver na superfície das gotas provocando o deslocamento dos tensoativos naturais (LEMOS, 2009). A indústria de petróleo dispõe de alguns processos para tratamentos destas emulsões, porém sua eficiência reduz-se intensamente com a estabilidade das emulsões. Atualmente, processos de separação via

micro-ondas têm sido apresentados na literatura como alternativas eficientes para a separação de fases a partir de emulsões muito estáveis (FORTUNY *et al.*, 2008a). 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:

I. 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;

II. 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;

III. A rotação molecular induzida pelas micro-ondas neutraliza o potencial zeta das gotas dispersas, diminuindo assim a estabilização oferecida pelos tensoativos de natureza iônica. Este tipo de mecanismo ocorre em emulsões óleo/água;

IV. 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.

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

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

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

FANG *et al.* (1988) 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) observaram mudanças na microestrutura de asfaltenos devido à presença de um campo eletromagnético através de medidas da viscosidade de amostras de petróleos previamente submetidas à irradiação. Os autores observaram que a viscosidade de petróleos com teores de asfaltenos superiores a 3% em massa era alterada após as amostras serem submetidas à irradiação durante 10 minutos. Tal efeito não foi observado para amostras destes petróleos em ausência de asfaltenos.

A patente de NILSEN *et al.* (2001) relata um método para tratamento de emulsões que compreende gotas de água em um líquido orgânico, onde a emulsão é submetida a radiação eletromagnética a uma frequência de 300MHz a 100GHz, em que as gotas são aquecidas seletivamente. A invenção de PIASECKI e NILSEN (2005) refere-se a um método e dispositivo para monitoramento do parâmetro da fase aquosa em emulsões tipo A/O, onde o óleo é a fase contínua e a água fase dispersa em forma de gotas, aplicado para otimizar o processo de separação deste tipo de emulsão. De acordo com o método a invenção consiste em expor a emulsão através de uma seção de tubo- teste a um campo eletromagnético em um ressonador micro-ondas, medindo a perda dielétrica da emulsão. Os resultados das medições são transmitidos para um dispositivo de controle de computador no qual os resultados das medições obtidas simultaneamente em ambos os sistemas de medições são comparados. Nas emulsões água em óleo, a radiação eletromagnética é absorvida principalmente pela fase aquosa. No caso da água, os autores distinguiram dois tipos de absorção. O primeiro ocorre devido as correntes induzidas pelo constituinte magnético e o segundo é a absorção molecular resultante da componente elétrica de um campo eletromagnético de alta frequência.

O trabalho realizado por FORTUNY *et al.* (2007) investigou 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. Relatam também que este tipo de aquecimento provoca a coalescência das gotas devido à redução da tensão interfacial. 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.

FANG *et al.*(1989) reporta resultados semelhantes utilizando o potencial zeta para caracterizar suas emulsões. Eles mostram uma redução no potencial zeta de uma emulsão óleo/água após tratamento micro-ondas, devido as micro-ondas induzir a rotação molecular neutralizando o potencial zeta dos tensoativos das gotas de óleo. XIA *et al.*, 2003 e 2004 estudaram a desemulsificação assistida por micro-ondas e aquecimento convencional, e também sugerem uma redução no potencial zeta, devido ao aquecimento por micro-ondas. Eles também relatam que as temperaturas mais elevadas foram atingidas nos experimentos por desemulsificação micro-ondas em comparação com o convencional.

FERREIRA *et al.* (2013) comparou o aquecimento micro-ondas vs convencional, avaliando os efeitos do envelhecimento da emulsão, a dosagem e o tempo de adição do desemulsificante. Concluíram que as emulsões aquecidas por micro-ondas separam mais rapidamente que as submetidas ao aquecimento convencional sob a mesma temperatura *bulk*.

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.

A patente de VARMA (2009) descreve métodos, sistemas e monitoramento para o uso de radiação micro-ondas de alta potência para processar petróleo recuperado sob a forma de emulsão. Em certas modalidades, relativamente a radiação de micro-ondas de baixa potência é propagado em uma emulsão de petróleo recuperado para desestabilizar emulsão,

transformando em produto de maior valor agregado. Por exemplo, a radiação pode ser usada para refinar a emulsão de óleo em um petróleo leve.

Os estudos realizados por ABDULBARI *et al.* (2011) tinham como objetivo avaliar a estabilidade de emulsões analisando os seguintes parâmetros: concentração de emulsificantes (LSWR, Triton-X-100, SDS e Span 83), teor de água na emulsão (10% -90%), temperatura e velocidade de agitação. Após esta análise as emulsões foram submetidas ao aquecimento convencional e micro-ondas com objetivo de verificar a eficiência de separação de cada processo. As emulsões foram preparadas em um béquer graduado de 900 mL sob agitação durante 7min a temperatura de 28°C. Os agentes emulsificantes foram adicionados na fase óleo, em seguida a fase água foi acrescentada gradualmente. Os autores observaram que a irradiação de micro-ondas, uma técnica de aquecimento dielétrico com características únicas de aquecimento rápido e volumétrico, pode melhorar significativamente a taxa de desemulsificação, atingindo uma eficiência de separação de aproximadamente de 90% (v/v) sem adição de agentes químicos.

DIEHL *et al.*, (2011) estudaram a eficiência das micro-ondas na dessalgação e desidratação de óleos pesados. O procedimento proposto pelos autores apresentou condições adequadas para remoção de sais e água de emulsões de óleo pesado sem uso de desemulsificantes ou reagentes tóxicos. Sobretudo, eles constataram a inexistência de alterações na composição química do óleo após este sofrer aquecimento por radiação micro-onda, aspecto muito relevante para os autores, cujo foco é o preparo de amostras de petróleo desidratadas para fins analíticos. Nesta mesma linha, o trabalho de FORTUNY *et al* (2008b) demonstra como as micro-ondas podem ser utilizadas na desidratação de petróleos para fins de avaliação da salinidade de amostras. O trabalho evidencia a maior simplicidade e acurácia do procedimento de avaliação do teor de cloretos de amostras de petróleo com o auxílio de micro-ondas, em relação aos métodos padronizados pela ASTM (Sociedade Americana de materiais e testes - do inglês *American Society for Testing and Materials*).

HUDA e NOUR (2011) avaliaram o processo de separação de emulsões de petróleo tipo A/O utilizando aquecimento micro-ondas. Este trabalho tinha como objetivo estudar a estabilidade de emulsões de petróleos utilizando diferentes razões de volume água-óleo com diferentes tipos de petróleos, bem como analisar o desempenho da aplicação das micro-ondas no processo de desemulsificação, comparando com os métodos convencionais. Foram utilizados dois tipos de petróleos, com três razões de volume água-óleo (50-50%, 30-70% e

20-80%) e um tipo de emulsificante (SDS). Aplicaram micro-ondas sob distintas potências: 180 watts e 720 watts. Este estudo revelou que a estabilidade da emulsão de água em óleo, estabilizadas por emulsificante iônico aumenta como o aumento da concentração do mesmo. Os autores observaram também que aumentando o teor de óleo da emulsão resultou em aumento da estabilidade da emulsão. Em termos de desemulsificação, o aquecimento micro-ondas pode ser um método alternativo para quebra de emulsão água-óleo. Tecnologia de aquecimento de micro-ondas não necessita de adição de produtos químicos para desestabilizar as emulsões.

O processamento de quebra de emulsões de petróleo utilizando micro-ondas foi estudado na patente de CHA (2011). A presente aplicação relata a quebra de emulsões de petróleo mais particularmente a quebra de emulsões tipo: óleo-água e óleo-água-sólidos. O sistema do reator inclui uma bomba em comunicação com uma fonte de emulsão, como por exemplo um tanque de armazenamento, e com um reator de microondas. Os experimentos preliminares foram realizados com emulsões (40% óleo, 45% água e 15% sólidos). A Tabela 3 expõe as condições experimentais e resultados dos testes. Conforme esperado, observa-se que o aumento da vazão de líquido prejudica a eficiência de separação água/óleo, porém, o aumento de potência favorece a separação estabelecendo remoções de água acentuadas.

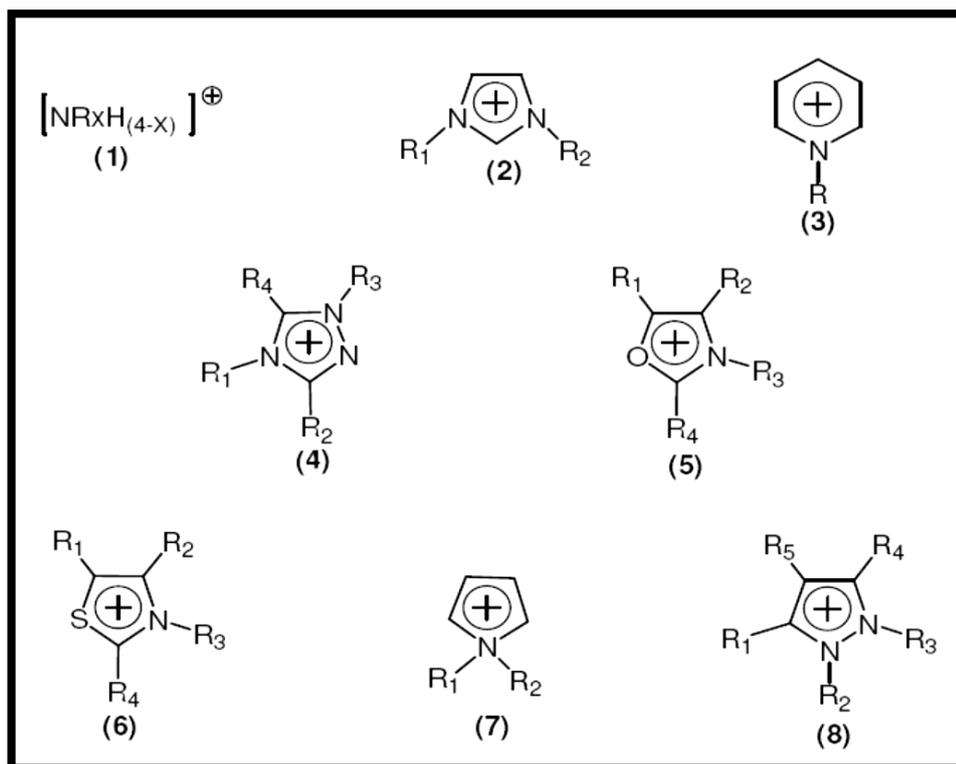
Uma boa parte dos trabalhos publicados até então, como: FANG *et al.* (1988 e 1989), GUNAL e ISLAM (2000), XIA *et al.* (2003 e 2004), ABDULBARI *et al.* (2011), HUDA e NOUR (2011) e FERREIRA *et al.* (2013) foram conduzidos em micro-ondas domésticos. A evolução no desenvolvimento da técnica de aplicação das micro-ondas no processamento de emulsões água/óleo é notável. Em nome de maior confiabilidade no controle dos parâmetros experimentais, substituiu-se os fornos domésticos por dispositivos dedicados. Assim, pode-se verificar a real influência daqueles parâmetros na eficiência do processo. Neste trabalho foi utilizado dois dispositivos micro-ondas (multímodo e monomodo), os quais possibilitam o controle de temperatura, potência, tempo de aquecimento, variação do mecanismo de incidência das micro-ondas dentre outros. Buscando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de desemulsificação de emulsões de petróleos *via* micro-ondas.

**Tabela 3:** Condições experimentais e resultados dos testes realizados (CHA, 2011).

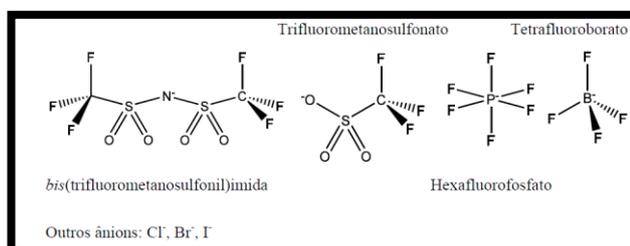
Resultados dos testes de quebra das emulsões por micro-ondas em escala de bancada						
Nº corridas	Potência (KW)	Taxa do fluxo do líquido (USGPH)	Localização da amostra	Óleo (%) em peso	Água (%) em peso	Sólidos (%) em peso
1	3	1,5	Alimentação	40	45	15
			Topo 25%	100	0	0
			Segundo 25%	57	24	19
			Terceiro 25%	24,5	51	24,5
			Fundo 25%	5	81	14
2	3	2	Topo 25%	100	0	0
			Segundo 25%	34	39	27
			Terceiro 25%	25	51	24
			Fundo 25%	12	69	19
			3	3	3	Topo 25%
Segundo 25%	72	15				13
Terceiro 25%	19	59				22
Fundo 25%	11	70				19
4	4	3				Topo 25%
			Segundo 25%	89	6	5
			Terceiro 25%	35	33	32
			Fundo 25%	7	68	25

## 2.4 – Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são definidos como sais orgânicos que geralmente apresentam-se líquidos a temperatura ambiente ou que fundem a 100°C. Neste conceito está implícita a diferença entre líquidos iônicos e sais fundidos (*molten salts*). Enquanto um sal fundido é geralmente referido como possuindo uma alta temperatura de fusão, alta viscosidade e ser um meio corrosivo, líquidos iônicos apresentam-se líquidos a baixas temperaturas (FRIZZO, 2007). A maioria dos líquidos iônicos descritos na literatura é constituída por cátions geralmente volumosos, orgânicos e com baixa simetria (OLIVEIRA, 2004). Os principais cátions descritos na literatura são: amônio (1), imidazolíneo (2), piridínio (3), triazolíneo (4), oxazolíneo (5), tiazolíneo (6), pirrolidíneo (7) pirazolíneo (8) com diferentes substituintes (Figura 11). Quanto aos ânions são tipicamente inorgânicos e poliatômicos, entre os mais comuns estão:  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  halogênios (Figura 12), e alguns orgânicos como  $\text{RCO}_2^-$ .



**Figura 11:** Principais cátions constituintes de líquido iônico.



**Figura 12:** Estrutura de alguns principais ânions formadores de líquidos iônicos (RODRIGUES, 2010).

### 2.4.1 Propriedades Físico-Químicas dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTILs) têm sido analisados e testados como alternativa para a substituição dos tradicionais solventes que normalmente são utilizados na indústria química (BRENNECKE e MAGINN, 2001). Isso se dá porque os líquidos iônicos apresentam propriedades muito atrativas, tais como: baixa densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica, miscibilidade e baixa pressão de vapor, que permitem a diminuição dos custos e da poluição causada pelo uso de solventes voláteis normalmente usados (REBELO *et al.*, 2005). Outra vantagem que vale a pena ressaltar é quanto a sua

estrutura química, que é formada por ânions e cátions com alta variedade de combinações, possibilitando o ajuste das suas propriedades para aplicações específicas. Com isso, a análise das propriedades físico-química dos RTILs permite conhecer diversas informações úteis que podem ajudar a tornar mais eficiente e menos poluente os processos químicos (TRONCOSO *et al.*, 2006).

Os líquidos iônicos mais empregados em estudos envolvendo diversas aplicações são os sais baseados no cátion imidazólio, mas estudos na literatura podem também ser encontrados baseados na utilização de sais de amônio quaternário (ABBOTT *et al.*, 2001), pirrolídiônio (MACFARLANE *et al.*, 1999) e piridíônio (HEINTZ *et al.*, 2002). A Tabela 4 lista diferentes cátions, onde os vários grupos R (substituintes) são especificados, juntamente com as abreviações de cada um dos cátions.

**Tabela 4:** Nome completo e abreviações de cátions, onde os Rs são definidos de acordo com a Figura 12 - adaptada de CROSTHWAITE (2005).

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

A estabilidade térmica e miscibilidade dependem principalmente do ânion, enquanto outras, tais como viscosidade, tensão superficial e densidade dependem do comprimento da

cadeia alquílica do cátion e/ou forma ou simetria (BERTHOD *et al.*, 2008). Quanto ao ponto de fusão, de forma geral, é conhecido que quanto maior a cadeia carbônica do cátion, até um limite de 8 a 10 carbonos, o ponto de fusão decresce devido ao afastamento dos íons pela cadeia. Além desse limite o ponto de fusão aumenta por consequência das interações de Van de Waals da cadeia longa (HOLBREY e ROGERS, 2002). Além do efeito do cátion no ponto de fusão, o ânion também apresenta grande relevância, como ilustrado na Tabela 5, para o cátion  $[C_4mim]^+$ . Segundo RODRIGUES (2010) esta diferença de ponto de fusão está relacionada com a distância interiônica (distância da separação dos íons) dos sais, que pode ser observado de duas maneiras diferentes nestes ânions: por um lado,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $PF_6^-$  podem ser considerados esféricos, com seus pontos de fusão decrescendo com o aumento seus tamanhos, uma vez que aumenta também a distância em relação ao cátion. Já os ânions  $F_3C-SO_3^-$  (abreviado como TfO<sup>-</sup>) e  $(F_3C-SO_2)_2N^-$  (abreviado como NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) não são esféricos, portanto ao compará-los, observa-se que além da diferença de tamanho, deve-se considerar a flexibilidade (KROSSING *et al.* 2006) de cada ânion: o NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, devido a sua conformação, está mais afastado do cátion do que o TfO<sup>-</sup> e os esféricos.

**Tabela 5:** Ponto de fusão de alguns líquidos iônicos formados por cátions  $[C_4mim]^+$  e diferentes ânions (WASSERSCHIED e KEIM, 2000).

Ânion	Ponto de Fusão	Ânion	Ponto de Fusão
$Cl^-$	65°C	$F_3C-SO_3^-$	16°C
$Br^-$	45°C	$(F_3C-SO_2)_2N^-$	-4°C
$PF_6^-$	10°C		

Do mesmo modo como discutido para o ponto de fusão, outras propriedades dos líquidos iônicos, como solubilidade em outros solventes, janela eletroquímica, estabilidade térmica, temperatura de transição vítrea, entre outras, podem ser modificadas variando algumas características como comprimento da cadeia alquílica, presença de grupos funcionais, substituintes em diversas posições do cátion e tipo de ânion, originando o conceito de líquidos projetados para ter o melhor desempenho para uma determinada tarefa (HUDDLESTON *et al.*, 2001; LARSEN *et al.*, 2000). As propriedades físico-químicas de interesse para aplicação de líquidos iônicos neste trabalho são:

- I. Os líquidos iônicos que apresentem alta estabilidade térmica.

II. Apresentam caráter anfifílico, ou seja, apresentam em sua estrutura molecular uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica), o que dá a estas moléculas a propriedade de acumularem-se em interfaces de dois líquidos imiscíveis ou na superfície de um líquido.

III. São substâncias com altas condutividades e propriedade dielétrica ideal para favorecerem rápido aquecimento via radiação micro-ondas.

IV. Líquidos iônicos capazes de remover compostos ácidos de petróleos e derivados.

A seguir cada uma destas propriedades será brevemente discutida.

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

É essencial determinar a estabilidade térmica dos líquidos iônicos, devido ao grande interesse em aplicá-los a altas temperaturas (VALKENBURG *et al.*, 2005; FOX *et al.*, 2005). Muitos trabalhos na literatura científica foram publicados referentes ao estudo da estabilidade térmica destes compostos utilizando a Análise Termogravimétrica (TGA).

FREDLAKE *et al.* (2004) investigaram as propriedades termofísicas de líquidos iônicos baseado em imidazólio. Neste artigo foram determinadas as temperaturas de fusão, transição vítrea, capacidade calorífica, temperatura de decomposição e densidade em função da temperatura de treze líquidos iônicos baseados em imidazólio. As medidas de temperatura da transição de fase e capacidade calorífica foram medidas utilizando um DSC822 (Mettler-Toledo) e os dados foram reportados através do Mettler-Toledo star, versão do software 7.01. O instrumento foi calibrado para medidas de temperatura e fluxo de calor utilizando amostras de zinco e índio (fornecido pela Mettler-Toledo). As amostras foram colocadas em um recipiente de alumínio com capacidade de 40  $\mu$ L com um furo no topo. Outro recipiente do mesmo material foi utilizado como referência. As amostras no interior do calorímetro diferencial de varredura foram expostas a atmosfera de nitrogênio. Em seguida as amostras foram secas no período de 1-3h, mantendo a temperatura do calorímetro a 130°C. Isto é importante porque a presença de compostos voláteis principalmente a água, pode influenciar nas medidas de temperatura de fusão e transição vítrea. O processo de secagem foi reproduzido até que os resultados mantivessem inalterados.

As medidas de temperatura de fusão, cristalização e transição vítrea foram determinadas pelo resfriamento das amostras de 130°C a -120°C, ambos a uma taxa de 10°C/min. Para medida da temperatura de transição vítrea foi considerado o ponto médio da mudança da capacidade calorífica, enquanto as temperaturas de fusão e cristalização foram determinadas

com o início da transição. A capacidade calorífica dos compostos foi determinada em relação a uma amostra de  $\alpha$ -alumina (safira). As principais fontes de incerteza para essas medidas foram determinadas tomando como base o peso da amostra em relação ao peso de referência. A maioria das amostras apresentavam peso entre 20 e 50 mg, com incerteza de 0,5 mg. A temperatura de decomposição foi determinada por um TGA (análise termogravimétrica)/SDTA (Mettler-Toledo) sob atmosfera de nitrogênio. Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta. Um gráfico de massa ou de percentual de massa em função da temperatura é chamado curva de decomposição térmica (SKOOG, *et. al*, 2002). A temperatura de início ( $T_{on\ set}$ ) é a intersecção do peso inicial, a partir do início do experimento ou após a etapa de secagem, e a tangente do peso vs a curva da temperatura de decomposição. E a temperatura inicial ( $T_{star}$ ) é a temperatura em que a decomposição da amostra começa. Todas as amostras foram executadas sob atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 10°C/min. Quando necessário as amostras foram secadas *in situ* a 130°C por 30min. Foram realizadas três replicatas para cada amostra de líquido iônico para verificar a reprodutibilidade.

Os autores observaram que a densidade diminui com o aumento da cadeia alquílica do cátion, entretanto a densidade aumenta com o aumento do peso molecular do ânion. Quanto às temperaturas de transição de fases observaram que os líquidos iônicos tendem a sub-resfriamento com facilidade, em muitos casos, eles não se cristalizam, mas simplesmente apresentam uma aspecto amorfo a temperaturas muito baixas. Um número deles apresentam cristalização, e depois da fusão, mediante aquecimento, semelhante ao que é observado para muitos polímeros. A estabilidade térmica aumenta de uma forma crescente com o tamanho do ânion. Finalmente, a capacidade calorífica aumenta com a temperatura e com aumento do número de átomos no líquido iônico.

HAO *et al.* (2010) estudaram a estabilidade térmica e mecanismo de degradação do Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([Amin][Cl]) usando análise termogravimétrica (TGA), objetivando a aplicação deste tipo de composto para dissolver a celulose. Os autores observaram que o [Amin][Cl] apresentou uma perda de peso em torno de 1,9% após aquecimento a 100°C sob atmosfera de ar durante o período de 15 dias. Os produtos gerados da decomposição deste composto (pirólise) foram detectados utilizando a técnica termogravimétrica acoplada ao espectro de massa (TGA-MS). Os autores notaram que o

Amin[Cl] apresentou alta estabilidade térmica podendo ser aplicado a temperatura a longo-tempo para dissolver celulose. Durante o processo de aquecimento, a cadeia do alil do Amin[Cl] apareceu associada com ânion Cl e dissociada com o anel imidazólio. Os dados reportados sugeriram que a técnica de TGA-MS apresentou um potencial significativo para a identificação de produtos da decomposição de líquidos iônicos. Todas estas questões foram particularmente importantes para a concepção e seleção de líquidos iônicos adequados para dissolver a celulose.

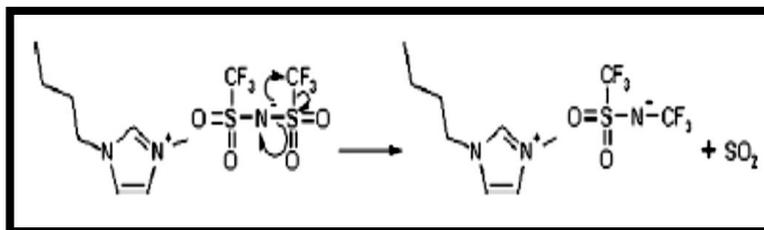
SESTO *et al.* (2009) investigaram a estabilidade térmica dos líquidos iônicos Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-butil-1-metilpirrolidínio [C<sub>4</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>] e Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-Butil-3-metilimidazólio [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Durante o desenvolvimento deste estudo foi identificado que a estabilidade térmica dos líquidos iônicos imidazólio e pirrolidínico é mais baixa que os da literatura. Tipicamente a temperatura de decomposição desses líquidos iônicos é próxima de 400°C, entretanto, foi observada a temperatura de decomposição significativamente mais baixa (250°C). Os líquidos iônicos foram preparados usando o método descrito em BURRELL *et al.* (2007). Os autores observaram alguma mudança química destes compostos à temperatura de 150°C. Eles mostraram que a espectroscopia de fluorescência é um método sensível para sondar a decomposição de líquidos iônicos baseado em imidazólio e pirrolidínico. As duas técnicas mostraram que a mudança pode ocorrer bem antes da formação de subprodutos voláteis observada em medidas de TGA. Aquecimento de líquidos iônicos a temperatura abaixo de 150°C, mesmo sob atmosfera inerte de nitrogênio seco, causa aumento significativo nas mudanças de cor e concomitante nos espectros do UV-visível. Isso sem qualquer perda de massa detectável das amostras aquecidas. Inicialmente os autores consideraram que estas mudanças foram devidas principalmente a presença de pequenas quantidades de oxigênio dissolvidos nos líquidos iônicos. No entanto, o aquecimento das amostras cuidadosamente degaseificadas, sob atmosfera de nitrogênio e a vácuo, resultou ainda em mudanças semelhantes no UV-vis. As amostras aquecidas a vácuo dinâmico mostraram alterações significativamente menores em suas absorções, porém o efeito devido à decomposição ainda é observado. As mudanças no UV-vis foram muito mais acentuadas para [C<sub>4</sub>mpyr][NTf<sub>2</sub>] que o [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. As alterações observadas nos espectros de fluorescência após aquecimento eram muito mais pronunciadas do que o espectro de absorção. Eles observaram o crescimento da emissão de fluorescência em temperaturas maiores que 150°C. Aumentando

significativamente na temperatura de 250°C, novamente bem abaixo da temperatura necessária para gerar subprodutos voláteis observado por experimentos realizados no TGA.

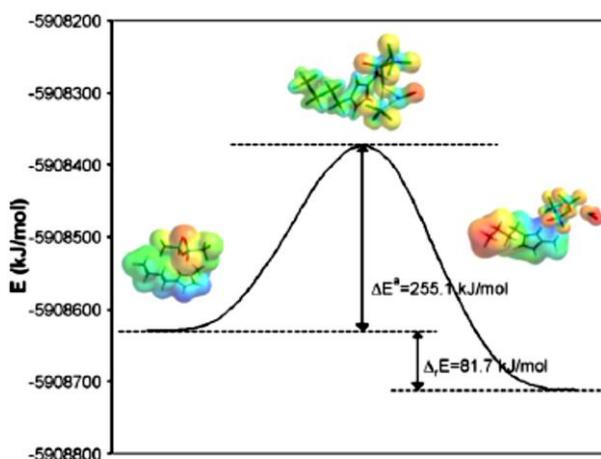
### ***2.4.3-O efeito do ânion, do cátion e do tamanho da cadeia alquílica nos mecanismos de decomposição térmica***

A estrutura do líquido iônico influencia a temperatura de decomposição. KROON *et al.*, 2007 utilizaram cálculos de química quântica como ferramenta para prever a estabilidade térmica dos LIs. Os cálculos da química quântica constituem uma ferramenta útil para prever a estabilidade eletroquímica de LIs (KROON *et al.*, 2006). Os autores investigaram os fenômenos da degradação térmica, incluindo os tipos de reações de decomposição térmica e produtos que são formados sob altas temperaturas, bem como a temperatura de decomposição térmica de uma variedade de LIs. Eles observaram que o tipo de ânion influencia no mecanismo de decomposição térmica. Segundo NGO *et al.* (2000) e TOKUDA *et al.* (2004), líquidos iônicos contendo ânions não nucleofílicos, como o bis(trifluorometilsulfonil)imida ( $\text{Tf}_2\text{N}$ ) são mais estáveis apresentando uma alta temperatura de decomposição. De acordo com os cálculos de química quântica, a menor barreira de ativação da reação para a decomposição térmica de 1-butil-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida ( $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$ ) é a degradação do ânion pela liberação de dióxido de enxofre (o cátion permanece intacto – Figura 13). Isto está de acordo com os resultados de BARANYAI *et al.*, (2006) que sugerem a degradação do ânion como caminho possível de decomposição térmica. A energia de ativação dessa decomposição térmica é de 255 kJ/mol, a partir do qual pode-se concluir que  $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$  é um LI termicamente mais estável do que  $[\text{bmim}^+][\text{Cl}^-]$ ,  $[\text{bmim}^+][\text{BF}_4^-]$ ,  $[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$  e  $[\text{bmim}^+][\text{N}(\text{CN})_2^-]$ . Isto também foi observado por diferentes autores na literatura (FREDLAKE *et al.*, 2004; HUDDLESTON *et al.*, 2001; TOKUDA *et al.*, 2004). O perfil de energia da reação de decomposição térmica é mostrado na Figura 14. Em contrário ao descrito anteriormente nas reações de degradação térmica, a decomposição térmica do  $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$  é um processo exotérmico e não endotérmico. Enquanto líquidos iônicos contendo ânions nucleofílicos ou próticos, como os halogenetos, decompõem a temperaturas mais baixas, os líquidos iônicos contendo ânions altamente nucleofílicos decompõem termicamente por desalquilação do cátion via reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  (CHAN *et al.*, 1977). Por exemplo, o LI cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{bmim}^+][\text{Cl}^-]$ ) se decompõe em cloreto de metila e em 1-butilimidazólio ( $\Delta E^{\text{a}}=127$  kJ/mol), que é favorecida sobre a formação de cloreto de butila e 1-metilimidazólio ( $\Delta E^{\text{a}} = 136$  kJ/mol). Isso também foi

observado por CHOWDHURY e THYNELL 2006. A Tabela 6 mostra energia de ativação calculada e a temperatura da decomposição térmica determinada experimentalmente de vários LIs 1-butil-3-metilimidazólio com diferentes ânions.



**Figura 13:** Decomposição Térmica do  $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$  pelo dióxido de enxofre ( $\Delta E^a = 255$  kJ/mol).



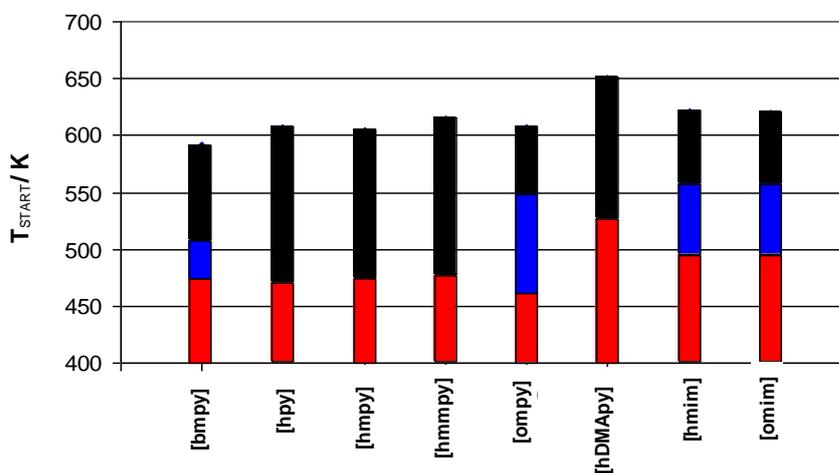
**Figura 14:** Perfil de energia da decomposição térmica do  $[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$  pelo dióxido de enxofre.

**Tabela 6:** Barreiras de ativação calculadas (KROON et al., 2006) e temperaturas de decomposição térmica determinadas experimentalmente (literatura) de vários LIs 1-butil-3-metilimidazólio com diferentes ânions.

LI	$E^a$ (KJ/mol)	$T_{\text{decomp}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Referências
$[\text{bmim}^+][\text{Cl}^-]$	127	254	HUDDLESTON <i>et al.</i> , 2001
$[\text{bmim}^+][\text{N}(\text{CN})_2^-]$	160	300	FREDLAKE <i>et al.</i> , 2004
$[\text{bmim}^+][\text{BF}_4^-]$	195	361	FREDLAKE <i>et al.</i> , 2004
$[\text{bmim}^+][\text{PF}_6^-]$	213	370	FOX <i>et al.</i> , 2005
$[\text{bmim}^+][\text{NTf}_2^-]$	255	427	TOKUDA <i>et al.</i> , 2005

O tipo do cátion tem um menor efeito na temperatura de decomposição. A Figura 12 indica a temperatura de decomposição obtida pela técnica de TGA para diferentes comprimentos de cadeia de cátions tipo imidazólio e piridínio com diferentes ânions ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ). Observa-se uma pequena diferença na temperatura de decomposição no tocante ao comprimento da cadeia alquílica do cátion ([bmpy]-C<sub>4</sub> vs. [hmpy]-C<sub>6</sub> vs. [ompy]-C<sub>8</sub>, ver Tabela 4). Em relação ao cátion de tipo piridínio, os compostos com maior estabilidade térmica são aqueles que contêm um grupo amino na quarta posição do anel. A partir do gráfico da Figura 15 pode-se afirmar que o LI baseado no cátion imidazólio é ligeiramente mais estável termicamente que o LI baseado no piridínio ([omim] [Tf<sub>2</sub>N] vs. [ompy] [Tf<sub>2</sub>N]). (CROSTHWAITE *et al.*, 2005). O tipo do cátion e o tamanho da cadeia alquílica apresenta um menor efeito na temperatura de decomposição.

Apesar da vasta aplicabilidade dos líquidos iônicos e de suas propriedades atraentes. Existe, no entanto, fatores que pesam contra o uso destes compostos, entre os quais o seu alto custo em comparação com solventes orgânicos. Outros fatores desfavoráveis aos líquidos iônicos são sua elevada viscosidade em comparação a estes solventes e que os estudos envolvendo sua toxicidade não possuem resultados muito claros quanto a possíveis danos ao ser humano.



**Figura 15:** Comparação da temperatura de decomposição determinada por TGA: [Br<sup>-</sup>] ■; [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] ■; [Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] ■ Adaptada CROSTHWAITE *et al.*, (2005).

#### ***2.4.4– Aplicação de Líquidos Iônicos para melhoramento de petróleos pesados e derivados***

As novas tecnologias em estudo propõem o melhoramento de petróleos pesados e extra pesados como, por exemplo: redução da viscosidade, aumento do grau API e remoção de compostos ácidos, sulfurados e nitrogenados através da aplicação de líquidos iônicos (NARES *et al.*, 2009) acoplado ao aquecimento via micro-ondas. Abaixo segue uma revisão dos principais trabalhos científicos relacionado à aplicabilidade destas tecnologias.

O processo de dessulfurização de combustíveis tem atraído muita atenção no mundo inteiro. As refinarias têm como objetivo principal reduzir o teor de enxofre dos combustíveis como gasolina e diesel. Combustível com baixo teor de enxofre é frequentemente obtido por processos de hidrocraqueamento e hidrotratamento, estes tratamentos são mais efetivos na extração de compostos sulfurados de cadeias alicíclicas (KWAK *et al.*, 2000 e SHAFI *et al.*, 2000). No entanto, alquil tiofenos e benzotiofenos são difíceis de serem removidos nesses dois processos, porque estes compostos são difíceis de serem adsorvidos na superfície do catalisador. Os líquidos iônicos (LIs) tem a capacidade de extrair compostos sulfurados aromáticos, em condições ambiente, sem consumo de hidrogênio (H<sub>2</sub>). Além disso, os LIs são imiscíveis em combustível, podendo ser regenerados e reciclados por lavagem ou destilação com solventes (COLLINS *et al.*, 2006).

Na patente de SCHOONOVER (2003), foi desenvolvida uma metodologia de extração de compostos organosulfurados de hidrocarbonetos com líquidos iônicos. A tecnologia de dessulfurização com base na extração líquido- líquido de compostos de enxofre seria atraente, pois as condições geralmente leves resultariam em menores custos de capital e operacional. No entanto, um solvente adequado para este processo possui propriedades físicas semelhantes às de outros compostos orgânicos. Uma alternativa seria aumentar a polaridade dos compostos organosulfurados por oxidação parcial e, em seguida, extraí-los com um solvente polar. Os líquidos iônicos utilizados foram: etil-3-metilimidazólio, 1-butil-3-metil-imidazólio trifluorometilsulfonate, fluorosulfonate piridínio, 1-butil-3-metil-imidazólio tetracloroaluminato e hexafluorofosfato de amônia ou amina.

Segundo LETCHER e DEENADAYALU (2003) a grande maioria dos estudos relatados até então estava focada nas propriedades de extração utilizando líquidos iônicos imidazólio ou piridínio, em misturas de benzeno, tolueno ou hidrocarbonetos (heptano, n-

octano e ciclohexano). Além disso, a interligação entre diferentes composições de LIs imidazólios, hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno) e alcanos (heptano, dodecano, hexadecano) foram determinadas (SELVAN *et al.*, 2000; DEENADAYALU *et al.*, 2006). Métodos alternativos de dessulfurização, incluindo a dessulfurização oxidativa (consiste, num primeiro momento, em oxidar os compostos sulfurados presentes na amostra, transformando em sulfonas e sulfóxidos), utilizando LIs em sistemas líquido-líquido, também têm sido investigados (LO *et al.*, 2003; CASSOL *et al.*, 2007).

A utilização de líquidos iônicos na extração de misturas bifásicas (líquido-líquido) está crescendo rapidamente e, isso vem ocorrendo porque os LIs possuem uma estrutura que permite que sua natureza (hidrofóbica ou hidrofílica) possa ser modificada em cátions e ânions (VISSER *et al.*, 2002; BRENNECKE *et al.*, 2001; CASSOL *et al.*, 2007). Além disso, eles têm sido usados na separação de diferentes substâncias, tais como, íons metálicos, moléculas orgânicas, dessulfurização de combustível e separação de gás usando diferentes tipos de líquidos iônicos (ZHAO *et al.*, 2005).

A extração seletiva de benzeno e alquil-benzenos de n-heptano e n-octano (benzeno/hexano, tolueno/heptano, etilbenzeno/octano e m-xileno/n-octano) por LIs baseados em piridínio aumenta em concentrações mais baixas (MEINDERSMA *et al.*, 2005; MEINDERSMA *et al.*, 2006). Vários LIs foram testados também para a extração de compostos de enxofre a partir de n-dodecano (modelo de óleo diesel) (ESSER *et al.*, 2004), e modelo da gasolina comercial (HUANG *et al.*, 2004; NIE *et al.*, 2006).

As propriedades aromáticas usadas para extração, principalmente a dos LIs baseados em 1,3-dialquilimidazólio, dependem da organização estrutural desses sais. De acordo com DUPONT (2004) e LOPES e PADUA (2006), os LIs 1,3-dialquilimidazólio podem ser descritos como polímeros de hidrogênio supramoleculares do tipo  $[(DAI)_x (X)_{x-n}]^{n+} [(DAI)_{x-n} (X)_x]^{n-}$  onde DAI é 1,3-dialquilimidazólio (cátion) e X é o ânion. A introdução de outras moléculas e macromoléculas ocorre com a ruptura da rede de ligação de hidrogênio, gerando nanoestruturas com regiões polares e não polares, podendo formar outros tipos de compostos (DUPONT e SUAREZ, 2006). Entretanto, quando são misturados em grandes medidas com outras substâncias, a natureza polimérica é aparentemente mantida. Os LIs 1,3-dialquilimidazólio formam misturas aromáticas e clatratos, quando é feita a mistura do hexafluorofosfato de 1,3-dialquilimidazólio MIM.PF<sub>6</sub>/benzeno com o composto de inclusão  $[(MIM.PF_6)_2(\text{benzeno})]_n$ , possibilitando a determinação da sua estrutura via raio-x

(HOLBREY *et al.*, 2003). A estabilização deste processo ocorre devido aos efeitos eletrônicos fornecidos pelas nanoestruturas do tipo  $[(\text{DAI})_x (\text{X})_{x-n}]^{n+}$   $[(\text{DAI})_{x-n} (\text{X})_x]^{n-}$ . Portanto, a combinação adequada de cátions e ânions imidazólio pode levar a materiais altamente seletivos para a extração de compostos aromáticos. Além disso, os diferentes tipos de ligações de hidrogênio podem atuar, dependendo da estrutura e propriedades eletrônicas dos LIs e dos compostos aromáticos. Um bom exemplo é que compostos aromáticos simples como o benzeno, interagem via ligações CH (imidazólio)- $\pi$  com os cátions imidazólio, enquanto aqueles contendo grupos de ligações de hidrogênio interagem com piridínio através das ligações de hidrogênio N-H-(imidazólio). Os trabalhos citados abaixo discutem o processo de dessulfurização de hidrocarbonetos utilizando líquidos iônicos.

CASSOL *et al.* (2007) avaliaram a extração de compostos de hidrocarbonetos aromáticos via líquido iônico baseado em sais de imidazólio. Neste trabalho foi investigado o equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário formado por n-octano e aromáticos (alquilbenzenos) e compostos heteroaromáticos (contendo nitrogênio e enxofre heterocíclico) e 1-alkil-3-metilimidazólio associado com distintos ânions ( $\text{BF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{PF}_6$  e  $\text{NTf}_2$ ). Os autores observaram que a seletividade na extração do benzeno é influenciada pelo volume do ânion, força de ligação de hidrogênio entre o ânion e o cátion imidazólio e o comprimento cadeia alquílica do cátion. No caso dos ânions fluorados a extração do benzeno aumenta com o aumento do volume do ânion ( $\text{BF}_4 < \text{CF}_3\text{SO}_3 < \text{PF}_6 < \text{NTf}_2$ ). A interação de alquilbenzenos e enxofre heterocíclico com o LI é preferencialmente através de ligações de hidrogênio CH- $\pi$  e a quantidade desses aromáticos na fase do LI diminui com o aumento do impedimento estérico imposto pelo substituintes do núcleo aromático. Em caso de heterocíclicos de nitrogênio a interação ocorre preferencialmente através da ligação de hidrogênio N(heteroaromático)-H(imidazólio) e o processo de extração é em grande parte controlado pela constante de dissociação ( $\text{pK}_a$ ) do nitrogênio heterocíclico. Experimentos competitivos de extração sugerem que o benzeno, piridina e dibenzotiofeno não competem para o mesmo local da ligação de hidrogênio do LI.

WANG *et al.* (2007) investigaram a utilização de líquidos iônicos baseados em n-alkil-piridínio para remover compostos sulfurados da gasolina. Os líquidos iônicos testados foram: N-butil-piridínio nitrato ( $[\text{BPy}]\text{NO}_3$ ), N-etil-piridínio nitrato ( $[\text{EPy}]\text{NO}_3$ ), N-butil-piridínio tetrafluoroborato ( $[\text{BPy}]\text{BF}_4$ ), N-etil-piridínio tetrafluoroborato ( $[\text{EPy}]\text{BF}_4$ ), N-etil-piridínio acetato ( $[\text{EPy}]\text{Ac}$ ), e N-butil-piridínio acetato ( $[\text{BPy}]\text{Ac}$ ). A dessulfurização foi realizada em

sistema modelo constituído de hidrocarbonetos e gasolina. O sistema modelo foi preparado a partir de tiofeno dissolvido em uma solução de n-heptano e xileno na relação de 1:1 em volume e a gasolina foi obtida da refinaria de Shijiazhuang. A concentração de enxofre do sistema modelo foi de 498 ng/ $\mu$ L. Todos os experimentos foram conduzidos em um balão de vidro de 100 mL. O sistema modelo ou gasolina e líquidos iônicos foram adicionadas ao balão, à temperatura ambiente, exceto [EPy]BF<sub>4</sub>. A relação de massa de LIs para o sistema modelo ou gasolina foi de 1:1. A mistura bifásica foi então agitada por 30-40 min. Inicialmente os autores investigaram a influência da relação massa (LI/ sistema modelo) com três distintas concentrações (1:1; 1:2 e 1:3) com os seis tipos de LIs. Observaram que o [BPy]BF<sub>4</sub> foi mais efetivo quanto a remoção de enxofre na relação 1:1, atingindo um percentual de 45,5%. Sendo que os demais LIs nesta mesma concentração obtiveram taxas de remoção que variava de 21,8% - 30,1%. Os autores explicam que a estrutura do cátion ou do anion e o tamanho da cadeia alquílica dos líquidos iônicos afetam o processo de remoção destes compostos. Os resultados de dessulfurização da gasolina com LIs foram menos efetivos que os dos sistema modelo, atingindo a maior taxa de remoção em torno de 38,1% para o [BPy]BF<sub>4</sub> na relação 1:1. Os autores estudaram também a influência da temperatura na remoção de enxofre para os sistemas modelos com o [BPy]BF<sub>4</sub>, notaram que com o aumento da temperatura possibilita redução da viscosidade dos LIs, favorecendo uma maior solubilidade entre as espécies e o sistema modelo possibilitando assim uma maior remoção dos compostos sulfurados.

MOCHIZUKI e SUGAWARA (2008) realizaram um estudo cujo objetivo era desenvolver um processo avançado de dessulfurização utilizando líquidos iônicos, que pode ser realizado a pressão atmosférica e temperatura ambiente. Os autores investigaram a remoção seletiva de enxofre orgânico, levando em consideração as diferentes formas de enxofre presente em combustíveis modelos compostos por hidrocarbonetos. O combustível modelo foi preparado a partir de dibenzotiofeno e n-dodecano. Os líquidos iônicos foram misturados ao combustível modelo em uma determinada relação e agitado por certo intervalo de tempo a temperatura ambiente. O teor de enxofre foi determinado por GC/qMS (Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar). A Tabela 7 mostra os líquidos iônicos preparados neste estudo. Inicialmente os autores investigaram o comportamento da extração de dibenzotiofeno do combustível modelo utilizando os líquidos iônicos citados abaixo. A relação entre o líquido iônico/combustível modelo é de 1:5 em peso. A concentração inicial de dibenzotiofeno foi de 1000 ppm.

**Tabela 7:** Líquidos Iônicos utilizados: 1Alquil(R<sub>1</sub>)-3-alquil(R<sub>2</sub>)-imidazólio alquil(R<sub>3</sub>) Sulfato.

Líquido Iônico	Abreviação	R1	R2	R3
1,3-dimetilimidazólio metil sulfato	MMIMMeSO <sub>4</sub>	Metil	Metil	Metil
1-etil-1-3-metilimidazolio etil sulfato	EMIMEtSO <sub>4</sub>	Etil	Metil	Etil
1-etil-3-metilimidazolio metil sulfato	EMIMeSO <sub>4</sub>	Etil	Metil	Metil
1-etil-3-etilimidazolio etil sulfato	EEIMEtSO <sub>4</sub>	Etil	Etil	Etil
1-butil-3-metilimidazolio metil sulfato	BMIMMeSO <sub>4</sub>	Butil	Metil	Metil
1-butil-3-etilimidazolio etil sulfato	BEIMEtSO <sub>4</sub>	Butil	Etil	Etil

Os autores observaram que o rendimento da extração aumenta linearmente com o aumento do número de átomos de carbono do grupo alquil, obtendo um percentual de até 24% equivalente aos compostos com até nove átomos de carbono. HOLBREY *et al.* (2002) observaram que os líquidos iônicos formam um cluster líquido, constituído por uma estrutura em ziguezague de empilhamento de ânions e cátions. A eficiência do rendimento de extração pode resultar do aumento do espaço da extração por causa do aumento do comprimento da cadeia alquílica. Os autores observaram também que há uma dependência do rendimento de extração de dibenzotiofeno sobre a razão de massa do líquido iônico/combustível modelo variando de 0,2 para 1,0.

ALONSO *et al.* (2008) desenvolveram um estudo sobre a capacidade de um líquido iônico em extrair compostos sulfurados a partir de misturas com hidrocarbonetos alifáticos. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do comprimento da cadeia do n-alcano na extração do tiofeno dos hidrocarbonetos alifáticos usando o [C8mim] [NTf<sub>2</sub>) como solvente. Por este motivo, dados do equilíbrio líquido-líquido (LLE) para os combustíveis ternários [C8mim] [NTf<sub>2</sub>] + tiofeno + n - hexano, [C8mim] [NTf<sub>2</sub>] + tiofeno + n-heptano e [C8mim] [NTf<sub>2</sub>] + tiofeno + n-hexadecano foram determinados a temperatura de 298.15K.

Os dados experimentais foram correlacionados usando o modelo do coeficiente de atividade de NRTL. Os autores observaram que para todos os sistemas ternários estudados os melhores resultados foram encontrados com  $\alpha = 0,3$  (valor do parâmetro de não aleatoriedade). Desvios consideráveis a partir de dados experimentais foram obtidos em altas concentrações de tiofeno no caso do n-hexadecano, o mesmo comportamento foi encontrado em um trabalho anterior com n-dodecano. No entanto, no caso dos hidrocarbonetos de baixo peso molecular (n-hexano ou n-heptano), NRTL adequadamente correlaciona os dados experimentais.

O processo de dessulfurização de hidrocarbonetos por líquidos iônicos foi estudado na patente PALOU *et al.* (2009), a qual relaciona a síntese de novos compostos tipo líquidos iônicos com propriedades capazes de remover compostos sulfurados de misturas de hidrocarbonetos. Os líquidos iônicos utilizados neste estudo foram: tetracloroferrato de 1-butil-3-metilimidazolio, tetracloroferrato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, tetracloroferrato de 1,3 dibutilimidazolio, tetracloroferrato de N-octilpiridínio e tetracloroferrato de 1-(2-hidroxi-3-metilimidazolio). A técnica utilizada para remoção foi à extração líquido-líquido (líquido iônico+hidrocarboneto), devido à maior afinidade dos compostos de enxofre no meio dissolvido. As avaliações foram realizadas em sistemas modelos (misturas de benzotiofeno e tiofeno). Foi preparada uma mistura de hexano/heptano (1:1) com uma concentração de 500ppm, em seguida foi retirado 5g desta mistura e adicionado 1g de líquido iônico, logo em seguida esta mistura foi submetido à agitação magnética durante 30min a temperatura ambiente. O teor de enxofre foi determinado por difração de raios-X. Os autores observaram que os líquidos iônicos com anion tetracloroferrato associado ao cátion imidazolio favoreceram a remoção de até 99% de enxofre da amostra inicial.

No trabalho realizado na patente de NARES *et al.* (2009), foi estudado o melhoramento de petróleos pesados e extra pesados através de reações de hidrocraqueamento e hidrogenação de moléculas de asfaltenos e resinas. A presente invenção se refere à síntese e aplicação de um catalisador líquido iônico para melhoramento de petróleos pesados e extra pesados mediante em sistemas catalíticos que é movido a reação de hidrocraqueamento e hidrogenação. O petróleo utilizado neste estudo é oriundo da Campeche Oriente (México) com um grau API de 13,5. A preparação do catalisador consistia em sistema aquoso, empregando sais inorgânicos e metais (ferro e molibdênio). O catalisador obtido apresenta alta atividade catalítica neste tipo de reação, a temperaturas de 250-420°C e pressão de 50

125 Kg/cm<sup>2</sup>. A presente aplicação promoveu a redução da viscosidade, aumento do grau API, remoção de compostos sulfurados e nitrogenados dos petróleos estudados, transformando-os em hidrocarbonetos de maior valor agregado.

A patente de MOREIRA *et al.* (2009), desenvolveu um processo para reduzir a acidez de misturas de hidrocarbonetos. Em particular, no âmbito dos processos que envolvem o tratamento de misturas de hidrocarbonetos na presença de materiais absorventes de micro-ondas, de preferência aqueles que absorvem a radiação em pontos localizados, capazes de reduzir a concentração de ácidos na amostra sob a ação da irradiação de ondas eletromagnéticas. Na presente invenção, os níveis de acidez total foram determinados pelo método ASTM-D-664. O processo proposto é totalmente aplicado para o tratamento de fluxos específicos, tais como, petróleo bruto, óleo diesel, querosene de aviação, os gasóleos de vácuo, gasóleo de coque, etc.

MACHADO (2012) sintetizou uma nova classe de líquidos iônicos onde o grupo imidazol foi construído a partir de aminas aromáticas substituídas através da reação de Radziszewski resultando em imidazóis N-aril substituídos. Com objetivo de verificar a capacidade destes líquidos iônicos na extração de compostos nitrogenados (acridina) e sulfurados (benzotiofeno, metil-dibenzotiofeno e dimetil-dibenzotiofeno) utilizando um óleo simulado constituído de uma solução de um composto nitrogenado ou sulfurado em *n*-dodecano. Os resultados se mostraram muito bons indicando, quando utilizado o líquido *p*-NO<sub>2</sub> aril-substituído, a possibilidade de remoção de até 99,93% de compostos nitrogenados (acridina) e 72,88% de sulfurados (dibenzotiofeno). Neste trabalho o autor também investigou a aplicação dos líquidos iônicos alquilarilimidazólicos no processo de desemulsificação gravitacional. Foi utilizado um petróleo médio (°API=27,4), contendo 5,6% em água emulsionada. O autor concluiu que apesar da alta eficiência na remoção de água (máximo de 99,6% de remoção de água), os resultados preliminares indicam a necessidade de maiores estudos devido à deposição de sólidos.

#### ***2.4.5– Aplicação de Líquidos Iônicos em processos de desemulsificação***

A literatura recente vem apresentando alguns poucos relatos sobre o uso de líquidos iônicos no processo de desestabilização de emulsões de petróleo. Tais estudos partem do pressuposto de que a adição de líquidos iônicos permite a aceleração do processo de quebra da emulsão via micro-ondas, em razão de seu caráter anfifílico, e de suas propriedades dielétricas

adequadas para o seu aquecimento via radiação micro-ondas. Esse aquecimento via micro-ondas motiva-se pela interação do meio rico em líquido iônico com o campo elétrico da irradiação incidente, causando a movimentação de íons e de dipolos induzidos e permanentes presentes nas moléculas, com conseqüente aquecimento do meio (LEMOS *et al.*, 2010).

Considera-se que o primeiro relato envolvendo líquidos iônicos para quebra de emulsões de petróleo com auxílio de micro-ondas foi a dissertação de mestrado de LEMOS (2009). Esta dissertação permitiu o desenvolvimento de uma patente do processo depositada pela Petrobras primeiramente no Brasil em 2009 (GUIMARÃES *et al.*, 2009). A patente internacional foi concedida dois anos depois (GUIMARÃES *et al.*, 2011). Parte do estudo pioneiro de LEMOS (2009) foi publicado em um artigo relacionado na discussão a seguir.

LEMOS *et al.* (2010) realizaram um estudo com o objetivo investigar o uso de dois tipos de líquidos iônicos, tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio [Omim][BF<sub>4</sub>] e hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolólio [Omim][PF<sub>6</sub>], selecionados para este estudo por possuírem propriedades químicas adequadas no processo de desestabilização de emulsões de petróleo utilizando a tecnologia micro-ondas. As emulsões foram preparadas através da mistura de quantidades conhecidas de petróleo P1 e água destilada ou salmoura (conc. 50 g/l de NaCl), e foram sintetizadas em duas etapas: primeiramente a mistura da água destilada e/ou salmoura com o petróleo foi agitada à mão até incorporar totalmente, e logo em seguida foi feita a homogeneização usando o homogeneizador Ultra-Turrax T-25. Nas emulsões sintetizadas com teor de água entre 30% e 50% e estabilidade muito elevada, a formação de água livre só ocorreu com a adição de LIs juntamente com a tecnologia micro-ondas. O LI selecionado ([Omim][BF<sub>4</sub>] ou [Omim][PF<sub>6</sub>]) era adicionados nas emulsões empregando o dispersor Ultra-Turrax T-25 durante 1 min com velocidade de agitação mínima e, logo em seguida, era feita a mistura manual durante 1 min. Neste trabalho os autores investigaram a concentração dos líquidos iônicos, temperatura do processo de aquecimento e teor de água e sua composição na fase dispersa (30% e 50%). Os autores concluíram que os ensaios realizados neste trabalho inovador comprovam que os líquidos iônicos quando são submetidos às irradiações de micro-ondas agem como excelentes desestabilizadores, promovendo a separação de emulsões de petróleo. Com a realização dos testes ficou evidente que a eficiência de separação depende de vários fatores, tais como: estrutura e concentração dos líquidos iônicos, tempo e velocidade de aquecimento e adição de NaCl na fase dispersa. Nos experimentos conduzidos com o [Omim][PF<sub>6</sub>] a eficiência foi significativamente maior que

nos ensaios que utilizaram o [Omim][BF<sub>4</sub>], atingindo valores próximos a 1% de teor de água na emulsão final. De uma forma geral, o trabalho apresentado provou que a utilização dos líquidos iônicos juntamente com a irradiação micro-ondas é uma técnica promissora no processo de separação de água em óleo nas emulsões de petróleo.

LUCERO *et al.* (2010) aplicaram líquidos iônicos como desemulsificante de emulsões de petróleos tipo água-óleo (A/O), com objetivo de avaliar o efeito das micro-ondas no processamento. Neste estudo foram testados líquidos iônicos distintos com propósito de avaliar a eficiência dos mesmos no processo de desemulsificação de emulsões de petróleo submetidas ao aquecimento convencional e micro-ondas. As amostras foram obtidas a partir de poços perfurados no sul do México. Elas foram classificadas pelos seguintes parâmetros: grau API, viscosidade cinemática, teor de sal, teor de parafina, teor de água e teor de aromáticos, asfaltenos, resinas e saturados. Para preparar a emulsão, a água contendo os líquidos iônicos na concentração correspondente foi adicionada a cada amostra de óleo bruto (médio, pesado e ultra-pesado) pré-aquecido a 60 °C para obter um teor de água 20% . Sobre os testes de desemulsificação, foram realizados em duas maneiras. Um foi o teste da garrafa (sistema convencional) e o outro foi a desemulsificação assistida por micro-ondas. Os autores observaram que os líquidos iônicos estudados podem atuar como desemulsificante em petróleo médio e, em alguns casos, em petróleos pesados na concentração de 1000ppm após 10 h de aquecimento a 80 °C no sistema convencional. As emulsões sintetizadas a partir de petróleo ultra-pesado foi desestabilizada apenas com um único tipo de líquido iônico (TOAC1 – Cloreto de trioctilmetilamônio), e seu desempenho aumentou significativamente, quando foi realizado em conjunto com irradiação de micro-ondas.

A patente de ANDERSON *et al.* (2011) utilizou um método para quebra de emulsão de um líquido iônico e um óleo, compreendendo as etapas de: a) irradiação da emulsão com micro-ondas; b) separação da emulsão em uma fase de líquidos iônicos e uma fase de óleo e c) recuperação de pelo menos uma das fases. Acredita-se que a irradiação micro-ondas induza ou aumente a quebra da emulsão (líquido iônico /óleo) através de aquecimento preferencial da fase líquido iônico resultante na quebra do filme interfacial presente na emulsão com consequente coalescência das gotas da emulsão. Portanto, a desemulsificação de emulsões líquido iônico/óleo usando irradiação micro-ondas melhora substancialmente o processo de separação das fases.

A patente de GUIMARÃES *et al.* (2011) avaliou o processo de tratamento de emulsões água/óleo (A/O) utilizando aquecimento micro-ondas associado a líquidos iônicos. As emulsões estudadas continham entre 0,5% e 85% de água por volume como fase dispersa, a concentração de líquido iônico utilizado nos ensaios variou entre 0,01µL/g a 100µL/g. O método de aquecimento inclui o aquecimento convencional e micro-ondas. No aquecimento através de micro-ondas, os LIs<sup>-</sup> apresentam um comportamento sinérgico na eficiência de separação em relação ao aquecimento convencional. Os líquidos iônicos interagem de forma muito eficiente com micro-ondas através do mecanismo de condução iônica e são rapidamente aquecidos em taxas facilmente superiores a 10 °C/s, sem qualquer aumento considerável de pressão. Os autores concluíram que os líquidos iônicos acoplados a tecnologia micro-ondas favorecem a aceleração do processo de desestabilização da emulsão uma vez que muda a seletividade, promovendo o aquecimento preferencial do filme interfacial.

SILVA *et al.* (2013) desenvolveram um estudo com objetivo de investigar o efeito de cinco líquidos iônicos – [C4mim]<sup>+</sup>[NTf2]<sup>-</sup>, [C8mim]<sup>+</sup>[NTf2]<sup>-</sup>, [C12mim]<sup>+</sup>[NTf2]<sup>-</sup>, [C4py]<sup>+</sup>[NTf2]<sup>-</sup> e [C8mim]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup> - e um conjunto de condições operacionais do processo de quebra, incluindo tipo de aquecimento (convencional e micro-ondas), concentração de líquido iônico (entre 0,74 a 8,9 µmol/g da emulsão) o efeito do tamanho da cadeia alquílica, o efeito do tipo de cátion e do tipo ânion sobre a eficiência do processo. Os resultados indicaram que a desemulsificação é favorecida quando empregado LI mais hidrofóbico e maior cadeia alquílica do cátion, como o [C12mim]<sup>+</sup>[NTf2]<sup>-</sup> chegando inclusive a atingir valores próximos a 92% de remoção de água. Além disso, observa-se que a associação LI e micro-ondas maximiza a eficiência de quebra de emulsões. Este trabalho recente é produto deste estudo de doutoramento e será detalhado ao longo dos próximos capítulos.

De acordo com a presente revisão da literatura, constatou-se a inexistência de trabalhos focalizando o tratamento primário do petróleo e o processo de partição de espécies polares de emulsões de petróleo do tipo água/óleo utilizando líquidos iônicos e micro-ondas. Esta tese propõe utilizar os líquidos iônicos como desemulsificante para separação de emulsões estáveis de modo mais eficiente, avaliando também a partição das espécies polares. 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, beneficiando assim os campos de petróleo terrestres e marítimos. 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.*, 2008a)

## Capítulo 3

### *3 Materiais e Métodos Experimentais*

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho desde a caracterização e investigação das propriedades dos líquidos iônicos até sua aplicação na quebra de emulsão de petróleo auxiliada por irradiação micro-ondas. Os estudos experimentais foram realizados nos laboratórios da PETROBRAS (CENPES) e do Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) - UNIT/Aracaju-SE.

Na etapa experimental foi utilizado um petróleo “pesado” oriundo da Bacia de Campos (RJ), o qual impõe desafios para os segmentos de produção e refino devido à estabilidade da emulsão formada e por sua alta concentração de tensoativos naturais (asfaltenos e resinas). As técnicas experimentais aplicadas na caracterização de propriedades do petróleo e das emulsões sintéticas, assim como a caracterização e investigação das propriedades dos líquidos iônicos utilizados estão descritos nas seções a seguir.

#### *3.1 Caracterizações do Petróleo*

O petróleo utilizado foi caracterizado em laboratório visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição do petróleo em espécies tensoativas e ácidas, além do grau API° e densidade. Estas informações são necessárias para um melhor conhecimento sobre o comportamento do petróleo estudado. Para tanto, algumas propriedades físicas e químicas das fases envolvidas na amostra foram avaliadas em laboratório, conforme relacionadas na Tabela 8.

**Tabela 8:** Principais parâmetros de caracterização e normas utilizadas na análise da amostra de petróleo.

Densidade (°API)	Densimetria	ASTM D-5002	16,8
Densidade relativa (20/4°C)	Densimetria	ASTM D-5002	0,9506
Índice de Acidez Total (IAT, mg KOH/g)	Titulação Potenciométrica via reação ácido-base	ASTM D-664	3,35
Hidrocarbonetos (%m/m)		Metodologia desenvolvida no CENPES	Saturados 44,8
			Aromáticos 31,3
			Resinas 21,6
			Asfaltenos 2,3

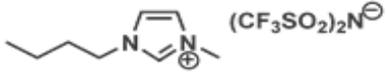
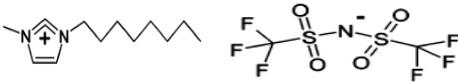
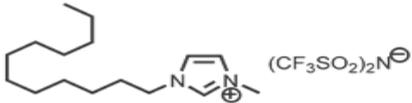
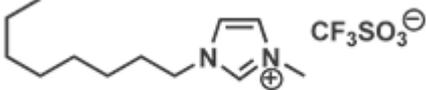
### 3.2 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-Butil-3-metilimidazólio  $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$ , Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-metil-3-octilimidazólio  $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ , Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-dodecil-3-metilimidazólio  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , Bis(trifluorometilsulfonil) de 1-butilpiridínio  $[C_4py]^+[NTf_2]^-$  e 1-metil-3-octilimidazólio triflato  $[C_8mim]^+[OTf]^-$  foram escolhidos para este trabalho por possuírem propriedades físico-químicas que poderiam se enquadrar à proposta do trabalho, como alta estabilidade térmica, elevado grau de hidrofobicidade e propriedade dielétrica ideal para favorecerem rápido aquecimento via radiação micro-ondas. Todos foram adquiridos da Ionic Liquids Technologies (Iolitec) com grau de pureza de 99%. Hoje em dia, os líquidos iônicos mais estudados são aqueles que apresentam o cátion imidazólio, sendo que este trabalho focaliza apenas os líquidos iônicos que apresentam imidazólio ou piridínio em sua estrutura, apesar de existirem muitos outros tipos (pirolidínios, fosfônios, amônios, guanidínios, isourônios). Os líquidos iônicos estudados neste trabalho estão sumarizados na Tabela 9.

O desemulsificante utilizado neste trabalho nos testes de quebra comparativo aos líquidos iônicos foi fornecido pela Clariant SA com base em um co-polímero de poli(óxido de

etileno-*b*-óxido de propileno), com peso molecular médio de 2330g/mol, dispersividade de 4,9, e óxido de etileno (OE)/óxido de propileno(OP) na razão de 0,43.

**Tabela 9:** Relação de líquidos iônicos estudados.

Nomenclatura	Estrutura Química	Peso molecular (g/ mol)	Abreviação
Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-Butil-3-metilimidazólio		419,36	[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-metil-3-octilimidazólio		475,47	[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-dodecil-3-metilimidazólio		531,58	[C <sub>12</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
Bis (trifluorometilsulfonil) de 1-butilpiridínio		416,36	[C <sub>4</sub> py] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
1-metil-3-octilimidazólio triflato		344,40	[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [OTf] <sup>-</sup>

### 3.3 Caracterização dos Líquidos Iônicos

Durante o processo de caracterização dos líquidos iônicos foram utilizadas as seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TGA), medidas de densidade e titulação coulométrica.

#### 3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a um aquecimento sob programação controlada. A técnica TGA foi utilizada para determinar a estabilidade térmica dos líquidos iônicos estudados. Este dado é de fundamental importância uma vez que os processos de quebra de emulsão propostos neste trabalho envolvem temperaturas de 120°C. O equipamento

utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares, um sistema de fluxo de gás e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados. O recipiente (“panelinha”) utilizado nas medidas era aberto e o material de  $\alpha$ -alumina (safira). As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Alternativa do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (LTA/DEQ). O equipamento utilizado nesta análise é o Shimadzu, modelo DTG-60/DTG-60H (Figura 16).



**Figura 16:** Instrumento utilizado para análise termogravimétrica.

### **3.3.2 Densidade**

As análises de densidade foram realizadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC). O equipamento utilizado nesta análise é o um densímetro da marca Anton Paar, modelo DMA 4500 M (Figura 17). Este tipo de equipamento é utilizado principalmente para a medição da densidade em função de temperatura, a qual é controlada por um termostato incorporado tipo Peltier para controlar a temperatura.

Princípio da técnica:

Uma pequena parte da amostra a ser testada (aproximadamente 2 mL) é introduzida na célula de amostragem com temperatura controlada. Um tubo oco em forma de U é forçado em oscilação harmônica. O período de oscilação é dependente da densidade da amostra no tubo. Medindo-se o período de oscilação do tubo a densidade é calculada. Usa-se para isso, uma constante da célula previamente determinada através da medida de frequência de oscilação quando a célula é preenchida com material de referência de calibração (água e ar), de densidade conhecida.



**Figura 17:** Equipamento utilizado para obtenção da curva de densidade dos Lis estudados.

### ***3.3.3 Teor de água por titulação coulométrica***

É de fundamental importância determinar o teor de água dos líquidos iônicos, pois algumas propriedades físico-químicas destes compostos podem variar devido à presença de água. A técnica de titulação coulométrica empregando reagente de Karl Fisher é utilizada para determinação do teor de água presente nos líquidos iônicos puros. É utilizada esta técnica pelo fato da mesma ser indicada para analisar amostras com teor de umidade inferior a 1%, uma vez que os líquidos iônicos investigados neste trabalho apresentam elevado grau de pureza (99%). O equipamento utilizado foi DL39, marca Mettler Toledo, disponível no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais da UNIT/ITP (Figura 18). Esta técnica é baseada na medida da intensidade de corrente elétrica necessária para converter um analito quantitativamente a um novo estado de oxidação. A coulometria (assim como os métodos gravimétricos) tem como vantagem comum independer de padrões, pois as respectivas grandezas medidas (carga elétrica e massa) são parâmetros que podem ser medidos com precisão.



**Figura 168:** Titulador Coulométrico para determinação do teor de água dos Lis estudados.

### ***3.3.4 Análise da Tensão Interfacial***

Para investigar a atividade de superfície dos líquidos iônicos, a tensão interfacial (TIF) entre as amostras de óleo (com ou sem quantidades conhecidas de LI's) e fase aquosa foi medida com base na técnica de tensiometria de gota pendente. O equipamento empregado foi o tensiômetro de gota pendente/ascendente Tracker (Teclis). A análise consistiu de medição da TIF de uma gota de óleo bruto formada na fase de água. Para estas análises, foi utilizada água ultrapura (grau Milli-Q). As condições experimentais utilizadas foram: temperatura e tempo de contacto a 40 °C e 60 min, respectivamente. A concentração molar de LI's utilizado nestes testes foi de 4,18 mM, o que representa aproximadamente a concentração média de LI's utilizados para testes de desemulsificação. Estas condições forneciam tempos de equilíbrio de 40 min, o que corresponde a valores de TIF estáveis associados com a formação de interface.

### ***3.3.5 Quebra de Emulsões de Petróleo***

#### ***Preparo das Emulsões***

As emulsões de petróleo preparadas neste trabalho foram sintetizadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), utilizando água destilada, salmoura (conc. 50 g/L de NaCl) e o petróleo citado na seção 3.1. O procedimento de síntese envolveu as seguintes etapas:

- 1) Aquecimento do óleo em banho-maria até 70°C promovendo a diminuição da sua viscosidade.
- 2) Aquecimento da água ou salmoura até 70°C com objetivo de facilitar a incorporação com a fase óleo.
- 3) Incorporação da fase aquosa no petróleo aquecido formando uma pré-emulsão através da agitação manual da mistura.
- 4) Geração da emulsão empregando o sistema de agitação apropriado (homogeneizador - Turrax) durante 1 minuto e 30 segundos ou 2 minutos e 30 segundos, dependendo da quantidade de emulsão sintetizada.

- 5) Adição do líquido iônico puro, misturados com o agitador (homogeneizador durante 2 minutos).

Para cisalhamento e dispersão da fase aquosa nas emulsões, utilizou-se a agitação via homogeneizador Ultra Turrax T25 Basic (fabricado pela IKA). A Figura 19 ilustra o equipamento utilizado. 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 foi utilizada a velocidade de 6.500 rpm.



**Figura 19:** Geração de emulsão – homogeneizador ULTRA-TURRAX.

As emulsões sintetizadas possuíam teor de água aproximado variando entre 35%-45% e diâmetro de gota médio entre 8 e 13  $\mu\text{m}$ . As emulsões sintetizadas com essas características apresentaram estabilidade bastante elevada, de tal forma que a formação de água livre no processo de quebra via micro-ondas unicamente é observada com o auxílio da adição de agentes desmulsificantes (líquidos iônicos). Com o intuito de promover a separação das fases água e óleo, foram realizados testes de quebra via aquecimento micro-ondas e convencional. Estes conduzidos à temperatura constante de 120 °C e tempo de processo variando de 2 mim e 30 segundos a 15 mim. Abaixo estão descritas detalhadamente as metodologias para caracterizar as emulsões sintetizadas quanto ao teor de água e diâmetro das partículas.

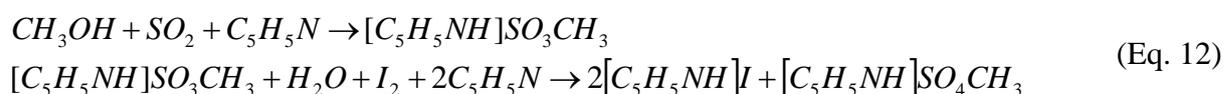
### ***3.3.6 Titulação por Karl Fischer***

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 Titrand 836, ilustrado na Figura 20.



**Figura 20:** 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 12.



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.

### ***3.3.7 Distribuição de Tamanho de Partículas***

A distribuição do tamanho das partículas (gotas de água) das emulsões sintetizadas foi determinada através da técnica de difração a laser empregando o equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN. Este equipamento é apropriado para caracterização de diâmetros compreendidos na faixa de 0,02  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$  dependendo do sistema analisado. Cabe destacar que a sensibilidade do equipamento é bastante limitada nos extremos desta faixa.

Os resultados de distribuição fornecidos pelo equipamento inserem parâmetros estatísticos da curva de distribuição de tamanhos, tais como mediana e diâmetro médio volumétrico, dentre outros. Neste trabalho, a curva de distribuição de tamanho de gotas e o diâmetro médio volumétrico -  $D(4,3)$  - medidos pelo equipamento foram escolhidos para fins de avaliação das emulsões e comparação com os resultados do modelo matemático. Sendo que, o parâmetro  $D(4,3)$  corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema. Além do  $D(4,3)$ , outra definição é importante na avaliação dos resultados, que é parâmetro  $D(0,5)$  - diâmetro abaixo do qual se encontra 50% do volume total da fase dispersa. A técnica da difração a laser é baseada na medida de variação angular da intensidade de luz espalhada quando um raio laser passa através das amostras analisadas. O espalhamento da luz depende também de outros fatores como o comprimento de onda da luz e o índice de refração relativo da partícula no meio dispersante (WASHINGTON, 1992). Os equipamentos baseados nesta técnica possuem detectores posicionados em ângulos distintos para monitorar a intensidade da luz espalhada. Este sinal é convertido em curvas de distribuição de tamanho de partícula através de correlações matemáticas fundamentadas em teorias clássicas da física, com destaque para as teorias de Mie e Fraunhofer (PAPINI, 2003).

### ***3.3.8 Unidades Experimentais***

Os experimentos para quebra de emulsão na presença de líquidos iônicos foram conduzidos todos em batelada empregando aquecimento convencional e em dois reatores micro-ondas, um do tipo multimodo (ANTON PAAR) e outro monomodo (CEM).

#### ***Aquecimento Convencional***

Os testes via aquecimento convencional foram realizados em banho termostático empregando óleo mineral como fluido térmico e frascos de quartzo tipicamente utilizados no reator micro-ondas, com o intuito de manter a geometria dos frascos em ambos os testes de aquecimento. 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 (120°C). A Figura 21 mostra o frasco inserido no suporte construído. As condições experimentais nos ensaios com aquecimento convencional foram: temperatura de 120°C e tempo de processo de 30 min. Este tempo de processo extrapola o valor adotado nos testes micro-ondas multimodo, que foi 15 min, devido ao processo convencional ser um modo de aquecimento mais lento que o aquecimento dielétrico para este tipo de sistema. Em ensaios de aquecimento de emulsões de petróleo sintetizados com o óleo estudado verificou-se que tais emulsões quando inseridas nos frascos de quartzo atingem a temperatura de 120°C após 15 min do início da troca térmica. Assim o tempo de 30 min do processo convencional foi estabelecido contemplando 15 min para o aquecimento da amostra e 15 min durante os quais a amostra se manteria a temperatura fixada.



**Figura 21:** Frasco de quartzo e suporte para realização de testes sob aquecimento convencional.

### ***Reator Multimodo***

Os ensaios no reator multimodo foram conduzidos num reator micro-ondas Synthos 3000 da Anton-Paar 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. A unidade possui sensores de pressão e temperatura e permite estabelecer distintos programas de aquecimento, nos quais podem ser estabelecidos perfis com potência ou temperatura controlada. A temperatura é medida no fundo de cada tubo por um dispositivo infravermelho, ao passo que o tubo 1 possui um sensor de temperatura a gás no seio do fluido. O equipamento pode realizar reações em temperaturas de até 300°C e em pressões de até 80 bar. A Figura 22 mostra o sistema reacional micro-ondas Synthos 3000 da Anton Paar.



**Figura 22:** Reator micro-ondas Synthos 3000, base giratória e tubos de quartzo.

Os ensaios de quebra via micro-ondas foram conduzidos em reator Synthos 3000 da Anton Paar, sob temperatura constante fixada em valores 120°C e tempo de processo de 15 min. Em todos os ensaios foram empregados 4 frascos de quartzo localizados nas posições 1, 3, 5 e 7 do reator. Todos os frascos foram preenchidos com uma massa de emulsão de 20 g e uma quantidade conhecida de líquido iônico segundo metodologia apresentada abaixo.

### ***Reator Monomodo***

Outro equipamento utilizado neste trabalho foi o reator micro-ondas monomodo da marca CEM, modelo Discover (Figura 23). Este equipamento possui uma única cavidade com sete pontos diferentes de emissão das micro-ondas, potência máxima de 300 W e recipiente de vidro, tipo tubo, com volumes de 10 mL e 35 mL. O reator permite também modos de trabalhos distintos que variam a forma de emissão das micro-ondas no sistema reacional. No modo dinâmico as ondas são emitidas apenas para manter constante a temperatura

estabelecida pelo operador, onde a radiação é emitida de forma muito intensa inicialmente e depois apenas o mínimo necessário para manter a temperatura. Para o modo Potência Fixa o equipamento emite picos instantâneos de ondas durante todo o tempo de reação e, sempre que a temperatura começa a diminuir, é emitido novo pico; entretanto quando é utilizado o modo Potência Fixa com a função “sem controle de temperatura”, as ondas são emitidas em potência máxima, estabelecida pelo operador, durante todo o tempo da reação. Vale ressaltar que o cálculo de energia total aplicada (determinada na seção 4.3.6) baseou-se no somatório das potências a cada segundo, ou seja, trata-se da integral da potência no tempo.



**Figura 23:** Reator micro-ondas monomodo com processo em batelada, Discover CEM.

### ***Adição dos Líquidos Iônicos Puros***

A adição e mistura dos líquidos iônicos nas emulsões sintetizadas é realizada antes das amostras serem submetidas ao aquecimento. Assim, foram pesadas 100 g da emulsão em um béquer de vidro de 150 mL e adicionado o LI sob concentrações que variaram de 0,74 a 9,18  $\mu\text{mol/g}$ . Para os cinco líquidos iônicos estudados, os valores das concentrações foram calculados tendo como base o peso molecular e a densidade de cada líquido iônico. A homogeneização dos líquidos iônicos na amostra é feita utilizando o mesmo homogeneizador para síntese das emulsões citado acima. Foi adicionado o líquido iônico nos 100g da emulsão e homogeneizado por 2 min a velocidade de 6.500 rpm. Logo após a etapa de homogeneização as amostras foram submetidas a aquecimento. A Tabela **10** sumariza as concentrações dos líquidos iônicos puros utilizados neste trabalho.

**Tabela 10:** Concentrações de líquidos iônicos puros utilizados no processo de quebra.

Concentrações dos Líquidos Iônicos ( $\mu\text{mol/g}$ da emulsão)				
$[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{C}_4\text{py}]^+[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{OTf}]^-$
2,23	0,74	0,74	2,23	1,84
4,46	1,50	1,12	4,46	3,67
6,68	2,22	1,50	6,68	5,50
8,90	3,36	2,22	8,90	7,34
-	-	2,79	-	-
-	4,44	3,36	-	-
-	5,97	4,44	-	-
-	6,66	4,92	-	-
-	8,02	5,24	-	-
-	-	6,01	-	-

#### *Adição do Líquido Iônico ( $\text{C}_{12}\text{mimNTf}_2$ ) em Etanol*

Foram preparadas quatro soluções de líquido iônico (LI) em etanol (EtOH) nas seguintes proporções: 25%LI : 75%EtOH, 40%LI : 60%EtOH, 50%LI : 50%EtOH, 75%LI : 25%EtOH. As soluções foram preparadas com objetivo de facilitar a mistura do LI na emulsão. Foram também realizados ensaios com LI e EtOH puros afim de mostrar um comparativo da eficiência de separação nos três sistema, sob distintos modos (multímulo e monomodo) de irradiação micro-ondas. Cabe ressaltar que o etanol foi o solvente escolhido por ser um solvente constituinte no desmulsificante industrial. Além disso, BAHADUR e DEENADAYALU (2013) observaram que o sistema LI + etanol apresenta forças de interação intermoleculares elevadas. Com relação à solubilidade destes sistemas foi observado por DOMANSKA e MACIANIAK (2007) que álcool de menor cadeia alquílica e líquido iônico baseado em cátion imidazólio e ânion  $\text{NTf}_2$  proporciona maior solubilidade. Destaca-se que a concentração utilizada das soluções e do LI e etanol puros foi de 2,79  $\mu\text{mol/g}$  da emulsão.

### *3.4 Estudos da Partição de Espécies Ácidas em Emulsões de Petróleo*

#### *Fracionamento*

Nesta seção será descrito o método de extração utilizado nas amostras de petróleo bruto e da fase oleosa após processamento micro-ondas multímulo, com intuito de avaliar o processo de partição das espécies polares presente no petróleo. Devido ao fato do petróleo ser

uma matriz complexa é necessária uma pré-separação antes de desenvolver qualquer metodologia analítica para identificar os compostos polares presentes. Neste trabalho o petróleo descrito na seção 3.1 e amostra da fase oleosa após desemulsificação micro-ondas (Tabela 11 – condições experimentais utilizadas neste teste) foram fracionados em 4 correntes (saturados, aromáticos + saturados, nitrogenados e oxigenados). O procedimento de fracionamento dos analitos foi realizado pelo método de cromatografia líquida preparativa (CLP) em coluna de vidro (1 cm D.I. x 30 cm de comprimento), utilizando 20 g sílica gel com granulometria de 70 - 230 mesh, a qual foi previamente ativada a 280 °C por 16 h. Os compostos foram eluídos utilizando uma sequência de solventes em ordem crescente de polaridade. A Figura 24 representa a sequência de fracionamento da amostra de petróleo em quatro frações. Após fracionamento a fração ácida (F4-oxigenados) foi derivatizada e caracterizada por Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas do tipo quadrupolar (GC/qMS), sendo que as nomenclaturas fornecidas para as amostras analisadas são: PF<sub>4</sub> (fração ácida oriunda do petróleo bruto) e MO-F<sub>4</sub> (fração ácida da fase oleosa oriunda do processo de desemulsificação micro-ondas).

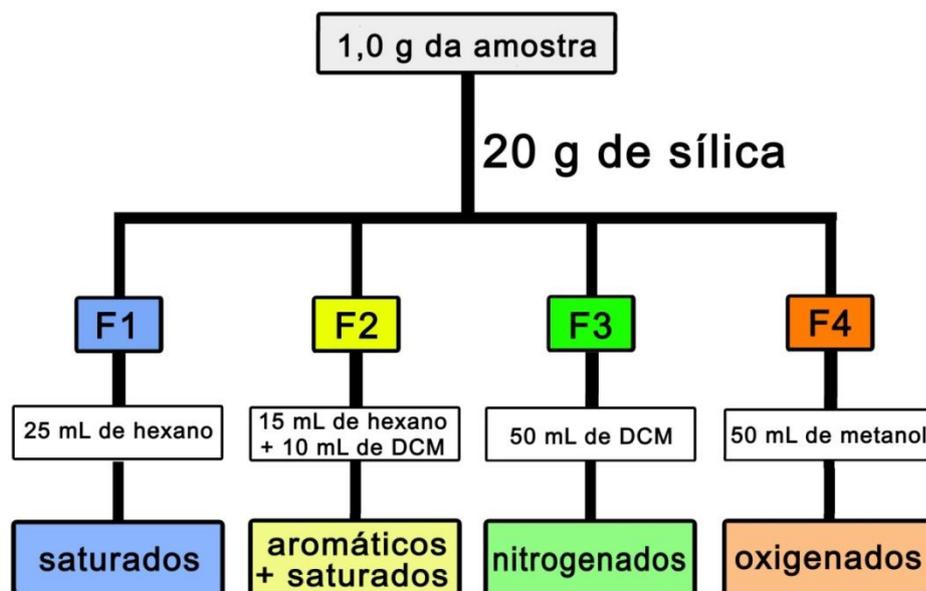
**Tabela 11:** Condições experimentais utilizadas para obter a fase oleosa oriunda do processo de partição da emulsão submetida ao aquecimento micro-ondas multimodo.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	[NaCl] g/L	[C <sub>12</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> μmol/g da emulsão	TA <sub>0</sub> <sup>1</sup>	DTG <sup>2</sup> (4,3)	EF(%) <sup>3</sup>
15	120	50	6,02	38 %	12,5μm	91,38

1 – Teor de água inicial

2 – Distribuição do tamanho de gotas

3- Eficiência de separação



**Figura 24:** Esquema geral do fracionamento por cromatografia líquida em sílica.

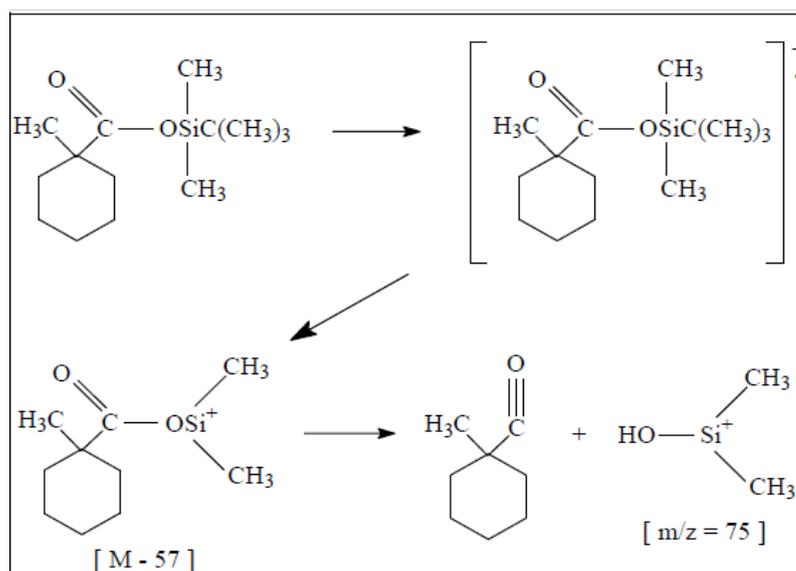
### *Derivatização*

A derivatização é um procedimento químico comum para análise dos compostos polares contendo átomos de hidrogênio ativos (por exemplo, -OH, -- COOH, -NH<sub>2</sub>, -SH), a fim de gerar compostos com menor polaridade e que possam ser devidamente detectados em análise de cromatografia. Moléculas contendo os grupos polares funcionais possuem insuficiente volatilidade, baixa estabilidade térmica, e possível interação com o recheio 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 ocorrem nos processos de derivatização são alquilação, acilação e sililação. Estes métodos convertem compostos polares em éteres, ésteres, amidas e tioésteres. Os derivados resultantes são menos polares (menor interação dipolo-dipolo) mais voláteis, e eles têm alta estabilidade que aumentam 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 (TBDMS-TFA), 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  $\mu\text{L}$  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 25.



**Figura 25:** Esquema de fragmentação do t-BDMS derivado do ácido 1-metil-ciclohexanóico.

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  $[M-\text{SiC}_2\text{H}_6]^+$  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 12. 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  $\text{C}_n\text{H}_{2n+z}\text{O}_2$  (HOLOWENKO *et al.* 2002).

**Tabela 12:** Picos bases esperados no espectro de massas para série homóloga de ácidos naftênicos derivatizados com TBDMSTFA (CAMPOS, 2005).

Nº Carbono	Número de <b>Z</b>						
	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

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/qMS) modelo Shimadzu QP-2010 Plus. A coluna capilar utilizada foi OV5 (metil siloxano com 5% de grupos fenil substituídos) com 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária e 60 m de comprimento. As condições cromatográficas foram modo de injeção *split* (1:10), temperatura do injetor, detector e da fonte de íons 300 °C, 300°C e 200°C, respectivamente, volume injetado 1 µL, fase móvel utilizada, gás hélio com taxa de fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>, temperatura da interface 300 °C e rampa de temperatura de 40 °C (2 min) - 15 °C min<sup>-1</sup> - 180 °C (1 mim) – 2°C mim<sup>-1</sup> – 270°C – 5°C mim<sup>-1</sup> – 300°C (25 mim).

A aquisição de dados foi realizada através do software GCMS-solution, version 2.5 (Shimadzu, Kioto, Japan). Foram usados os sistemas de varredura (SCAN – varredura linear de íons da espectrometria de massas) com (25 espectros por segundo) e também o modo SIM (monitoramento de íons selecionados, do inglês *selected ion monitoring*).

### ***Análise de dados do GC/MS***

Para obtenção dos resultados via GC/qMS foi realizada análise cromatográfica, acompanhada de estudo referente à fórmula empírica dos ácidos naftênicos ( $C_nH_{2n+z}O_2$ ), para obtenção dos números de átomos de carbono e o número de anéis (z), conforme descrito na Tabela 12. Para a distribuição dos compostos ácidos, considerou-se a intensidade do íon  $[M-57]^+$  de cada composto ácido identificado, presente na amostra.

A análise qualitativa está embasada na presença de compostos ácidos nas amostras oleosas, sua identificação foi realizada através do modo SCAN (varredura linear de íons da espectrometria de massas), o qual permite uma investigação prévia dos picos correspondentes aos compostos de interesse esperados no espectro de massa, para séries homólogas referentes aos ácidos derivatizados com o TBDMSTFA e do modo SIM (monitoramento de íons selecionados, do inglês *selected ion monitoring*), o qual permite selecionar os íons correspondentes aos compostos de interesse, possibilita uma melhor resolução cromatográfica e, elucida quanto aos constituintes.

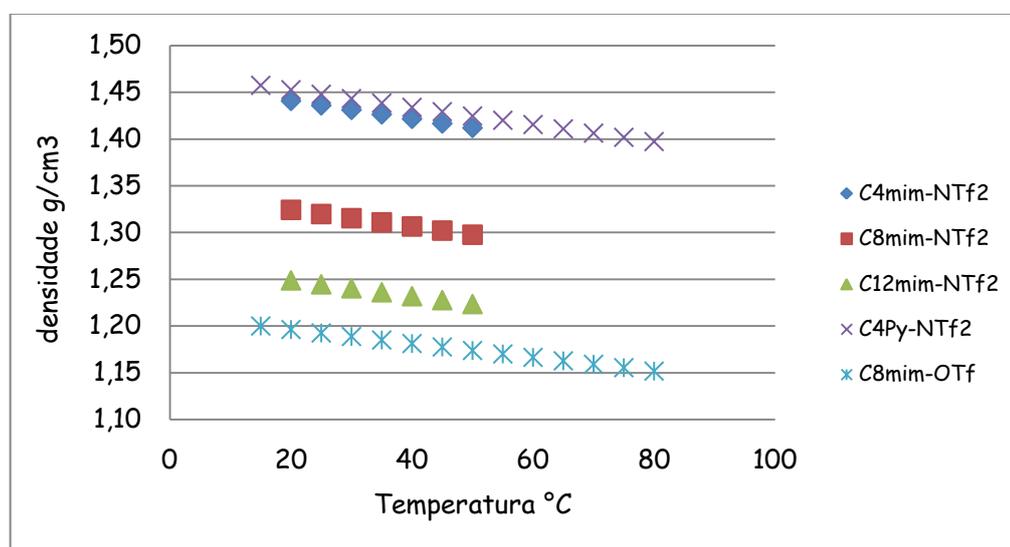
## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Caracterização e Propriedades dos Líquidos Iônicos

Inicialmente foram feitas as análises de caracterização para avaliar as principais propriedades físico-químicas dos reagentes utilizados neste trabalho e quando possível compará-los com outros trabalhos da literatura.

#### 4.1.1 Medidas de Densidade

Além das análises de TGA para caracterização dos LIs foram realizadas medidas de densidade. A Figura 26 mostra as medidas de densidade realizadas neste trabalho. Os resultados obtidos mostram que o valor da densidade diminui à medida que o comprimento da cadeia alquílica do cátion aumenta, seguindo a ordem:  $[C_4mim] > [C_8mim] > [C_{12}mim]$ . Com relação ao tipo de cátion o piridínio apresentou densidade superior ao imidazólio. Já avaliando o tipo de ânion os resultados mostram que a densidade aumenta com o aumento do tamanho do ânion na ordem  $[NTf_2] > [OTf]$ . Tais comportamentos são reportados na literatura (JACQUEMIN *et al.*2006; PAPAICONOMOU *et al.*2010; SALGADO *et al.*2014).



**Figura 26:** Curva de Densidade Experimental dos líquidos iônicos estudados.

### 4.1.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

A Tabela 13 apresenta um comparativo das temperaturas de decomposição dos líquidos iônicos estudados neste trabalho com a literatura. Como pode ser observado os valores são bastante próximos aos valores encontrados na literatura. Uns dos parâmetros que pode explicar diferença entre os valores de temperaturas é o grau de pureza de cada líquido iônico. As condições das análises foram: Massa da amostra 5 – 8 mg, temperatura 30°C a 600°C, Gás – Nitrogênio (N<sub>2</sub>), Fluxo do gás 100mL/min , taxa de aquecimento 10°C/min, material do recipiente (“panelinha”) -  $\alpha$ -alumina (safira).

**Tabela 13:** Temperaturas de decomposição dos líquidos iônicos estudado neste trabalho.

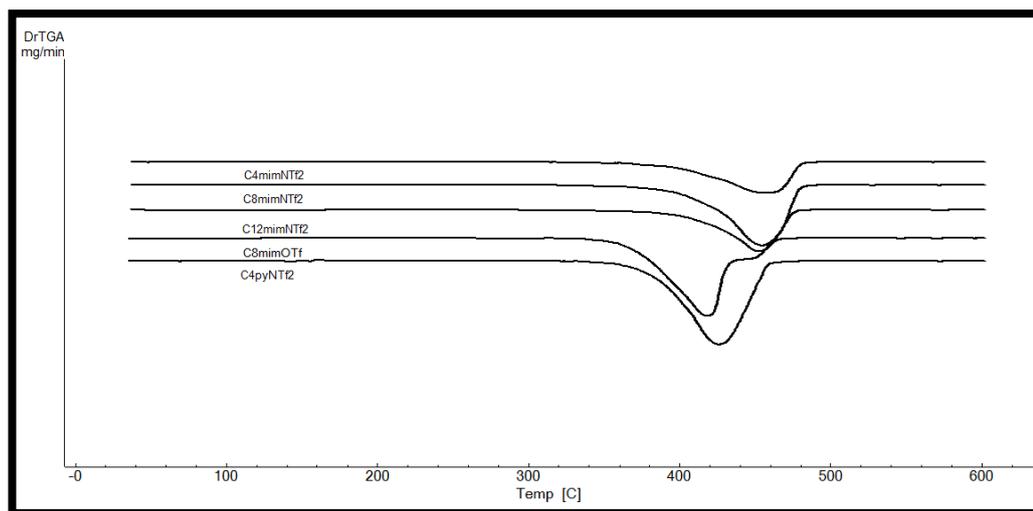
LI	T <sub>decomp</sub> (°C)	
	Neste trabalho	Literatura
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	456	427 <sup>a</sup> 439 <sup>b</sup>
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	455	425 <sup>a</sup>
[C <sub>12</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	453	-
[C <sub>4</sub> py] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	425	424 <sup>c</sup>
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [OTf] <sup>-</sup>	418	-

(a) TOKUTA *et al.*, 2005

(b) HUDDLESTON *et al.*, 2001

(c) CROSTHWAITE *et al.*, 2005

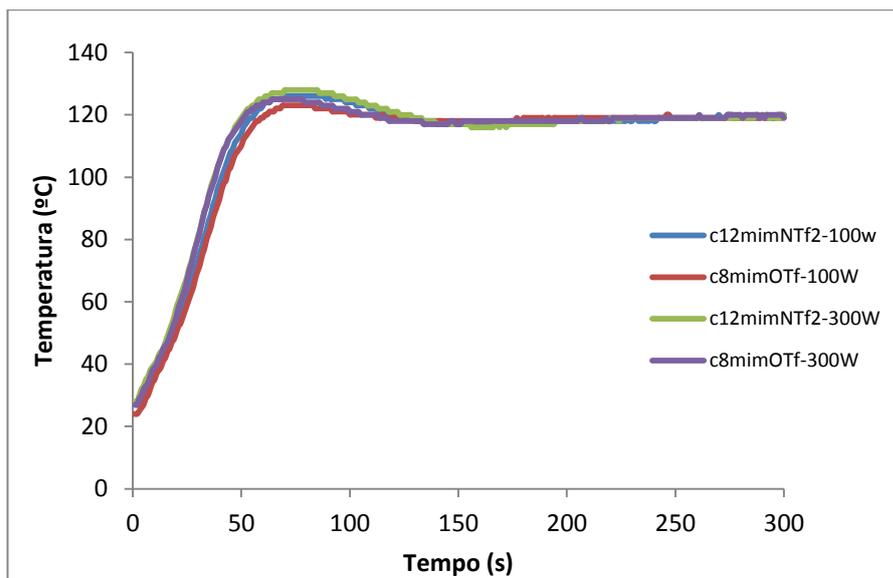
A Figura 27 ilustra as DrTGA (diferencial de análise térmica) de cada composto; nota-se que todos os Lis analisados apresentam elevadas temperaturas de decomposição, superiores a 350 °C. As curvas de perda de massa estão ilustradas no Anexo 1 desta tese.



**Figura 27:** DrTGA dos líquidos iônicos estudados.

#### ***4.2 Estudo do Comportamento Dielétrico dos Líquidos Iônicos***

Foram realizados ensaios de aquecimento micro-ondas de dois dos cinco líquidos iônicos estudados:  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  e  $[C_8mim]^+[OTf]^-$ . O primeiro foi escolhido por apresentar maior eficiência na quebra de emulsão. O segundo, pelo motivo da escassez de relatos na literatura quanto a sua estabilidade térmica. Neste estudo preliminar do comportamento dielétrico dos líquidos iônicos foi avaliado nos distintos modos de irradiação micro-ondas (monomodo e multimodo). As condições experimentais utilizadas no reator monomodo foram: temperatura de 120°C, tempo de aquecimento 5min e potência de 100 W e 300 W. Pode-se observar na Figura 28 o perfil de aquecimento similar dos dois líquidos iônicos independentemente das potências aplicadas. Nota-se que estes compostos absorvem rapidamente as micro-ondas atingindo a temperatura de interesse em um intervalo de tempo inferior a 1 min. Observa-se também que estes compostos atingem uma temperatura superior a 120°C para ambas potências estudadas, sendo este aumento de temperatura mais evidente com o líquido iônico de maior cadeia alquílica e maior ânion.



**Figura 28:** Curvas de aquecimento do  $[C_8mim]^+[OTf]^-$  e  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência inicial de 100 W e 300W.

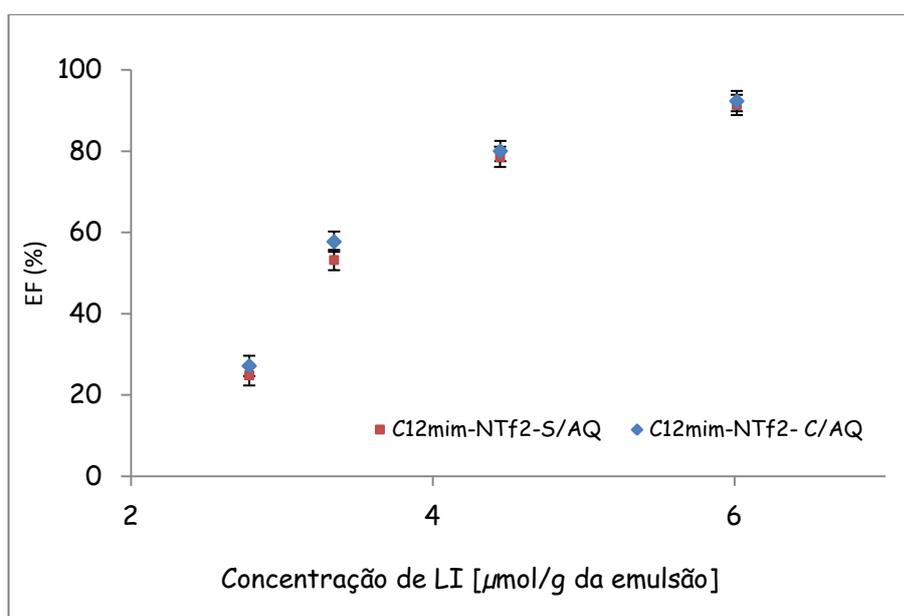
Com objetivo de verificar se as micro-ondas provocam algum tipo de decomposição térmica destes compostos, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica, após o aquecimento. As temperaturas de decomposição inicial encontradas foram  $418^{\circ}C$  e  $453^{\circ}C$ ; após aquecimento as temperaturas não sofreram alterações significativas, apresentando valores de  $417^{\circ}C$  e  $456^{\circ}C$  para  $[C_8mim]^+[OTf]^-$  e  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , respectivamente. Em seguida foram realizados ensaios de quebra com o  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  submetido ao aquecimento, verificando-se valores equivalente de eficiência da separação quando empregados o líquido iônico sem aquecimento prévio (Figura 29). Portanto, pode-se concluir que a temperatura utilizada ( $120^{\circ}C$ ) para teste de quebra de emulsões de petróleo não influencia a estabilidade térmica destes compostos e não compromete sua eficiência como agente desmulsificante. As condições experimentais utilizadas nestes ensaios estão resumidas na Tabela 14.

**Tabela 14:** Condições Experimentais e característica da emulsão.

Tipo de aquecimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	[NaCl] g/L	LI [ $\mu\text{mol/g}$ da emulsão]	TA <sub>0</sub>	DTG (4,3)
Micro-ondas multimodo	15	120	50	2,79 – 6,02	38 %	10,8 $\mu\text{m}$

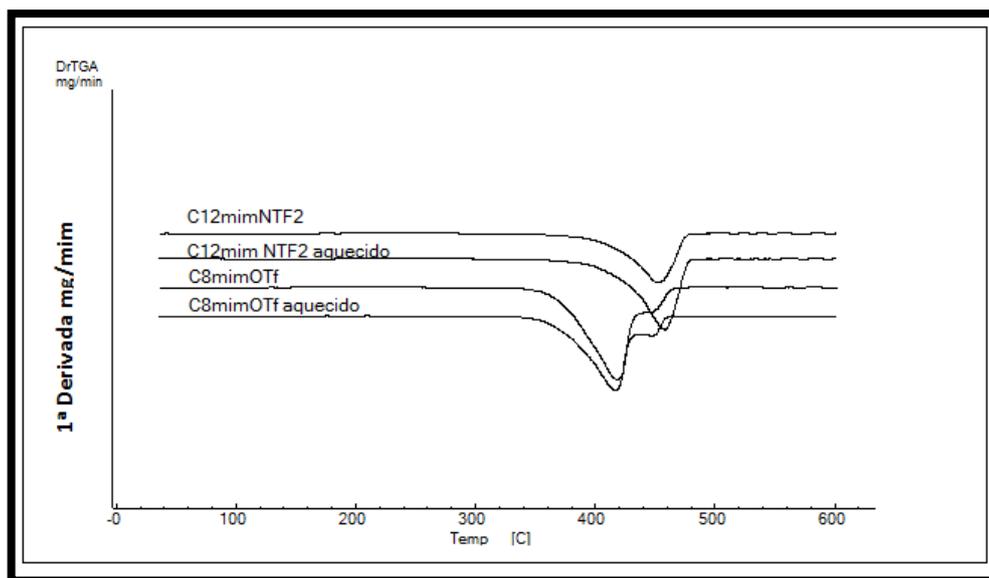
TA<sub>0</sub> – Teor de água inicial da emulsão sintetizada.

DTG(4,3) – Diâmetro médio volumétrico da emulsão sintetizada.



**Figura 29:** Eficiência de separação em função da concentração do  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  - S/AQ (sem aquecimento) e  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  - C/AQ (com aquecimento) após processamento micro-ondas.

A Figura 30 mostra um comparativo das DrTGA (diferencial de análise térmica) do  $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{OTf}]^-$  e  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  antes e após aquecimento micro-ondas.

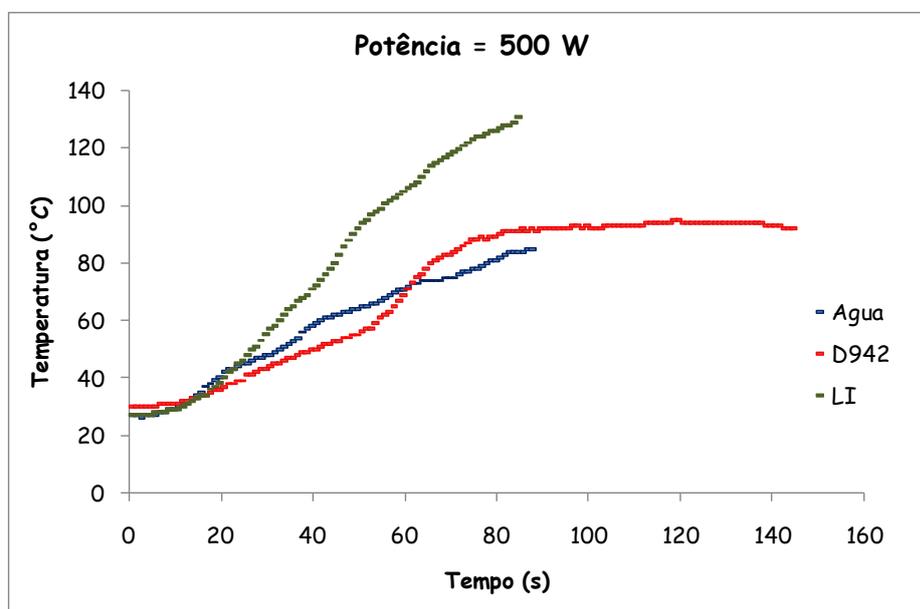


**Figura 30:** DrTGA do  $[C_8mim]^+[OTf]^-$  e  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  após aquecimento micro-ondas.

Já com o reator multimodo foram realizados dois tipos de testes de aquecimento micro-ondas. No primeiro foram utilizadas amostras de desemulsificante (D942), e comparadas às curvas levantadas para a água e líquidos iônicos. No segundo tipo foram utilizadas amostras de  $[C_8mim]^+[BF_4]^-$ ,  $[C_8mim]^+[PF_6]^-$ ,  $[C_8mim]^+[OTf]^-$  e  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  para comparar as curvas de aquecimento dos LIs estudados. Vale ressaltar que os  $[C_8mim]^+[BF_4]^-$ ,  $[C_8mim]^+[PF_6]^-$  foram investigados no trabalho desenvolvido por LEMOS *et al.* (2010).

O ensaio de aquecimento consistiu na irradiação micro-ondas em amostras dos compostos mantendo a potência constante de 500 W. O rotor foi preenchido com uma amostra de 15 mL de desemulsificante ou 15 mL de LI na posição 1 e com amostras de 15 mL de água nas posições 3, 5 e 7. A Figura 31 mostra as curvas de aquecimento (temperatura vs tempo) para os três compostos de interesse: água, LI e D942. No que se refere ao aquecimento de desemulsificante, observa-se para ambos os testes uma temperatura limiar de aproximadamente 90°C a partir da qual o sistema atinge taxas de aquecimento nulas. Este tipo de comportamento já foi observado no nosso laboratório em sistemas reacionais que possuem álcoois (ex. metanol ou etanol) na sua composição, sendo estes álcoois os únicos compostos polares presentes no sistema capazes de promover o aquecimento da amostra. Nestes sistemas é possível acontecer uma vaporização parcial do álcool, sendo esta porção do material na fase vapor com baixa capacidade de absorver radiação micro-ondas, porém incapaz de participar do aquecimento da fase líquida. Outra explicação para a obtenção de temperaturas limites de aquecimento em álcoois seria que para estes compostos as propriedades dielétricas são

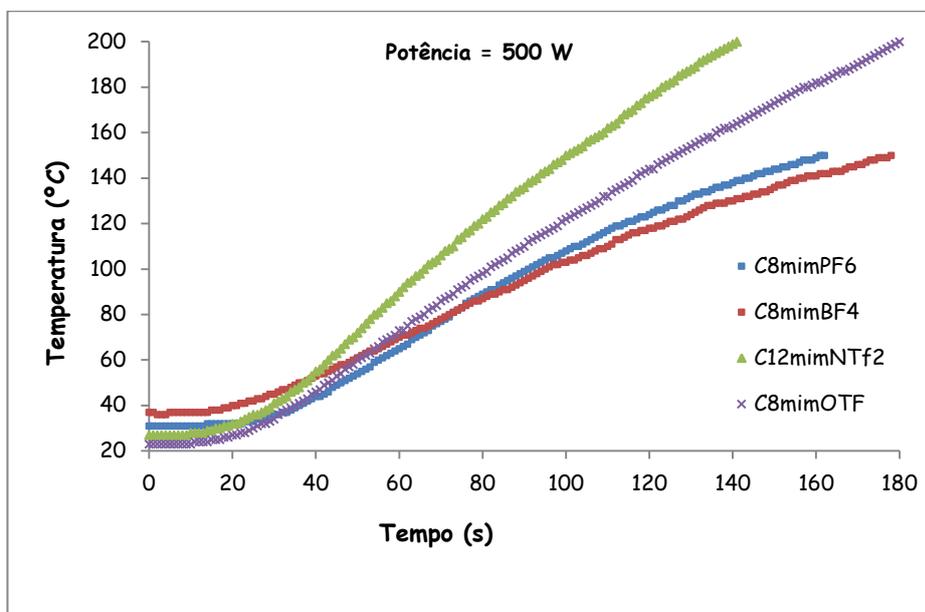
largamente reduzidas com o aumento de temperatura tornando o material transparente às micro-ondas (GEUENS *et al.*, 2008). O resultado observado nas amostras do desmulsificante D942 pode então ter sido promovido por algum dos solventes empregados na solubilização do desmulsificante que pode ser de natureza alcoólica ou não.



**Figura 31:** Curvas de aquecimento da água, LI e D942 para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 500 W.

Na Figura 32 mostram-se as curvas de aquecimento (temperatura vs tempo) para os quatro líquidos iônicos estudados. Observa-se que as taxas de aquecimento foram bastante elevadas, sendo necessários somente alguns segundos para atingir temperaturas acima de 100°C. Segundo DONG *et al.* (2013), MALLAKPOUR e RAFIEE, (2011) e HOFFMANN *et al.* (2003) estas substâncias apresentam propriedades atraentes (elevada polaridade) para a tecnologia micro-ondas. HOFFMANN *et al.* (2003) afirmam que a condutividade dos líquidos iônicos não é o fator que influencia o mecanismo de absorção das micro-ondas, a relaxação dielétrica desempenha certamente um papel bastante importante. Portanto eles concluem que a superposição dos dois mecanismos (rotação do dipolo e condução iônica) explica o comportamento destas substâncias frente às irradiações micro-ondas. Nota-se que o líquido iônico  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  apresenta maior eficiência energética (maiores rendimentos e seletividade) introduzida através das micro-ondas, ou seja, esta substância proporcionou maior acréscimo na temperatura. Pode-se afirmar que o tipo de ânion influencia significativamente a absorção das micro-ondas. Denota-se que os líquidos iônicos com ânions mais hidrofóbicos absorvem rapidamente as micro-ondas, atingindo maiores temperaturas

( $[\text{NTf}_2] \approx [\text{OTf}] > [\text{PF}_6] \approx [\text{BF}_4]$ ). Nos estudos realizados por WAKAI *et al.*(2005), os quais avaliaram a relação entre a estrutura do líquido iônico e a constante dielétrica (a constante dielétrica dos líquidos iônicos quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética) os resultados mostram que  $\epsilon$  diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquílica e aumenta com o tamanho dos ânion ( $\text{NTf}_2 > \text{BF}_4 \approx \text{PF}_6$ ).



**Figura 32:** Curvas de aquecimento dos LI'S para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 500 W.

### 4.3 Testes de Quebra de Emulsão sob Diversas Condições Operacionais

Nesta seção serão apresentados alguns dos principais resultados obtidos em testes de desemulsificação para os quais foram variadas algumas condições experimentais com o intuito de melhor compreender a ação dos líquidos iônicos na desestabilização das emulsões de petróleo. Ressaltando que todos os ensaios foram realizados a temperatura de 120°C, teor de água inicial variando entre 35%-45% e diâmetro de gota médio entre 8 e 13  $\mu\text{m}$ ; foram realizados testes em duplicatas afim de avaliar a reprodutibilidade. Os líquidos iônicos  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ,  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ,  $[\text{C}_4\text{py}]^+[\text{NTf}_2]^-$  e  $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{OTf}]^-$  foram empregados como aditivos químicos em ensaios de desemulsificação via micro-ondas e sob aquecimento convencional sob distintas condições experimentais. Em tais ensaios foi variada a concentração do líquido iônico (0,74 a 8,9  $\mu\text{mol/g}$  da emulsão). Além deste parâmetro foi investigado o efeito do tamanho da cadeia alquílica, o efeito do tipo de cátion e do tipo ânion, efeito da composição da fase aquosa, o efeito do modo de radiação micro-

ondas, efeito do líquido iônico solubilizado em etanol e o efeito da redução de viscosidade da fase óleo sobre a eficiência do processo.

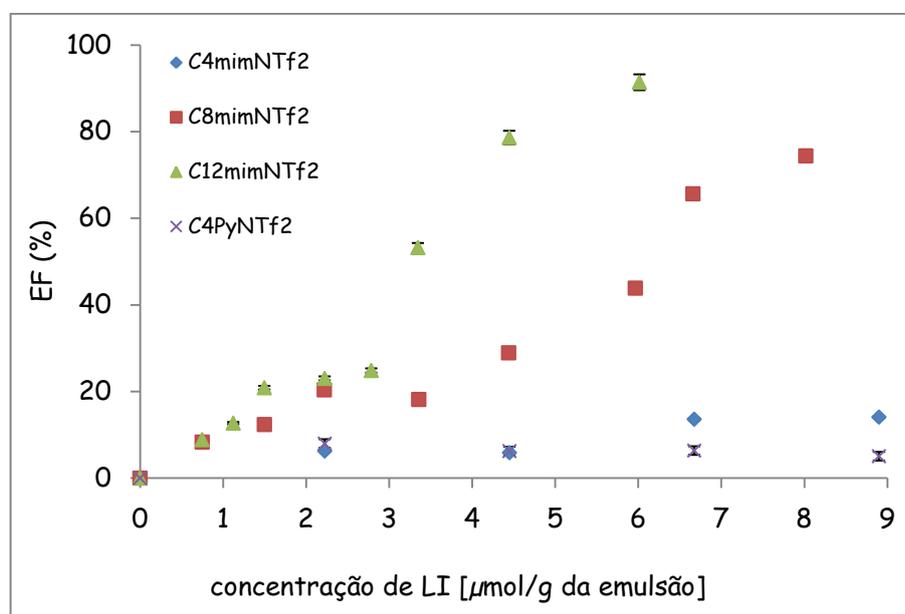
#### **4.3.1 - Efeito do tamanho da cadeia alquílica e o tipo de cátion**

A influência do tamanho da cadeia alquílica e o tipo de cátion foram investigados através de ensaios de desemulsificação via micro-ondas. A Figura 33 mostra as eficiências obtidas para distintos ensaios conduzidos sob as mesmas condições experimentais em função da concentração dos líquidos iônicos (LI's). Observa-se que os LI's de maior cadeia alquílica  $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$  e  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  favoreceram maiores eficiências de desemulsificação, atingindo eficiência superior a 74% e 90%, respectivamente. É possível afirmar que o LI de cadeia alquílica longa apresenta uma maior tendência a migrar para a interface, deslocando os tensoativos naturais. Em alguns casos, LIs de cadeia longa assemelham a tensoativos convencionais e podem formar agregados (micelas) (GENG *et al.*, 2010). Assim, uma maior concentração destes tensoativos na interface diminui a tensão interfacial. Apesar de uma correlação direta entre a redução da tensão interfacial (TIF) e a desestabilização do filme interfacial não ser algo óbvio, estes resultados podem indicar a formação de um novo filme interfacial menos rígido e com menor tempo de vida. Para comparar a capacidade destes LIs posicionar-se na interface da emulsão, as medições de TIF para o petróleo bruto isento de aditivos e na presença de  $[C_nmim]^+[NTf_2]^-$  foram realizadas (Tabela 15). De acordo com estes dados, a adição de  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  na fase oleosa produz uma redução significativa da TIF, o que indica a sua maior afinidade para a interface, quando comparado com os outros LIs. Por outro lado, o uso de espécies de cadeia mais curta ( $C_4$  e  $C_8$ ) resultou em baixa redução de TIF. De fato, a utilização da espécie  $[C_4mim]^+$  produziu uma alteração insignificante da TIF, quando comparado com o óleo bruto isento de aditivos, confirmando a ideia de que as espécies de cadeia curta têm pouca capacidade para deslocar os surfactantes naturais do petróleo bruto e, em última análise promover a desestabilização do sistema.

**Tabela 15:** Dados da TIF após 60min de tempo de contato: petróleo bruto/fase aquosa.

Amostras	LI	TIF a 40°C (mN/m)
1		25,2 ± 0,3
2	[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	24,9 ± 0,2
3	[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	24,1 ± 0,3
4	[C <sub>12</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	16,6 ± 0,4

Quanto à mudança no tipo de cátion não foi verificado um aumento significativo na eficiência de separação. Estudos realizados por KATO e GMEHLING (2005) verificaram o efeito dos cátions imidazólio e pirrolidínio (sendo este composto com propriedades semelhantes ao piridínio, objeto de estudo deste trabalho) na solubilidade de LIs em alcanos. A alteração daqueles grupos funcionais não apresentou efeito relevante na solubilidade. Essa constatação pode ser a razão pela qual a eficiência de separação do sistema emulsionado não sofreu alterações. Este fato motivou o estudo da alteração da cadeia alquílica.

**Figura 33:** Efeito do tamanho da cadeia alquílica e tipo de cátion na eficiência de desemulsificação via micro-ondas.

### 4.3.2 - Efeito tipo de ânion

Ao analisar o efeito do tipo de ânion na desemulsificação, manteve-se o cátion  $C_8mim$  adotando-se dois tipos de ânions:  $[OTf]^-$  e  $[NTf_2]^-$ . Como pode ser visto na Figura 34, houve uma maior eficiência de separação de emulsões usando ânion  $[NTf_2]^-$  em relação ao  $[OTf]^-$ , especialmente para concentrações superiores a  $7 \mu mol/g$ . HALLETT *et al.* (2011); MALLAKPOUR *et al.* (2011) e ENDRES *et al.* (2006) constataram maior hidrofobicidade deste ânion. Estes resultados suportam as observações feitas antes por LEMOS *et al.* (2010), para os quais a utilização de um ânion hidrófilo tal como  $Cl^-$  (no caso de  $[C_8mim] + [Cl]^-$ ) não poderia produzir resultados de separação adequados. Em contraste, a utilização de  $[C_8mim] + [PF_6]^-$ , que é mais hidrofóbico, favoreceu alta eficiência na separação de água em emulsões de um petróleo médio. De acordo com estes resultados, o ponto-chave para utilização de líquidos iônicos na desemulsificação de óleos crus é a sua natureza hidrofóbica.

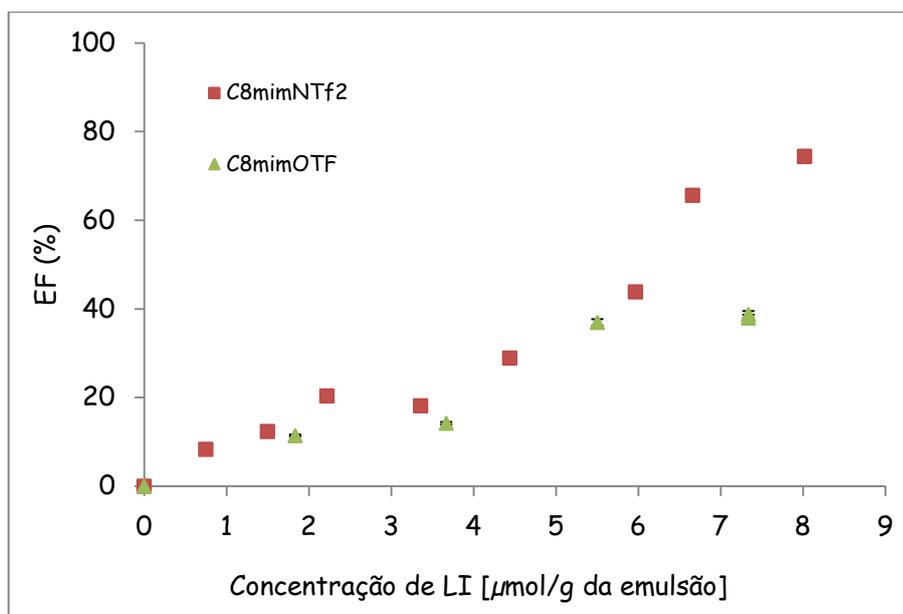


Figura 34: Efeito do tipo de ânion na eficiência de desemulsificação via micro-ondas.

### 4.3.3 - Efeito do tipo de aquecimento

Os ensaios conduzidos empregando aquecimento convencional foram reproduzidos utilizando aquecimento micro-ondas com o intuito de comparar o efeito do tipo de aquecimento no avanço da desemulsificação. Nestes ensaios foram utilizados os LI's que apresentaram maior eficiência de separação no aquecimento via micro-ondas. As Figuras 35 e 36 apresentam um comparativo da eficiência de separação através da utilização de

aquecimento micro-ondas (MO) vs convencional (CN). Nota-se que apenas sob altas concentrações, os LIs promovem o processo de desemulsificação via aquecimento convencional. A partir dos resultados apresentados nas figuras observa-se que para todos os ensaios e ambos os líquidos iônicos, o uso de micro-ondas no processo de desemulsificação resultou no aumento da eficiência da separação. Estes resultados demonstram a vantagem da utilização da radiação micro-ondas, pela sua interação com os LIs, facilitando o processo de desemulsificação. A partir dos resultados, pode-se salientar que, além do caráter desemulsificante/surfactante dos LIs, estes compostos poderiam agir como um guia para orientar a radiação micro-ondas para interface água/óleo, diminuindo a viscosidade interfacial, aumentando a temperatura local e ajudando a ruptura do filme interfacial.

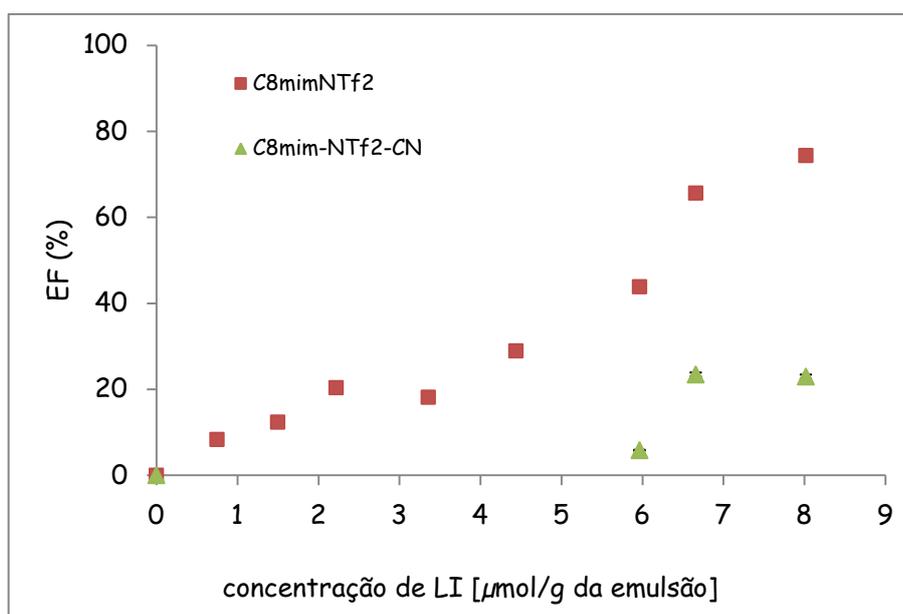
Para comparar o desempenho da desemulsificação do  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  (o melhor LI) com o desemulsificante comercial, testes realizados com LIs foram reproduzidos utilizando o desemulsificante D942. A Tabela 16 sumariza as eficiências de desemulsificação obtidas nos testes realizados nas mesmas condições experimentais e os diferentes tipos de aquecimento.

**Tabela 16:** Eficiências de separação para os ensaios em aquecimento convencional (CN) e micro-ondas (MO) usando  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  e desemulsificante.

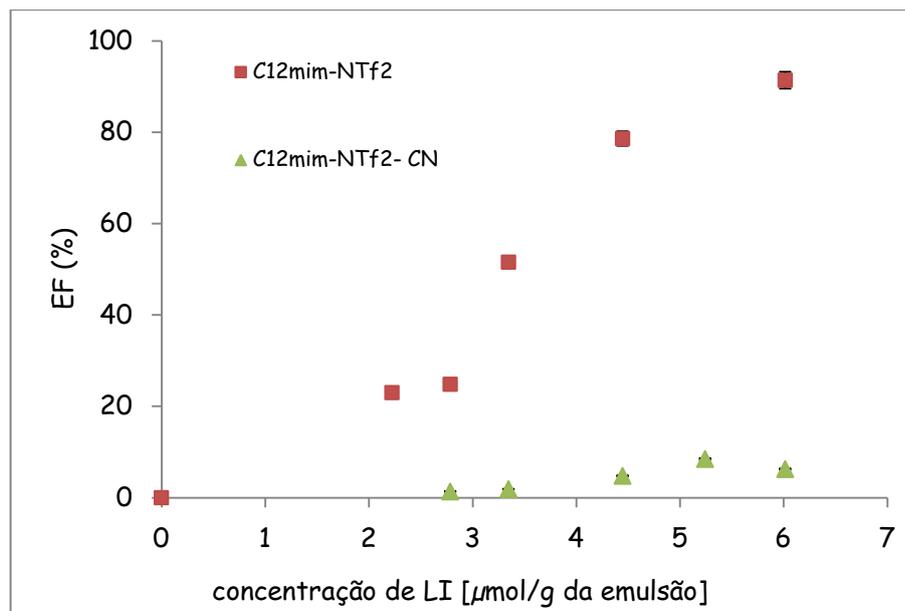
Aditivos	$\mu\text{mol/g}$	EF (%) MO	EF (%) CN
$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$	6,02	91,4	6,2
$[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ /EtOH	0,50	79,0	43,0
Desemulsificante	0,21	90,0	82,3
Desemulsificante	0,43	92,0	90,1

De acordo com os dados apresentados na Tabela 16, baixas concentrações de desemulsificante comercial são necessárias para atingir eficiência de 90%, quando comparado com o  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$  puro. No entanto, quando este LI é misturado com etanol (50% v/v) antes da sua introdução na emulsão, são obtidos melhores resultados de desemulsificação, de tal maneira que a concentração necessária de LI pode ser reduzida consideravelmente. Tal como no caso do desemulsificante comercial, o uso do solvente fornece uma melhor mistura

do aditivo no petróleo pesado, tornando mais fácil a difusão do LI na interface, resultando em maiores eficiências de separação. Finalmente, o uso de micro-ondas produziu melhores eficiências de desmulsificação em todos os testes para ambos os aditivos, quando comparados aos testes com aquecimento convencional. Para os testes realizados com o desmulsificante comercial, os ganhos de eficiência ao mudar o tipo de aquecimento (convencional para micro-ondas) não são tão proeminentes como no caso dos LIs. Por outro lado, o uso de micro-ondas favorece aumento significativo da eficiência quando combinado com LI puro ou em mistura de solventes.



**Figura 35:** Efeito do tipo de aquecimento na desmulsificação via aquecimento convencional (CN) e micro-ondas (MO) para o  $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ .

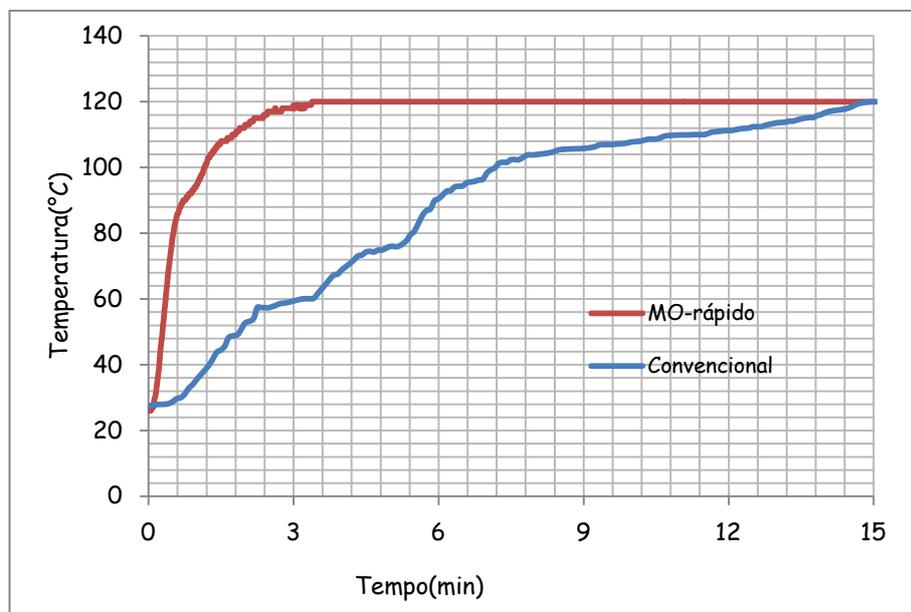


**Figura 36:** Efeito do tipo de aquecimento na desemulsificação via aquecimento convencional (CN) e micro-ondas (MO) para o  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]$ .

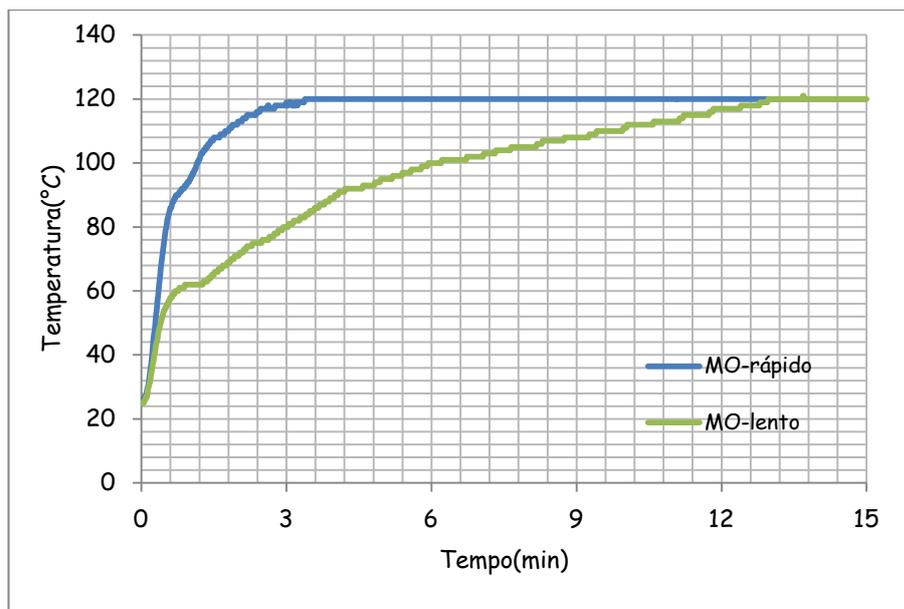
Foram realizados também testes de desemulsificação com perfis de aquecimento micro-ondas distintos: aquecimento rápido e lento (reproduzindo o aquecimento convencional) comparando com o perfil de aquecimento convencional. Assim sendo, o conjunto de testes foi desenvolvido a fim de analisar e comparar a eficiência daqueles métodos de aquecimento no processo de desemulsificação das emulsões sintetizadas. Vale ressaltar que quando 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. As características inerentes aos tipos de aquecimento convencional e *via* radiação micro-ondas são bem distintas entre si. Neste último têm-se ainda variações a depender do modo de aplicação da radiação a ser utilizado. Neste sentido, as maiores taxas de aquecimento são sempre atingidas no modo de aquecimento micro-ondas rápido. Para tanto, massas semelhantes das mesmas emulsões foram aquecidas simultaneamente nos diferentes dispositivos. A Figura 37 apresenta as curvas de temperatura *vs* tempo típicas de ensaios conduzidos em reator micro-ondas (aquecimento rápido) e sistema de aquecimento convencional, empregando frascos de quartzo e temperatura de aquecimento de 120°C. Pode-se verificar nesta figura que para o método convencional atingir a temperatura de processo (120°) é necessário um tempo de 15 minutos. Destaca-se que para atingir esta temperatura, fez-se necessário aumentar a temperatura do banho em 8°C. Assim, enquanto o reator micro-ondas operava a 120°C, o banho termostático atuava a 128°C. Já no aquecimento micro-ondas a temperatura desejada é atingida nos primeiros 3 minutos. Apesar das particularidades

inerentes ao sistema de controle de aquecimento do banho termostático utilizado, tal ineficiência relativa pode ser associada ao mecanismo que rege o aquecimento convencional. Este se dá através de correntes de condução e convecção que transferem a energia térmica de maneira superficial, de fora para dentro da amostra. Essa peculiaridade juntamente com a ausência de seletividade no aquecimento são os principais responsáveis pelos resultados de aquecimento e desestabilização desfavoráveis.

A Figura 38 mostra o segundo perfil de aquecimento micro-ondas com taxas bem distintas que as apresentadas na figura anterior. Cabe destacar que para os testes empregando o segundo perfil de aquecimento micro-ondas e o aquecimento convencional o tempo total de processo foi de 30 min, dos quais os primeiros 15 min foram utilizados no aquecimento da amostra.



**Figura 37:** Temperatura vs tempo para testes conduzidos sob aquecimento convencional e micro-ondas e temperatura de aquecimento de 120°C.

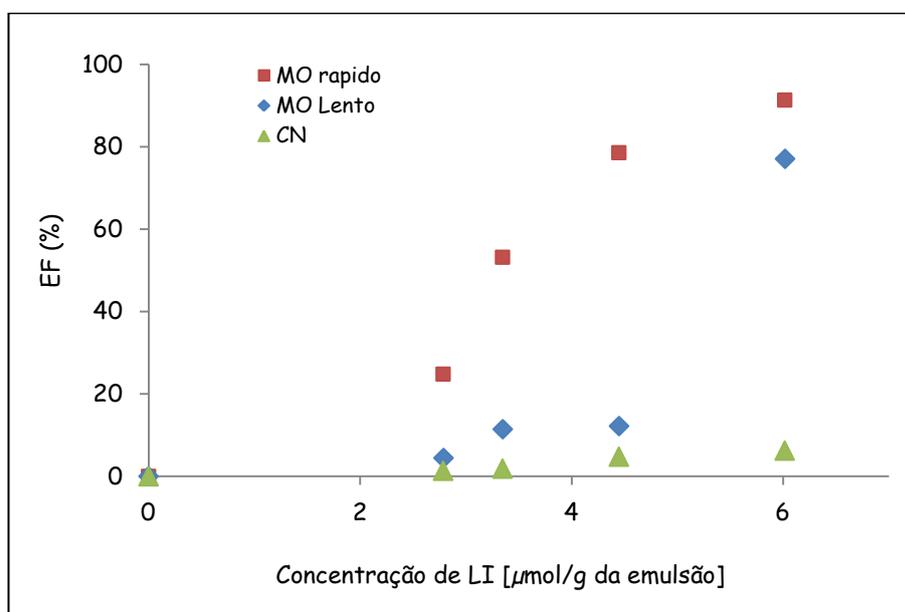


**Figura 38:** Temperatura vs tempo para testes conduzidos no sistema micro-ondas empregando distintos perfis de aquecimento e temperatura de aquecimento de 120°C.

Após analisar os distintos perfis de aquecimento foi realizado teste de quebra utilizando tais perfis a fim de verificar a eficiência de separação. A Figura 39 ilustra as eficiências obtidas aplicando os distintos perfis. Nestes ensaios foi utilizado apenas o líquido iônico  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , pelo fato do mesmo proporcionar maior eficiência de separação das emulsões sintetizadas neste trabalho. Nota-se que os maiores valores de eficiências foram obtidos empregando o perfil micro-ondas otimizado (rápido), ou seja, o aquecimento dielétrico é mais efetivo quando é aplicado a potência máxima e de maneira contínua nos primeiros instantes do aquecimento. Isto porque neste tipo de perfil as taxas de aquecimento são mais elevadas que o perfil micro-ondas lento (onde a potência é incidida gradualmente) e o convencional, como mostra a Figura 38. Além do perfil de aquecimento micro-ondas otimizado proporcionar aumento de temperatura em tempo relativamente mais curto, conseqüentemente proporciona um aumento mais rápido da temperatura no seio da amostra, favorecendo a redução da viscosidade da fase contínua (óleo) e a vibração das moléculas das gotas de água da fase dispersa, contribuindo para o rompimento do filme interfacial auxiliando o processo de separação das fases. Nota-se também que mesmo empregando o perfil de aquecimento micro-ondas lento a eficiência de separação é superior àquela obtida via aquecimento convencional, principalmente na concentração de 6,0  $\mu\text{mol/g}$  da emulsão, onde obteve-se um aumento significativo em relação às demais concentrações utilizadas, atingindo um percentual de aproximadamente 77% de remoção de água. Neste teste em particular, a

energia total aplicada (J) foi superior aos demais testes (Tabela 17), conseqüentemente proporcionou um aumento da temperatura do sensor do infravermelho (IR) indicando a presença de água livre em maior quantidade no fundo dos frascos. Vale destacar que nos ensaios realizados no micro-ondas multimodo, são utilizados quatro frascos de quartzo e a temperatura é medida no fundo de cada tubo por um dispositivo infravermelho, ao passo que o tubo 1 possui um sensor de temperatura a gás no seio do fluido. Esta água que se acumula no fundo do frasco absorve a radiação micro-ondas que será transformada em calor. Portanto uma maior quantidade de água acumulada no fundo do frasco irá favorecer maior absorção de energia micro-ondas auxiliando o processo de desmulsificação.

A Tabela 17 sumariza as concentrações de LI, energia total aplicada nos testes, temperaturas iniciais e finais do sensor IR e as eficiências de separação utilizando os distintos perfis de aquecimento micro-ondas. Os resultados mostram que a energia total aplicada influencia positivamente sobre a concentração de LI e eficiência de separação; quanto maior a concentração do LI maior a energia será dissipada, resultando em maior eficiência de separação. Como o LI apresenta interação com as micro-ondas (SILVA *et al*, 2013; LEMOS *et al*, 2010; HOFFMANN *et al*. 2003), a presença em maior quantidade deste composto no meio proporciona maior absorção na energia eletromagnética tornando o processo de desmulsificação mais efetivo.



**Figura 39:** Efeito do perfil de aquecimento na desmulsificação via aquecimento convencional (CN), micro-ondas rápido (MO) e micro-ondas lento para (MO) o  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ .

**Tabela 17:** Temperatura inicial e final do sensor infravermelho (IR), Energia total aplicada e eficiência de separação dos ensaios realizados no reator multimodo com os distintos perfis de aquecimento.

Testes				
Aquecimento Micro-ondas Rápido				
Concentração LI[ $\mu$ mol/g da emulsão]	Energia Total Aplicada (J)	Temperatura inicial ( $^{\circ}$ C) – Sensor IR <sup>1</sup>	Temperatura final ( $^{\circ}$ C) – Sensor IR <sup>2</sup>	Eficiência de Separação (%)
2,8	127772	27	98	24,83
3,4	164065	24	113	53,2
4,4	171529	25	117	78,60
6,0	191684	25	118	91,38
Aquecimento Micro-ondas Lento				
2,8	176457	26	92	4,45
3,4	176715	27	94	11,43
4,4	179602	28	112	12,20
6,0	214882	26	138	77,09

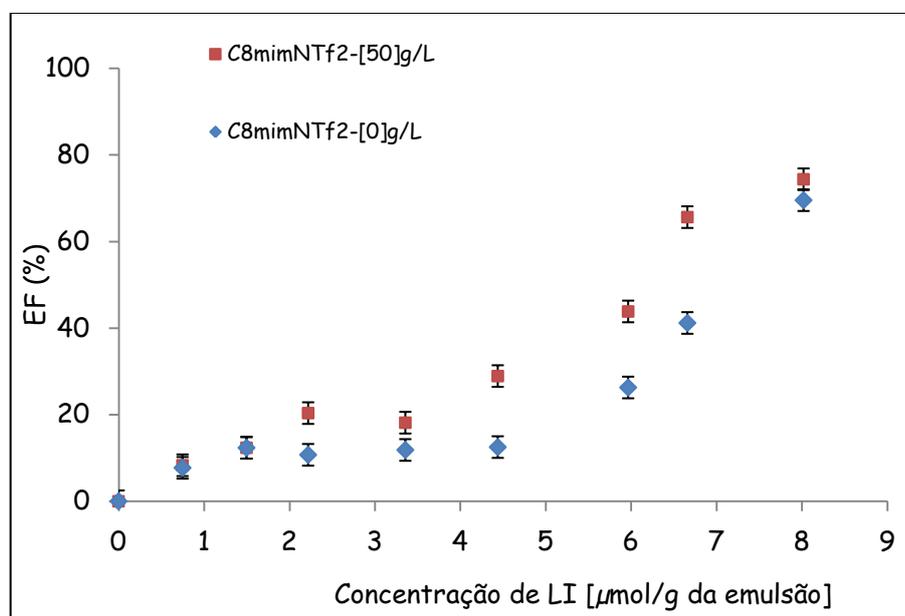
1 – Valor médio da temperatura inicial do IR

2 – Valor médio da temperatura final do IR

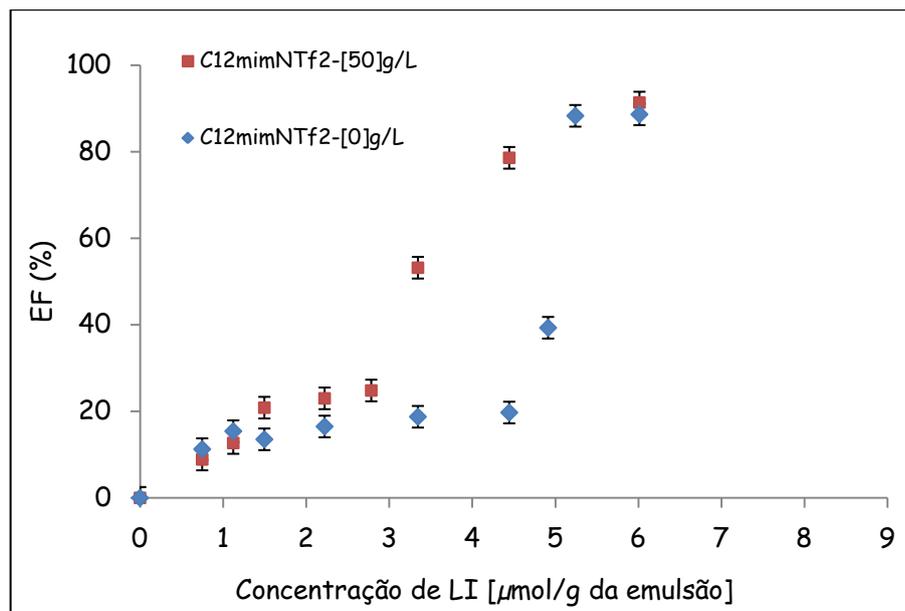
#### 4.3.4 - Efeito da composição da fase aquosa

A composição da fase aquosa pode ser variada em termos de concentração de sais, tipo de sais, pH, etc. Neste estudo foi avaliado unicamente a adição de NaCl com concentração de 50 g/L. Os líquidos iônicos empregados neste estudo foram o  $[C_8mim]^+[NTf_2]^-$ ,  $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ , devido os mesmos apresentarem maior eficiência de separação como mostrado nos itens anteriores. Nas Figuras **40** e **41** observa-se um efeito distinto do aumento do teor de NaCl na fase dispersa em função da concentração LI. Para ambos líquidos iônicos, nota-se uma eficiência superior nos ensaios empregando NaCl na fase dispersa. Segundo LEMOS *et al.* (2010) a composição da fase aquosa é uma variável que certamente influencia bastante a eficiência da separação em processos com adição de líquidos iônicos uma vez que esta composição afetará a solubilidade dos líquidos iônicos nas distintas fases e a disposição na fase água-óleo. Segundo ARNOLD (1998) a adição de eletrólitos é conhecida por alterar a tensão interfacial de uma emulsão aumentando a probabilidade de coalescência das gotas. BINNER *et al.* (2014) avaliaram a influencia da concentração de sal (NaCl) vs o tempo de separação em emulsões de petróleo tipo água/óleo utilizando aquecimento micro-ondas. Os autores observaram que as emulsões salinas separam mais rapidamente que as emulsões isentas de sais, devido à mudança nas propriedades dielétricas e da tensão interfacial, o que promove um gradiente térmico maior, aumentando a taxa de coalescência favorecendo a

separação das fases. Outro fato observado neste estudo é que nos ensaios com concentração superiores de 8,0 e 6,0  $\mu\text{mol/g}$  para o  $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  e  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  respectivamente, os valores de eficiências são próximos, para os dois sistemas (com sal e sem sal), onde o  $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  atingiu percentuais próximos a 70% para o sistema sem sal e 74% para o sistema com sal. Já nos ensaios empregando o  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  os percentuais encontrados foram 92% (com sal) e 89% (sem sal), aproximadamente. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, acredita-se que a composição da fase aquosa seja uma variável que deve ser dada bastante atenção, relacionando testes de desemulsificação com estudos de solubilidade de líquidos iônicos em função da composição da fase aquosa assim como investigar como mudanças nesta composição influenciam as propriedades interfaciais dos filmes tensoativos em presença de líquidos iônicos de natureza distinta.



**Figura 40:** Efeito do tipo da concentração de NaCl na eficiência de desemulsificação via micro-ondas para o  $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ .



**Figura 41:** Efeito do tipo da concentração de NaCl na eficiência de desemulsificação via micro-ondas para o  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ .

#### 4.3.5 - Efeito do modo de radiação micro-ondas

Outro parâmetro avaliado neste estudo foi o modo de aplicação de micro-ondas. Foram realizados ensaios de desemulsificação de emulsões de petróleo em dois reatores micro-ondas em modo batelada, com distintos modos de aplicação de micro-ondas, monomodo, onde a cavidade é projetada para direcionar as micro-ondas precisamente na amostra e o outro multimodo, onde a cavidade é consideravelmente maior que a anterior e possui paredes totalmente revestidas de material condutor (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2010).

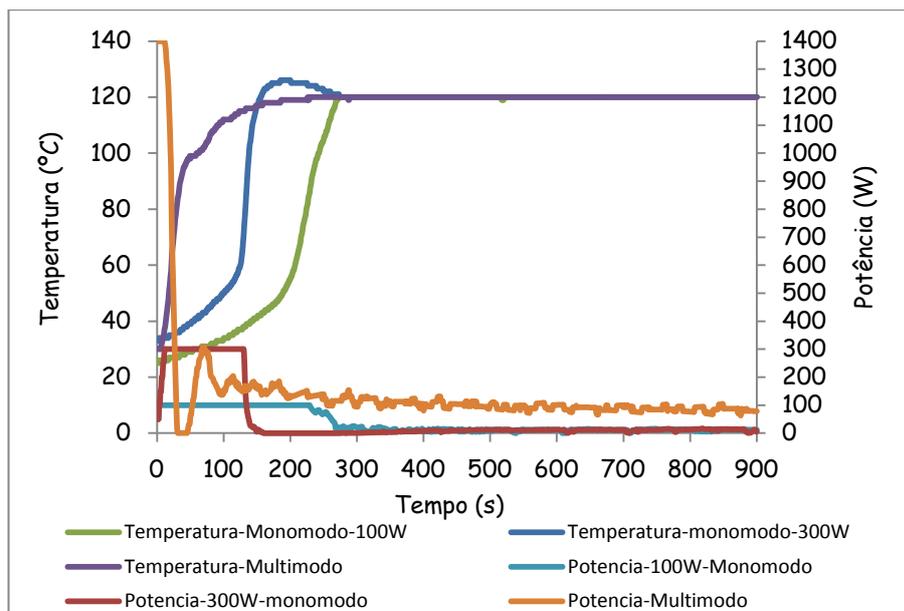
As condições experimentais destes testes foram: teor de água da fase aquosa de aproximadamente 37%, temperatura de 120°C, tempo de processo de 15 min, concentração do LI ( $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ) de 2,8  $\mu\text{mol/g}$  e concentração da fase aquosa de 50g/L, variando-se apenas o modo de radiação e a potência aplicada. A Tabela 18 sumariza os dados obtidos. Observa-se que os ensaios realizados no sistema monomodo mesmo com uma potência inferior que o sistema multimodo resultaram em valores superiores de eficiência. Isso pode ser explicado porque a utilização de cavidades monomodo permite definir posições precisas nas quais a intensidade do campo elétrico é máxima. A utilização deste tipo de cavidade tem a vantagem de permitir uma aplicação mais eficiente da energia micro-ondas, apresentando eficácia potencial três vezes maior. (STUERGA e DELMOTTE, 2002). Para estes ensaios

foram utilizadas massas semelhantes das emulsões que foram aquecidas nos distintos dispositivos.

**Tabela 18:** Valores de eficiência de separação de emulsões empregando distintos modos de aplicação micro-ondas.

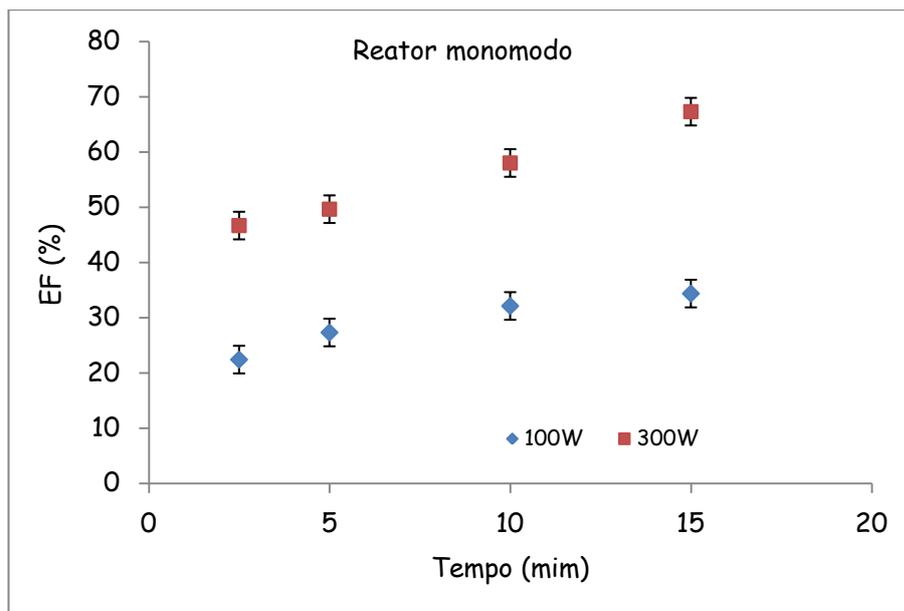
Tipo de radiação	Potência (W)	EF(%)
micro-ondas		
Monomodo	100	27,3 ( $\pm 2,5$ )
Monomodo	300	48,7 ( $\pm 2,5$ )
Multímmodo	1400	24,8 ( $\pm 2,5$ )

A Figura 42 mostra a variação da potência aplicada em função do tempo e temperatura via irradiação micro-ondas multimodo e monomodo para os ensaios descritos na Tabela 18, observa-se que a cavidade monomodo para as duas potências estudadas demandou maior tempo para atingir temperatura desejada em comparação com a cavidade multimodo. Na cavidade multimodo a potência total é aplicada nos primeiros minutos do teste fazendo com que o sistema atinja a temperatura desejada rapidamente. Por outro lado esta energia total incidida no início do teste vai decrescendo rapidamente em função do tempo. Já na cavidade monomodo apesar da energia incidida ser menor comparada com a multimodo ela se mantém constante em um período de tempo superior que a cavidade multimodo, isso para as duas potências avaliadas, favorecendo assim maior eficiência da separação. Vale ressaltar que no dispositivo multimodo a energia micro-ondas inicialmente aplicada à potência de 1400 W era modulada de acordo com a variação de temperatura no seio da amostra, uma vez que o sensor estaria ali alocado. O dispositivo monomodo, por sua vez, aplicava micro-ondas à potência máxima de 100 W e 300 W. Estas moduladas conforme a variação de temperatura no fundo do tubo, sem contato direto com a emulsão aquecida. Estas particularidades dos modos de aquecimento e sistema de medição devem ser consideradas quando se pretende efetuar um estudo comparativo sobre os modos de aplicação de micro-ondas para fins de processamento de emulsões.



**Figura 42:** Variação da potencia aplicada em função do tempo e temperatura via irradiação micro-ondas multimodo e monomodo.

Paralelamente foi feito um estudo cinético do tempo de reação em função da potência aplicada utilizando o reator micro-ondas monomodo, com objetivo de verificar a influência do tempo reacional e da potência na eficiência de desmulsificação. O tempo reacional é uma variável importante no processo industrial, pois uma vez otimizada, pode resultar em ganhos operacionais. Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas foram as mesmas citadas acima variando apenas o tempo de processamento e a potência aplicada. A Figura 43 mostra a eficiência de separação em função do tempo para as duas potências investigadas. Verifica-se que a eficiência de separação aumenta proporcionalmente com o aumento do tempo e da potência. Isso porque quanto maior a energia dissipada no meio, maior a agitação molecular da água da emulsão, com conseqüente aumento das taxas de coalescência e sedimentação das gotas de água. O maior tempo de processamento, por sua vez, auxilia no processo de sedimentação das gotas coalescidas e a conseqüente separação de fases. Portanto, ao promover-se a aplicação deste tipo de aquecimento nas plantas de processamento industriais, deve-se buscar o ponto ótimo entre o tempo de irradiação e a potência aplicada.



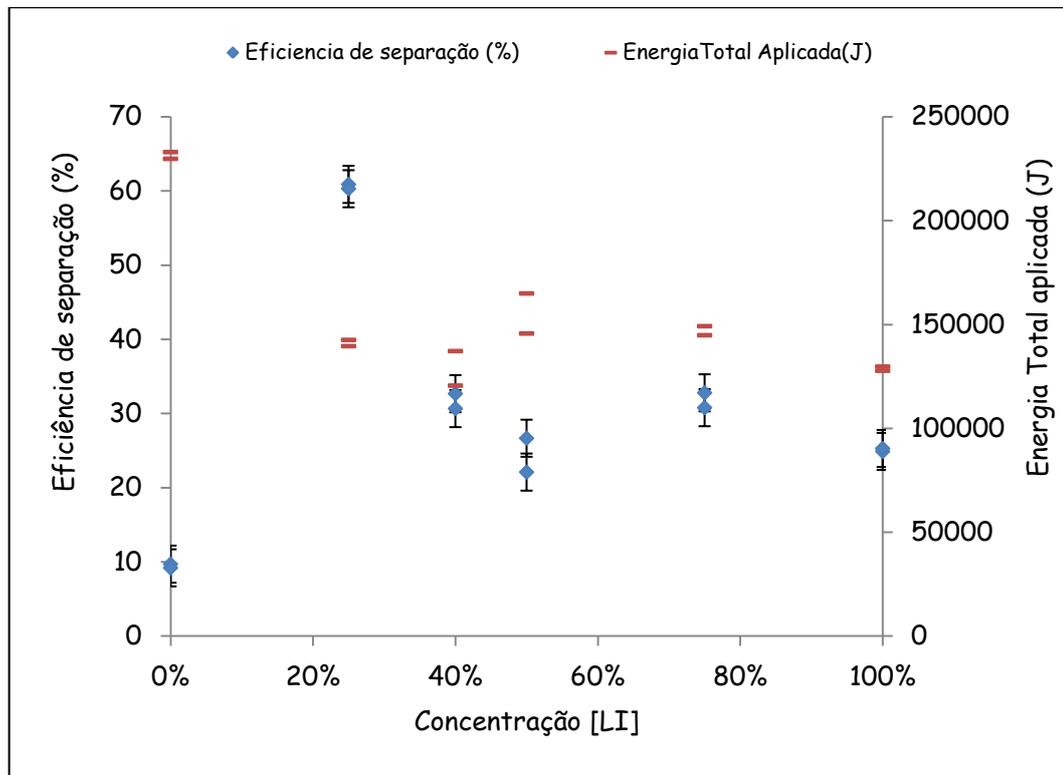
**Figura 43:** Eficiência da separação em função do tempo de reação e potencia aplicada, para os ensaios conduzidos no reator micro-ondas monomodo.

#### 4.3.6- Efeito do líquido iônico solubilizado em etanol

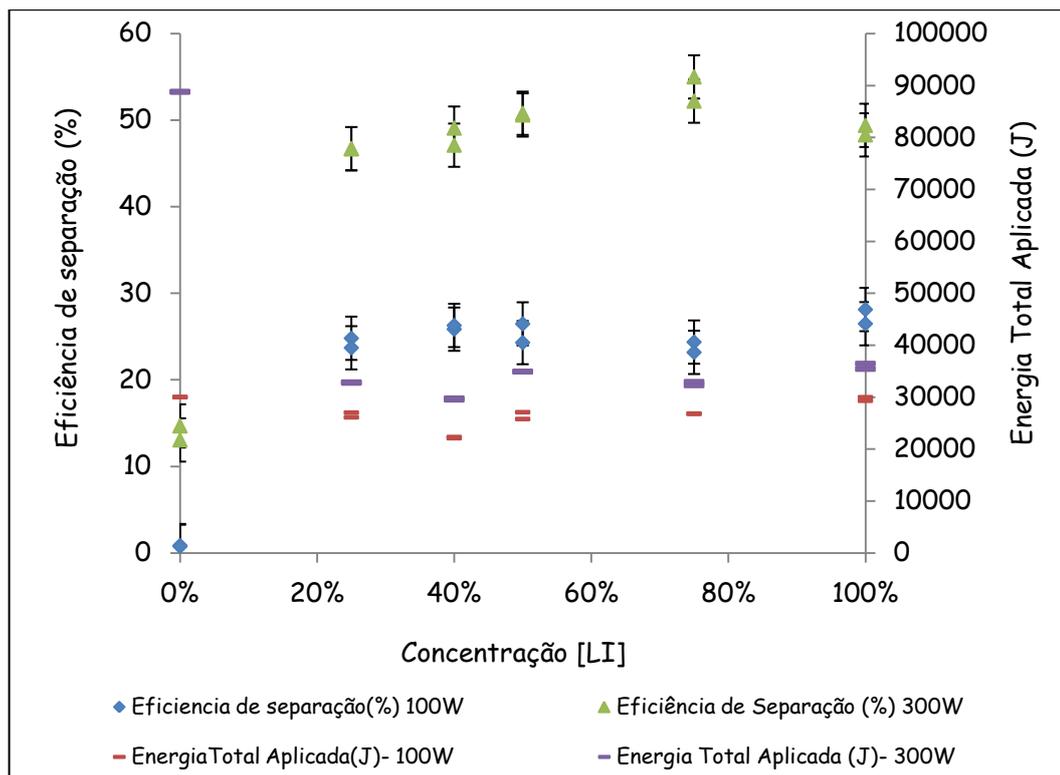
##### *C<sub>12</sub>mimNTf<sub>2</sub> solubilizado em etanol*

A Figura 44 mostra as eficiências obtidas e energia total aplicada (J) para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema multimodo em função da proporção do LI em etanol. Já na Figura 45 relacionam-se as eficiências obtidas e a energia total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema monomodo em função da proporção do LI em etanol. Vale ressaltar que para ambos os sistemas (multimodo e monomodo) foram realizados ensaios em duplicata apresentando um desvio máximo nos valores de eficiência de aproximadamente  $\pm 2,5\%$ . Nota-se que nos ensaios realizados com etanol puro a energia total aplicada foi superior para ambos os modos de irradiação, comparativamente com os demais ensaios. Isso pode ser explicado pelo fato do meio isento de líquido iônico demandar uma potência maior para alcançar a temperatura do processo (120 °C). Vale ressaltar que nestes ensaios as eficiências de separação foram inferiores aos demais, atingindo valores equivalentes a 0,9%, 13,05% e 9,7%, nas potências de 100W, 300W e 1400W, respectivamente. Observa-se que o ensaio de maior eficiência foi o multimodo com 25% de LI; nas demais proporções os valores de eficiência foram superiores apenas ao comparar com o sistema monomodo a 100W. Destaca-se que no sistema

monomodo a 300W os valores de eficiências obtidos foram superiores ao monomodo a 100W e ao multimodo (com exceção do 25% LI).



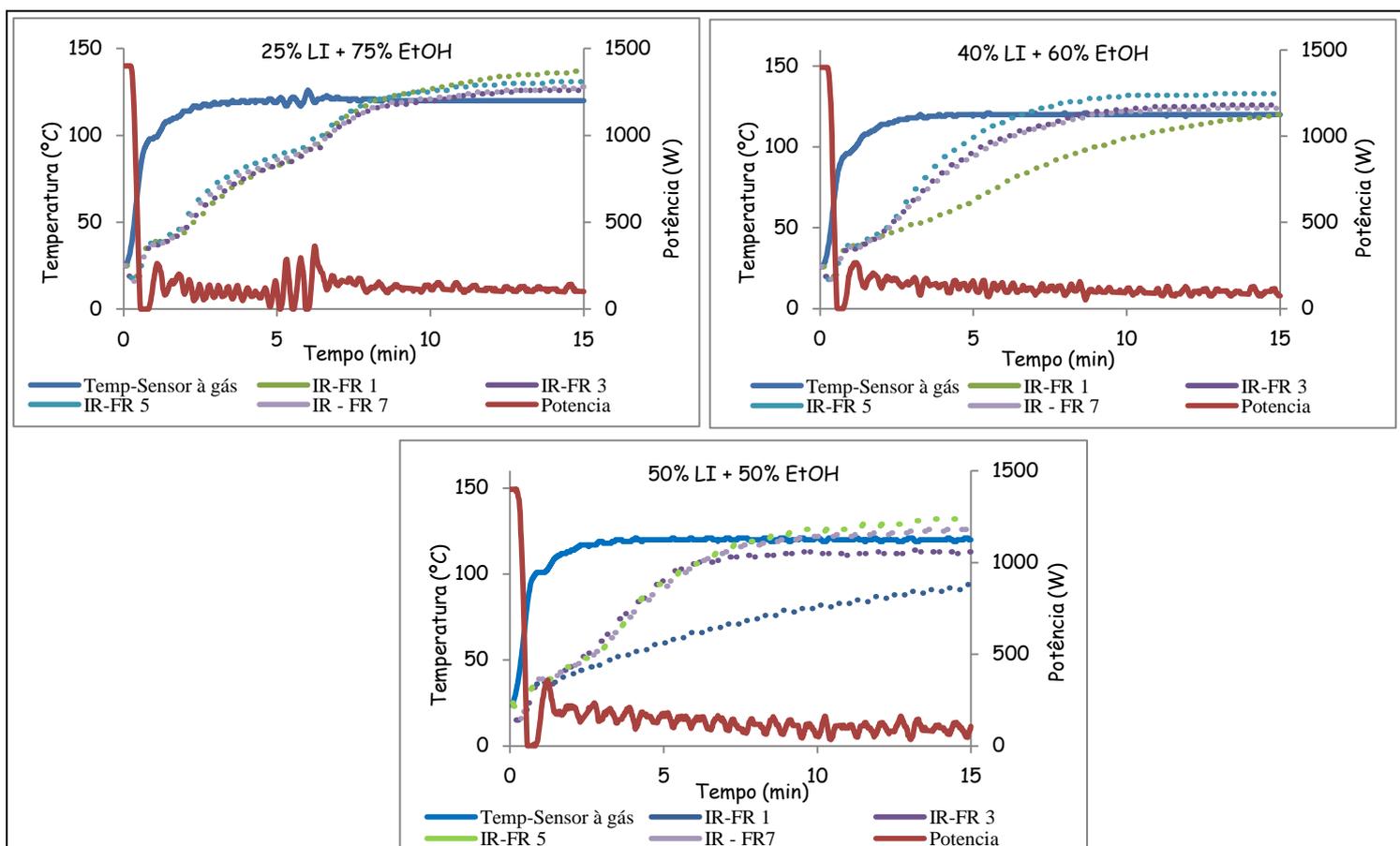
**Figura 44:** Eficiências obtidas e energia total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema multimodo em função da proporção do LI em etanol.



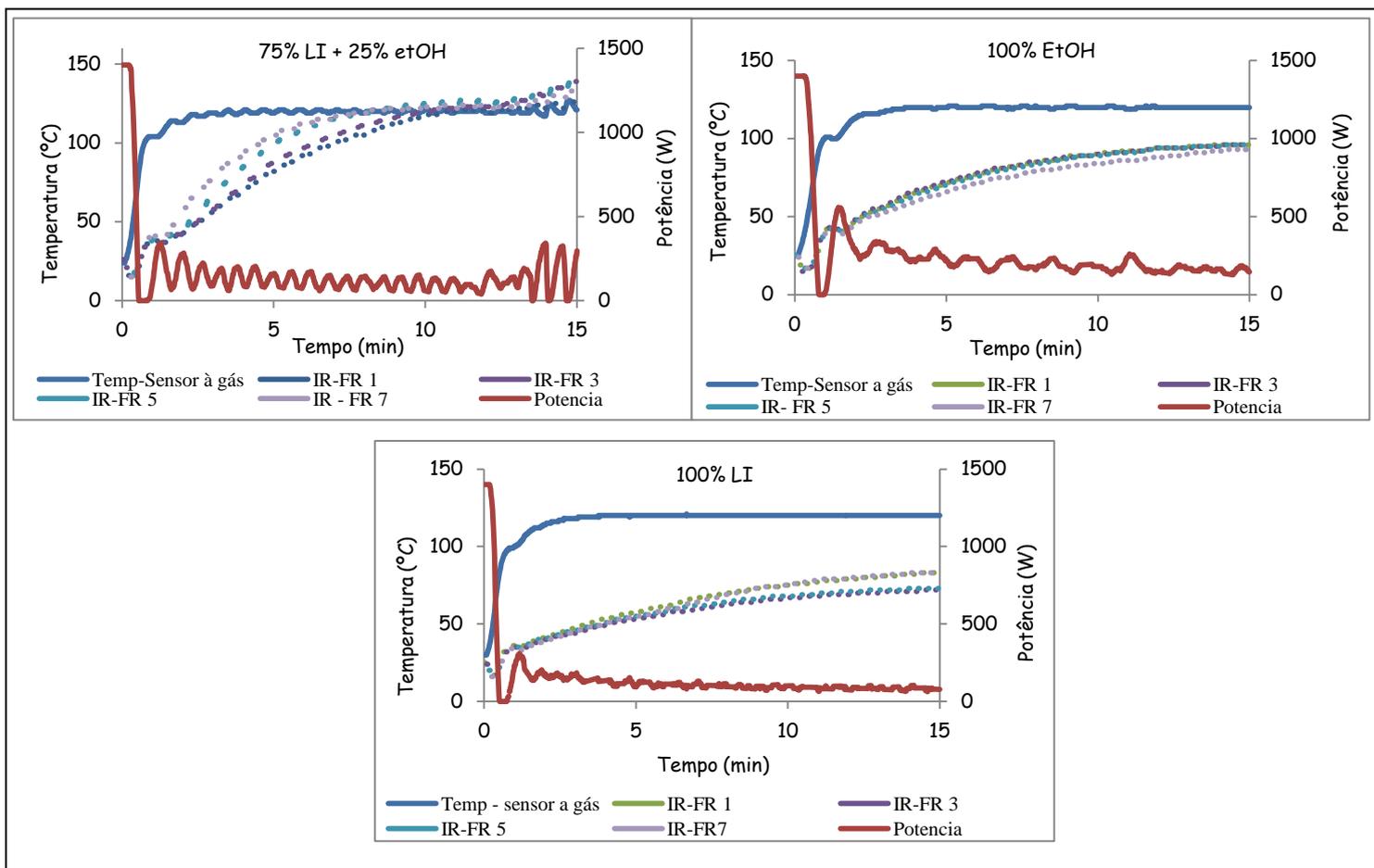
**Figura 45:** Eficiências obtidas e energia total aplicada para distintos ensaios conduzidos sob aquecimento micro-ondas no sistema monomodo em função da proporção do LI em etanol.

Outro fato observado neste estudo é que a quantidade de energia despendida e a eficiência de separação tanto no sistema monomodo como multimodo foi semelhante para as distintas condições, com exceção do ensaio realizado com a solução de 25%LI : 75%EtOH no sistema multimodo, o qual favoreceu maior eficiência, atingindo percentual próximo a 60% de remoção de água. Isso pode ser explicado pelo fato que houve um aumento na temperatura medida via sensor IR (infravermelho) em ambos os tubos, indicando a presença de maior quantidade de água livre no fundo do frasco. À medida que a formação de água livre acontece no sistema, esta água se acumula no fundo do frasco absorvendo uma quantidade significativa de radiação micro-ondas que será transformada em calor com o conseqüente aumento da temperatura da água separada. Estes aumentos de temperatura e as respectivas potências aplicadas são mostrados nas Figuras 46 e 47 ao longo de cada teste. Cabe destacar que o sensor a gás está imerso no seio da emulsão do frasco de quartzo localizado na posição 1 e o sensor IR fornece a temperatura do fundo exterior de cada frasco de quartzo. Devido à elevada espessuras do frasco de quartzo existem diferenças significativas entre as medidas de ambos os sensores. Com base em experiência prévia e em relatos da literatura, a temperatura medida pelo sensor a gás pode ser cerca de 30°C acima da temperatura determinada pelo sensor IR, quando o sistema não apresenta formação de água livre. Por fim, cabe enfatizar que

na condição de 25% de LI a Figura 48 revela uma intensa sedimentação de água livre para os 4 frascos, conforme pode-se inferir pelo cruzamento das curvas de temperatura do sensor IR em relação ao sensor a gás. Este desempenho foi superior ao sistema com 100% de LI e 100% de Etanol, refletindo assim a importância da boa dispersão do LI em um solvente, capaz de facilitar a mistura com a emulsão.



**Figura 46:** Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada no sistema multimodo para os ensaios com 25% LI:75% EtOH, 40% LI: 60% EtOH e 50% LI:50% EtOH.



**Figura 47:** Curvas de aquecimento da emulsão e potência aplicada no sistema multimodo para os ensaios com 75% LI:25% EtOH, 100% EtOH e 100% LI.

#### 4.3.7- Efeito da redução da viscosidade da fase óleo

Nesta etapa experimental foram sintetizadas emulsões, as quais na fase óleo foi adicionado solvente (ciclohexano) na proporção de 50% ciclohexano: 50% petróleo e água destilada. O ciclohexano utilizado foi da marca VETEC (99%) e a metodologia de síntese das emulsões foi a mesma citada na seção 3.3.5. Portanto o petróleo foi misturado ao ciclohexano com intuito de reduzir a viscosidade da fase óleo, facilitando o processo de desmulsificação e as medidas de tensão interfacial (seção 4.3.1). Foram realizados doze experimentos avaliando os seguintes parâmetros: influência da temperatura e o tipo de líquido iônico. Os LIs utilizados foram os baseados em cátion imidazólio e o ânion  $[NTf_2]$  e as temperaturas investigadas foram 25°C (ambiente), 60°C, 90°C e 120°C. Vale ressaltar que concentração

dos LIs na emulsão era de 4,45  $\mu\text{mol/g}$ . Foi testada apenas esta concentração porque a partir da mesma os valores de eficiências foram mais significativos, como observado no estudo cinético da concentração dos LIs descrito na seção 4.3.4. Os ensaios foram conduzidos no reator micro-ondas multimodo, exceto o realizado a temperatura de 25°C, para o qual foi realizado um teste de separação gravitacional. O teste gravitacional foi realizado em tubos graduados de 100 mL, onde foi adicionada uma massa de 100g da emulsão sintetizada com 4,45  $\mu\text{mol}$  de cada LI/g da emulsão. Em seguida foi feito o monitoramento de cada tudo para verificar a presença de água livre durante o período de 8h. A segregação de água livre não foi verificada com nenhum dos LIs avaliados, ou seja, a temperatura de 25°C não foi efetiva para proporcionar a separação das fases, mesmo com a viscosidade reduzida da fase óleo. A Tabela **19** mostra as condições experimentais e as características das emulsões sintetizadas. Nota-se que o diâmetro médio volumétrico ( $D_{4,3}$ ) das partículas de água nas emulsões estudadas nesta seção, onde foi adicionado ciclohexano na fase óleo, apresentou valores superiores comparados com as emulsões sintetizadas com óleo bruto. No primeiro caso foi obtido o valor médio de 18 $\mu\text{m}$  e no segundo o valor médio variou entre 8 a 13 $\mu\text{m}$  (seção 3.35) para a mesma metodologia de síntese. De fato, ao adicionar-se o ciclohexano na fase óleo as propriedades são alteradas, a exemplo da viscosidade, com consequente alteração da distribuição de tamanho de gota em relação ao sistema isento de solvente. Porém as emulsões sintetizadas neste estudo, mesmo com maior diâmetro médio permaneceram estáveis de tal forma que a formação de água livre no processo de quebra via micro-ondas unicamente era observada com o auxílio da adição de agentes desmulsificantes (líquidos iônicos).

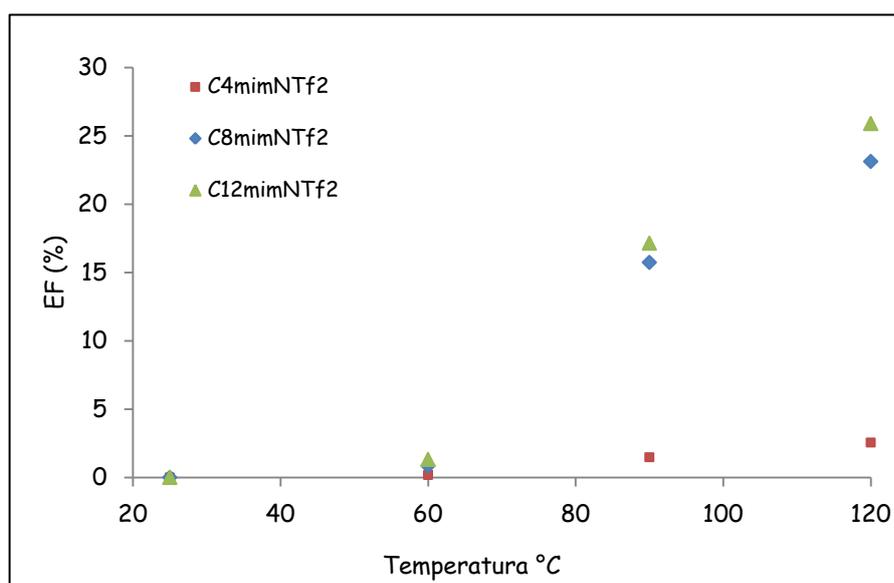
Outra condição experimental que influencia bastante a eficiência da desmulsificação é a temperatura do processo. A Figura **48** apresenta de forma gráfica os resultados dos ensaios conduzidos sob distintas temperaturas de processo e os distintos líquidos iônicos estudados. Observa-se o aumento na eficiência da separação com a temperatura do processo. Este efeito é particularmente intensificado para os testes realizados com o  $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Isso porque quanto maior o tamanho da cadeia alquílica do líquido iônico, maior é a eficiência de separação (SILVA *et al.* 2013). A influência da temperatura observada nestes ensaios pode ser explicada pelo fato que as taxas de coalescência e sedimentação das gotas de água assim como a viscosidade da fase óleo e a velocidade de difusão dos líquidos iônicos à interface devem ser largamente influenciadas pela temperatura, resultando numa cinética de desmulsificação mais rápida quando aplicadas maiores temperaturas.

**Tabela 19:** Condições experimentais e características das emulsões sintetizadas.

Ensaio							
C <sub>4</sub> mimNTf <sub>2</sub>							
Testes	Fase óleo	Temp. (°C)	Tempo (min)	DTG (4,3)	Concentração de LI [μmol/g]	TA <sub>0</sub> *	TA <sub>f</sub> **
1	50% solvente+50% óleo	25	15	18,3	4,45	35,92	35,92
2	50% solvente+50% óleo	60	15	17,4	4,45	36,17	36,10
3	50% solvente+50% óleo	90	15	16,9	4,45	38,36	37,79
4	50% solvente+50% óleo	120	15	19,1	4,45	33,69	32,83
C <sub>8</sub> mimNTf <sub>2</sub>							
5	50% solvente+50% óleo	25	15	18,3	4,45	35,92	35,42
6	50% solvente+50% óleo	60	15	17,4	4,45	36,17	35,86
7	50% solvente+50% óleo	90	15	16,9	4,45	38,36	29,62
8	50% solvente+50% óleo	120	15	19,1	4,45	33,69	25,90
C <sub>12</sub> mimNTf <sub>2</sub>							
9	50% solvente+50% óleo	25	15	18,3	4,45	35,92	34,82
10	50% solvente+50% óleo	60	15	17,4	4,45	36,17	35,69
11	50% solvente+50% óleo	90	15	16,9	4,45	38,36	29,12
12	50% solvente+50% óleo	120	15	19,1	4,45	33,69	24,97

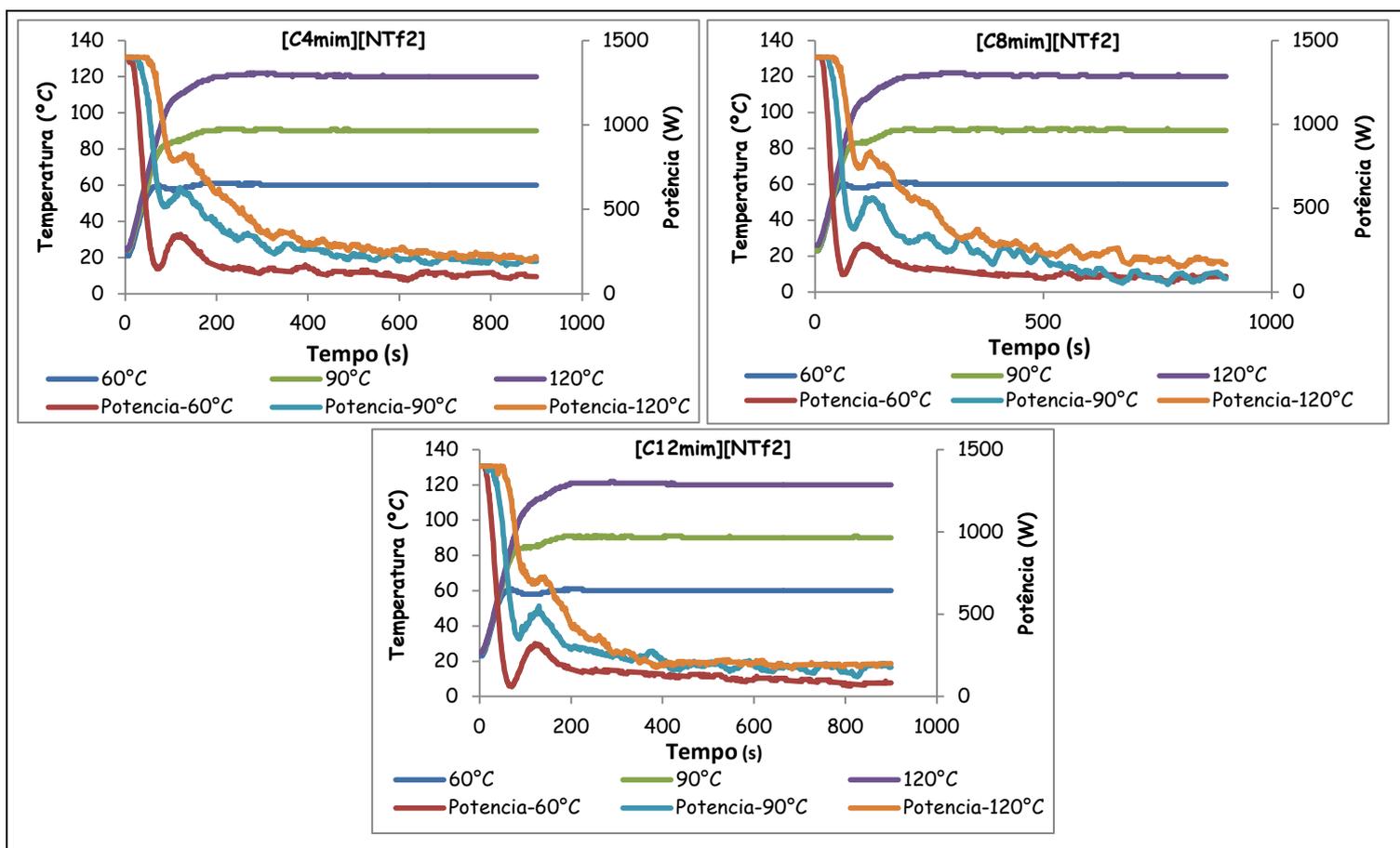
\*TA<sub>0</sub> – Teor de água inicial da emulsão.

\*\*TA<sub>f</sub> – Teor de água final da emulsão.



**Figura 48:** Eficiência de separação em função das temperaturas investigadas.

O perfil de aquecimento assim como a potência aplicada para os ensaios conduzidos sob distintas temperaturas empregando os líquidos iônicos são apresentados na Figura 49. Observa-se que o aumento da temperatura do processo requer, nos primeiros minutos de teste, aplicação da potência máxima permitida pelo equipamento (1400 W) durante um maior tempo, resultando numa energia micro-ondas aplicada mais elevada.



**Figura 49:** Curvas de aquecimento e potência aplicada para os testes conduzidos sob distintas temperaturas com os distintos líquidos iônicos.

Em seguida foi feito um comparativo dos ensaios realizados com os dois sistemas (petróleo/água destilada e petróleo/ciclohexano/água destilada), ambos a temperatura de 120°C. A Tabela 20 sumariza os resultados de eficiência obtidos. Nota-se que os ensaios conduzidos com o sistema 2, para qualquer tipo de líquido iônico estudado, a eficiência de separação é superior. Isso porque a diluição do petróleo diminui a viscosidade do sistema, e conseqüentemente o filme interfacial formado é menos rígido e/ou flexível, favorecendo o processo de desemulsificação. De acordo com ALI e ALQAM (2000) ao submeter dois líquidos imiscíveis ao íntimo contato, formar-se-á um filme interfacial viscoso entre ambas. No caso do petróleo, isso se dá devido à adsorção e rearranjo de moléculas tensoativas naturalmente presentes, acumulando-se na interface. A estabilidade da emulsão ali originada está diretamente ligada às características do filme interfacial. Este pode ser classificado em rígido ou flexível. Tal classificação depende de alguns fatores, entre os quais destacam-se as propriedades do petróleo e da água, o tempo de contato entre estes, o tipo e intensidade de cisalhamento, o teor de água da emulsão e os tipos e quantidades de agentes emulsificantes presentes. Com base nos resultados, acredita-se que a presença de solventes além de promover

a redução da viscosidade bulk do petróleo, contribui para a dispersão de espécies tensoativas do petróleo, favorecendo a formação de um filme interfacial mais frágil, que pode ser mais facilmente rompido pelo líquido iônico.

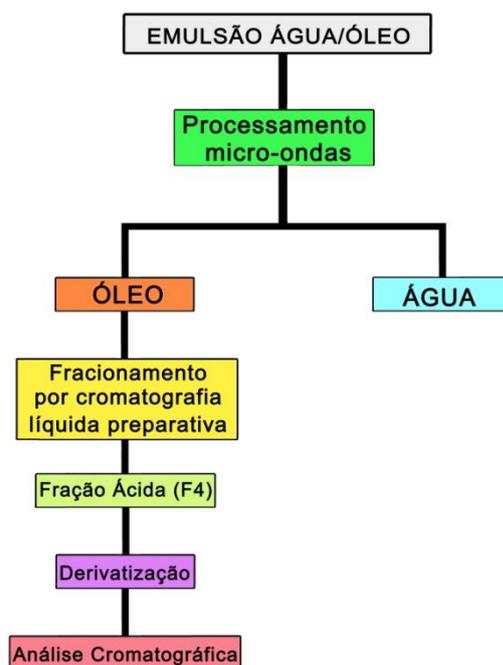
**Tabela 20:** Resultados de eficiência para distintos sistemas, conduzido no reator micro-ondas multimodo a 120°C.

Líquido Iônico	Sistemas (Emulsões)	Eficiência de separação (%)
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1	1,27
	2	2,55
[C <sub>8</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1	12,5
	2	23,12
[C <sub>12</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1	19,73
	2	25,9

1 - Petróleo/ água destilada  
2 - Petróleo/ciclohexano/ água destilada

#### **4.4- Estudo da partição das espécies polares**

Nesta seção serão descritos os resultados obtidos do processo de partição das espécies polares, com objetivo de avaliar o efeito das micro-ondas na qualidade da separação. A Figura 50 representa o esquema geral da proposta de estudo realizada, visando facilitar a compreensão de todas as etapas desenvolvidas e, dos resultados a seguir discutidos:

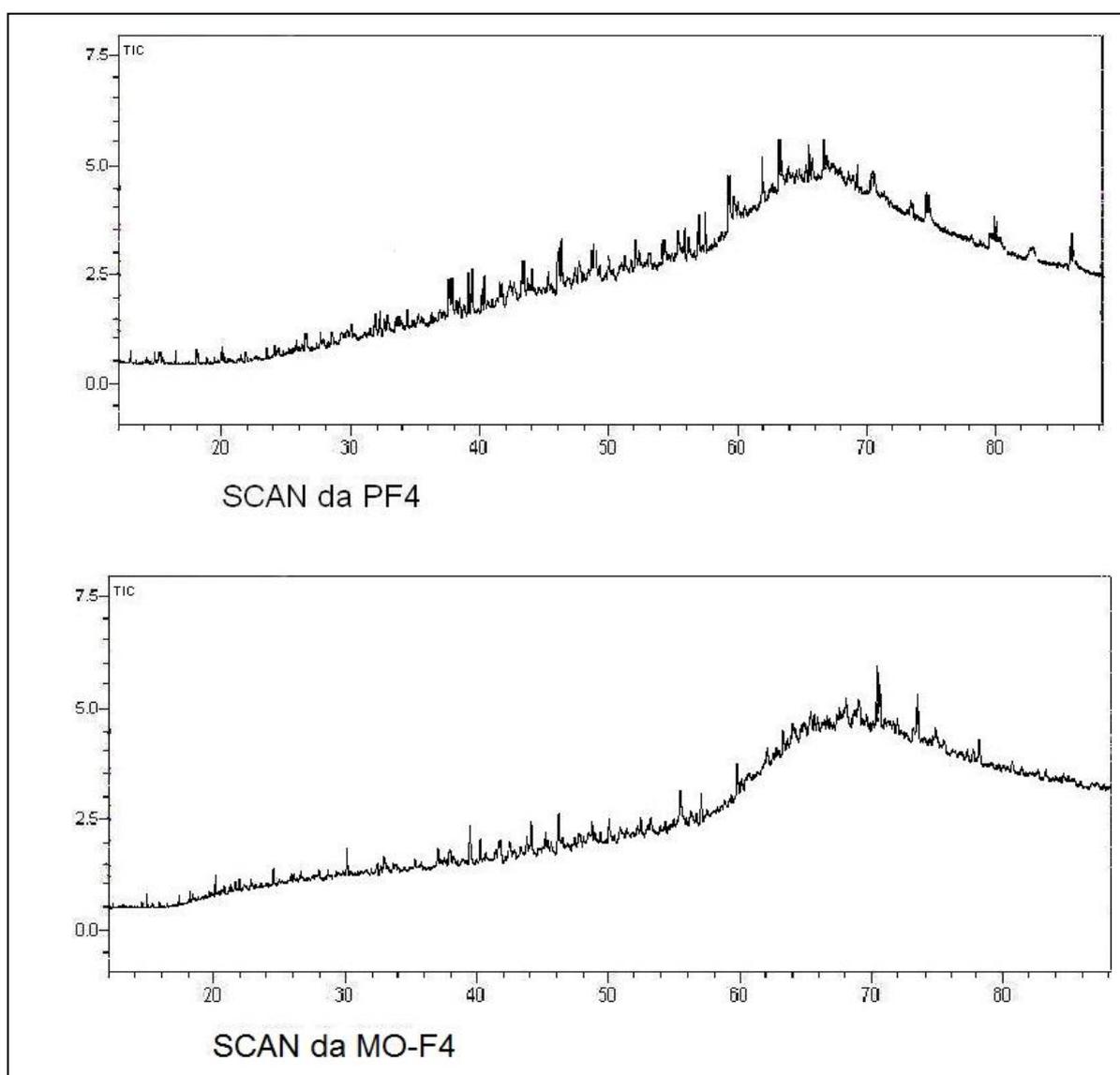


**Figura 50:** Esquema geral do método de extração e técnica de análise proposta neste trabalho.

#### *Análise preliminar dos compostos polares (ácidos) por GC/qMS utilizando modo SCAN*

As amostras de petróleo bruto e da fase oleosa oriunda do processo de desemulsificação por micro-ondas foram submetidas ao pré-fracionamento. Conforme descrito na seção de materiais e métodos, a fração de interesse recebeu as denominações PF4 (fração ácida oriunda do petróleo bruto) e MO-F4 (fração ácida da fase oleosa oriunda do processo de desemulsificação por micro-ondas). A Figura 51 representa os cromatogramas no modo SCAN (varredura linear de íons da espectrometria de massas) da análise das frações (PF4 e MO-F4) obtidas do pré fracionamento. Este modo permite uma investigação prévia dos picos base esperados no espectro de massas para séries homólogas referentes aos ácidos derivatizados com o TBDMSTFA. Os espectros de massas estão ilustrados no Anexo 2 deste trabalho. Observa-se que em ambos cromatogramas há picos mal resolvidos. Este fenômeno é chamado de UCM (mistura complexa não resolvida do inglês – *Unresolved Complex Mixture*) fenômeno este observado com frequência em amostras de petróleos analisadas por cromatografia gasosa, sendo representado por uma elevação da linha de base e ausência de resolução entre os picos nesta região do cromatograma (VENTURA *et al.*, 2008 e FREITAS *et al.* 2009). A ocorrência de UCM é devido à grande quantidade de isômeros e co-eluições verificadas nas amostras de petróleo. Ao comparar visualmente os dois cromatogramas nota-se que no cromatograma da fração MO-F4 há menos picos, porém com uma melhor resolução

do que no cromatograma da fração PF4. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato que após o processo de desemulsificação via micro-ondas alguns compostos ácidos de menor massa molecular podem ter migrado para fase aquosa, conforme observado por FREITAS *et al.* (2009). A tecnologia micro-ondas permite 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, compostos orgânicos polares. Uma possível explicação para este efeito 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. Talvez, esta particularidade das micro-ondas favoreça a partição de algumas espécies polares. Este efeito também foi observado por SILVA (2010).



**Figura 51:** Cromatograma no modo SCAN para as amostras PF4(fração ácida oriunda do petróleo bruto) e MO-F4(fração ácida da fase oleosa oriunda do processo de desemulsificação micro-ondas).

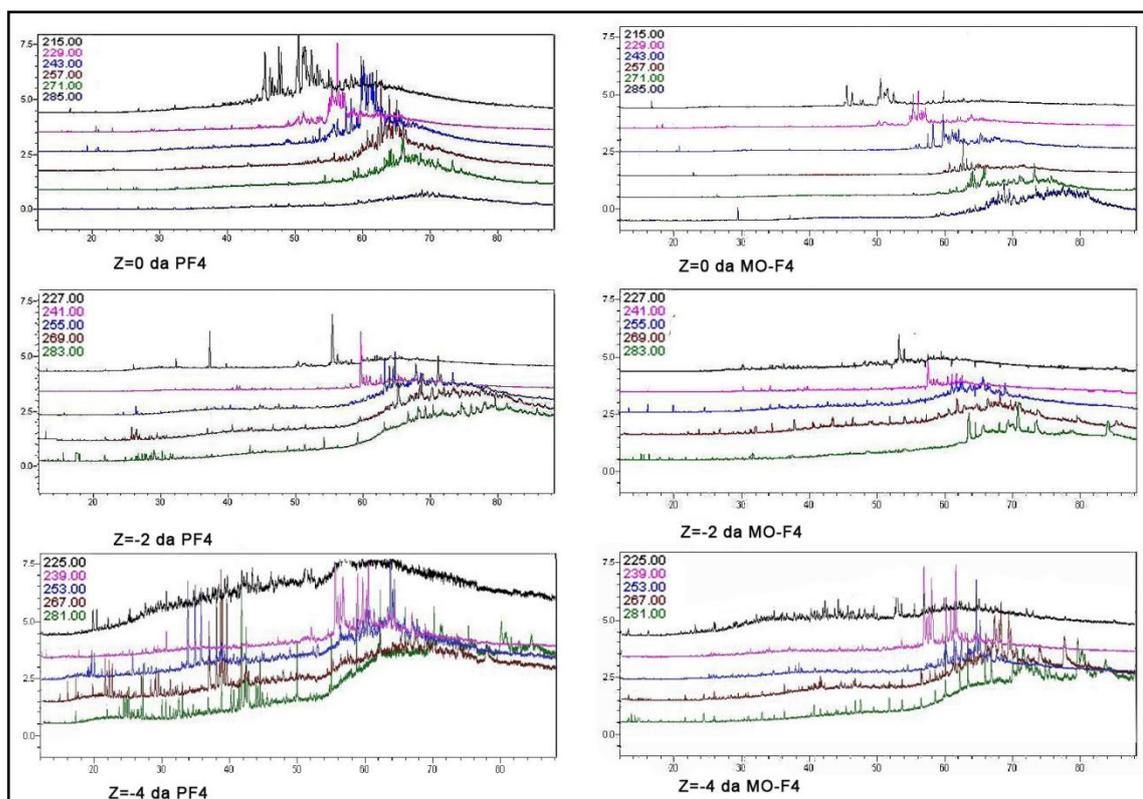
### ***Análise preliminar dos compostos polares (ácidos) por GC/qMS utilizando modo SIM***

Após a análise por GC/qMS no modo SCAN, foi feita, também, a análise pelo modo SIM (monitoramento de íons selecionados, do inglês *selected ion monitoring*). Este modo permite selecionar os íons correspondentes aos compostos de interesse. As Figuras 52 e 53 ilustram os cromatogramas de íons monitorados para alguns íons característicos de ácidos alifáticos ( $Z=0$ ), monocíclicos ( $Z=-2$ ), bicíclicos ( $Z=-4$ ), tricíclicos ( $Z=-6$ ), tetracíclicos ( $Z=-8$ ) e pentacíclicos ( $Z=-10$ ). Em ambos os casos observa-se a presença bastante significativa dos compostos até  $Z=-6$  na matriz analisada. Para os compostos supracitados foram monitorados os seguintes íons com seus respectivos números de carbonos (C):  $Z=0$ : 215(9C), 229(10C), 243(11C), 257(12C), 271(13C), 285(14C).;  $Z=-2$ : 227(10C), 241(11C), 255(12C), 269(13C), 283(14C) ;  $Z=-4$ : 225(10C), 239(11C), 253(12C), 267(13C) e 281(14C) respectivamente. E para os compostos tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos foram:  $Z=-6$ : 251(12C), 265(13C), 279(14C), 293(15C), 307(16C);  $Z=-8$ : 291(15C), 305(16C), 319(17C), 333(18C), 347(19C), 375(21C);  $Z=-10$ : 331(18C), 345(19C), 359(20C) e 373(21C) respectivamente, para as duas amostras analisadas. Embora tenham sido monitorados seis íons da família  $Z=-8$ , a análise do cromatograma e correspondente espectro de massas conduziu a identificação de três (291, 305 e 319). Para a família  $Z=-10$  foram monitorados quatro íons, porém não foi possível confirmar a presença de compostos. Continuando o estudo dos resultados cromatográficos para as duas amostras, observa-se picos com uma melhor resolução nos cromatogramas da amostra MO-F4, este comportamento já havia sido notado nos cromatogramas analisados no modo SCAN. Este fato pode estar associado à partição de alguns destes compostos para fase aquosa após o processo de desmulsificação, via micro-ondas, principalmente os compostos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos. De fato, ao observar os cromatogramas destes compostos para os dois casos, nota-se que, nos cromatogramas referentes a amostra MO-F4 há uma quantidade menor de picos, registrando regiões com menor co-eluição, comparadas aos cromatogramas obtidos para as amostras PF4. Provavelmente na região de eluição destes compostos da amostra PF4 tenha ocorrido menor resolução, comprometendo a identificação dos sinais de alguns picos. Este fenômeno também é observado nos cromatogramas dos compostos tetracíclicos ( $Z=-8$ ) e pentacíclicos ( $Z=-10$ ). Sinais de maior intensidade geralmente estão associados a ácidos acíclicos não ramificados. O aumento da cadeia carbônica e o número de anéis condensados provocam redução da intensidade do sinal, pois esses fatores são responsáveis pelo aumento do número de isômeros, uma vez que, aumentam as possibilidades de arranjos dos grupos substituintes em

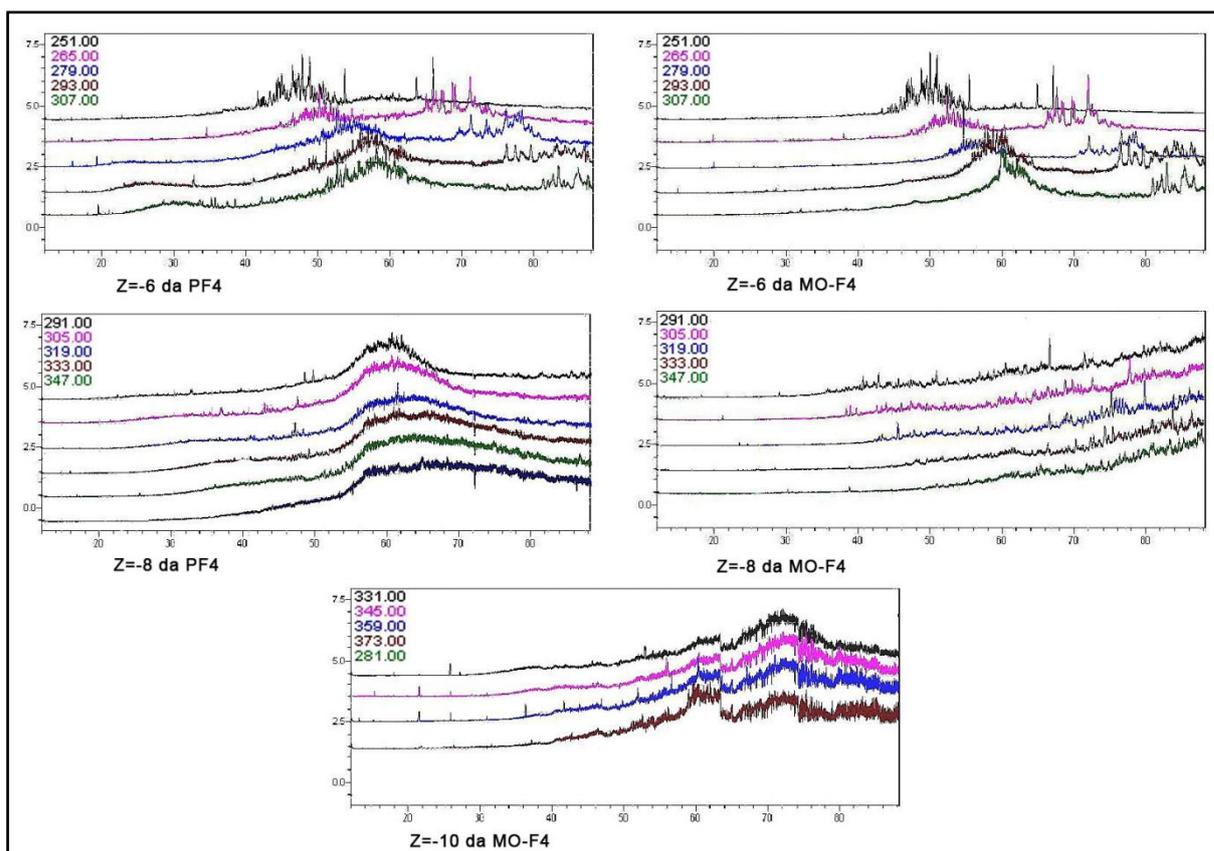
torno dos anéis. A presença de UCM é característica de regiões de eluição de ácidos naftênicos de cadeia longa e de maiores anéis condensados (CAMPOS, 2005; DAMASCENO, 2012 e DAMASCENO *et al.* 2013).

Segundo SILVA *et al.* 2014 e SILVA (2010) o aquecimento por micro-ondas favorece a migração de compostos polares para fase aquosa, principalmente de compostos alifáticos, monocíclicos e bicíclicos. O autor afirma ainda que outras espécies ácidas podem migrar a partir do petróleo bruto para fase aquosa, dependendo das variáveis operacionais utilizadas no processo de desemulsificação, incluindo tipo de aquecimento (micro-ondas e convencional), tempo de processamento, temperatura e pH da fase aquosa.

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 utiliza 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 para fins de melhoramento do óleo cru.



**Figura 52:** Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para ácidos naftênicos alifáticos (Z=0), monocíclicos (Z=-2) e bicíclicos (Z=-4) presentes na amostra PF4 e MO-F4 com análise de intervalo de tempo de 10 a 80 minutos.

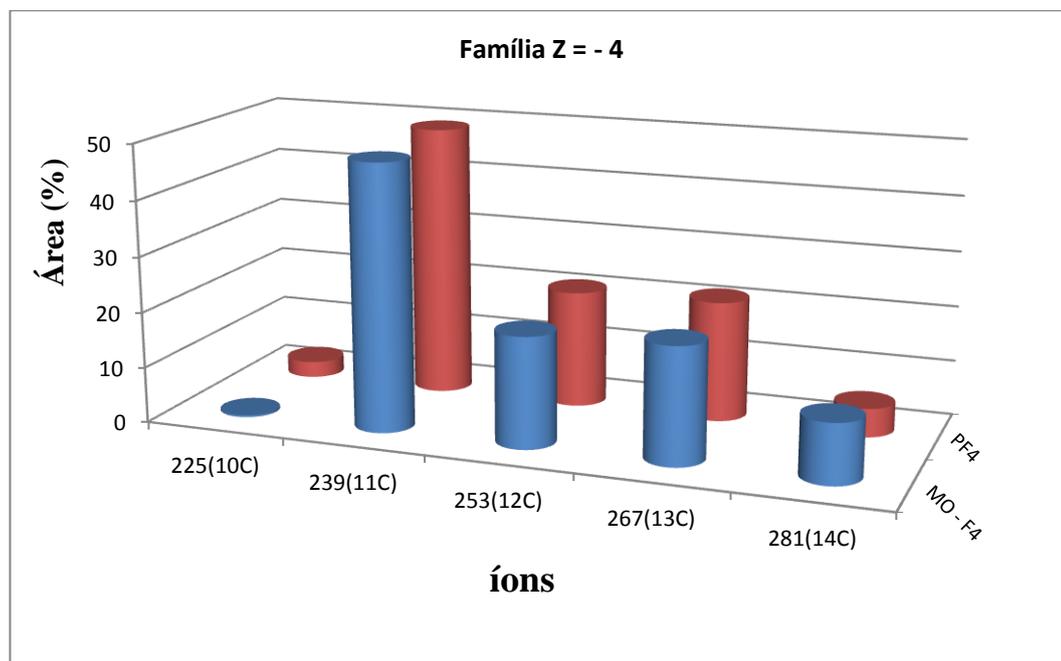


**Figura 53:** Cromatograma no modo SIM analisado por GC/qMS para tricíclicos (Z=-6), tetracíclicos (Z=-8) e pentacíclicos (Z=-10) presentes na amostra PF4 e MO-F4 com análise de intervalo de tempo de 10 a 80 minutos.

### *Análise Semi-quantitativa das Amostras Oleosas*

Nesta etapa foi realizado a análise semi-quantitativa de algumas famílias de compostos (Z = - 4), com a intenção ilustrativa da migração de compostos menos complexos para fase aquosa. Na Figura 54 estão plotados os percentuais de área dos compostos ácidos bicíclicos encontrados nas amostras PF4 e MO-F4 obtidos nas amostras investigadas. Através da distribuição de ácidos representados na Figura 54 é possível verificar que os ácidos bicíclicos com 11 átomos de carbonos estão presentes em maior percentual que os demais, em ambas as amostras, atingindo um percentual de 47,94% para a amostra MO-F4 e 49,13% para a amostra PF4. Nota-se também que a intensidade dos íons para todos os compostos encontrados é menor na amostra MO-F4 que a PF4 (exceto o composto com 14 átomos de carbono). Este comportamento é também verificado na Figura 52, a qual faz o comparativo dos cromatogramas das amostras antes e após micro-ondas, onde os cromatogramas dos íons dos

ácidos tem uma resolução maior na amostra MO-F4 do que na PF4. Permitindo afirmar que as micro-ondas favorecem a partição de alguns compostos polares para fase aquosa.



**Figura 54:** Percentuais das áreas dos íons das amostras PF4 e MO-F4 *versus* massa de íons e número de carbonos da família Z = - 4.

## Capítulo 5

### *5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros*

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.

Esta tese apresentou a aplicação da tecnologia micro-ondas e líquidos iônicos para a quebra de emulsões de petróleo; além disso, avaliou a influência das micro-ondas na partição de espécies ácidas presentes na fase oleosa recuperada no processo de quebra. Para tanto, foi implantada uma metodologia de extração e caracterização cromatográfica para identificação de espécies ácidas presente no petróleo bruto e após processamento micro-ondas, de modo a avaliar a remoção ou partição destas espécies presentes no petróleo.

Os resultados de partição obtidos até então são essencialmente qualitativos. Porém é possível afirmar que as micro-ondas favorecem a partição de espécies ácidas para fase aquosa, uma vez que foi observado que na fase oleosa oriunda do processo de desmulsificação via micro-ondas e líquidos iônicos ocorre decréscimo de compostos polares, comparado ao petróleo bruto. Uma possível explicação para este efeito 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. Talvez esta particularidade das micro-ondas favoreça a partição de algumas espécies polares.

Os ensaios de aplicação de líquidos iônicos no processo de quebra de emulsões de petróleo estáveis auxiliada por micro-ondas mostraram que os líquidos iônicos influenciam positivamente na desmulsificação de petróleos. O seu efeito é bastante acelerado pela ação

das micro-ondas, o que pode ser explicado pela grande interação daquelas substâncias com a radiação.

Alguns dos ensaios realizados resultaram em eficiências de separação bem elevadas, superiores a 90%, obtidos em um curto intervalo de tempo. No que se refere ao líquido iônico, nota-se que uma simples mudança no ânion da molécula do líquido iônico pode acarretar diferença nas concentrações a serem aplicadas. Especificamente para os líquidos iônicos estudados, os resultados indicaram que a desemulsificação nas condições empregadas é favorecida. Ao utilizar líquido iônico mais hidrofóbico, ou seja, com menor solubilidade na fase aquosa e maior cadeia alquílica do cátion, pode-se atingir eficiências de remoção de água da ordem de 92%. Quando o desempenho da desemulsificação destes líquidos iônicos puros é comparado com um desemulsificante comercial, maiores concentrações de líquidos iônicos ainda são necessárias. No entanto, a seleção de um solvente adequado pode facilitar a mistura do líquido iônico no petróleo bruto, produzindo melhores resultados de desemulsificação em menores concentrações. Outros parâmetros adotados nos diversos testes realizados como adição de NaCl na fase dispersa, modo de radiação micro-ondas, redução da viscosidade da fase contínua também influenciaram na eficiência de separação. Portanto, os resultados obtidos indicam o grande potencial dos líquidos iônicos na aplicação de interesse.

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

- Avaliação de um amplo conjunto de condições experimentais de temperatura, pressão e teor de água;

- Investigação das condições operacionais do processo de quebra de emulsões de petróleos pesados via micro-ondas com adição de distintos líquidos iônicos com vistas à redução da temperatura de separação. Espera-se nesta etapa avaliar como o tempo de processo, a concentração de LI e a potência de irradiação podem ser manipulados de modo a garantir elevadas eficiências de separação sob temperaturas na faixa de 60-80°C. A motivação para esta etapa é o interesse industrial na redução da temperatura atual de processamento do petróleo pesado em investigação (120°C).

- Investigação da influência das micro-ondas e líquidos iônicos na extração de compostos nitrogenados e sulfurados. A partir de condições específicas de processamento que resultem em elevadas eficiências de quebra de emulsão, podem ser avaliadas as concentrações

de espécies nitrogenadas e sulfuradas resultantes no petróleo recuperado no processo e confrontadas com a concentração destas espécies no petróleo original. Neste quesito é importante tentar identificar as condições que favorecem a remoção dessas espécies com auxílio de LIs.

- Avaliação quantitativa da partição de compostos polares nas fases óleo e aquosa, para fins de quantificação da eficiência de remoção de compostos.

### *6 Produções Científicas Geradas Neste Trabalho*

#### *Trabalhos Publicados em Anais e Eventos (Trabalhos Completos)*

1. **SILVA, E. B.**, FERREIRA, B. M. S., SANTOS, A. F., Dariva, C., SANTOS, D., FRANCESCHI, E., BRITO, M. P., BARBOSA, M. S., GUIMARÃES. REGINA C. L., GUARNIERI, R. A., FORTUNY, M. Aplicação de Líquidos Iônicos e irradiação micro-ondas no processamento de emulsões de petróleo pesado In: VII Congresso Brasileiro de Termodinamica Aplicada, 2013, Uberlandia. **VII Congresso Brasileiro de Termodinamica Aplicada**, 2013.
2. **SILVA, E. B.**, BRITO, M. P., BARBOSA, M. S., SANTOS, D., Dariva, C., SANTOS, A. F., FERREIRA, B. M. S., FRANCESCHI, E., GUIMARÃES. REGINA C. L., GUARNIERI, R. A., FORTUNY, M. Uso Combinado de Irradiação Micro-ondas e Líquidos Iônicos na Quebra de Emulsões de Petróleo In: 7º PDPETRO, 2013, Aracaju. **7º PDPETRO - Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2013.
3. **SILVA, E. B.** GONCALVES, C. I. S., BARBOSA, M. S., DARIVA, C., FRANCESCHI, E., SANTOS, A. F., SANTOS, D., FORTUNY, M., CAMPOS, M.C.V., Microwave Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions: Analysis of Acid Species Recovered in the Aqueous Phase In: ExTech 2013 - 15th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 2013, João Pessoa, **ExTech 2013 - 15th International Symposium on Advances in Extraction Technologies**, 2013.
4. **SILVA, E. B.**, GONCALVES, C. I. S., BARBOSA, M. S., SANTOS, D., Dariva, C., FRANCESCHI, E., SANTOS, A. F., GUARNIERI, R. A., FERREIRA, B. M. S., GUIMARÃES. REGINA C. L., FORTUNY, M. Aplicação de líquidos iônicos na quebra de emulsões de petróleos pesados In: In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012, Búzios. **COBEQ2012 - XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**, 2012. p.12878 - 12885.

#### *Trabalhos Publicados em Anais e Eventos (Resumos)*

1. **SILVA, E. B.** GONCALVES, C. I. S., SANTOS, D., BARBOSA, M. S., BRITO, M. P., FRANCESCHI, E., Dariva, C., SANTOS, A. F., FORTUNY, M. Avaliação das Propriedades Físicas de Líquidos Iônicos Baseado em Cation Imidazolio e Piridínio In: II Workshop de Engenharia de Petróleo, 2013, Campina Grande. **II Workshop de Engenharia de Petróleo**, 2013.
2. **SILVA, E. B.**, GONCALVES, C. I. S., SANTOS, D., BARBOSA, M. S., BRITO, M. P., FRANCESCHI, E., Dariva, C., SANTOS, A. F., FORTUNY, M. APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS E RADIAÇÃO MICRO-ONDAS NO

PROCESSAMENTO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO PESADO In: 14° SEMPESQ - Semana de Pesquisa, 2012, Aracaju. **Gente Plural Soluções Singulares: A Internacionalização no Brasil.**, 2012.

3. **SILVA, E. B., BARBOSA, M. S., GONCALVES, C. I. S., BRITO, M. P., DARIVA, C., FRANCESCHI, E., FORTUNY, M., SANTOS, A. F.** Avaliação das Propriedades Físicas de Líquidos Iônicos Baseados em Cation Imidazólio e Piridínio In: *Gente Plural, soluções singulares. A internacionalização da Ciencia no Brasil, 2012, Aracaju. 14° SEMPESQ - Semana de Pesquisa, 2012.*
4. **SILVA, E. B., GONCALVES, C. I. S., BARBOSA, M. S., DARIVA, C., FRANCESCHI, E., SANTOS, A. F., SANTOS, D., FORTUNY, M.** Desemulsificação de Emulsões de Petróleo Pesado Utilizando Líquidos Iônicos e Irradiação Micro-ondas In: 13ª SEMPESq - Direito e Educação no Brasil das Diferenças, 2011, Aracaju. **13ª SEMPESq - Direito e Educação no Brasil das Diferenças, 2011.**
5. **SILVA, E B, SANTOS, D., FORTUNY, M., SANTOS, A. F.** Análise do Efeito das Micro-ondas no Processamento de Emulsões de Petróleo Pesado In: 12ª SEMPESq, 2010, Aracaju. **12ª SEMPESq, 2010.**

#### **Artigos Publicados**

1. **SILVA, E.B., SANTOS, D., ALVES, D. R. M., BARBOSA, M. S., GUIMARÃES, R. C. L., FERREIRA, B. M. S., GUARNIERI, R. A., FRANCESCHI, E., DARIVA, C., SANTOS, A. F., FORTUNY, M.** Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, v.27, p.6311 - 6315, 2013.
- 2 **SILVA, ELISÂNGELA B., SANTOS, DENISSON, DE BRITO, MAYARA PAES, GUIMARÃES, REGINA C. L., FERREIRA, BIANCA M. S., FREITAS, LISIANE S., DE CAMPOS, M. CECÍLIA V., FRANCESCHI, ELTON; DARIVA, CLÁUDIO, SANTOS, ALEXANDRE F., FORTUNY, MONTSERRAT.** Microwave Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions: Analysis of Acid Species Recovered in the Aqueous Phase, *Fuel*, 2014.

### 7 Referências Bibliográficas

ABBOTT, A.P.; CAPPER, G.; DAVIES, D.L. MUNRO, H.; RASHEED, R.K.; TAMBYRAJAH, Preparation of novel moisture-stable, Lewis acidic liquids containing quaternary salts with function side chains, *V. Chem,Commum*, p. 2010, 2001.

ABDULBARI, H. A.; ABDURAHMAN, N. H.; ROSLI, Y. M.; MAHMOOD, W. K. and AZHARI, H. N. Demulsification of petroleum emulsions using microwave separation method, *International Journal of the Physical Sciences Vol. 6(23)*, p. 5376-5382, 2011.

AICHELE, C. P.; CHAPMAN, W. G.; RHYNE, L. D.; SUBRAMANI, H. J.; HOUSE, W. V. Analysis of Formation of Water-in-Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 23, p. 3674-3680, 2009.

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

ALI, M. F. and ALQAM, M.H. The Role of Asphaltenes, Resins and Other Solids in the Stabilization of Water in Oil Emulsions and its Effects on Oil Production in Saudi Oil Fields, *Fuel* 79, p. 1309–1316, 2000.

ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO M., SOTO, A. Phase behaviour of 1-methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of *n*-alkane chain length. *Fluid Phase Equilibria* 263 p. 176–181, 2008.

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

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

ARCE, A.; EARLE, M.J.; RODRIGUEZ, H.; SEDDON, K.R. Separation of Aromatic Hydrocarbons from Alkanes using the Ionic Liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl} amide. *Green Chem.* 9, p. 70-74. 2007.

ARLA, D.; FLEISNKI, L.; BOURIAT, P. and DICHARRY, C., Influence of Alkaline pH on the Rheology of Water/Acidic Crude Oil Interface, *Energy Fuels* 25, p.1118–1126, 2011.

ARNOLD K, STEWART M. **Surface production operations – design of oil handling systems and facilities**. 3rd ed. Elsevier; 1998.

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.

- BAHADUR, I. and DEENADAYALU, N. Apparent molar volume and apparent molar isentropic compressibility for the binary systems {methyltrioctylammoniumbis (trifluoromethylsulfonyl) imide + ethyl acetate or ethanol} at different temperatures under atmospheric pressure. *Thermochimica Acta*, 566, p. 77– 83, 2013.
- BARANYAI, K.J., DEACON, G.B., MACFARLANE D.R., PRINGLE J.M., SCOTT, J.L., Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures, *Aust. J. Chem.* 57 (2) 145–147, 2004.
- 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.
- BERLAN, J.; Microwaves in chemistry : another way of heating reaction mixture, *Radiat. Phys. Chem.*, 45(4), p. 581-589, 1995.
- BERTHOD, A.; RUIZ-ÁNGEL, M.J.; CARDA-BROCH, S. Ionic Liquids in Separation Techniques, *Journal of Chromatography A*, 1184, p. 6–18, 2008.
- BINNER, E.R.; ROBINSON, J.P.; SILVESTER, S.A.; KINGMAN, S.W.; LESTER, E.H. Investigation into the mechanisms by which microwave heating enhances separation of water-in-oil emulsions, *Fuel* , v.116, p. 516–521, 2014.
- BINKS, B. P. and LUMSDON, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size, *Langmuir*, 17, p. 4540-4547, 2001.
- BOWERS, J.; CRAIG P. B., MARTIN, P. J.; GUTIERREZ, M. C. V. Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids, *Langmuir*, 20, p. 2191 – 2198, 2004.
- BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, O.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ration on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 23, p. 1568-1574, 2009.
- BOTHA, G. E.; OLIVEIRA, J. C.; AHRNÉ, L. Microwave assisted air drying of osmotically treated pineapple with variable power programmes. *Journal of Food Engineering*, 108, p. 304-311, 2012.
- BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE J.*, 47, 2384-2389, 2001.
- 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.
- BUDARIN, V. L.; ZHAO, Y.; GRONNOW, M. J.; SHUTTLEWORTH, P. S.; BREEDEN, S. W.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H. Microwave-mediated pyrolysis of macro-algae. *Green Chemistry*, 13, p. 2330-2333, 2011.

BURRELL, A.K.; SESTO, R.E. Del; BAKER, S.N.; MCCLESKEY, T.M.; BAKER, G.A. The Large Scale Synthesis of Pure Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids *Green Chem.* 9 449–454, 2007.

CAMMARATA, L.; KAZARIAN, S. G.; SALTER, P. A. and WELTON T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 3, p. 5192-5200, 2001.

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.

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*, v.1105, p. 95–105, 2006.

CASSOL, C. C., UMPIERRE, A. P., EBELING, G., FERRERA, B., CHIARO, S. S. X., DUPONT, J., On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids, *Int. J. Mol. Sci.*, v.8, p. 593-605, 2007.

CHA, C.Y.L. Microwave Process and Apparatus for Breaking Emulsions. Patent. US 0136923-A1, 2011.

CHAN, B. K. M.; CHANG, N. H. ; GRIMMETT, M.R., *Aust. J. Chem*, 30, p.2005-2013, 1977.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing - A Review. *AIChE Journal*, 00 (0), p. 1-34, 2011.

CHEN, W-H.; TU, Y-J.; SHEEN, H-K. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88, p. 2726-2734, 2011.

CHOWDHURY, A.; THYNELL, S.T. Confined Rapid Thermolysis/FTIR/ToF Studies of Imidazolium-based Ionic Liquids, *Thermochim. Acta* 443 159–172, 2006.

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M.; A Review of the Occurrence, Analyses, Toxicity, and Biodegradation of Naphthenic Acids, *Chemosphere*, 60, 585-600, 2005. CHEN, GONGLUN and TAO, DANIEL. An Experimental Study of Stability of Oil–Water Emulsion, *Fuel Processing Technology*, 86, p. 499– 508, 2005.

COLE-HAMILTON and DESSET, S. Z. Additive for Catalysis in Biphasi Reaction Systems. Patent WO 023171 A2.

COLLINS, I. R.; EARLE, M. J.; EXTON, S. P. PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids and Uses Thereof. Patent WO 111712-A2, 2006.

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

CLEMENTE, J.S.; FEDORAK, P.M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. *Chemosphere*, 60, p. 585–600, 2005.

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.

CROSTHWAITE, J. M.; MULDOON, M. J.; DIXON, J. K.; ANDERSON, J. L.; BRENNECKE, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, p. 559-568, 2005.

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

DALL'OGGIO, E.L., RIBEIRO, F. VASCONCELOS, L.G., SOUZA JR, P.T. Uso da radiação de microondas para a produção de biodiesel. *Revista Biodiesel*, v. 21, p. 113-118, 2007.

DAMASCENO, F. C. **Aplicação de Cromatografia Gasosa Mono e Bidimensional Abrangente e Espectrometria de Massa Tandem no Estudo de Ácidos Naftênicos em Derivados de Petróleo**. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.

DAMASCENO, Flaviana, C., GRUBER, Liliane D. A., GELLER, Ana M., DE CAMPOS, Maria Cecília V., GOMES, Alexandre O., GUIMARÃES, Regina C. L., PÉRES, Valéria F., JACQUESG, Rosângela, A. and CARAMÃO, Elina B. Characterization of Naphthenic Acids Using Mass Spectroscopy and Chromatographic Techniques: Study of Technical Mixtures, *Anal. Methods*, v. 6, p. 807, 2013.

DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, 34, p. 164-178, 2005.

DE SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. D. M. E. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. *Química Nova*, 34 (3), p. 497-506, 2011.

DEENADAYALU, N.; NGCONGO, K.C.; LETCHER, T.M.; RAMJUGERNATH, D. Liquid-liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an ionic liquid plus benzene plus heptane or

hexadecane) at T=298.2 K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* 51, p.988-991,2006.

DESANDO M.A. and RIPMEESTER J.A., Chemical Derivatization of Athabasca Oil Sand Asphaltene for Analysis of Hydroxyl and Carboxyl groups via Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Fuel*, 81, p.1305-1319, 2002.

DIEHL, L. O.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; PEREIRA, J. S. F.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M. Separation of heavy crude oil emulsions using microwave radiation for further crude oil analysis. *Separation Science and Technology*, 46, p. 1358-1364, 2011.

DONG, Y.Y, HE, J., SUN, S. L., MA, M. G., FU, L. H., SUN, R. C. Environmentally friendly microwave ionic liquids synthesis of hybrids from cellulose and AgX (X = Cl, Br). *Carbohydrate Polymers*, 98, p. 168– 173, 2013.

DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. *J.Braz. Chem. Soc.* 15, p.341-350, 2004.

DUPONT, J.; SUAREZ, P.A.Z. Physico-chemical Processes in Imidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem.Chem. Phys.* 8, p.2441-2452, 2006.

DZIDIC, I.; SOMERVILLE, A. C.; RAI, J. C.; HART, H. V. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1323.

ENDRES, F.; El ABEDIN, S. Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Chem.Phys.*, 8, 2101–2116, 2006.

ESE, M.H.; GALET, L.; CLAUSSE, D.; SJÖBLON, J. Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers, *Jornal of Colloid and Interface Science*, 220, p. 293-301, 1999.

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

ESSER, J.; WASSERSCHEID, P.; JESS, A. Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams by Extraction with Ionic Liquids. *Green Chem.* 6, p.316-322, 2004.

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

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

FANG, C. S.; CHANG, B. K. L.; LAI, P. M. C.; KLAILA, W. J. Oil Recovery and Waste Reduction by Microwave Radiation. *Environ. Prog.*, v.8, p. 235-238, 1989.

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

FERREIRA, B. M. S., RAMALHO, J. B. V. S., and LUCAS, E. F. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions by Microwave Radiation: Effect of Aging, Demulsifier Addition, and Selective Heating. *Energy Fuels*, 27 (2), p. 615–621, 2013.

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*, 21, p. 1358-1364, 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(a).

FORTUNY, M.; SILVA, E. B.; FILHO, A. C.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M. COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure. *Fuel*, 87, p. 1241-1248, 2008(b).

FOX, D. M.; GILMAN, J. W.; De LONG, H. C. ; TRULOVE, P. C., TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants, *J. Chem. Thermodynamics*, 37, p.900-905, 2005.

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.

FREDLAKE, C. P.; CROSTHWAITE, J. M.; HERT, D. G.; AKI, S. N. V. K.; BRENNECKE, J. F., *J. Chem. Eng.* 49 p.954–964, 2004.

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*, 1216, p.2860-2865, 2009.

FRIZZO, C. P. **Líquidos Iônicos: Aplicação na Síntese de Beta-dimetilaminovinilcetonas e na N-alkilação de Pirazóis**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Brasil, 2007.

GABRIEL, C., GABRIEL, S., GRANT, E. H., HALSTEAD, B. S. J., MINGOS, D. M. P., Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chemical Society Reviews*, 27, 213- 223, 1998.

GEUENS, J., KREMSNER, J. M., NEBEL, B. A., SCHOBER, S., DOMMISSE, R. A., MITTELBACH, M., TAVERNIER, S., KAPPE, C. O., MAES, B. U. W., Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical conditions, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 643-645, 2008.

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

GIERMANSKA-KAHN, J.; LAINE, V.; ARDITTY, S.; SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F. Particle-Stabilized Emulsions Comprised of Solid Droplets, *Langmuir*, 21, p.4316-4323, 2005.

GMEHLING, J.; KRUMMEN, M. Einsatz Ionischer Flüssigkeiten als Selektive Lösungsmittel Für die Trennung Aromatischer Kohlenwasserstoffe von Nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch Extraktive Rektifikation und Extraktion. DE 101 54 052 A1, 2003.

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.

GRIFFITHS, D., Introduction to electrodynamics, *Prentice-Hall*, NJ, USA, 1999.

GRUBER, L. D. A. **Estudo de Ácidos Naftênicos em Petróleo Brasileiro: Métodos de Extração e Análise Cromatográfica**, Instituto de Química/UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre-RS, Brasil, 2009.

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

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

HANNISDAL, A.; ESE, MARIT-HELEN; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Particle-stabilized emulsions: Effect of Heavy Crude Oil Components Pre-adsorbed onto Stabilizing Solids, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 276, p. 45–58, 2006.

HALLETT, J. P.; WELTON, T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem.Rev.*, 111, 3508–3576, 2011.

HAO, Y.; PENG J.; HU, S.; LI, J.; ZHAI, M. Thermal Decomposition of Allyl-imidazolium-based Ionic Liquid Studied by TGA–MS analysis and DFT Calculations, *Thermochimica Acta* 501 p.78–83, 2010.

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

HEINTZ, A.; KULIKOV, D. K.; VEREVKIN, S. P. J. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 1. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkylbenzenes in 4-Methyl-n-butylpyridinium Tetrafluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography. *J. Chem. Eng.*, 46, p. 1526 -1529, 2001.

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

HEREDIA, A.; PEINADO, I.; ROSA, E.; ESCRICHE, A. I. Volatile profile of dehydrated cherry tomato: Influences of osmotic pre-treatment and microwave power. *Food Chemistry*, 130, p. 889-895, 2012.

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.

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

HOLBREY, J.D. and ROGERS, R.D. Physicochemical Properties of Ionic Liquids: Melting Point and Phase Diagram. *Ionic Liquids in Synthesis*, Cap.3, Ed. WASSERSCHIED, P. and WELTON, T. Vol. 1, Weinheim: Wiley-VCH. 724, 2002.

HOLBREY, J.D.; REICHERT, W.M.; NIEUWENHUYZEN, M.; SHEPPARD, O.; HARDACRE, C.; ROGERS, R.D. Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures. *Chem. Commun.* 476-477, 2003.

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, C.P.; CHEN, B.H.; ZHANG, J.; Liu, Z.C.; Li, Y.X. Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy Fuel*, 18, p. 1862-1864, 2004.

HUDA, S. N. and NOUR, A. H. Microwave Separation of Water-In-Crude Oil Emulsions, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, Vol.2(1), 2011.

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

JACQUEMIN, J.; HUSSON, P.; PADUA, A.A.H and MAJER, V. Density and Viscosity of Several and Water-saturated Ionic Liquids. *Green Chem.* V-8, p.172-180, 2006.

JIN, Y.; LI, C.; XU, Z.; CHENG, Z.; WANG, W.; LI, G.; LIN, J. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and multicolor tuning luminescence of  $Y\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$  (Ln=Eu, Dy, Sm) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 129, p. 418-423, 2011.

JONES, D. A., LELYVELD, T. P., MAVROFIDIS, S. D., KINGMAN, S. W., MILES, N. J., Microwave heating applications in environmental engineering-a review, *Resources, Conservations & Recycling*, 34, 75-90, 2002.

KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews*, 5, p. 51-63, 2006.

KATO, R.; GMEHLING, J. Systems with ionic liquids: Measurements of VLE and data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(01). *J. Chem. Thermodyn.*, 37, p. 603–619, 2005.

KROON, M. C.; BUIJS, W.; PETERS. C. J.; WITKAMP, GEERT-JAN. Decomposition of Ionic Liquids in Electrochemical Processing, *Green Chem.* 8, p.241-245, 2006.

KROON, M. C.; BUIJS, W.; PETERS. C. J.; WITKAMP, GEERT-JAN. Quantum Chemical Aided Prediction of the Thermal Decomposition Mechanisms and Temperatures of Ionic Liquids, *Thermochimica Acta*, 465, p.40–47, 2007.

KROSSING, I., SLATTERY, J.M., DAGUENET, C., DYSON, P.J., OLENIKOVA, A., WEINGARTNER, H. Why are Ionic Liquids? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies. *Journal of the American Chemical Society*, 128(41), p.13427-13434, 2006.

KU, H. S., SIORES, E., TAUBE, A., BALL, J. A. R., Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies, *Comp. & Ind. Eng.*, 42, 281-290, 2002.

KWAK C, LEE J J, BAE J S, CHOI K, MOON S H. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl Catal A*, 200(1–2): p.233–242, 2000.

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.

LARSEN, A.S; HOLBREY, J.D.; THAM, F.S. and REED, C.A. Designing ionic liquids: Imidazolium Melts with Inerts Carborane Anions. *Journal of the American Chemical Society*, 122(30), p. 7264-7272, 2000.

LEE, R. F., Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions, *Spill Science & Technology Bulletin*, 5, p. 117-126, 1999.

LEMOS, R. C. B.; SILVA, E. B. da; SANTOS, A. dos; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; and FORTUNY, M. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation, *Energy Fuels*, 24 (8), p. 4439–4444, 2010.

LEMOS, R. de C. B. **Estudo da Desestabilização das Emulsões de Petróleo pelo Uso de Líquidos Iônicos Acoplado À Tecnologia de Micro-ondas**, Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju-SE, Brasil, 2009.

LETCHER, T.M.; DEENADAYALU, N. Ternary Liquid-liquid Equilibria for Mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium Chloride plus Benzene plus an Alkane at T-298.2 K and 1 atm. *J. Chem. Thermodyn.* 35, p.67-76, 2003.

LIMAGEA, S.; SCHMITTA, M.; VINCENT-BONNIEUB, S.; DOMINIC, C.; ANTONI, M. Characterization of Solid-Stabilized Water/Oil Emulsions by Scanning Electron Microscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 365, p. 154–161, 2010.

LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*, 57, p. 9225-9283, 2001

LO, W.-H.; YANG, H.-Y.; WEI, G.-T. One-pot Desulfurization of Light Oils by Chemical Oxidation and Solvent Extraction with Room Temperature Ionic Liquids. *Green Chem.* 5, p.639-642, 2003.

LOPES, J.; PADUA, A.A.H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 110, p.3330-3335, 2006.

LÜ, J.; ZHOU, P. Optimization of microwave-assisted FeCl<sub>3</sub> pretreatment conditions of rice straw and utilization of *Trichoderma viride* and *Bacillus pumilus* for production of reducing sugars. *Bioresource Technology*, 102, p. 6966-6971, 2011.

MACFARLANE, D.R.; MEAKIN, P.; SUN, J.; AMINI, M.; FORSYTH, J. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phase, *Phys Chem.*, 103, p. 4164-4170, 1999.

MACHADO, A. M. **Síntese de Líquidos Iônicos N-Alquil-N-Aril-Imidazólicos e estudo exploratório de suas aplicações na Indústria do Petróleo**. Dissertação de Mestrado, UFES, Vitória, ES, Brasil, 2012.

MALLAKPOUR, S.; RAFIEE, Z. New developments in polymer science and technology using combination of ionic liquids and microwave irradiation. *Progress in Polymer Science*, 36, 1754–1765, 2011.

MEINDERSMA, G.W.; PODT, A.J.G.; DE HAAN, A.B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of Toluene plus n-heptane plus an Ionic Liquid. *Fluid Phase Equilib.* 247, p.158-168, 2006.

MEINDERSMA, G.W.; PODT, A.J.G.; KLAREN, M.B.; DE HAAN, A.B. Separation of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons with Ionic Liquids. *Chem. Eng. Commun.* 193, p.1384-1396, 2006.

MEREDITH, R.; *Engineer's Handbook of Industrial Microwave Heating*, The Institution of Electrical Engineers, Herts, 1988.

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

MITAL, K. L.; SHAH, D. O. Solid Particles at Liquid Interfaces, Including Their Effects on Emulsion and Foam Stability. In: MITAL, K. L.; SHAH, D. O. **Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution**, chap. 3, New York: Eds., 2003.

MOCHIZUKI, Y. and SUGAWARA, K. Removal of Organic Sulfur from Hydrocarbon Resources Using Ionic Liquids, *Energy & Fuels*, 22, p.3303–3307, 2008.

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.

MOREIRA, ELIZABETH M.; CARDOSO, MAURI J. B. Process for Reducing the Acidity of Hydrocarbon Mixtures. Patent US 7514657-B2, 2009.

MURGICH, J.; RODRIGUEZ, J.; ARAY, Y. - Molecular Recognition in Model Asphaltenes and Resin Micelles, in: Proceedings of the 1st International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: *Asphaltenes and Wax Deposition*, p.95, Rio de Janeiro-RJ, 1995.

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).

NARES, O. R.; SCHACHT, H. P.; CABREMAREYES, M. C.; RAMÍRES GARNICA, M. A.; CASTREJÓN VÁCIO, F.; RÁMIREZ LÓPEZ< R. J. Liquids Ionics Catalyst for Improvement of Heavy and Super-Heavy Crudes. Patent WO 011559 A1, 2009.

NGO, H. L.; LeCOMPTE, K.; HARGENS, L.; McEWEN, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 357-358, p. 97-102, 2000.

NIE, Y.; LI, C.X.; SUN, A.J.; MENG, H.; WANG, Z.H. Extractive Desulfurization of Gasoline using Imidazolium-based Phosphoric Ionic Liquids. *Energy Fuel* 20, p. 2083-2087, 2006.

NILSEN, P. J. Method for Separating an Emulsion by Using Microwave radiation. Patent WO 12289-A1, 2001.

NYUTU, E. K.; CONNER, W. C.; AUERBACH, S. M.; CHEN, C-H.; SUIB, S. L. Ultrasonic Nozzle Spray in Situ Mixing and Microwave-Assited Preparation of Nanocrystalline Spinel Metal Oxides: Nickel Ferrite and Zinc Aluminate. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, p. 1407-1414, 2008.

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

QUELHAS, A. D.; PASSOS, C.N.,LAGE, D. F. da S., ABADIE, E., SOUSA, E. C. M. de, CORDEIRO, F. G., KRAHL, M. I., FARAH, M. A., ARAÚJO, M. A. S., BRASIL, N. I. do, CAMARGO, P. R. C., PINTO, R. R. da C. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

PALOU, R. M. Ionic Liquid and Microwave-Assisted Organic Synthesis: A “Green” and Synergic Couple, *J. Mex. Chem. Soc.*, 51(4), p.252-264, 2007.

PALOU, R. M.; LIKHANOVA, N. V.;SANTIAGO, J. F. P. Desulfurization of Hydrocarbons by Ionic Liquids and Preparation of Ionic Liquids. Patent US 0288992 A1, 2009.

PAPAICONOMOU, N.; ESTAGER, J.; TRAORE, Y. BAUDUIN, P.; BAS, C.; LEGEAI, S. VIBOUD ,S. and DRAYE, M. Synthesis, Physicochemical Properties, and Toxicity Data of New Hydrophobic Ionic Liquids Containing Dimethylpyridinium and Trimethylpyridinium Cations, *J. Chem. Eng. Data*, v.55, p.1971–1979, 2010.

PAPINI, C. J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partículas**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, São Paulo, SP, 2003.

PASQUINI C, BUENO, AF. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 86, p. 1927-1934, 2007.

PIASECKI, W.K. and NILSEN, P. Method and a Device for Monitoring the Dispersed Aqueous Phase of an Oil-Water Emulsion. Patent US 0007123-A1, 2005.

REBELO, L. P. N.; LOPES, C. J. N.; ESPERANÇUA, J. M. S. S.; FILIPE, E. On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 109, p. 6040-6043, 2005.

REBELO, L.P.N.; EARLE, M.J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, M.A.; LOPES, J.N.C.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K.R.; WIDEGREN, J.A. The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439, p-831, 2006.

RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de Líquidos Iônicos Imidazólicos: Interações Interiônicas, Organização Estrutural e Efeitos de Micro-Ambiente**, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2010.

RODRIGUES, G. V. e MARCHETTO, O. Apostila de Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, p. 1-47, 2001.

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.

ROUSSY, G., PEARCE, J. A., Foundations and industrial applications of microwaves and radio frequency fields: Physical and chemistry processes, *John Wiley & Sons*, Chichester, England, 1995.

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.

SALGADO, J.; REGUEIRA, T.; LUGO, L.; VIJANDE, J.; FERNÁNDEZ, Josefa; GARCÍA, Josefa. Density and viscosity of three (2,2,2-trifluoroethanol + 1-butyl-3-methylimidazolium) ionic liquid binary systems. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 70 , p.101–110, 2014.

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

SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; MELO, R. *Relatório Estabilidade de Emulsões*, Universidade Tiradentes e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Aracaju, Sergipe, Brasil, 2006.

SATPATHY, G.; TYAGI, Y. K.; GUPTA, K. A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction (MAE)-dispersive solid-phase extraction (d-SPE)-retention time locked (RTL)-gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 127, p. 1300-1308, 2011.

SCHOONOVER, ROGER, E. Method for Extraction of Organosulfur Compounds from Hydrocarbons using Ionic Liquids. Patent WO 03040264 – A1, 2003.

SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry, v. 231, **Advanced Chemistry Series**, ACS, p. 79-129, 1992.

SCHRAMM, L.L. Emulsions, Foams and Suspensions: *Fundamentals and Applications*. Wiley-UCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2005.

SCHRAMM, L.L. Surfactants: *Fundamentals and Applications in the petroleum industry*. TN871.S76784, 2000.

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

SEIFERT, W. K.; TEETER, R. M.; Preparative thin-layer chromatography and high-resolution mass spectrometry of crude oil carboxylic acids. *Anal. Chem.*, 41, p.786-795, 1969.

SEIFERT, W. K.; TEETER, R. M.; HOWELLS, W. G.; CANTOW, M. J. R.; Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons. *Anal. Chem.* 41, p.1638-1647, 1969.

SELVAN, M.S.; MCKINLEY, M.D.; DUBOIS, R.H.; ATWOOD, J.L. Liquid-liquid Equilibria for Toluene plus Heptane+1-ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene plus Heptane+1-butyl-3-methylimidazolium Triiodide. *J. Chem. Eng. Data* 45, p.841-845, 2000.

SESTOA, R. E. Del; MCCLESKEYA, T. M.; MACOMBERA, C.; OTTA, K. C.; KOPPISCHB, A. T.; BAKERC, G. A.; BURRELL, A. K. Limited Thermal Stability of Imidazolium and Pyrrolidinium Ionic Liquids, *Thermochimica Acta*, 491, p.118–120, 2009.

SHAFI R, HUTCHINGS G J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: An overview. *Catal Today*, 59(4) p. 423–442, 2000.

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 $\alpha$ -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.

SIDDIQUI, M.N. Alkylation and Oxidation Reactions of Arabian Asphaltenes, *Fuel*, 82, p. 1323-1329, 2003.

SIDDIQUEY, I. A.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; BAHADUR, N. M.; UDDIN, M. N.; SUZUKI, N. A rapid method for the preparation of silica-coated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles by microwave irradiation. *Ceramics International*, p. 1755-1760, 2011.

SILVA, E.B. **Quebra de Emulsões de Petróleo via Micro-ondas: Estudo da Partição de Espécies Ácidas**. Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju-SE, Brasil, 2010.

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

SILVA, ELISÂNGELA B., SANTOS, DENISSON, DE BRITO, MAYARA PAES, GUIMARÃES, REGINA C. L., FERREIRA, BIANCA M. S., FREITAS, LISIANE S., DE CAMPOS, M. CECÍLIA V., FRANCESCHI, ELTON; DARIVA, CLÁUDIO, SANTOS, ALEXANDRE F., FORTUNY, MONTSERRAT. Microwave Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions: Analysis of Acid Species Recovered in the Aqueous Phase, *Fuel*, 2014.

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.

SIMOVIC, S. and PRESTIDGE, C. A. Adsorption of Hydrophobic Silica Nanoparticles at the PDMS Droplet-Water Interface, *Langmuir*, 19, p. 8364-8370, 2003.

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

SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL A. Review of Naphthenic Acid Corrosion in Oilrefining, *British Corrosion Journal*, 34, p.125-131, 1999.

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.

SIDDIQUEY, I. A.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; BAHADUR, N. M.; UDDIN, M. N.; SUZUKI, N. A rapid method for the preparation of silica-coated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles by microwave irradiation. *Ceramics International*, p. 1755-1760, 2011.

STRAUSS, C. R., Microwave-assisted organic chemistry in pressurized reactors, in LOUPY, A., *Microwaves in Organic Synthesis*, 1-33, 2002.

STUERGA, D.; DELMOTTE, M. Wave-Material Interactions, Microwave Technology and Equipment. In: LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1<sup>a</sup> ed, Cap. 1, 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.

SZTUKOWKI, D. M. and YARRANTON, H. W. Oilfield Solids and Water-in-Oil Emulsion Stability, *Journal of Colloid Interface Science*, 285, p. 821–833, 2005.

THUÉRY, J., Les microondes et leurs effets sur la matière, *Lavoisier*, Paris, 1989.

TISSOT, B. P. ; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration.** New York : Berlin-Heidelberg, 1978

TOKUDA, H.; HAYAMIZU, K. I.; SUSAN, M. A. B. H.; WATANABE, M., Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species, *J. Phys.Chem. B* 108, p.16593–16600, 2004.

TOKUDA, H.; HAYAMIZU, K.; ISHII, K.; SUSAN, M. A. B. H.; WATANABE, M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation, *J. Phys. Chem. B*, 109, 6103-6110, 2005.

TRONCOSO, J.; CERDEIRIÑA, C. A.; SANMAMED, Y. A.; ROMANÍ, L. and REBELO, L. P. N. Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][NTf<sub>2</sub>], *J. Chem. Eng.* 51, p. 1856-1859, 2006.

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

WAKAI, C.; OLEINIKOVA, A; OTT, M.; HERMANN, W., How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 109, p.17028-17030, 2005.

WASHINGTON, C. **Particle Size Analysis in Pharmaceutics and Others Industries – Theory and Practice**, Chichester – England, LTC – Ellis Horwood Limited, 1992.

WASSERSCHEID, P. and KEIM, W. Ionic Liquids – *New “Solutions” For Transition Metal Catalysis Angewandte Chemie-International*, Edition, 39(21), p. 3773-3789, 2000.

WESTMAN, JACOB. Preparation and Use of Ionic Liquids in Microwave-Assisted Chemical Transformations. Patent WO 0072956-A1, 2000.

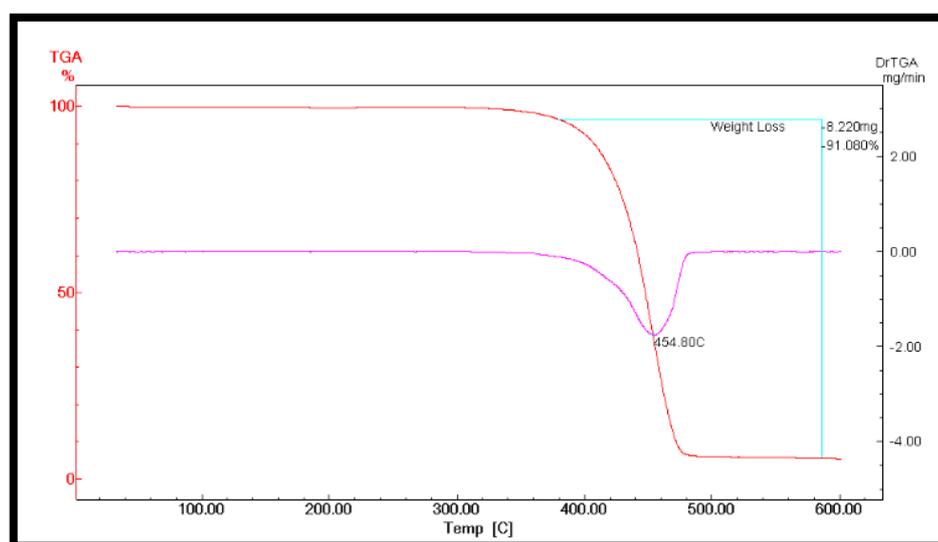
WOLF, N. O., Use of Microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water. Patente US pat. 4,582,629, 1986.

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

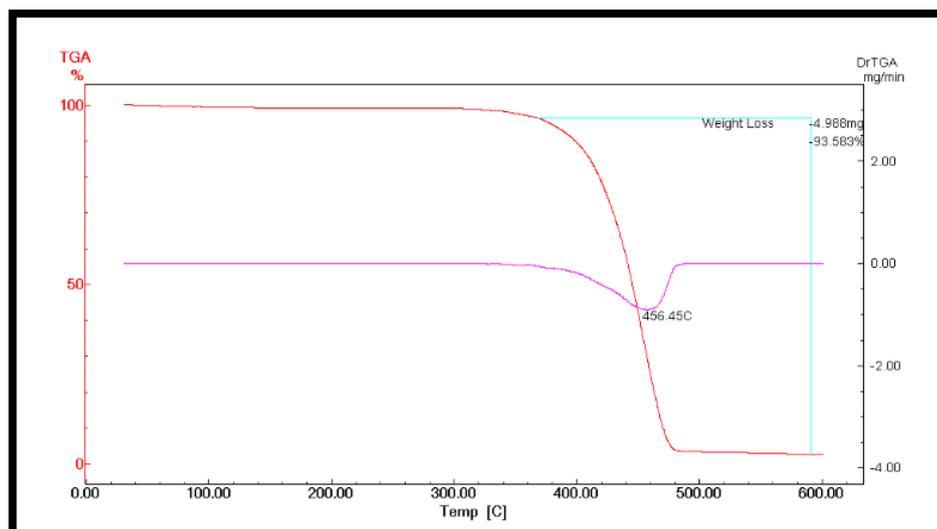
- VALKENBURG, V.; VAUGHN, R.L.; WILLIAMS, M.; WILKES, J.S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Thermochim. Acta*, 425, p.181-188, 2005.
- VAN, S., LEO, L. P., BEENS, J., VREULS, R. J. J.; BRINKMAN, U. A. Th. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with atomic emission detection and correlation with mass spectrometric detection: principles and application in petrochemical analysis, *J. Chromatogr., A* 1019, 89, 2003.
- VAN RANTWIJK, F.; SHELDON, R. A. Biocatalysis in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 107, p. 2757-2785, 2007.
- VARMA, R.L. High Power Microwave Petroleum Recovery. Patent US 0173488-A1, 2009.
- VENTURA, T. V.; KENIG, F.; REDDY, C. M.; FRYSSINGER, G. S.; NELSON, R. K.; MOOY, B. V.; GAINES, R.B. The composition and formation of unresolved complex mixtures in Late Archean sediments analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) *Organic. Geochemistry*, v. 39, p. 846, 2008.
- VISSER, A.E.; SWATLOSKI, R.P.; REICHERT, W.M.; MAYTON, R.; SHEFF, S.; WIERZBICKI, A.; DAVIS, J.H.; ROGERS, R.D. Task-specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of  $Hg_2^+$  and  $Cd_2^+$ : Synthesis, characterization, and extraction studies. *Environ. Sci. Technol*, 36, p.2523-2529, 2002.
- YAN, N.; GRAY, M. R.; MASLIYAH, J. H. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 193, p. 97-107, 2011.
- YANG, X.; TAN, W., and BU, Y. Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method, *Energy & Fuels*, 23, p.481–486, 2009.
- YU, J.; JIANG, L.; GAN, F.; High Temperature Naphthenic Acid Corrosion of Steel in High TAN refining media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 5, p.257-263, 2008.
- XIA, L.; LU, S. and CAO G. Demulsification of Emulsions Exploited by Enhanced Oil Recovery. *System Separation Science and Technology*, v. 38, p. 4079-4094, 2003.
- XIA, L.; LU, S. and CAO, G. Salt-Assisted Microwave Demulsification. *Chemical Engineering Communication*, v. 191, p. 1053-1063, 2004.
- ZEINALOV, E. B.; ABBASOV, V. M.; ALIEVA, L. I. Petroleum acids and corrosion, *Petroleum Chemistry*, 49, p.185-192, 2009.
- ZHAO, H.; XIA, S.Q.; MA, P.S. Use of Ionic Liquids as 'Green' Solvents for Extractions. *J. Chem.Technol. Biotechnol.* 80, p.1089-1096, 2005.

## 8 Anexos

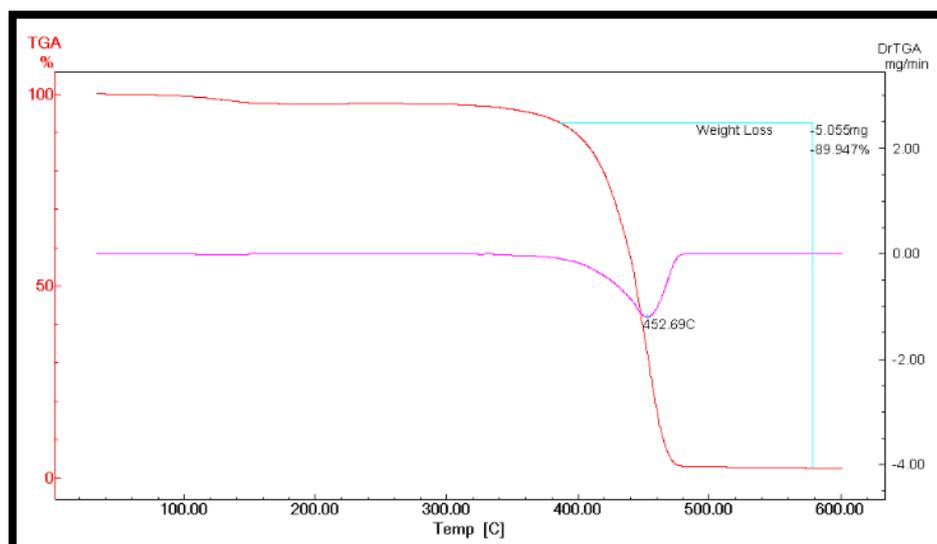
### 8.1. Curvas de TGA e sua derivada (DrTGA) dos líquidos iônicos estudados



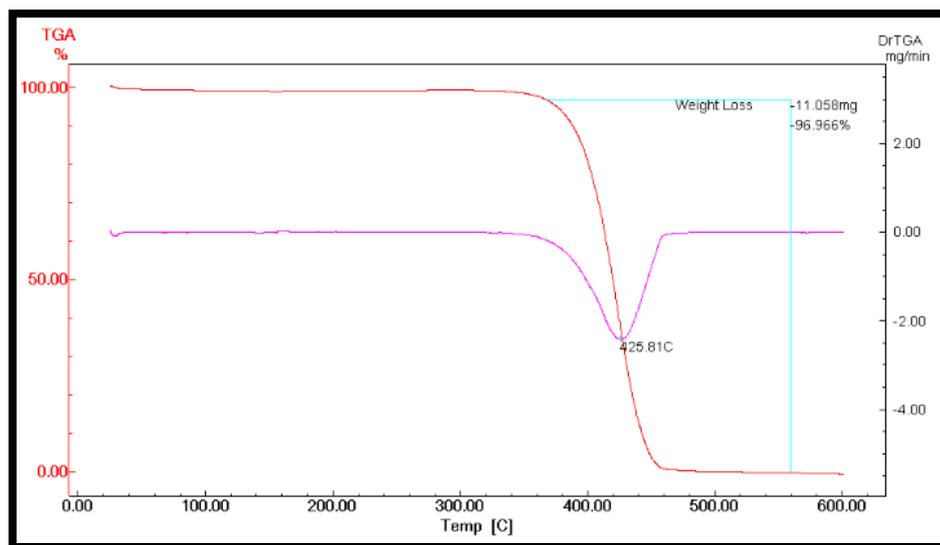
**Figura 55:** Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o  $[C_4mim]^+[NTf_2]^-$ .



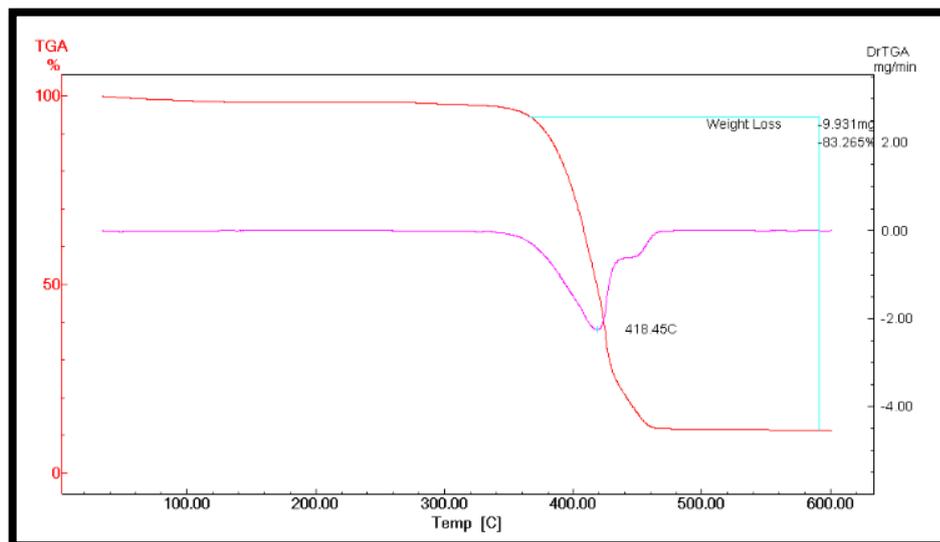
**Figura 56:** Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>8</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.



**Figura 57:** Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o [C<sub>12</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.



**Figura 58:** Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o  $[C_4py]^+[NTf_2]^-$ .



**Figura 59:** Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DrTGA (rosa) para o  $[C_8mim]^+[OTf]^-$ .