

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**ANÁLISE DA ADIÇÃO DE DESEMULSIFICANTES
EM EMULSÕES DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE USINAS
TERMELÉTRICAS: ESTUDO VIA PROPRIEDADES
INTERFACIAIS.**

Autor: Everton dos Santos Lourenço

Orientadores: Prof. Gustavo Borges D.Sc.

Prof. Cláudio Dariva D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

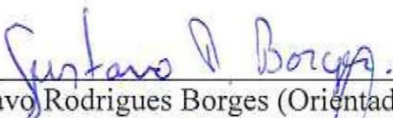
ANÁLISE DA ADIÇÃO DE DESEMULSIFICANTES EM EMULSÕES DE
ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE USINAS TERMELÉTRICAS: ESTUDO VIA
PROPRIEDADES INTERFACIAIS.

Everton dos Santos Lourenço

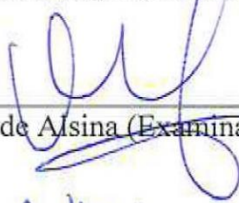
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

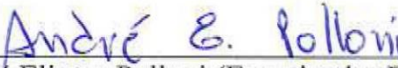
Dr. Cláudio Dariva (Orientador PEP/UNIT)



Dr. Gustavo Rodrigues Borges (Orientador PEP/UNIT)



Dr.^a Odelsia Leonor Sanchez de Alsina (Examinadora Interna PEP/UNIT)



Dr. André Eliezer Polloni (Examinador Externo Pós-Doc./PETROBRAS/ITP)



Everton dos Santos Lourenço – Candidato (a)

ARACAJU, SE - BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

L892a Lourenço, Everton dos Santos
 Análise da adição de desemulsificantes em emulsões de óleos
combustíveis de usina termelétricas: estudo via propriedades interfaciais / Everton dos
Santos Lourenço; orientação [de] Prof. Dr. Cláudio Dariva, Prof. Dr. Gustavo Borges
– Aracaju: UNIT, 2019.

83 f. il ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes,
2019
Inclui bibliografia.

1. Termelétrica 2 Óleo combustível. 3. Emulsões 4. Tensoativos 5. Líquidos
iônicos I. Lourenço, Everton dos Santos. II. Dariva, Cláudio. (orient.). III. Borges,
Gustavo. (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 620.91

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

À minha esposa e filho

Aos meus pais e irmão

Aos meus Avós

À toda minha família

Aos meus amigos

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me dar forças e por permitir a realização desta importante etapa de minha vida.

À minha digníssima amada esposa, amiga e companheira Liderlania, por todo afago, todo amor, todas as noites acordadas a me fazer companhia e toda apreensão durante essa jornada. Agradeço por me acalmar nos momentos de aflição, por me proporcionar momentos de extrema alegria enfim por tudo agradeço de todo meu coração. Ao meu filho por todo afeto, por todas as brincadeiras, por todos os momentos incríveis.

Aos meus pais Hélio e Rita que sempre me incentivaram e ajudaram. A eles por serem minha base meu alicerce, por todas as batalhas e sacrifícios que viveram para me possibilitar algo melhor. Ao meu irmão Wiliam e aos meus avós Mundinho, Dedé, Bila e Naura por me proporcionarem uma infância maravilhosa.

Aos meus sogros Lairton Guedes e Enilda Rodrigues por sempre estarem juntos e por dar todo apoio nessa jornada.

Aos meus Orientadores Cláudio Dariva e Gustavo Borges, os quais tenho tamanha admiração e gratidão. agradeço por todos os ensinamentos e os momentos por eles proporcionados. Agradeço pela oportunidade de ter tido orientadores excepcionais como vocês. Ao professor Elton Franceschi que ao lado do professor Cláudio Dariva são os principais responsáveis pela minha afinidade com a pesquisa desde a iniciação científica.

Aos demais professores desde a graduação pelo conhecimento passado, em especial à Carlos Bastos, Cláudio Borba, Cesar Costapinto, Odelsia Leonor, Sandro Luiz, Elayne Emilia, Giancarlo Banda.

Agradeço a todos os colegas e amigos do NUESC e da pesquisa em especial à Douglas Alves, Ayslan Costa, Hosana Neta, Manuela Gonsalves, Walisson Moraes, Havila Melo, Dheiver Franciso, Alexandre Patric, Elvio Filho, Fabiane Serpa, José Lèo, Klebeson, Anderson Alles, Juliana Faccin, Iago Felipe, Roney Oliveira por todos os momentos e ensinamentos.

E por fim agradecer ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e ao Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC) pela disposição da infraestrutura e à Energética SUAPE e à Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC) pelo apoio financeiro.

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

ANÁLISE DA ADIÇÃO DE DESEMULSIFICANTES E SOLVENTES ORGÂNICOS EM EMULSÕES DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE USINAS TERMELÉTRICAS: ESTUDO VIA PROPRIEDADES INTERFACIAIS.

Everton dos Santos Lourenço

Nas usinas termelétricas que utilizam óleo combustível para alimentar os motores de combustão interna, existe a necessidade de realizar a desidratação deste óleo antes de sua queima para evitar danos aos motores. Neste processo, é gerada uma grande quantidade de resíduo oleoso (água+óleo) o qual forma emulsões altamente estáveis. Portanto, existe a necessidade de métodos eficientes de quebra destas emulsões visando a separação das correntes água e óleo. Tal separação proporciona tanto benefícios econômicos, através da recuperação do óleo, quanto ambientais pela obtenção de uma corrente aquosa livre de hidrocarbonetos e outros contaminantes. Neste trabalho avaliou-se a eficiência de dois aditivos químicos comerciais (Klaraid e Dissolvan) e dois líquidos iônicos (DOA-Hexanoato e $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$) na separação de emulsões formadas com óleo combustível. O estudo foi conduzido empregando a técnica de tensiometria de gota pendente, testes de estabilidade das emulsões e aplicabilidade de modelos de difusão. Os dois líquidos iônicos foram testados puros e em diferentes solventes (aromático, álcoois e água) afim de verificar o efeito da diluição dos tensoativos sobre a tensão interfacial. A partir dos resultados obtidos foi possível verificar para o sistema em estudo que o tolueno proporciona o aumento da mobilidade dos tensoativos na fase oleosa favorecendo a cinética de desestabilização das emulsões geradas. Todos os tensoativos apresentaram uma apreciável mudança na tensão interfacial, sugerindo uma alta atividade interfacial. Os dados de tensão interfacial foram descritos por modelos de adsorção e difusão, os quais apresentaram razoável relação com as observações experimentais. No tocante a eficiência de separação das emulsões água em óleo, de forma geral, os resultados indicaram que os químicos com características mais hidrofóbicas ($[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ e o tensoativo Dissolvan) apresentaram melhor performance na separação destas emulsões do que os tensoativos hidrofílicos (DOA-Hexanoato e o Klaraid).

Palavras-chaves: Termelétrica, óleo combustível, emulsões, tensoativos, líquidos iônicos

Abstract of the Dissertation presented to the Postgraduate Program in Process Engineering of Tiradentes University as part of requirements necessary to obtain the Master's degree in Process Engineering.

INFLUENCE OF DEMULSIFIERS ON THE STABILITY OF EMULSIONS OF
FUEL OILS FROM THERMELETRIC PLANTS: STUDY BY INTERFACIAL
PROPERTIES.

Everton dos Santos Lourenço

In thermal plants that use fuel oil in combustion engines it is necessary to dehydrate it before it burns to avoid damages to the motors. In this process, a large amount of oily residue (water + oil) is generated which forms highly stable emulsions. Therefore, there is a need to break the emulsion for separation the water from oil. Such separation provides both economic benefits through oil recovery and environmental benefits by obtaining an aqueous stream free of hydrocarbons and other contaminants. In this work the efficiency the separation of emulsions formed with the fuel oil and water are evaluated using two types chemicals additives, commercial (Klaraid and Dissolvan) and two ionic liquids (DOA-Hexanoate and $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$). The study was conducted using the pending drop tensiometry technique, bottle testing and the application of adsorption and diffusion models. The ionic liquids were tested pure and diluted in different solvents (aromatics, alcohols and water) to verify the effect of the dilution of surfactants on interfacial tension. The results showed that toluene provides the increase of the mobility of the surfactants in the oil phase favoring the kinetics of break of the emulsions. All surfactants, except klaraid, presented a significant alteration in interfacial tension, suggesting a high interfacial activity. The interfacial tension data were described by adsorption and diffusion models, and showed good relation with the experimental observations. In relation to the separation efficiency of water-in-oil emulsions, the results indicated that the most hydrophobic chemicals ($[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ and Dissolvan) presented better performance in the separation of these emulsions when compared to the more hydrophilic surfactants (DOA-Hexanoate and Klaraid).

Keywords: Thermoelectric, fuel oil, emulsions, surfactants, ionic liquids

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	13
1. INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos	16
CAPÍTULO 2.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Geração de energia	17
2.2 Emulsão	23
2.3 Líquidos iônicos.....	33
2.4 Propriedades interfaciais.....	35
2.5 Modelos de adsorção e difusão para interfaces	38
CAPÍTULO 3.....	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Caracterização.....	43
3.2 Desemulsificantes.....	47
3.3 Determinação das propriedades interfaciais	48
3.4 Ensaios de estabilidade	52
3.5 Modelos de adsorção e difusão.....	54
CAPÍTULO 4.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 Caracterização do óleo combustível	56
4.2 Tensão interfacial.....	59
4.3 Teste de estabilidade.....	64
4.4 Descrição matemática dos dados de tensão interfacial.....	68
CAPÍTULO 5.....	75
5. CONCLUSÕES.....	75
CAPÍTULO 6.....	77
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
CAPÍTULO 7.....	84
7 Apêndice.....	84
7.1 Curvas de TG (%) dos líquidos iônicos (verde) e dos aditivos comerciais (vermelho)	84

Lista de Figuras

Figura 1: Projeção mundial de consumo energético até 2040. Fonte: Adaptado de (IEA, 2017).....	18
Figura 2: Esquema de produção do óleo combustível. (PETROBRAS, 2013).	20
Figura 3: Principais tipos de emulsões. (SCHRAMM, 2005).	23
Figura 4: Esquema de formação de emulsão do tipo óleo em água (O/A), água em óleo (A/O) com o posicionamento do tensoativo na respectiva interface.	24
Figura 5: Esquema de uma molécula de asfalteno (a) e heteroátomos comuns no asfalteno (b). Adaptado (LANGEVIN e ARGILLIER, 2015).....	25
Figura 6: Comportamento de tensoativos naturais de petróleo em função do pH. Adaptado (LAYRISSE <i>et al.</i> , 1984) republicado online em 2007.....	27
Figura 7: Classificação da estabilidade de emulsão em função da distribuição média de tamanho de gotas. Adaptado (KOKAL, 2005).	28
Figura 8: Influência do solvente na tensão interfacial (à esquerda) e na eficiência de separação (à direita) com concentração fixa de desemulsificante. Adaptado de (PACHECO <i>et al.</i> , 2011).	29
Figura 9: Eficiência de separação por testes de aquecimento convencional (CN) e aquecimento via Microondas (MW), copolímero comercial a base de etileno e polipropileno (PEO-PPO). Adaptado (SILVA <i>et al.</i> , 2013).....	30
Figura 10: Esquema de processo de centrifugação para tratamento de resíduo oleoso. Adaptado (JAFARINEJAD, 2016).....	33
Figura 11: Líquidos iônicos avaliados como desemulsificantes em distintas emulsões. Separação total (S), separação parcial (P) e separação não observada(N). Fonte: (GUZMÁN-LUCERO <i>et al.</i> , 2010).....	34
Figura 12: Esquema do método de gota pendente (BERRY <i>et al.</i> , 2015).....	37
Figura 13: Esquema representativo de um tensiômetro de gota pendente. Adaptado (MORAIS <i>et al.</i> , 2017).	37
Figura 14: Esquema de tensão interfacial versus $t^{-0.5}$, mostrando os três regimes para curvas cinéticas da tensão interfacial. Adaptado (Zhang <i>et al.</i> , 2018).	40
Figura 15: Fluxograma do procedimento utilizado na caracterização SARA.	44
Figura 16: Configuração da coluna cromatografica. Adaptado de ASTM D2007-11....	46
Figura 17: Características dos líquidos iônicos estudados.	47
Figura 18: Imagens do tensiômetro de gota pendente e dos seus componentes no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC).	49
Figura 19: Típico ensaio estático.....	52

Figura 20: Curvas da distribuição de tamanho de gota das emulsões sintetizadas antes da adição dos aditivos desemulsificantes.	54
Figura 21: Densidade de diferentes amostras de óleo combustível utilizados pela UTE Suape amostras de óleo combustível.	56
Figura 22: Tensão interfacial versus concentração do LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ puro e em diferentes solventes orgânicos no tempo de 2 horas e na temperatura de 30 °C, a) Influencia da concentração do LI diluído em tolueno; b) Influência da diluição do LI em diferentes concentrações para os solventes; tolueno, etol (etanol + tolueno na razão de 1:3 volumétrico) e etanol diluídos em 10% de volume de amostra de óleo no tempo de 2 horas.	60
Figura 23: Tensão interfacial em função do tempo para os sistemas contendo tolueno, etol e etanol 10% v/v com adição do LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ nas concentrações de 0 (a), 1000 (b) e 5000 (c) ppm, na temperatura de 30 °C.	61
Figura 24: Tensão interfacial em função do tempo para os sistemas contendo o óleo combustível puro e com a adição do LI DOA-Hexanoato na fase oleosa (puro e diluído em etol na razão volumétrica de 1:3 para o etanol e tolueno respectivamente nas concentrações de LI de 1000 e 5000 ppm) e diluído na fase aquosa ("ÁGUA" nas concentrações de 1000 e 5000 ppm) na temperatura de 30 °C.	63
Figura 25: Tensão interfacial em função do tempo para o OCB1, Doa-Hexanoato e Klaraid (injetados na água) e $[C_{12}min]^+ [NTf_2]^-$ (puro e em tolueno 10% v/v) e Dissolvan puro (injetados no óleo) na concentração de 5000 ppm na temperatura de 30 °C.	63
Figura 26: Ensaios de estabilidade com emulsões sintetizadas a partir do óleo OCB1 puro e diluído em tolueno com distintas concentrações do LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ (a) Comparação entre o óleo combustível e os sistemas diluídos em tolueno com 0, 1000 e 5000 ppm de LI; (b) Comparação do óleo combustível com os sistemas contendo o LI em concentração fixa 1000 ppm puro e diluído em tolueno; (c) Comparação do óleo combustível com os sistemas contendo o LI em concentração fixa 5000 ppm puro e diluído em tolueno.	65
Figura 27: Ensaios de estabilidade com emulsões sintetizadas a partir do óleo OCB1 puro, LI puro, LI $[C_{12}min]^+ [NTf_2]^-$ diluído em tolueno 10% (v/v), Dissolvan, Klaraid e DOA-Hexanoato diluído em água com concentração fixa de 5000 ppm.	67
Figura 28: Cubeta utilizada nos testes de tensiometria após as medições de tensão com óleo OCB1, LI $[C_{12}min]^+ [NTf_2]^-$ presente fase oleosa e com o DOA-Hexanoato diluído na fase aquosa.	68
Figura 29: Teste de sensibilidade paramétrica do parâmetro massa molar sobre a concentração de superfície em excesso (Γ) para os sistemas OCB1, TOL, ETOL e etanol.	69
Figura 30: Curvas de tensão interfacial versus tempo $^{0.5}$ dos dados experimentais e o ajuste do modelo de difusão controlado por tempos curtos para os sistemas de óleo combustível puro (a) e com a adição de solventes orgânicos (tolueno (b), etol (c) (1:3 v/v e etanol (d)) na razão de 10 % volumétrico do total de amostra de óleo.	73
Figura 31: Curvas de tensão interfacial versus tempo $^{-0.5}$ dos dados experimentais e o ajuste linear do modelo de difusão controlado por tempos longos para os sistemas de óleo combustível puro (OCB) e com a adição de 10% em volume dos solventes orgânicos (tolueno, etol (1:3 v/v e etanol).	73

Figura 32: Curvas TG dos líquidos iônicos (verde) e dos aditivos químicos comerciais (vermelho) obtidas na região de aquecimento de 30 a 600 °C e taxa aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera dinâmica de N₂, em Candinho de alumina. 84

Lista de Tabelas

Tabela 1: Empreendimentos de geração de energia elétrica em operação no Brasil.....	18
Tabela 2: Características dos solventes utilizados como formulação desemulsificante.	47
Tabela 3: Características do óleo combustível OCB1.	57
Tabela 4: Temperatura de decomposição dos aditivos químicos estudados neste trabalho.	58
Tabela 5: Sensibilidade do parâmetro massa molar sobre os cálculos de concentração de superfície em excesso utilizando isoterma de Gibbs.	69
Tabela 6: Concentração de superfície em excesso (Γ) e área ocupada por molécula ($\text{\AA}^2$) para os sistemas de óleo combustível puro e com adição de solventes orgânicos (tolueno, etol (tolueno+etanol na razão 1:3 v/v) e etanol) e os líquidos iônicos ($[\text{C}_{12}\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$ e DOA-Hexanoato).....	70
Tabela 7: Coeficientes de difusão para tempos curtos para os sistemas OCB1 puro e diluído em tolueno, etanol+ tolueno 1:3 (v/v %) e etanol isentos de LI.	72
Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de difusão para tempos longos dos sistemas OCB1 puro e diluído em tolueno, etanol+ tolueno 1:3 (v/v %) e etanol isentos de LI.	72

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Apesar do crescimento de fontes de energia renováveis, a demanda por fontes de petróleo deve aumentar até 2040 de acordo com projeção realizada pela IEA (International Energy Agency) (ELBAZ *et al.*, 2015; IEA, 2017). Dentre as matrizes energéticas, as usinas termelétricas que utilizam óleo combustível são abordadas como promissoras, uma vez que necessitam de um pequeno espaço para implementação (comparado com outras fontes energéticas), podem ser instaladas próximas aos grandes centros consumidores reduzindo custos em linhas de transmissão e perdas na distribuição, além de manter a geração de energia com mínimo de oscilações.

O óleo combustível pesado é uma alternativa aos combustíveis gasosos convencionais utilizados em turbinas e motogeradores devido à sua disponibilidade e menor custo. Neste sentido, este é um combustível amplamente utilizado em termelétricas e no transporte marítimo (ABDUL JAMEEL *et al.*, 2017; GARANIYAA *et al.*, 2018). O óleo combustível é um resíduo do processo de destilação a vácuo no refino do petróleo, podendo conter alto teor de compostos pesados. Em algumas situações, é necessário realizar processos de viscorredução através da mistura com correntes de destilados menos densos para atender as especificações necessárias de viscosidade e teor de enxofre (GOLDSTEIN e SIEGMUND, 1976; ABDUL JAMEEL *et al.*, 2017).

As principais desvantagens da utilização deste combustível estão relacionadas à emissão de poluentes contendo dióxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono e material particulado durante o processo de combustão nos motores. Adicionalmente, há de se considerar a geração de efluentes oleosos provenientes do processo de desidratação do óleo combustível original por conta da presença de água que pode chegar a até 2 % (v/v) de acordo com a resolução ANP N° 3 de 2016. A água é altamente indesejada durante o processo, pois pode ocasionar diversos problemas na planta como danificar os motogeradores, corrosão de peças e redução do poder calorífico inferior (PCI) que está ligado diretamente a eficiência da planta. Assim sendo, é crescente e urgente a necessidade de investigações que visem otimizar o aproveitamento da matéria prima com o mínimo de emissões de resíduos. Com a separação do óleo combustível da água pode-se obter um retorno econômico tendo em vista que o mesmo pode ser

reutilizado na planta para ser queimado nos motogeradores ou nas caldeiras que fornecem energia térmica para a planta, entretanto, esta separação não ocorre de maneira fácil, já que ao mistura entre o óleo combustível e a água geram um sistema emulsionado que é estabilizado pela presença de tensoativos naturais do óleo, os asfaltenos. Como solução para desestabilizar emulsões estabilizadas com asfaltenos são utilizados os agentes desemulsificantes que agem em desestabilizando o filme interfacial formado favorecendo o processo de coalescência e por fim a separação das fases.

Diversos trabalhos da literatura já utilizaram os líquidos iônicos (LI's) como agentes desemulsificantes em sistemas água/óleo emulsionados. SILVA *et al.* (2013) mostraram que o líquido iônico $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$, quando diluído em etanol, apresenta uma melhor eficiência de separação quando comparado com o LI puro em emulsões de petróleo cru. PACHECO *et al.* (2011) verificaram que desemulsificantes poliméricos podem ter sua eficiência melhorada quando diluídos em solventes orgânicos, uma vez que além de reduzir a viscosidade ajuda na mobilidade dos tensoativos. LI *et al.* (2016) avaliaram o efeito de 13 LI's, sendo 9 halogêneos e 4 não halogêneos, sobre a estabilidade de uma emulsão de heptano e água com o SDBS como agente emulsionante e verificaram que todos os LI's tiveram uma desemulsificação efetiva, entretanto os LI's com os cations de halogênio provocavam uma desemulsificação mais rápida comparada com os demais.

O método da tensiometria de gota pendente para a medida de tensão interfacial é atualmente bem conhecido visando avaliar o tipo de interface que é formada quando adicionado tensoativos na amostra e baseia-se na determinação do perfil da gota em função da tensão interfacial. O perfil da gota, quando está em equilíbrio mecânico, é determinado por um balanço entre a força de gravidade (a qual tende a alongá-la) e as forças de superfície (que tendem a dar uma forma esférica a gota). Vários trabalhos da literatura utilizam a tensiometria de gota pendente para acompanhar os efeitos interfaciais que os agentes tensoativos provocam na interface.

ALVES *et al.* (2014) verificaram via tensiometria os efeitos da concentração de sal (0, 50 e 250 ppm) nas propriedades interfaciais de emulsões de petróleo cru. Alves *et al.* (2017) mostraram, via técnica de tensiometria, que o o LI $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ age reduzindo a rigidez do filme interfacial e, como consequência desestabiliza as emulsões de petróleo cru.

Pradilla *et al.* (2015) utilizaram dados de dinâmica interfacial obtidos via tensiometria de gota pendente e aplicaram os modelos de cinética de adsorção controlada por difusão em curtos e longos tempos para obtenção dos coeficientes de difusão de

sistemas modelos de óleos de xileno com adição de asfaltenos e um desemulsificante denominado (Brij®-93). Para os asfaltenos os autores determinaram os valores de coeficiente de difusão ($D \sim 10^{-12}$ a $D \sim 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). LASHKARBOLOOKI *et al.* (2016) também utilizaram dados de dinâmica interfacial para determinar os coeficientes de difusão para dois petróleos leves ($^{\circ}\text{API} \sim 48$) para diferentes temperaturas (30, 50 e 80 $^{\circ}\text{C}$) variando a pressão (500, 1000, 2000 e 4000 psi) e mostraram que a temperatura tem uma maior influência na difusão comparada com a pressão. Zhang *et al.* (2018) estudaram o efeito da concentração de asfaltenos (50 a 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) em sistema de óleo modelo de tolueno e posterior efeito da temperatura (23 a 70 $^{\circ}\text{C}$) em concentração de asfaleno fixa de 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Os autores concluíram que a difusão é mais pronunciada a baixas concentrações (cerca de 70% quando se compara o coeficiente de difusão obtido a 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ com o obtido a 2000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e que a temperatura também favorece a difusão quando se compara os valores obtidos a 23 $^{\circ}\text{C}$ com os obtidos a 70 $^{\circ}\text{C}$.

Por outro lado, existe ainda uma carência de estudos relacionados a estes efeitos em óleo combustível e como o sistema se comporta com adição de solventes orgânicos na estabilidade e na dinâmica interfacial que são reflexo do que ocorre na interface a nível microscópico. Neste trabalho dois grupos de aditivos químicos, o primeiro formado por aditivos comerciais (Klaraid e Dissolvan) e o segundo por dois líquidos iônicos (2-hydroxy diethylammonium Hexanoato (DOA-Hexanoato) e 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C_{12}min] $^{+}$ [Ntf_2] $^{-}$) são avaliados quanto sua eficiência na separação das emulsões de óleo combustível e água via técnicas de tensiometria de gota pendente, testes de estabilidade e modelos de adsorção e difusão. Ambos os grupos possuem compostos hidrofóbicos (Dissolvan e [C_{12}min] $^{+}$ [Ntf_2] $^{-}$) e compostos hidrofílicos (Klaraid e DOA-Hexanoato). A diluição dos LI's em solventes também foi investigada para verificar o efeito sobre a mobilidade dos tensoativos na emulsão.

Desta forma, este trabalho visa contribuir para o entendimento da ação de distintos tensoativos, puros e diluídos em solventes orgânicos, sobre o comportamento das interfaces óleo-água em óleos combustíveis normalmente empregados em termoeletrônicas. Cabe ressaltar que este é o primeiro trabalho que avalia o efeito do DOA-Hexanoato na atividade interfacial de sistemas emulsionados e que as condições experimentais se basearam nas condições de processo da UTE Suape II obtidos em visita técnica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição de líquidos iônicos puros ou diluídos em solventes orgânicos, sobre a estabilidade de emulsões geradas a partir de óleo combustível e compara-las com as obtidas com aditivos comerciais.

1.1.2 Objetivos específicos.

Para atingir o objetivo principal do trabalho foram traçados os seguintes objetivos específicos.

- Caracterização das correntes de óleo combustível de diferentes carregamentos.
- Padronizar e caracterizar o óleo combustível a ser utilizado nos experimentos.
- Verificar a influência da adição dos líquidos iônicos $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ e o DOA-Hexanoato, sobre a tensão interfacial entre o óleo combustível e a água.
- Estudar a influência da diluição dos LI's em diferentes solventes orgânicos (tolueno, etanol e tolueno + etanol na proporção 3:1 volumétrica) sobre as propriedades interfaciais.
- Investigar o efeito da adição de aditivos químicos comerciais, Dissolvan e Klaraid, sobre as propriedades interfaciais do sistema óleo combustível e água.
- Estudar a relação entre as dinâmicas interfaciais obtidas com testes de estabilidade das emulsões
- Modelar o comportamento cinético e de equilíbrio a partir das propriedades interfaciais dos sistemas de óleo combustível.

O trabalho se dividiu em 7 capítulos. O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre os principais tópicos do trabalho. No capítulo 3 apresenta-se as metodologias a serem utilizadas no decorrer do trabalho. No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos com as respectivas discussões e, por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões oriundas do trabalho. Os capítulos 7 e 8 apresentam as referências bibliográficas e o apêndice respectivamente.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Geração de energia

Com a crescente demanda energética mundial faz-se necessário a otimização dos processos de geração de energia existentes, afim de torná-los cada vez mais eficientes. O uso da energia apresenta crescentes incrementos, principalmente após a II Guerra Mundial, impulsionado pelo expressivo crescimento demográfico, por uma urbanização acelerada, pelo processo de industrialização e pela construção de uma infraestrutura de transporte rodoviário de característica energointensiva (TOLMASQUIM, GUERREIRO e GORINI, 2007). Atualmente as principais fontes energéticas exploradas no Brasil são (ROSA, 2007):

- Eólica: Utiliza a força dos ventos para acionar uma usina elétrica;
- Fotovoltaica: Utiliza a energia recebida diretamente do Sol;
- Hidrelétrica: Utiliza a energia hidráulica (dos rios) na geração de energia elétrica;
- Maré: Utiliza a energia obtida pela cinética das ondas do mar;
- Termelétrica: Utiliza a energia obtida pela combustão de combustível fóssil, biomassa ou pela energia térmica liberada em reações nucleares.

Além das fontes energéticas exploradas no país, aproximadamente 5 % da matriz energética brasileira é importada do Paraguai, Argentina Venezuela e Uruguai (BIG, 2018). Segundo dados do Banco de Informação e Geração (BIG), órgão vinculado a Agencia Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), aproximadamente 27 % da energia gerada no Brasil é proveniente de usinas termelétricas, e 40 % dessa energia térmica é gerada a partir de derivados do petróleo (BIG, 2017; BIG, 2018).

Os derivados de petróleo, segundo uma projeção realizada pela Agência Internacional de Energia (EIA-do inglês: *Energy International Agency*) em 2017, se manterão como a fonte mais utilizada para geração de energia pelo menos até 2040, conforme demonstra esquematicamente a Figura 1.

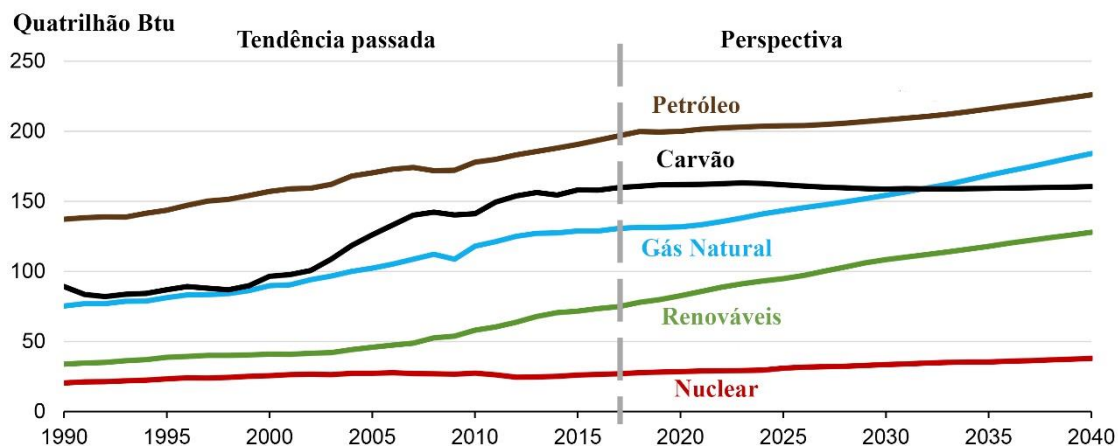


Figura 1: Projeção mundial de consumo energético até 2040. Fonte: Adaptado de (IEA, 2017).

Observa-se na Figura 1 o comportamento de crescimento das fontes de energia. As energias renováveis apresentam o maior crescimento, entretanto os derivados de petróleo ainda se mantêm como a fonte primária e juntamente com o gás natural representam cerca de 55% do total da energia gerada no mundo.

2.1.1 Atual cenário de geração energética no Brasil

Atualmente o Brasil possui um total de 4.648 empreendimentos em operação, totalizando aproximadamente 150.000 MW de potência instalada, conforme a Tabela 1 (BIG, 2017).

Tabela 1: Empreendimentos de geração de energia elétrica em operação no Brasil.

Tipo	Quantidade	Potência Fiscalizada (kW)	%
CGH	582	481.655	0,32
EOL	413	10.134.742	6,73
PCH	442	4.931.467	3,27
UFV	42	23.008	0,02
UHE	219	91.994.118	61,06
UTE	2.948	41.099.881	27,28
UTN	2	1.990.000	1,32
Total	4.648	150.654.871	100

Fonte: (BIG, 2017).

A Tabela 1 ilustra o atual cenário de geração energética no Brasil por tipo de fonte geradora, Central Geradora Hidrelétrica (CGH), Central Geradora Undi-elétrica (CGU), Central Geradora Eólica (EOL), Pequena Central Hidrelétrica (PCH), Central Geradora Solar Fotovoltaica (UFV), Usina Hidrelétrica (UHE), Usina Termelétrica (UTE), Usina Termonuclear (UTN), quantidade de empreendimentos, potência de geração fiscalizada e o seu percentual na matriz energética brasileira. Observa-se que o país tem a maior quantidade da energia proveniente das usinas hidrelétricas, com cerca de 61,1 % de toda energia gerada no país, seguida das usinas termelétricas com 27,3 % da matriz energética, sendo a que possui a maior quantidade com 2948 de unidades de geração.

2.1.2 Unidade Termelétrica UTE.

A geração termelétrica se dá pela conversão de energia térmica em mecânica, e posteriormente em elétrica. Este processo de conversão é feito por meio de um fluido que produz trabalho em seu processo de expansão, em turbinas térmicas ou motores a combustão. Neste processo a energia mecânica gerada a partir da queima do combustível é convertida em elétrica, e se dá pelo acoplamento de um gerador elétrico ao equipamento mecânico (ALVES FILHO, 2003).

A grande maioria dos países do mundo, inclusive os da união europeia e os EUA, usam as termoelétricas majoritariamente como fonte geradora de energia. Elas podem ser movidas a carvão, óleo combustível, gás ou via nuclear, dependendo da disponibilidade de cada país. Já no Brasil a fonte geradora principal é a das hidrelétricas opostamente do que ocorre em outros países (ALVES FILHO, 2003; BIG, 2017).

As usinas termelétricas são amplamente utilizadas no mundo devido as suas vantagens, tais como: necessidade de pouco espaço para as instalações (comparado a outras fontes), podem ser construídas próximas aos grandes centros consumidores, o que ocasiona uma redução nos custos em distribuição e perdas de energia nas linhas de transmissão, além de boa eficiência energética. Em contrapartida sua principal desvantagem é o custo com a matéria prima. (LIMA e SOUZA, 2014; SARKAR, 2015)

Os principais combustíveis utilizados para geração em usinas termelétricas são: carvão mineral, biomassa, gás natural, biogás, licor negro, óleo diesel e óleo combustível. Dentre todos os combustíveis utilizados, os óleos combustíveis derivados de petróleo se

destacam-se pelo seu baixo custo, boa eficiência energética e sua facilidade de armazenamento.

2.1.3 Óleo combustível

Segundo Sarkar (2015), qualquer óleo utilizado com o fim de geração de energia ou calor é identificado como óleo combustível. Existem cinco graus para óleo combustível; diesel de alta velocidade (HSD), óleo diesel leve (LDO), óleo combustível pesado (HFO), óleo de forno (FO) e estoque de baixo teor de enxofre (LSHS).

O óleo combustível pesado (HFO), um dos mais utilizados em usinas termelétricas e em motores de combustão de navios de transporte marítimo é o produto residual da destilação a vácuo no processo de refino do petróleo. A este podem também ser adicionados compostos provenientes de outras correntes de processo afim de ajustar suas propriedades, conforme Figura 2 (JAMEELA *et al.*, 2017; GARANIYAA *et al.*, 2018).

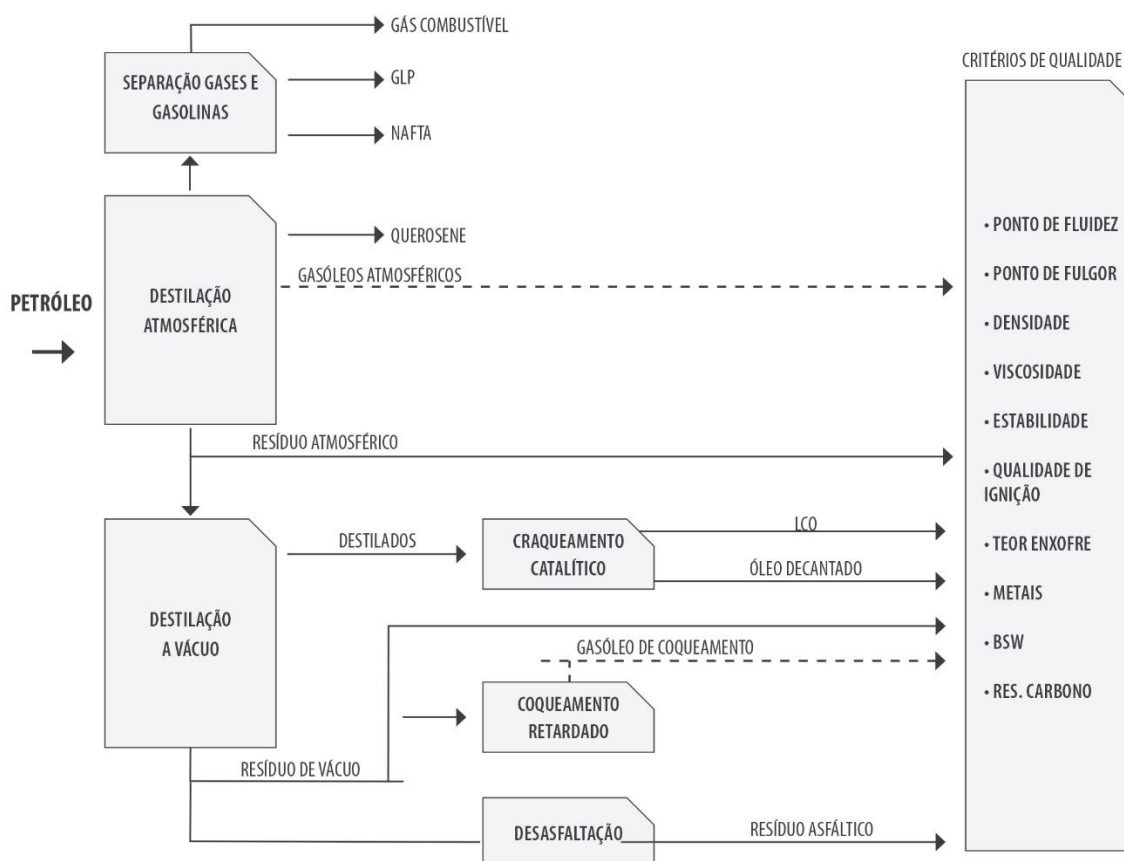


Figura 2: Esquema de produção do óleo combustível. (PETROBRAS, 2013).

A base de sua produção é o resíduo a vácuo (RV), no qual podem ser adicionados outras correntes com o objetivo de ajustar propriedades como viscosidade e teor de enxofre de modo a atender a regulamentação de qualidade estabelecida no Brasil pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As especificações e controle da qualidade estão estabelecidas na Resolução ANP nº 3/2016 que os classificam de acordo com os limites de viscosidade e teor de enxofre, conforme segue:

- Óleo combustível (OCA1): óleos de maior teor de enxofre ($< 2\%$) e menor limite de viscosidade ($< 620 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$);
- Óleo combustível (OCA2): óleos de maior teor de enxofre ($< 2\%$) e maior limite de viscosidade ($< 960 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$);
- Óleo combustível (OCB1): óleos de menor teor de enxofre ($< 1\%$) e menor limite viscosidade ($< 620 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$);
- Óleo combustível (OCB2): óleos de menor teor de enxofre ($< 1\%$) e maior limite viscosidade ($< 960 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$);
- Óleo combustível (OC3): óleos com viscosidade ou teor de enxofre superior aos limites especificados.

As propriedades físico-químicas dos combustíveis podem diferir de acordo com a localização e o petróleo utilizado. O conhecimento de suas propriedades é essencial para a compreensão de seu comportamento durante a combustão, pois suas características de combustão estão diretamente relacionadas às suas propriedades (GARANIYAA *et al.*, 2018).

- Densidade:

Densidade relativa (d) pode ser utilizada para determinar os teores de carbono-hidrogênio presente no combustível, auxilia na conversão do volume em peso e especifica o seu grau API (SARKAR, 2015).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (1)$$

onde “d” é a densidade específica do líquido a 60 °F (em $\text{g}.\text{cm}^{-3}$), com referência a temperatura de 60 °F da água.

- Teor de cinzas:

É o resultante após a queima total do óleo, basicamente são sólidos estranhos e sais dissolvidos em água presente no óleo combustível.

- Teor de enxofre:

Em sua combustão o enxofre libera gases tóxicos, aumenta o intervalo de ebulição do óleo e, na presença de umidade, gera corrosão.

- Umidade:

A umidade é o teor de água contido no óleo que pode estar na forma livre ou emulsionada. É indesejada no óleo, logo quanto menor o valor de umidade melhor é a combustão do óleo e menor o risco de problemas com os queimadores.

- Poder calorífico inferior (PCI):

É a quantidade de energia liberada por um combustível quando completamente queimado. Essa propriedade é ligada a eficiência de queima, quanto maior o valor melhor é a combustão. O PCI pode ser calculado pela norma ASTM D4868 através da equação 2: (ANNARATONE, 2008; SARKAR, 2015)

$$PCI = (46,423 - 8,792d^2 * 10^{-6} + 3,17d * 10^{-3}) * (1 - [x + y + s]) + 9,420s - 2,449x \quad (2)$$

Onde “d” é a densidade do óleo a 15°C (Kg.m⁻³), “x” teor de água em %, “y” é o teor de cinzas em % e “s” é o teor de enxofre em %.

- Demais propriedades

Outras propriedades importantes na escolha do óleo para aplicação em termelétrica são: a viscosidade, que influencia no grau de pré-aquecimento para bombeio, armazenamento e atomização. Já o ponto flash é a menor temperatura que o óleo combustível deve estar aquecido para formar uma mistura inflamável com o ar. Os sedimentos normalmente estão em baixa concentração, entretanto com o tempo pode causar entupimento dos filtros bem como danificar os queimadores. Por fim a presença

de umidade e moléculas de alto peso molecular como os asfaltenos, no óleo promovem a formação de emulsões estáveis (ANNARATONE, 2008; ALVES *et al.*, 2014).

2.2 Emulsão

Na indústria de petróleo e gás, a formação de emulsões é geralmente indesejada, pois causa diversos problemas como o aumento no custo de operação, devido à necessidade de separação das emulsões, corrosão no sistema de transporte entupimento de dutos, alto custo no armazenamento e transporte e a redução do valor do próprio petróleo e contaminação dos catalisadores utilizados no processo de refino (YARRANTON, ORTIZ e BAYDAK, 2010; WONG, LIM e DOL, 2015).

As emulsões são formadas como resultado do cisalhamento intensivo durante o estágio de produção e a presença de surfactantes químicos naturalmente presentes no petróleo (BORGES *et al.*, 2009; ALVES *et al.*, 2017). Segundo Karunaratne *et al.*, (2017), emulsão é uma dispersão de gotículas de um líquido em um segundo líquido imiscível. A fase gota é chamada de fase dispersa enquanto o segundo líquido é chamado de fase contínua. As emulsões podem ser classificadas de acordo com a Figura 3.

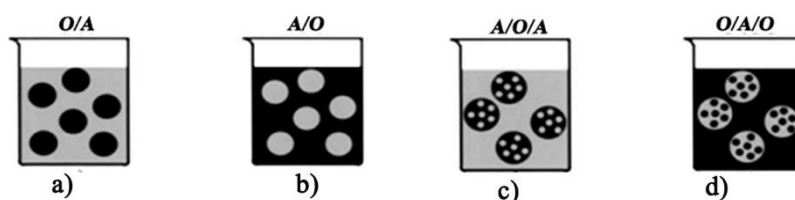


Figura 3: Principais tipos de emulsões. (SCHRAMM, 2005).

A Figura 3(a) representa a emulsão óleo em água (O/A) onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua, a Figura 3(b) apresenta emulsões do tipo água em óleo (A/O) onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua, a Figura 3(c) mostra as emulsões água em óleo em água (A/O/A), na Figura 6(d) tem-se emulsões óleo em água em óleo (O/A/O), que são as emulsões múltiplas, onde as gotas menores geradas pela fase contínua são absorvidas pelas gotas maiores da fase dispersa.

Por definição as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis. Apesar da sua instabilidade, muitas emulsões são cineticamente estáveis e não se alteram durante um longo período devido à presença de agentes tensoativos que ajudam na formação de

um filme interfacial rígido, o que dificulta o processo de coalescência das gotas (DUKHIN *et al.*, 2003).

Para a formação de emulsões estáveis são necessárias as seguintes condições: os dois líquidos que formam a emulsão devem ser imiscíveis, deve haver agitação suficiente para que um líquido se disperse em outro na forma de gotas e a presença de um agente emulsionante que age de maneira a estabilizar o sistema (FINGAS e FIELDHOUSE, 2015; UMAR *et al.*, 2018).

A estabilidade das emulsões é atribuída especialmente às espécies de tensoativos existentes no óleo, como resinas, asfaltenos, ácidos nafténicos e sólidos (MORADI, ALVARADO e HUZURBAZAR, 2010; SILVA *et al.*, 2013).

Em quase todas as emulsões, algum tipo de tensoativo deve estar presente para promover a formação de gotas estáveis na emulsão. Os tensoativos podem realizar duas funções primárias: diminuir a energia requerida para a formação da gota (ou seja, diminuir a tensão interfacial) e retardar o processo de coalescência entre gotas (MEYER *et al.*, 2008).

2.2.1 Tensoativos

Os tensoativos possuem um caráter anfifílico, que é vital para o processo de estabilização das emulsões: Estes possuem na sua estrutura química uma parte polar, que tem afinidade com sistemas polares como a água (porção hidrofílica); e uma parte apolar, que tem afinidade com sistemas apolares, como por exemplo o óleo (porção hidrofóbica). Devido a este caráter, os tensoativos podem se agregar na camada interfacial entre o óleo e a água. Assim, a região polar estaria em contato com a água e a região apolar em contato com o óleo conforme ilustra a Figura 4 (BERA e BELHAJ, 2016; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

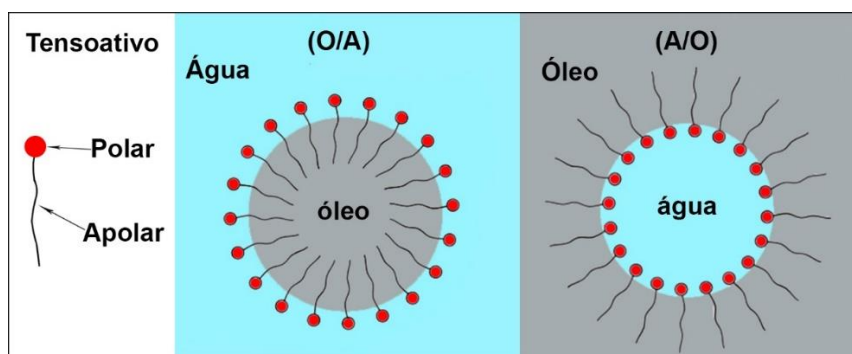


Figura 4: Esquema de formação de emulsão do tipo óleo em água (O/A), água em óleo (A/O) com o posicionamento do tensoativo na respectiva interface.

A Figura 4 representa um tensoativo com uma cabeça polar (hidrofílica) que tende a ficar em contato com a fase aquosa, ao passo que sua calda apolar (hidrofóbica) permanece em contato com a fase oleosa. Essa propriedade, chamada de anfifílica, permite a migração desses tensoativos para a interface promovendo a formação de um filme interfacial (VARADARAJ e BRONS, 2012; MORAIS *et al.*, 2017).

Os asfaltenos e resinas são materiais de superfície ativa e têm o potencial de se acumular na interface óleo-água devido à posse de grupos funcionais hidrofílicos. Os asfaltenos são definidos como a fração do óleo insolúvel em n-alcanos, como n-pentano, n-heptano e solúvel em solvente aromático como o tolueno. Quando extraídos do óleo se apresentam no estado sólido com coloração preta ou marrom (SNOWDON *et al.*, 2015). Estas espécies são as principais componentes polares do petróleo, com maior atividade interfacial, com o maior peso molecular e formados por anéis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com cadeias de alcano periféricas. (LANGEVIN e ARGILLIER, 2015), conforme a Figura 5.

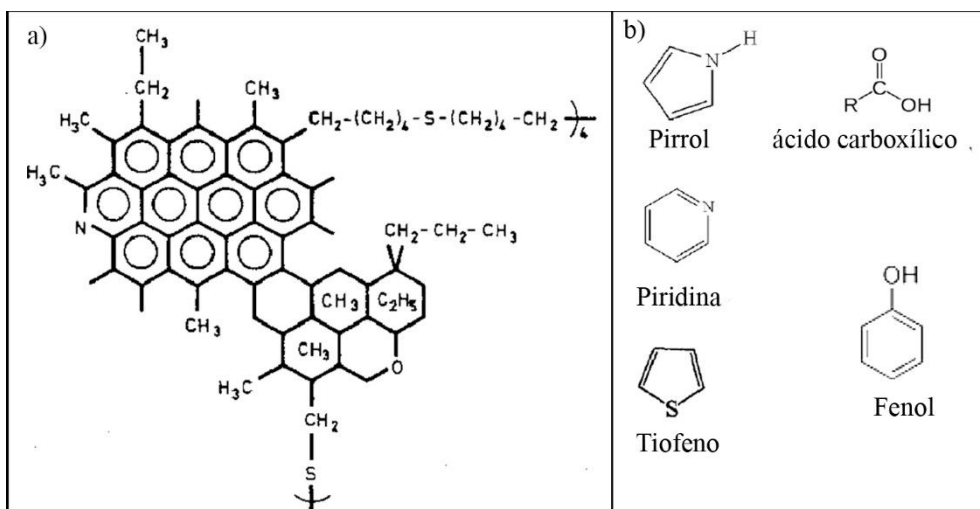


Figura 5: Esquema de uma molécula de asfalto (a) e heteroátomos comuns no asfalto (b). Adaptado (LANGEVIN e ARGILLIER, 2015).

Os asfaltenos são os principalmente responsáveis pelos fenômenos de adsorção nas interfaces e comumente conhecidos como os tensoativos naturais no petróleo. São capazes de reduzir a tensão interfacial (TIF) em sistemas diluídos. Dadas as suas características anfifílicas, ou seja, contém uma parte hidrofílica (que tem afinidade com a água) e a parte hidrofóbica (que tem afinidade pelo óleo), que favorece uma migração

destas espécies para interface óleo-água promovendo a formação de um filme interfacial mecanicamente rígido (SZTUKOWSKI e YARRANTON, 2005; MORAIS *et al.*, 2017).

Já as resinas são compostos de alto peso molecular não solúveis em etanoato de etila e solúveis em pentano e heptano. As resinas têm uma tendência de se associar com os asfaltenos e juntas formam micelas que são responsáveis pela formação de um filme interfacial rígido, promovendo a estabilidade da emulsão (KOKAL, 2005; KOKAL, 2006; RAZI *et al.*, 2011).

2.2.2 Estabilidade de emulsão

Segundo FINGAS e FIELDHOUSE (2009), emulsões formadas por petróleo ou seus derivados podem ser classificadas em emulsões estáveis, metaestáveis e instáveis. Emulsões estáveis são em grande parte resultantes da concentração de asfaltenos e resinas presentes no óleo (YANG, TAN e BU, 2009; SNOWDON *et al.*, 2015). Entretanto a compreensão sobre sua estabilidade é complexa e depende de diversos fatores, como: temperatura, salinidade, pH, teor de água, velocidade e tempo de agitação, tamanho, distribuição de gotas e composição da matriz oleosa bem como a estrutura das espécies tensoativas (VARADARAJ e BRONS, 2012; FINGAS e FIELDHOUSE, 2015; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Temperatura

O aumento da temperatura diminui a viscosidade da fase oleosa, aumenta a diferença entre as densidades das fases, aumenta o número de colisões de gotículas e normalmente enfraquece o filme estabilizador em torno das gotículas (ABDURAHMAN *et al.*, 2012; PERLES, GUERSONI e BANNWART, 2018).

Tempo e velocidade de agitação

A velocidade e o tempo de agitação entre dois líquidos imiscíveis estão ligados diretamente a estabilidade durante a formação de uma emulsão, já que mais energia é adicionada acarretando um maior cisalhamento das gotas e afetando diretamente no tamanho e distribuição de tamanho das gotas na emulsão (ABDURAHMAN *et al.*, 2012).

pH

Alguns tensoativos são sensíveis ao pH, de modo que seu estado de ionização pode ser influenciado. Os asfaltenos, principais tensoativos presente no petróleo, podem conter grupos de ácido carboxílico e, assim, seu caráter hidrofílico/lipofílico pode ser alterado pelo pH. Em pH baixo o estado lipofílico do ácido carboxílico domina, em pH alto o caráter hidrofílico domina (QUTUBUDDIN, AMILLER e T.JR., 1984; CHATTERJEE e WASAN, 1998; SILVA *et al.*, 2014). A alteração desses estados pode influenciar no tipo de emulsão formada, ou seja, valores baixos de pH (ácido) produz emulsões A/O e com valores elevados pH (alcalinos) geram emulsões O/A. LAYRISSE *et al.*, (1984), estudou o efeito do pH para resinas e asfaltenos, de diferentes óleos, conforme Figura 6.

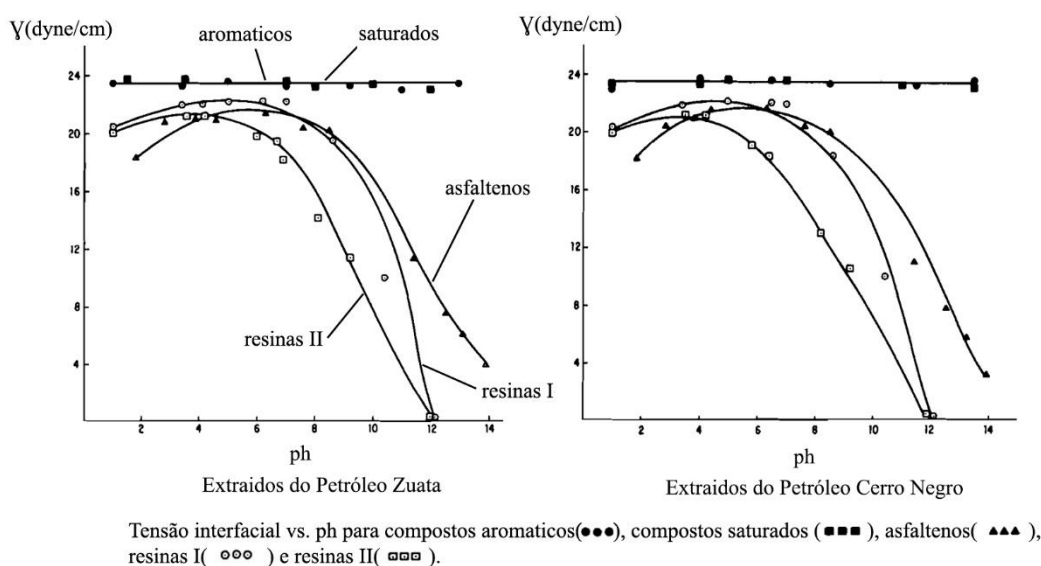


Figura 6: Comportamento de tensoativos naturais de petróleo em função do pH. Adaptado (LAYRISSE *et al.*, 1984) republicado online em 2007.

A Figura mostra que em meio ácido, os asfaltenos são mais adsorvidos na interface (menor valor de tensão interfacial), entretanto em meio alcalino as resinas mostraram um efeito mais pronunciado comparado com os asfaltenos. Essa redução na tensão interfacial está ligada a uma maior atividade de tensoativos na interface que, segundo os autores, provocou a formação de filmes interfaciais rígidos e como consequência emulsões mais estáveis.

Em seu trabalho ABDURAHMAN *et al.* (2012) também verificaram que o pH da fase aquosa afeta a rigidez do filme, e que a composição da salmoura tem efeito importante em relação ao pH na estabilidade das emulsões. Os autores identificaram que

o pH ótimo para separação da água mudava de 10 para a água pura, para 7 quando se adicionava salmoura (NaCl) e atribuíram este efeito às interações entre os íons presentes na salmoura com os asfaltenos.

Salinidade

ALVES *et al.* (2014) mostraram que o aumento da salinidade, para sistemas petróleo e solução aquosa com cloreto de sódio sem a presença de espécies desemulsificantes promoveu uma maior atividade interfacial resultando em um filme interfacial mecanicamente mais rígido, quando comparado com sistemas isentos de sal. A presença de íons na solução de salmoura pode influenciar a estruturação e constituição do filme interfacial (PERLES, GUERSONI e BANNWART, 2018).

Distribuição e tamanho de gotas

MORADI *et al.* (2010) mostraram que a distribuição e tamanho de gotas (DTG) de uma emulsão é um importante fator, porque controla a difusão de gotas na fase contínua, coalescência e a resistência à sedimentação, podendo influenciar na estabilidade da emulsão. De maneira geral, quanto menor o tamanho das gotas de água na emulsão, maior é a tendência para formar emulsões mais estáveis, conforme ilustra a Figura 7.

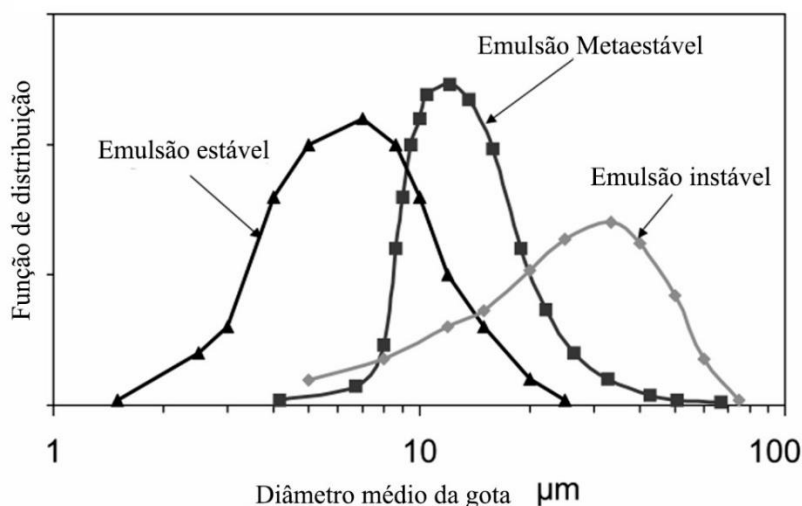


Figura 7: Classificação da estabilidade de emulsão em função da distribuição média de tamanho de gotas. Adaptado (KOKAL, 2005).

A figura mostra a dependência da estabilidade de emulsões de acordo com o tamanho de gotas, onde quanto maior o diâmetro médio das gotas, menos estáveis tende a ser a emulsão formada. As emulsões são classificadas em: emulsões estáveis com diâmetros médios até aproximadamente 10 μm , entre 10 e 20 μm produzem emulsões metaestáveis e maiores que 20 μm em emulsões instáveis.

Outro fator importante é que tanto o tamanho quanto a distribuição de gotas influenciam diretamente na viscosidade da emulsão, e quanto maior a viscosidade mais estável tende a ser a emulsão, e gotas menores levam mais tempo para coalescerem e eventualmente sedimentarem.

2.2.3 Efeito de solventes na desestabilização de emulsões

Em geral os desmulsificantes comerciais são formulados a partir de uma mistura de duas ou mais bases químicas, que são dispersos em solventes orgânicos (aromáticos e álcoois), que atuam como aditivos e/ou tornam a formulação menos viscosa além de ajudar na solubilização e aumentar sua atividade interfacial (PACHECO *et al.*, 2011).

PACHECO *et al.* (2011), avaliaram a influência do tipo de meio solvente sobre a atividade de dois tipos de desmulsificantes copolímeros, lineares e ramificados de Polipropileno PEO-PPO na eficiência de separação de emulsões de petróleo, conforme a Figura 8.

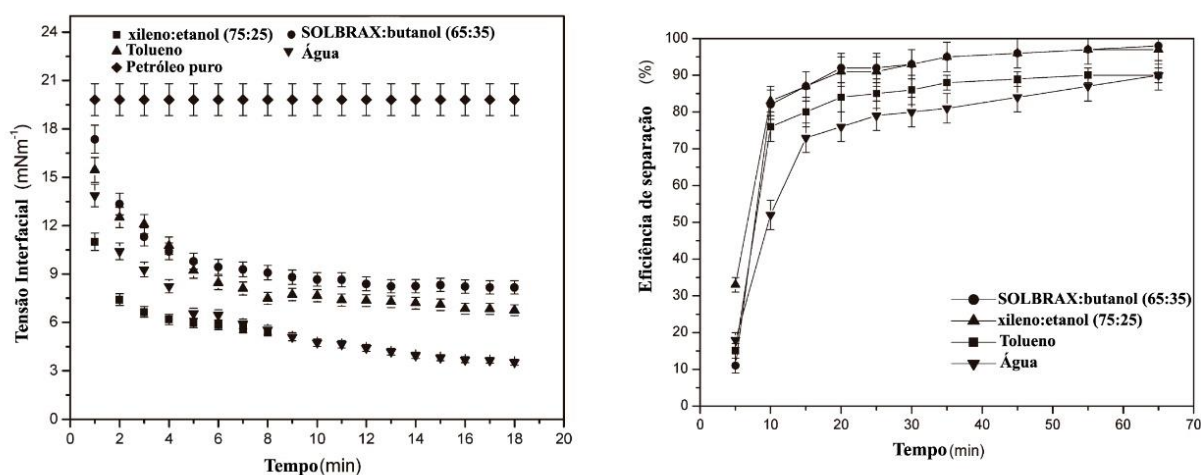


Figura 8: Influência do solvente na tensão interfacial (à esquerda) e na eficiência de separação (à direita) com concentração fixa de desmulsificante. Adaptado de (PACHECO *et al.*, 2011).

Nota-se na Figura 8, à direita, que os diferentes tipos de solventes utilizados influenciam diretamente na atividade interfacial do desemulsificante bem como na eficiência de separação. Os dados mostram que quando o aditivo é adicionado em xileno/etanol (75:25) existe uma rápida queda nos valores de tensão que são refletidos nos testes de eficiência de separação, isso é um forte indicativo que o solvente favorece a difusão dos tensoativos na fase oleosa. Outros trabalhos reportaram o uso de xileno/etanol (75:25) como agente solubilizante de LI's em estudo de estabilidade de emulsões em de petróleo bruto (ATTA, ALLOHEDAN e EL-MAHDY, 2014; ATTA *et al.*, 2016; ABULLAH, AL-LOHEDAN e ATTAH, 2016).

Outro comportamento semelhante foi observado no trabalho de SILVA *et al.* (2013), onde foi utilizado o etanol como solvente de LI, conforme ilustra a Figura 9.

Aditivo	$\mu\text{mol/g}$	EF (%) MW	EF (%) CN
$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$	6.02	91.4	6.2
$[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-/\text{EtOH}$	0.50	79.0	43.0
PEO-PPO	0.21	90.0	82.3
PEO-PPO	0.43	92.0	90.1

Figura 9: Eficiência de separação por testes de aquecimento convencional (CN) e aquecimento via Microondas (MW), copolímero comercial a base de etileno e polipropileno (PEO-PPO). Adaptado (SILVA *et al.*, 2013).

A Figura 9 mostra a eficiência de separação em sistemas contendo o LI $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ puro e em solução com etanol, bem como alguns desemulsificantes comerciais. A diluição do LI $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ em etanol mostrou resultados satisfatórios na separação por meio convencional cerca de 7 vezes mais eficiente que o LI puro, em uma concentração cerca de 12 vezes menor. Já em seu trabalho Alves *et al.*, (2017) utilizaram o tolueno como solvente para diluir os LI's e assim obter uma melhor solubilização desses agentes na fase oleosa.

2.2.4 Tratamento de emulsões

A remoção da água da fase oleosa é extremamente importante, dado que sua presença onera os custos que estão ligados a: o superdimensionamento de instalações de armazenamento, maior custo no transporte, ainda pode causar problemas de corrosão ou

incrustação e reduz o poder calorífico em combustíveis (SANTOS *et al.*, 2017; GARANIYAA *et al.*, 2018). Objetivando essa separação diversos métodos podem ser aplicados, de forma combinada ou separadamente. Os mais utilizados são: a desemulsificação química, o tratamento térmico, a sedimentação ou a força centrífuga e a desemulsificação eletrostática (THOMAS, 2004).

Tratamento térmico

O tratamento térmico consiste na quebra da emulsão por meio de aquecimento, geralmente na faixa de 45 a 60 °C. A temperatura ajuda a reduzir a viscosidade da fase oleosa, aumentando o número de colisões entre as gotículas e, como consequência enfraquecendo o filme interfacial que estabiliza a emulsão. De maneira geral a temperatura age acelerando o processo de separação gravitacional (THOMAS, 2004; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Desemulsificação química

Este método consiste na adição de agentes químicos (copolímeros de etileno, óxido de propileno e mais recentemente o uso de líquidos iônicos) com atividade interfacial expressiva que visa desestabilizar o filme interfacial formado pelos tensoativos naturais presentes no óleo. Em outras palavras esses agentes modificam as propriedades interfaciais de maneira a reduzir a rigidez do filme interfacial e, consequentemente facilita a coalescência entre as gotas (ALVES *et al.*, 2017).

Visando uma separação eficiente via desemulsificante, é importante ressaltar, algumas condições que devem ser atribuídas como uma concentração suficiente de desemulsificante para ser adicionada na emulsão, deve ocorrer uma mistura eficiente entre o desemulsificante e a emulsão, e em alguns casos pode ser necessário o aquecimento para acelerar a separação ou um tempo de residência maior para a separação (ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Centrifugação

A centrifugação é um método de separação mecânica bastante utilizado na indústria para separação de emulsões de óleo e água. Neste tipo de processo equipamentos de

rotação de alta velocidade são utilizados para gerar uma alta força centrífuga acelerando o processo de separação física pela diferença de densidade entre as fases. É aplicado principalmente nos processos de recuperação de fração oleosa. Para aumentar a eficiência o pré-tratamento com a adição de solventes orgânicos, agentes desemulsificantes, injeção de vapor ou aquecimento são utilizadas (HU, LI e HOU, 2015; JAFARINEJAD, 2016).

Este tipo de tecnologia apresenta vantagens e desvantagens como:

Vantagens:

- É geralmente uma tecnologia relativamente limpa e madura para o tratamento de lamas oleosas.
- A separação do óleo por centrifugação é eficaz.
- O equipamento de centrifugação normalmente não ocupa muito espaço.

Desvantagens:

- O processo de centrifugação requer alto consumo de energia para gerar força de centrifugação forte o suficiente para separar o óleo da lama oleosa.
- A aplicação da centrifugação é limitada a pequenas escalas devido ao alto investimento e limitações do equipamento.
- A centrifugação pode trazer problemas de ruído.
- O uso de agentes desemulsificantes e produtos químicos tensoativos para o pré-tratamento de lodo não só aumenta o custo de processamento, mas também cria preocupações ambientais.

A Figura 10 apresenta o esquema de um processo de centrifugação.

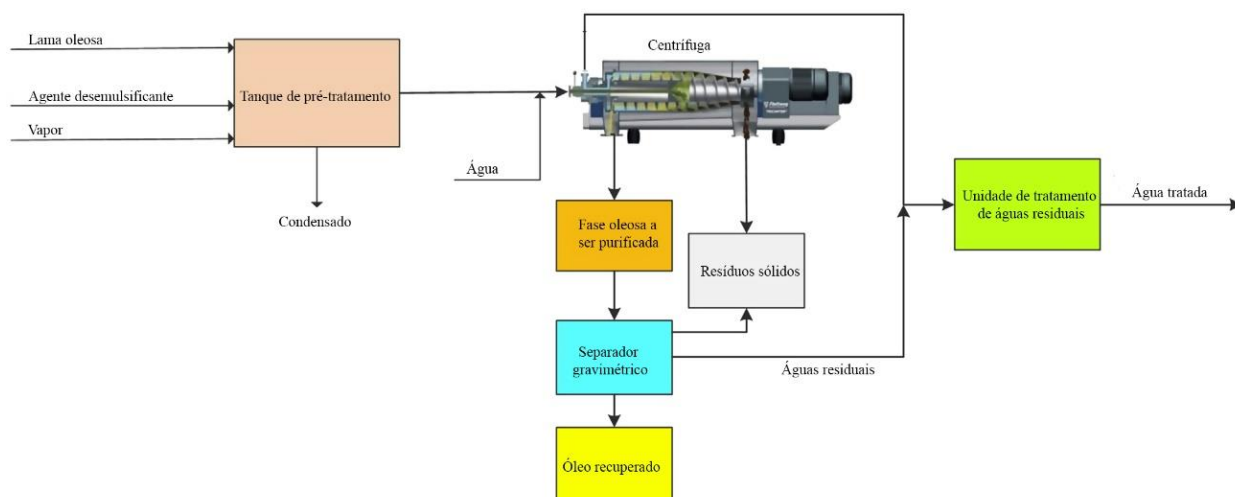


Figura 10: Esquema de processo de centrifugação para tratamento de resíduo oleoso. Adaptado (JAFARINEJAD, 2016).

Inicialmente no processo de centrifugação os resíduos oleosos são misturados com agente desemulsificante. O vapor quente é introduzido nesta mistura em um tanque de pré-tratamento com a função de reduzir a viscosidade da mistura. A lama menos viscosa é misturada com água a uma certa razão para centrifugação a alta velocidade. Após a centrifugação, a água separada contendo uma alta concentração de hidrocarbonetos e partículas sólidas é drenada para posterior tratamento de águas residuais, e o óleo separado é enviado para um separador gravimétrico para separação adicional para obter o óleo recuperado (caso necessário). A água separada do separador é enviada para o tratamento de águas residuais. (JAFARINEJAD, 2016)

2.3 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LI's) são sais cujo ponto de fusão é inferior a 100 °C (BERA e BELHAJ, 2016; SANTOS *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, os líquidos iônicos atraíram grandes atenções como materiais sustentáveis, devido suas propriedades, dentre elas, baixa volatilidade (baixa pressão de vapor), alta estabilidade térmica, baixa toxicidade, alta atividade superficial, alto desempenho como catalisadores e solventes de dessulfurização nos campos petrolíferos (ATTA *et al.*, 2016). Além disso, essas propriedades podem ser ajustadas alterando os cátions e ou ânions constituintes, o que, permite o desenvolvimento de compostos com características ótimas para cada aplicação específica. Esse caráter lhes concedeu o título de “design solvente”, ou seja, um solvente projetado (BATISTA *et al.*, 2014).

Alguns LI's se comportam semelhante a um tensoativo, característica que potencializa seu uso como componente químico em processos de recuperação avançada de óleo (EOR-do inglês: *Enhanced oil recovery*), estabilizadores de emulsão ou agentes desemulsificantes na indústria petrolífera (ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Alguns trabalhos mostraram a capacidade e eficiência de separação de emulsões de petróleo através do uso de LI's, sobretudo em conjunto com outros meios, como irradiação microondas ou aquecimento convencional.

Trabalhos de LEMOS *et al.*, (2010); GUZMÁN-LUCERO *et al.*, (2010) e SILVA *et al.*, (2013) mostraram a eficiência de separação de emulsões de petróleo utilizando LI's combinado com irradiação microondas.

Em seu trabalho LEMOS *et al.*, (2010) utilizaram LI's formados por cátion imidazolio, 1-octil-e-metilimidazólio $[C8mim]^+$ variando o ânion entre o tetrafluoroborato $[BF_4]^-$ e o hexafluorofosfato $[PF_6]^-$. Ambos tiveram efeito satisfatório na interface, entretanto o $[C8mim]^+ [PF_6]^-$ teve uma maior eficiência na desestabilização da emulsão, tanto no aquecimento convencional quanto no aquecimento por irradiação micro-ondas.

GUZMÁN-LUCERO *et al.* (2010) estudaram o efeito de dez líquidos iônicos com diferentes cátions a base de piridina, amônio e imidazole, em ânions halogêneos (brometo e cloreto). Os LI's foram aplicados em emulsões água em óleo (A/O) sob irradiação micro-ondas. As emulsões eram formadas por três tipos de petróleo: um leve, um pesado e um ultra pesado conforme ilustra a Figura 11.

Amostra	Composto	Estrutura	Teste de Estabilidade		
			óleo Médio	óleo pesado	óleo ultra pesado
1	TEA-C6-Br		S	N	N
2	TEA-C12-Br		S	P	N
3	TEA-C18-Br		S	N	N
4	MIM-C14-Br		S	P	N
5	MIM-C18-Br		S	N	N
6	Py-C14 Br		S	P	N
7	Py-C18 Br		S	N	N
8	TPACl		S	S	N
9	THACl		S	S	P
10	TOACl		S	S	S

Figura 11: Líquidos iônicos avaliados como desemulsificantes em distintas emulsões. Separação total (S), separação parcial (P) e separação não observada(N).

Fonte: (GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010).

Todos os dez líquidos iônicos utilizados separaram eficientemente ao menos um tipo de emulsão, entretanto apenas o C-trioctilamonium conseguiu separar eficientemente os três tipos de emulsão.

Já Silva *et al.* (2013) avaliaram cinco LI's com cátions da família; imidazole, variando o tamanho da cadeia alquílica com ânions do tipo bis(trifluorometilsulfonil) [OTf]⁻ e bis(trifluorometilsulfonil)imida [NTf₂]; piridina com anion bis(trifluoromethylsulfonyl)imida. O LI mais hidrofóbico da família imidazole [C₁₂mim]⁺[NTf₂]⁻ foi o mais eficiente na quebra da emulsão água em petróleo bruto, enquanto o LI a base de piridina obteve os piores resultados.

LI *et al.* (2016) avaliaram 13 LI's como desemulsificantes de emulsão óleo em água (O/A), onde foi utilizado um sistema modelo heptano como fase óleo, e o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) como agente tensoativo. Os autores observaram que para este sistema os LI's halogenados tiveram uma alta eficiência, aproximadamente 90% de separação em menos de 20 minutos.

Diversos trabalhos da literatura tentaram relacionar a estabilidade de emulsões com a estrutura dos LI's, entretanto não obtiveram sucesso. Isto ocorre devido a muitos outros fatores que influenciam a eficiência de separação, como as propriedades do óleo (por exemplo, densidade, viscosidade e teor de água) e condições de desmobilização (por exemplo, método de aquecimento, temperatura, tempo e taxa de agitação (LI, KERSTEN e SCHUUR, 2016)).

2.4 Propriedades interfaciais

Como já abordado, uma emulsão estável é formada devido à geração de um filme na interface óleo/água. O filme interfacial é resultado da adsorção de moléculas polares de alta massa molar, com atividade interfacial que estão presentes no óleo, que formam uma espécie de barreira mecânica que evita que as gotas coalesçam. Essa adsorção provocam a redução da tensão interfacial e aumenta a viscosidade interfacial (KOKAL, 2005; KOKAL, 2006).

Assim os filmes interfaciais são classificados de duas maneiras:

- Rígido ou sólido: são como barreiras insolúveis nas gotas de água e são caracterizados por uma alta viscosidade interfacial. Existem evidências que estes filmes são formados por frações polares do óleo, assim como outros

agentes tensoativos, e podem inibir de forma significativa a coalescência das gotas. Estes filmes promovem uma barreira física que impede a coalescência e aumenta a estabilidade da emulsão, podendo apresentar propriedades viscoelásticas importantes.

- Móvel ou líquido: esse tipo de filme oferece uma boa mobilidade e é caracterizado pela baixa viscosidade interfacial. Estes podem ser encontrados em sistemas contendo agentes desemulsificantes e as emulsões com este tipo de filme são menos estáveis e têm a coalescência das gotas facilitada.

2.4.1 Tensão interfacial

Distintas técnicas podem ser empregadas para aquisição da tensão superficial e interfacial, sendo classificados como métodos estáticos, dinâmicos e de desprendimento/separação, dentre as quais podemos citar: Placa de Wilhelmy, Anel de Du Nouy, Pressão máxima de bolha, Gota pendente entre outras (MILLER e LIGGIERI, 2009). A tensão interfacial é vista por muitos autores como uma propriedade inadequada para relacionar a rigidez do filme formado pelas emulsões, porém excelente para investigar a atividade interfacial do sistema e identificar a cinética de adsorção de tensoativos na interface (VARADARAJ e BRONS, 2012). Isso ocorre porque agentes tensoativos com caráter emulsificantes ou desemulsificantes perturbam a interface de modo a reduzir a tensão interfacial de um composto puro.

2.4.3 Tensiometria de gota pendente

A tensiometria de gota pendente oferece uma solução simples para determinar a tensão superficial e interfacial. A técnica envolve a aquisição do um perfil de uma gota de fluido e, a partir do ajuste da equação de Young-Laplace, é determinada a tensão interfacial em função do tempo de envelhecimento do filme formado (LUCASSEN-REYNDERS e LUCASSEN, 2009; ZHOLOB *et al.*, 2011).

Uma gota pendente no equilíbrio obedece à equação de Young-Laplace, que relaciona a pressão de Laplace através de uma interface com a curvatura da interface e a tensão interfacial γ (ZHOLOB *et al.*, 2011; BERRY *et al.*, 2015)

$$\gamma = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \equiv \Delta P_0 + (\Delta \rho)gz \quad (3)$$

Onde R_1 e R_2 são os dois principais raios de curvatura (m), γ é a tensão interfacial (mN.m^{-1}), ΔP é a pressão de Laplace através da interface (mN.m^{-2}), $\Delta\rho$ é a diferença de densidades entre os fluidos da fase continua e a fase gota (kg.m^{-3}), g é a constante gravitacional local (m.s^{-2}), ΔP_0 é a diferença de pressão no plano de referência em $Z = 0$ (mN.m^{-2}), e Z é a medida vertical medida de um plano de referência (m).

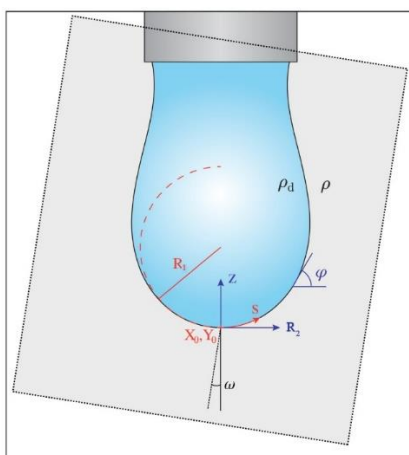


Figura 12: Esquema do método de gota pendente (BERRY *et al.*, 2015).

Na Figura 12, observa-se o esquema de uma gota pendente abaixo de uma agulha. A região sombreada representa a área da imagem capturada pela câmera, mostrando que mesmo sem estar alinhada os parâmetros são obtidos para determinação da tensão. A Figura 13 ilustra o típico aparato experimental da tensiometria de gota pendente.

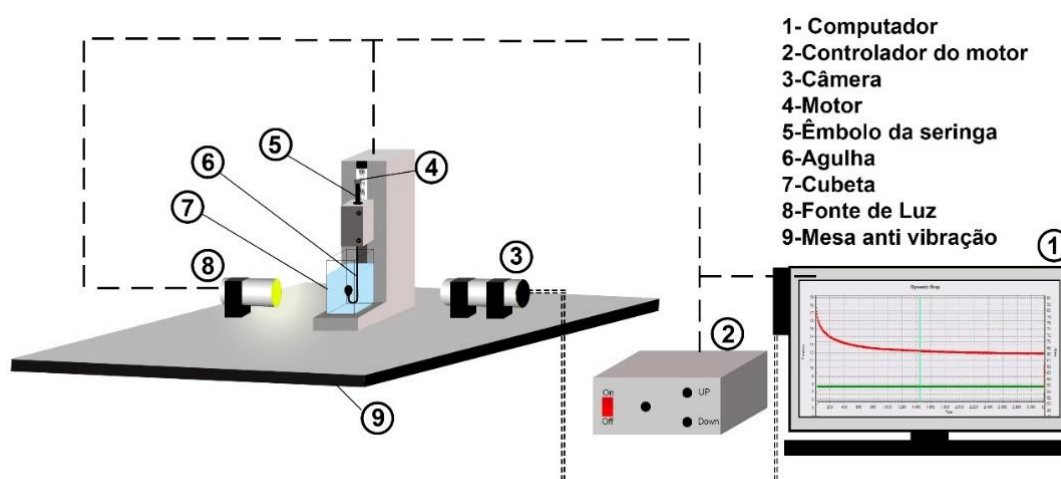


Figura 13: Esquema representativo de um tensiômetro de gota pendente. Adaptado (MORAIS *et al.*, 2017).

De maneira geral, através da técnica de tensiometria é possível obter dados de tensão interfacial e reológicos como módulos dilatacionais que em diversos trabalhos da literatura são correlacionados com a rigidez do filme interfacial e, portanto, com a estabilidade das emulsões (VARADARAJ e BRONS, 2012; ALVES *et al.*, 2014; ALVES *et al.*, 2017).

2.5 Modelos de adsorção e difusão para interfaces

Modelos de adsorção são amplamente utilizados na literatura para o entendimento dos fenômenos que ocorrem na interface em decorrência da adsorção dos tensoativos. Testes de tensiometria fornecem importantes informações sobre as características cinéticas e termodinâmicas da camada interfacial, que através do uso de modelos fenomenológicos ou empíricos permite obter coeficientes cinéticos dos processos que ocorrem na interface. Estas informações são úteis para entender como os processos de adsorção dos tensoativos ocorrem em interfaces ao nível microscópico. Estas circunstâncias explicam o recente aumento do interesse em estudos de superfície (FAINERMAN *et al.*, 2014; D.REICHERT *et al.*, 2015; PRADILLA *et al.*, 2016).

A concentração de superfície em excesso é a diferença entre a concentração do composto na superfície e a sua concentração na solução, nomeada por Γ . Gibbs estudou a relação de Γ e a tensão superficial para tensoativos não iônicos e concluiu que a relação se dá pela Equação 9 (EASTOE e DALTON, 2000; PRADILLA, SIMON e SJÖBLOM, 2015; MORAIS *et al.*, 2017).

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad (4)$$

onde γ é a tensão superficial da solução em mN.m^{-1} , a é a atividade do tensoativo na solução. Para valores de concentração baixos a atividade a pode ser substituída pela concentração C em mol.L^{-1} , R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Para um sistema com mais de um tensoativo, a concentração de superfície em excesso de um componente é dada pela Equação 2 (SMITH, WANG e ABBOTT, 2017).

$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d\ln C_i \quad (5)$$

2.5.1 Isoterma de adsorção

Um dos modelos mais simples para tentar descrever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície é o modelo de Langmuir. Este modelo tem como premissas a inexistência de interações entre as partículas adsorvidas; a superfície do adsorvente ser uniforme e regular; as moléculas adsorvidas não se movimentarem sobre a superfície e ocorrer a formação de uma monocamada. A isoterma de Langmuir é dada pela relação entre a concentração de superfície Γ e a concentração C do tensoativo no sistema, (Equação 11) (PRADILLA, SIMON e SJÖBLOM, 2015; MORAIS *et al.*, 2017)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left(\frac{K_l C}{1 + K_l C} \right) \quad (6)$$

Onde Γ_{∞} é a concentração máxima de superfície em excesso e K_l é a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir que representa o quociente entre a constante de adsorção pela constante de dessorção, ou seja, $K_l = K_{ads}/K_{des}$. A equação de Szyszkowski representa uma variação da extensão da isoterma de Langmuir sendo dada pela Equação 12.

$$\pi_s = \gamma_0 - \gamma = nRT \Gamma_{\infty} \ln(1 + K_l C) \quad (7)$$

onde π_s é a pressão de superfície, n é o fator de contra íons ($n=1$ para sistemas com tensoativos não iônicos) e γ_0 é a tensão do solvente puro.

A área ocupada por uma molécula de tensoativo na interface pode ser calculada pela equação 8.

$$A = \frac{1}{\Gamma N_a} \quad (8)$$

Onde N_a é o número de Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

MORAIS *et al.* (2017) determinaram a concentração de superfície e concentração máxima na superfície via isotermas de adsorção baseando-se em dados experimentais de tensiometria de gota pendente de sistemas modelo (tolueno e heptol (1:1) e (1,5:1))

obtendo uma Γ (mol.m^{-2}) para os sistemas modelo de tolueno + asfaltenos de aproximadamente $6,0\text{E}^{-6}$ e $2,0\text{E}^{-6}$ para os asfaltenos a e b respectivamente.

Adsorção por difusão controlada em tempo curto

Em geral pode ser observada uma tendência para as curvas de dinâmica interfacial, que se divide em três estágios: no primeiro estágio há uma redução drástica da tensão interfacial com o tempo, então no segundo estágio a redução se torna menos significativa com o tempo, e por fim, o terceiro estágio denota uma lenta redução da tensão interfacial com o tempo até atingir o equilíbrio. Face ao exposto, a aplicação das equações 8 e 9 são indicadas ao regime I e ao regime III respectivamente.

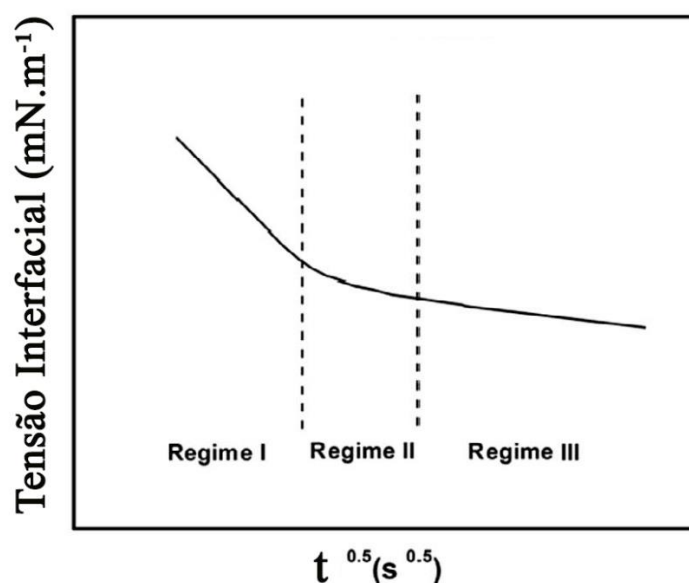


Figura 14: Esquema de tensão interfacial versus $t^{-0.5}$, mostrando os três regimes para curvas cinéticas da tensão interfacial. Adaptado (Zhang *et al.*, 2018).

A Figura 14 ilustra que o processo de adsorção de asfaltenos à interface óleo / água pode ser dividido em três estágios separados pelas linhas de traço, denotados como Regime I, Regime II e Regime III. O regime I é o estágio inicial que mostra a redução mais acentuada do TIF com o tempo. O regime II é o estágio de transição entre os Regimes I e III, onde a inclinação da curva se situa entre a dos Regimes I e III. O regime III é o estágio relativamente longo que se aproxima gradualmente do equilíbrio de adsorção.

Este comportamento de redução da TIF para interface óleo (contendo asfaltenos)/água, principalmente no primeiro estágio é análogo ao de proteínas ou polímeros com grandes massas molares em diferentes interfaces (líquido/líquido e ar/

líquido), onde se sugere que o processo de adsorção é controlado por difusão (ALAGHA *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

A equação de Ward-Tordai é amplamente usada para modelar a cinética de adsorção limitada apenas pela difusão de surfactantes em direção a uma interface. Essa equação permite o cálculo de coeficientes de difusão baseados nos dados de tensão interfacial. O modelo explica como as moléculas estão sendo difundidas e subsequentemente adsorvidas na interface com o decaimento da tensão interfacial. Existem dois mecanismos principais considerados no modelo: inicialmente, uma vez que existe uma nova interface formada, os monômeros serão adsorvidos diretamente sendo assumido que cada molécula chega a um local vazio. Na sequência, com as moléculas presentes na interface óleo-água, ocorre a difusão reversa, o que significa que as moléculas que chegam a um local já ocupado, podendo retornar à fase (PRADILLA, SIMON e SJÖBLOM, 2015; ZHANG *et al.*, 2018).

No início do processo de adsorção, a concentração de subsuperfície é baixa e pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\gamma_t - \gamma_0 = -2RTC \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (8)$$

onde γ_t é a tensão interfacial ao longo do tempo, γ_0 é a tensão interfacial do solvente puro, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, t é o tempo, C é a concentração dos tensoativos, D é o coeficiente de difusão dos tensoativos e π é 3,14 (EASTOE e DALTON, 2000; PRADILLA, SIMON e SJÖBLOM, 2015). A análise da literatura indica que tais estudos de adsorção são focados em sistemas modelos para os óleos, existindo ainda uma lacuna na aplicação dos modelos de adsorção para sistema com petróleo cru ou óleo combustível.

Aproximação de difusão controlada por tempos longos

Quando o processo de adsorção está próximo ao equilíbrio, a dependência da tensão interfacial com o tempo pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\gamma_t = \gamma_e + \frac{RT \Gamma^2}{C} \sqrt{\frac{\pi}{4Dt}} \quad (9)$$

Onde, γ_e é a tensão de equilíbrio, Γ é a concentração superficial em excesso, π é 3,14 e D é o coeficiente de difusão. A equação mostra que após um longo período existe uma relação linear entre a γ e $t^{-0.5}$.

ZHANG *et al.* (2018) verificaram os efeitos da concentração de asfaltenos e da temperatura na tensão interfacial para o sistemas tolueno/água através da técnica de tensiometria de gota pendente. Os autores mostraram que o processo de adsorção é definido por três regimes. No regime I, a cinética de redução da TIF é controlada por difusão e os asfaltenos são adsorvidos espontaneamente na interface verificando que o coeficiente de difusão interfacial aumenta com o acréscimo da temperatura e com a diminuição da concentração de asfaltenos. O regime II é um regime transitório entre o regime I e III e por fim o regime III é caracterizado pela reorganização dos asfaltenos ou agregados na subcamada da interface, o que reflete em uma lenta redução da tensão interfacial. Em seu trabalho ZHANG *et al.* (2018) estimaram o coeficiente de difusão entre $D \sim 10^{-13}$ (com a concentração de asfaltenos de 50 mg.L⁻¹) a $D \sim 10^{-16}$ (com concentração de asfaltenos de 2000 mg.L⁻¹) em temperaturas na faixa de 23 a 75 °C em um óleo modelo de tolueno. Já PRADILLA *et al.* (2015) aplicaram isotermas de adsorção e difusão para sistemas modelo de asfaltenos em xileno obtendo valores de coeficiente de difusão na ordem de $D \sim 10^{-11}$ a $D \sim 10^{-19}$ (m².s⁻¹) para as diferentes concentrações estudadas.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo descrever as atividades desenvolvidas neste trabalho que foram divididas em quatro etapas. A primeira de caracterização do óleo combustível. A segunda, baseada em testes de tensiometria de gota pendente dos sistemas estudados. A terceira onde constituíram os testes de estabilidade para verificação da correlação com os dados obtidos via tensiometria e por fim, a aplicação da isoterma de Gibbs e os modelos de difusão interfacial de curto e longo tempo.

Estes estudos foram realizados no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado na Universidade Tiradentes (UNIT) no campus Farolândia em Aracaju/SE.

3.1 Caracterização.

O óleo combustível (HFO) utilizado neste trabalho pertence a classe do OCB1 (segundo classificação da Agencia nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e foi fornecido pela Usina Termelétrica Energética SUAPE II, localizada no estado de Pernambuco, Brasil. Visando obter um óleo padrão para as análises, 5 amostras do óleo combustível de diferentes datas de recebimento foram homogeneizadas via agitação mecânica por 4 horas com rotação de 2000 rpm em temperatura ambiente. As caracterizações do óleo combustível foram realizadas no NUESC/ITP e os resultados são evidenciados no próximo capítulo.

3.1.1 Determinação do teor de água via titulação Karl Fischer

O teor de água da amostra de óleo foi determinado via titulação reagente de Karl Fischer em um equipamento da marca Mettler Toledo (modelo KF Coulometer DL39). Foi utilizada uma solução anódica HYDRANAL-COULOMAT AG-H e tolueno (Sigma 99,9 %) na razão 6:4 (v/v) respectivamente conforme nota 7.4.1 da norma ASTM D6304-16.

3.1.2 Determinação da densidade

A densidade é um parâmetro importante, pois informa o grau API do óleo, sendo importante informação para os testes de tensiometria de gota pendente, já que as equações utilizadas para o cálculo de tensão são fortemente dependentes da diferença de densidade entre as fases. As medidas, tanto da fase oleosa quanto da aquosa, foram determinadas por um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500M.

3.1.3 Determinação da viscosidade

As medidas de viscosidade foram determinadas através de caracterização reológica utilizando um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar (modelo Physica MCR 301). O controle de temperatura é realizado por um elemento do tipo Peltier, com faixa de trabalho de -30 °C a 200 °C e incerteza de 0,1 °C. A caracterização da viscosidade ocorre através de testes rotacionais de varredura da taxa de cisalhamento (entre 0,1 e 100 s⁻¹ com variação logarítmica) para amostra de óleo combustível a temperatura de 30°C.

3.1.4 SARA

O fracionamento SARA foi realizado com base nas metodologias ASTM D 6560 e ASTM 2007 conforme fluxograma da Figura 15.

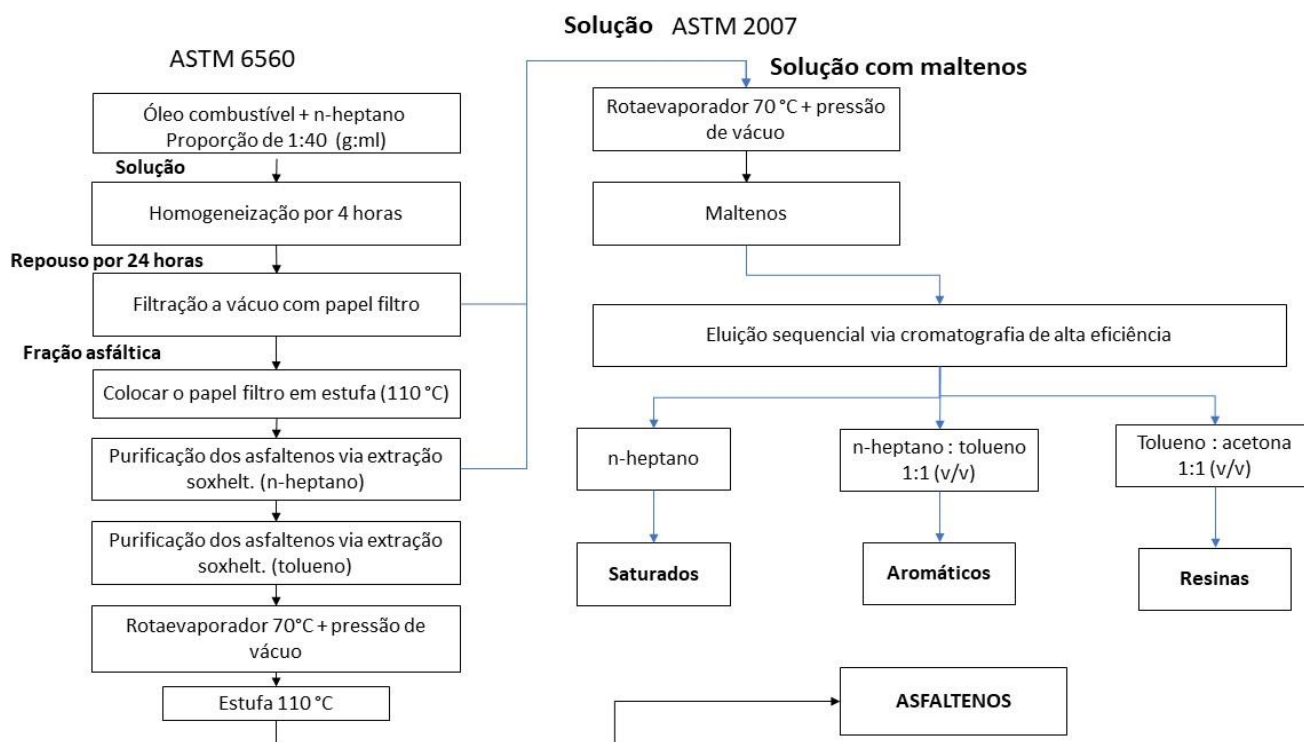


Figura 15: Fluxograma do procedimento utilizado na caracterização SARA.

Asfaltenos.

O teor de asfaltenos foi determinado através da metodologia ASTM D6560. Este método de ensaio é utilizado para a determinação da fração insolúvel em n-heptano. O procedimento consiste na preparação de uma solução 1:40, um grama de óleo para 40 mL de solvente (n-heptano sigma 99,9%), que deve ser agitada por 4 horas e posta em repouso durante 24 horas, após o repouso a amostra é filtrada e seca em estufa a 110°C, posteriormente o resíduo, fração asfáltica, obtida pela filtração passa por um processo de purificação no extrator soxhlet com heptano e tolueno respectivamente, cada processo de purificação dura até o solvente sair do extrator de maneira translúcida. Em seguida o último solvente utilizado, o tolueno, segue para secagem no rotoevaporador até restar os asfaltenos que estavam dissolvidos. Por fim, os asfaltenos são inseridos em uma estufa a 110 °C e sua massa é monitorada até que permaneça constante.

SAR.

A fração dos saturados, aromáticos e resinas (SAR) foram determinados com base na ASTM D2007. Nesta etapa, a solução obtida no processo de filtração e de purificação dos asfaltenos passa por um processo de separação via rotoevaporador. Para esta separação empregou-se uma temperatura de 60 °C e pressão de vácuo de aproximadamente 0,01 bar até que a massa da fração maltênica se mantivesse constante.

Em seguida, foi realizado o fracionamento, dos maltenos, através de coluna cromatográfica de vidro borosilicato empacotada. Inicialmente, a fase adsorvente foi ativada em estufa à temperatura de 120 °C por 24 horas. A fase adsorvente foi constituída por 300 g de argila atapulgita granulada (40 a 60 mesh) e 250 g de sílica gel grau 12 (28 a 200 mesh) com tamanho de poros igual a 22 Å, ambas da Sigma-Aldrich.

O sistema de separação foi montado seguindo a normativa ASTM 2007 conforme a Figura 16, onde foram utilizadas duas colunas superiores e uma inferior. A coluna inferior foi preparada com aproximadamente 200 g de sílica gel e 50 g de argila. As duas colunas superiores foram preparadas com 100 g de argila em cada. Todas as três colunas foram empacotadas e no topo de cada uma foram inseridas pedações de lãs de vidro, a fim de evitar falhas na percolação dos eluentes e agitação das fases sólidas na passagem dos solventes.

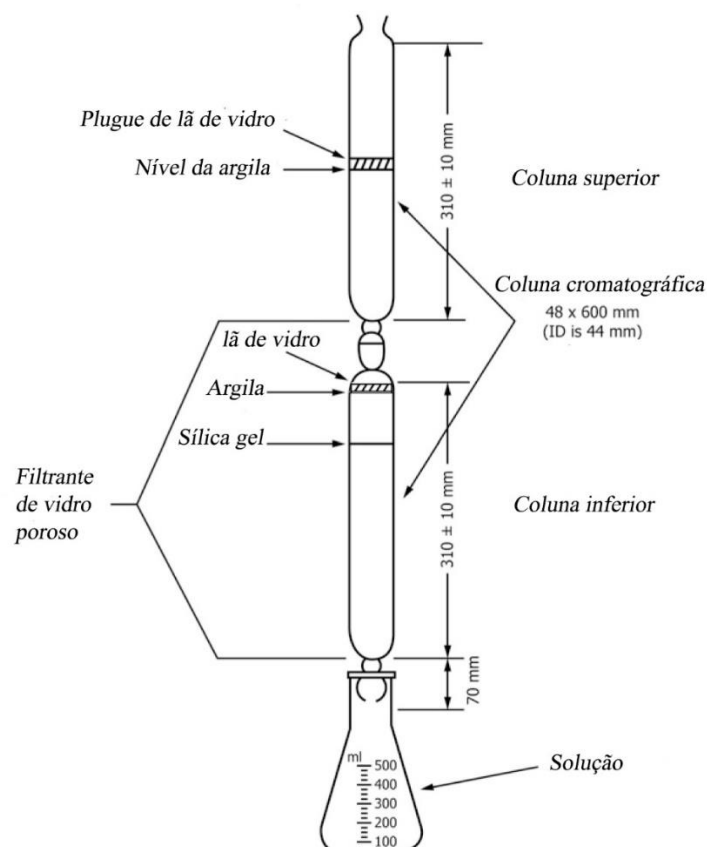


Figura 16: Configuração da coluna cromatografica. Adaptado de ASTM D2007-11.

A amostra de maltenos (aproximadamente 5 g) a ser fracionada foi preparada diluindo-se em 25 mL de n-heptano em duplicata (uma amostra para cada coluna superior). As amostras foram homogeneizadas em banho ultrassônico durante 5 minutos. Posteriormente, percolou-se no primeiro par de colunas (superior 1 e inferior) 25 mL de n-heptano em seguida foi percolada a solução contendo os maltenos, lavando o frasco com n-heptano a fim de minimizar as perdas. Antes que a solução percolasse totalmente procedeu-se com adição lenta de 480 mL de n-heptano para arraste da fração dos saturados, a qual era coletada em frasco recipiente. Trocou-se a coluna superior e repetiu-se a etapa de percolação com o segundo frasco de maltenos e posterior adição de 480 mL de n-heptano. O resíduo desta etapa foi evaporado em capela de fluxo laminar para quantificação da fração de saturados.

A próxima etapa consistiu em determinar a fração aromática. Percolou-se, em quadruplicata, uma mistura de eluente contendo 200 mL de tolueno e 200 mL de n-heptano. A coluna superior foi trocada e repetiu-se o procedimento. A solução obtida foi evaporada para quantificação da fração dos aromáticos.

Por fim, foi quantificado a fração de resinas. As duas colunas superiores foram conectadas e percolou-se, em duplicata, uma mistura contendo 250 mL de acetona e 250 mL de tolueno. A solução obtida foi evaporada para determinação da fração de resinas.

3.2 Desemulsificantes.

Neste trabalho a eficiência de dois líquidos iônicos: (2-hidroxi dietilamônio Hexanoato (DOA-Hexanoato) e 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[C_{12}min]^+[Ntf_2]^-$) e dois aditivos químicos comerciais (Klaraid PC2007 e Dissolvan 6521) foram avaliados na desestabilização das emulsões formadas a partir de óleo combustível pesado e água ultrapura MILLI-Q. Os LI's foram avaliados puros e diluídos em diferentes solventes (tolueno, etanol, etanol + tolueno na razão volumétrica de 1:3). As características dos solventes e dos aditivos utilizados são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos solventes utilizados como formulação desemulsificante.

Solvente/aditivos	Característica	Fornecedor
Tolueno	99,9%	(Sigma-Aldrich)
Etanol	99%	VETEC
Água	Ultrapura Milli-Q	-----
$[C_{12}MIM]^+ [NTf_2]^-$	0,38 % de água	Ionic Liquids Technologies (IOLITEC, Alemanha)
DOA- Hexanoato	4,6 % de água	Síntese (PINTO <i>et al.</i> , 2015)
Klaraid PC2700®	7,2 % de água	GE Water & Process Technologies do Brasil LTDA
Dissolvan 6521®	8,7 % de água	Clariant S.A

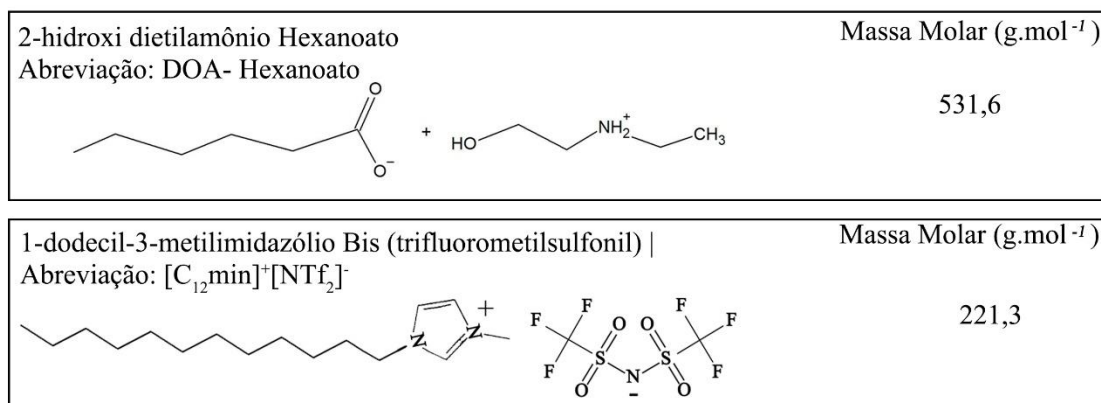


Figura 17: Características dos líquidos iônicos estudados.

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA).

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a mudança da massa de uma dada substância é medida em função da temperatura em uma taxa de aquecimento pré-programada. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de determinar a estabilidade térmica dos aditivos químicos utilizados. Este dado é importante pois os ensaios de estabilidade realizados neste trabalho envolvem elevadas temperaturas (90 °C) e é de fundamental importância garantir que os aditivos não estão degradando na temperatura de teste. O analisador termogravimétrico utilizado foi o Hitachi STA7200RV.

3.3 Determinação das propriedades interfaciais

Os experimentos para determinação das propriedades interfaciais foram realizados por meio da técnica de tensiometria de gota pendente, através do equipamento Traker (Teclis). Nesta técnica a fase oleosa é inserida em uma seringa com agulha em formato de U, onde é formado uma gota, fase orgânica, que é imersa em uma fase aquosa.

3.3.1 Descrição do aparato experimental

A Figura 18 apresenta o esquema de um típico aparato da técnica de tensiometria de gota pendente que foi empregado para o desenvolvimento do trabalho e que está disponível no NUESC/ITP.

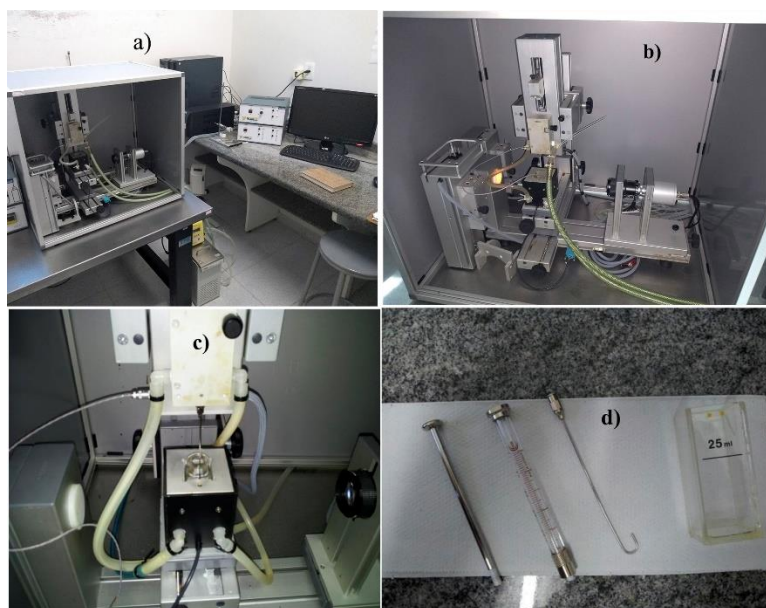


Figura 18: Imagens do tensiômetro de gota pendente e dos seus componentes no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC).

Na Figura 18 observa-se o aparato do tensiômetro de gota pendente. a) visão geral do tensiômetro, computador, mesa antirruído, controle do motor e banho térmico. b) visão panorâmica dos equipamentos internos do tensiômetro. c) Imagem do conjunto seringa/agulha/cubeta e da câmera CCD. d) Cubeta, seringa e agulha no formato de U.

O aparato possui os seguintes componentes: uma cubeta de quartzo onde é inserida a fase aquosa; uma seringa contendo a fase oleosa; uma agulha no formato de U; um motor localizado no topo do embolo da seringa que realiza a injeção e sucção do óleo contido na seringa, cujo objetivo é controlar o volume desejado da gota; uma câmera CCD que realiza a digitalização do perfil da gota formada, onde a partir destas imagens são realizadas as medidas de tensão interfacial; e uma fonte de iluminação que melhora a captação das imagens pela câmera.

Para este tipo de sistema de interface líquido-líquido se faz necessário o uso da agulha em formato de U já que a densidade da gota de óleo é menor que o da água. O que provoca uma tendência na gota de ascender para o topo da cubeta.

3.3.2 Processo de limpeza dos componentes

A técnica de tensiometria de gota pendente é um método sensível, principalmente quando se utiliza compostos contendo agentes tensoativos. Quando se realiza medidas com compostos cuja composição é complexa, como o petróleo ou derivados, e alguns de seus constituintes tem a capacidade de interagir com a interface (como por exemplo os

asfaltenos e resinas), é fundamental uma rigorosa limpeza do aparato de maneira a garantir uma boa repetibilidade entre as réplicas. Para tal limpeza alguns solventes com funcionalidades específicas são utilizados.

Os materiais utilizados passam por duas etapas de limpeza. A primeira etapa, é uma limpeza manual com o uso de um desengraxante comercial (Airclean) para retirada do excesso de material oleoso e em seguida o material é limpo com o uso de detergentes comerciais e água corrente. Após a secagem inicia-se a segunda etapa, que consiste na utilização de solventes orgânicos com cadeia alifática (Tolueno – VETEC, 98% de pureza), com cadeia aberta (Heptano – VETEC, 99,5% de pureza), com grupos hidroxila (Álcool Isopropílico – VETEC, 99,5% de pureza) e solvente inorgânico (Água MilliQ ou destilada). Nessa última etapa os materiais são inseridos com os reagentes em uma lavadora ultrassônica da UNIQUE, por 30 minutos para cada reagente, com o objetivo de maximizar a eficiência de limpeza.

3.3.3 Preparo do ensaio

Para os sistemas onde os LIs são diluídos em solventes foram adotadas as seguintes concentrações dos tensoativos: tolueno (0, 2500, 5000, 10000, 25000, 50000 ppm); mistura etanol + tolueno (ETOL, 1:3) (0, 10000 e 50000 ppm) e Etanol (0, 10000 e 50000 ppm). A concentração real de tensoativo, após a diluição na amostra, é equivalente a 10% da concentração da solução inicial. Os aditivos comerciais, Dissolvan e Klaraid, foram inseridos puros na fase oleosa e na fase aquosa (5000 ppm), respectivamente. $[C_{12}MIM]^+$ $[NTf_2]^-$ foi adicionado na fase oleosa e o Doa-Hexanoato em ambas as fases. Após adição das soluções nas respectivas fases, as mesmas foram homogeneizadas a 3000 rpm por 4 horas em agitador mecânico.

Inicialmente a seringa é preenchida com a fase oleosa (fase gota). Neste procedimento a injeção deve ser realizada cuidadosamente para evitar a formação de bolhas no interior da seringa, o que é prejudicial as medidas. Em seguida, é adicionada a agulha e o conjunto, seringa mais agulha, são conectados ao motor do equipamento que fará o controle do volume da gota.

A cubeta é preenchida com a fase aquosa (fase contínua) e é inserida no aparato. Posteriormente a agulha é inserida na cubeta de forma que fique centralizada e verticalizada no campo de visão da câmera. A câmera por sua vez, localizada na lateral da cubeta focaliza o perfil da gota formada e envia as imagens para o computador. Nele,

o *software WINDROP* converte o perfil de gota, através das equações de Laplace, em dados de tensão interfacial.

Após a formação da gota são feitos alguns ajustes para garantir a captação correta do perfil via *software*. Normalmente as três primeiras gotas são descartadas para reduzir a probabilidade de ocorrência de bolha de ar na gota. Em seguida são adicionados no setup do *software* os valores de densidade das fases, área, volume interfacial, tipo de ensaio (dinâmico ou estático), a frequência de cada ponto medido e tempo de duração.

3.3.4 Determinação dos parâmetros iniciais

Volume ótimo de gota

A determinação do volume ótimo de gota tem o intuito de reduzir a incidência de desprendimento da gota durante os ensaios com o passar do tempo. Para tal é feita uma gota, em controle manual, com o maior volume dentro do campo ótico da câmera ou o maior tamanho que ela consiga ficar em estática sem se desprender da agulha. A partir deste tamanho selecionado, foram realizadas medidas de tensão interfacial para este volume e para as suas frações: 80, 60, 40 e 20 % (ALVES *et al.*, 2014). Altos valores de volume trazem medidas com baixos ruídos, porém facilita o desprendimento da gota, assim, não é indicado o uso de alto tamanho de gota. Do modo contrário, baixos valores de volume dificulta o desprendimento da gota, entretanto as medidas apresentam altos ruídos quando comparados com gotas maiores. Com isso a escolha se dá através do volume que não apresenta um tamanho acentuado, mas que apresente um ruído relativamente baixo nas medidas de tensão interfacial. Uma vez escolhido o volume, é determinada também a área interfacial referente aquele volume via o *software* de análise do equipamento *Windrop*. É válido ressaltar que para cada estudo pode ser escolhido um valor de volume ótimo e consequentemente de área da gota. Tendo em vista que como citado o volume da gota irá influenciar somente no ruído, ou seja, no erro. Neste trabalho a área interfacial utilizada foi de aproximadamente 50 mm² e o volume de aproximadamente 65 µL com temperatura constante de 30 °C.

3.3.5 Ensaios estáticos

Essa metodologia consiste em formar uma gota de área constante e serve para determinação do comportamento da tensão interfacial com o tempo, conforme a Figura 19. Com essas medidas é possível obter informações sobre a atividade interfacial dos tensoativos nas amostras a serem estudadas. Esses ensaios são de curta duração, 120 minutos, pois para os sistemas a serem estudados a tensão de equilíbrio é observada em um tempo muito inferior ao dos testes.

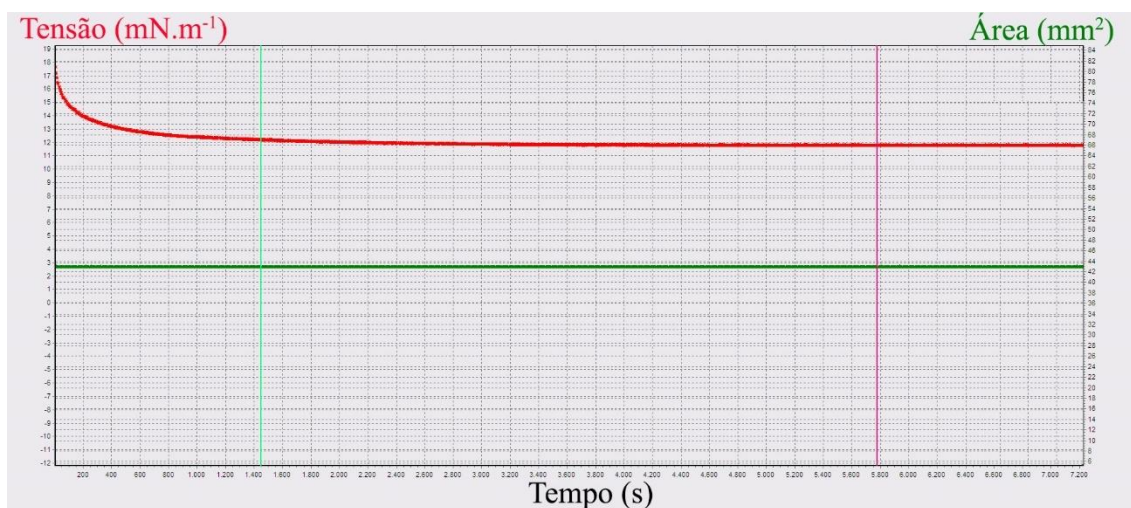


Figura 19: Típico ensaio estático.

A Figura 19 ilustra um teste estático. Nota-se que a área permanece constante enquanto a tensão tem um decaimento e depois se torna constante. Esse comportamento da tensão interfacial se dá pela migração dos tensoativos para interface. Após um determinado tempo o valor da tensão passa a ser constante indicando a formação do filme interfacial.

3.4 Ensaios de estabilidade

Essa metodologia tem o objetivo de avaliar a estabilidade das emulsões formada pelo óleo combustível e água com a adição de distintos líquidos iônicos solubilizados em diferentes solventes orgânicos. Essa metodologia se baseia nos ensaios de testes de garrafa descritos na literatura (SILVA *et al.*, 2013; ALVES *et al.*, 2014; LI, KERSTEN e SCHUUR, 2016).

Para a realização dos ensaios, é necessário a determinação de parâmetros iniciais da emulsão como o teor de água na emulsão, a distribuição do tamanho de gotas (DTG). Estes parâmetros visam garantir que a emulsão formada seja estável.

3.4.1 Preparo das emulsões

As emulsões foram sintetizadas de acordo o processo de pré-emulsão descrito por Fortuny e colaboradores (2007) e por Alves e colaboradores (2014). O teor de água utilizado foi de 30%, formando assim emulsões do tipo A/O. Utilizou-se um agitador Ultra Turrax T25 Basic da IKA com rotação de 9500 rpm pelo período de 1 minuto para cisalhamento da emulsão. Após a síntese, uma alíquota era retirada para a caracterização da distribuição de tamanho de gota (DTG) via microscopia ótica. Em seguida, eram adicionadas as formulações desemulsificantes, o sistema era homogeneizado, inserido em tubos graduados de 100 ml e introduzidos em banho térmico a 90 °C. O volume de água separado era observado a cada 10 minutos durante 120 minutos de teste. A eficiência de separação em cada ponto foi calculada pela equação:

$$EF = (V_{ws}/V_{wt}) \times 100 \quad (10)$$

Onde EF é a eficiência de separação em percentual, V_{ws} é o volume de água separado e V_{wt} é o volume de água total adicionado a emulsão.

3.4.1 Determinação da distribuição de gotas (DTG)

Para determinação da DTG das emulsões foi utilizado um microscópio ótico invertido Carl Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT. O equipamento consiste em um conjunto de lentes com ampliação de 10 a 50 vezes e uma câmera CCD para captação e transmissão das imagens para o microcomputador equipado com o software Axio Vision, versão 4.7.2, específico para aquisição e processamento das imagens. Para melhor visualização das gotas de água dispersas, foi realizado a diluição da emulsão (entre 7 a 10 gotas) em óleo mineral translúcido EMCA (aproximadamente 400ml). Uma amostra da solução era adicionada em uma lamínula do microscópio e eram coletadas aproximadamente 10 imagens para a contagem do tamanho de 500-600 gotas, para a determinação do diâmetro médio ponderado por volume ($D(4,3)$) e do diâmetro médio da superfície ou diâmetro de Sauter ($D(3,2)$) (ARAUJO et al., 2008; BORGES et al., 2015; LI; KERSTEN; SCHUUR, 2016; SILVA et al., 2013). As características das emulsões antes da adição das

formulações desemulsificantes são apresentadas na Figura 20, onde os valores do diâmetro médio volumétrico $D[4,3]$ e o diâmetro médio superficial $D[3,2]$ variaram entre 15,5 a 5,9 μm para o $D[4,3]$ e de 13,8 a 5,1 μm para o $D[3,2]$ (μm).

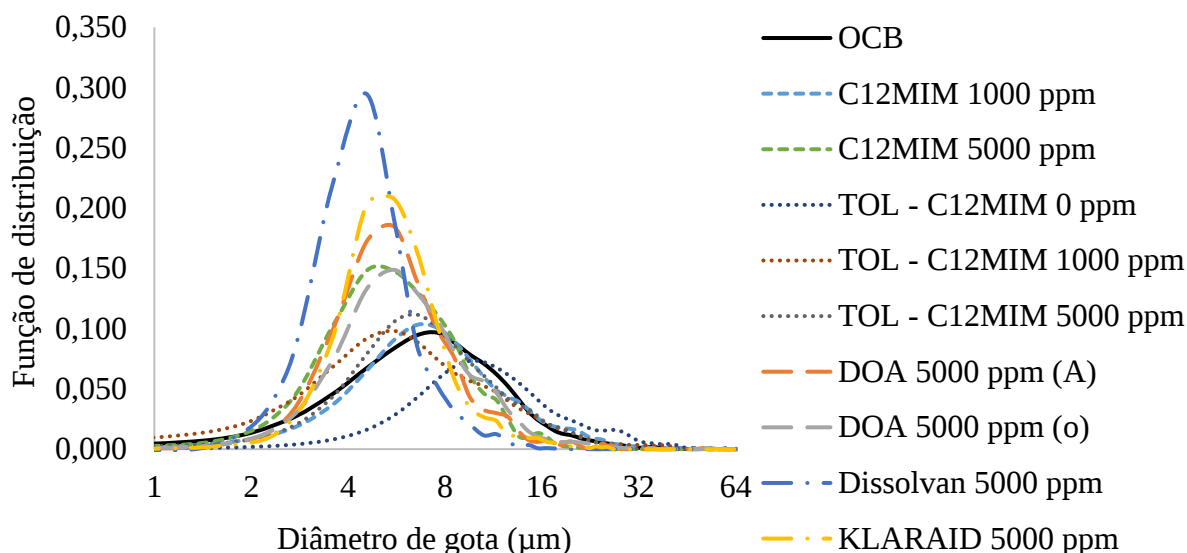


Figura 20: Curvas da distribuição de tamanho de gota das emulsões sintetizadas antes da adição dos aditivos desemulsificantes.

3.5 Modelos de adsorção e difusão

Para utilização destes modelos nos sistemas reais, a concentração de tensoativos no óleo foi calculada com base no teor de asfaltenos. Adicionalmente, adotou-se uma massa molar para os asfaltenos de 1000 g.mol^{-1} baseando-se em valores médios utilizados na literatura (YARRANTON, ALBOUDWAREJ e JAKHER, 2000). (na literatura são relatados valores desde 750 até superiores a 5000 g.mol^{-1}).

Para avaliar o efeito deste parâmetro foram realizados testes de sensibilidade paramétrica extrapolando o valor da massa molar entre 750 a 2000 g.mol^{-1} . No óleo combustível os tensoativos (asfaltenos) já se encontram diluídos. Para o valor de γ_0 , que representa a tensão interfacial para solventes puros, foi adotado o primeiro ponto da curva de tensão do óleo OCB1 ($31,14 \text{ m.N. mol}^{-1}$) pois este é o ponto que mais se aproxima de uma superfície isenta de tensoativos. Neste sentido, cabe ressaltar, que todos os valores

obtidos a partir dos modelos desta seção têm caráter qualitativo para avaliação dos efeitos dos diferentes solventes utilizados.

Para determinar os coeficientes de difusão foram analisadas as dinâmicas interfaciais (TIF versus a raiz quadrada do tempo), e as curvas foram divididas em 3 regimes. O regime I foi determinado a partir da relação linear entre tensão interfacial e raiz quadrada do tempo e para este regime foi aplicado o modelo de difusão controlada por tempos curtos para determinar o coeficiente de difusão do sistema. A região II que é caracterizada pela região de transição entre os regimes I e III e por conta desta transição a difusão da fase oleosa para a interface é afetada por conta das interações com os asfaltenos que já estão adsorvidos devido o processo da difusão ocorrida durante o regime I, e, portanto, não se aplica nem um dos modelos. Já no regime III, que é definido com a região onde a queda da TIF diminui de maneira menos pronunciada com o tempo e nesta região existe uma dependência linear entre TIF e a raiz quadrada do inverso do tempo ($t^{-0.5}$), assim determinado o coeficiente angular da reta conhecendo a concentração na superfície (via isoterma de Gibbs) se determina o coeficiente de difusão para o modelo de tempos longos.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através da técnica de tensiometria de gota pendente, testes de estabilidade e o uso de modelos para compreensão dos efeitos observados experimentalmente.

4.1 Caracterização do óleo combustível

Inicialmente, foram realizadas medidas de densidade, apresentadas na Figura 21, de 26 amostras de óleos combustíveis (OCB1) de lotes recebidos pela UTE Suape dentro do período de fevereiro de 2016 a março de 2018 e tiveram a finalidade de identificar variações nas propriedades dos óleos recebidos pela UTE.

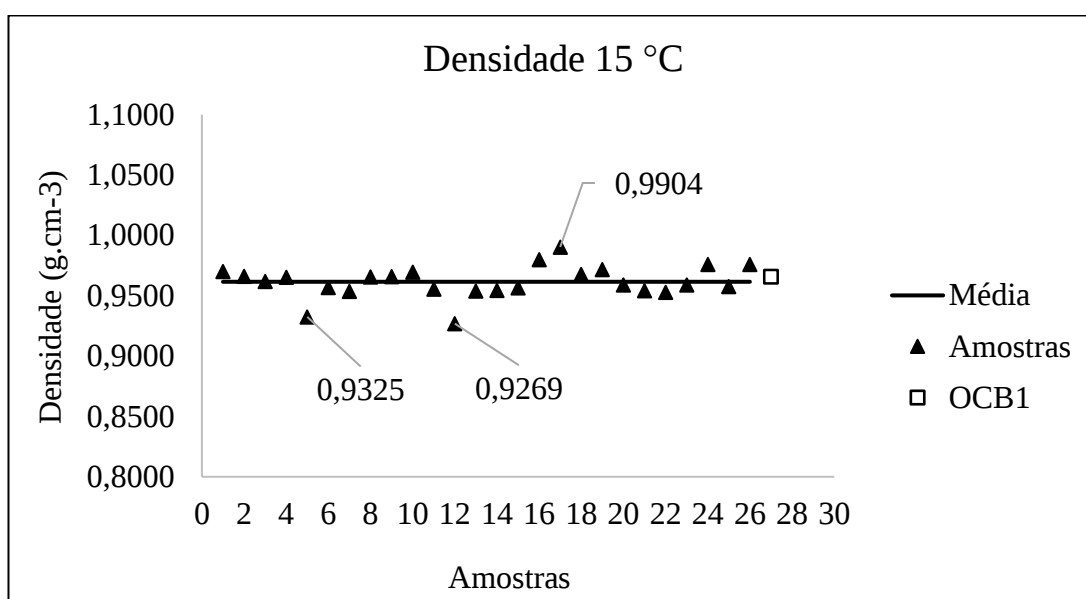


Figura 21: Densidade de diferentes amostras de óleo combustível utilizados pela UTE Suape amostras de óleo combustível.

Nota-se que as densidades se mantem estáveis próximos a média e somente três amostras (0,9325, 0,9269 e 0,9904) tiveram uma variação maior, sendo as mesmas justificadas pela UTE Suape como carregamentos de um fornecedor atípico. A densidade média obtida foi de $0,962 \pm 0,01$ g.cm⁻³ com os valores de máximo e mínimo de 0,9904

e de $0,9269 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivamente, mostrando que o óleo combustível pela UTE possui uma baixa variação (3% para mais e de 4% para menos).

Após identificar a baixa variação nas densidades dos óleos combustíveis foram selecionadas duas diferentes amostras, excluindo-se as três do fornecedor atípico, e foram realizadas a caracterizações do teor de asfaltenos das mesmas. Os valores obtidos para as amostras foram de $3,9 \pm 0,2 \%$ e de $4,3 \pm 0,1 \%$, mais uma vez indicando que as amostras recebidas pela UTE Suape não possuem grande variações em suas propriedades físico-químicas. Seguiu-se então para a preparação de uma amostra padrão com um volume suficiente para realizar todas as etapas previstas neste trabalho. Então selecionou-se 5 amostras para realização de um *blend* cuja caracterização está disposta na Tabela 2 mostrando as características do óleo combustível OCB1 onde é possível observar que sua densidade ($0,9658 \text{ g.cm}^{-3}$) e seu teor de asfaltenos (4,2%) está dentro da média obtida na caracterização das amostras avaliadas. As demais características são apresentadas na Tabela 3

Tabela 3: Características do óleo combustível OCB1.

Propriedade	Metodologia	Valor
°API	ASTM D5002-13	15,0
Densidade 30°C (g.cm^3)	ASTM D5002-13	0,9560
Viscosidade Cinemática 30°C (cSt)	Reômetro MCR301 (Anton Paar)	1500
Teor de água (%)	ASTM D6304-16	0,14
Saturados (%)		28,0
Aromáticos (%)	SARA	40,7
Resinas (%)	ASTM D2007*	23,6
Asfaltenos* (%)	ASTM D6560	4,2
Perdas ou material desconhecido (%)		3,5

4.1.1 SARA.

Os resultados do fracionamento SARA do *blend* de óleo utilizado neste trabalho mostraram que o OCB1 contém 28,0 % de saturados, 40,7 % de aromáticos, 23,6 % de resinas e 4,2 % de asfaltenos, além de 3,5 % de perdas ou material não identificado. Foi também observado que a cor das frações obtidas variava de uma tonalidade clara transparente para uma coloração escura. Os saturados apresentaram coloração esbranquiçada, os aromáticos de coloração amarelada enquanto que as resinas e os asfaltenos apresentaram coloração escura. As colorações observadas estão de acordo com

o trabalho de GARANIYA *et al.* (2018) exceto na coloração das resinas. Essa diferença na coloração se deve principalmente pelo tipo de petróleo utilizado como matéria prima, haja vista que as propriedades físicas e químicas do óleo combustível diferem de acordo com a localização, profundidade e idade da fonte de petróleo do qual foi produzido (GARANIYAA *et al.*, 2018).

4.1.2 TGA.

A análise termogravimétrica teve como objetivo verificar a estabilidade térmica dos aditivos químicos utilizados neste trabalho, já que estes serão submetidos a condições de temperatura de até 90 °C em condições reais de processo. Esta também é a máxima temperatura utilizada na Energética Suape, cujas condições experimentais se basearam em seus sistemas de tratamento de efluentes oleosos.

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que ambos os aditivos possuem estabilidade térmica na faixa de temperatura que foram utilizados. A partir destes resultados, é possível afirmar que uma vez injetado não haverá perdas de massa ou degradação em qualquer um dos aditivos, na carga de emulsão não haverá perdas de massa ou degradação, não sendo esperado redução do seu efeito de desmulsificante provocado por degradação térmica. As condições das análises foram: massa da amostra de 39 a 41 mg, rampa de aquecimento de 30 a 600 °C com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, o gás utilizado foi o nitrogênio (N₂) com fluxo de 100 mL.min⁻¹ e o material do Cadinho foi alumina (SILVA *et al.*, 2013).

Tabela 4: Temperatura de decomposição dos aditivos químicos estudados neste trabalho.

Aditivo	T decomposição (°C)	MM (g.mol ⁻¹)
[C ₁₂ MIN] ⁺ [NTF ₂] ⁻	430	531,6 ^a
DOA-Hexanoato	170	221,3 ^b
Dissolvan	350	-----
Klaraid	150	-----

^a Silva *et al.*, (2013), ^b (PINTO *et al.*, 2015)

Verifica-se que os compostos com características hidrofóbicas, o [C₁₂MIN]⁺ [NTF₂]⁻ e o Dissolvan, possuem maior estabilidade térmica comparado com os dois mais

hidrofílicos. A temperatura de degradação térmica do LI $[C_{12}MIN]^+[NTf_2]^-$ está próxima daquela relatada por SILVA *et al.* (2013) que foi de 453 °C. Já o LI DOA-Hexanoato também se observou uma temperatura próxima o relatado por ROCHA *et al.* (2017) que foi de 161 °C.

4.2 Tensão interfacial.

Inicialmente foi realizado um estudo com o objetivo de identificar as concentrações ótimas onde os agentes tensoativos atuam de maneira ativa na interface. Para isso, foram feitos ensaios de tensão interfacial (TIF) do óleo OCB1 com adição do LI $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ puro e diluído em 3 solventes (tolueno, etanol, e etanol + tolueno na razão volumétrica 1:3) com distintas concentrações onde o volume do solvente que era adicionado na amostra de óleo era equivalente 10% do volume. A Figura 22(a) indica uma contínua redução da tensão interfacial com o aumento da concentração de LI em solução com tolueno, sugerindo um maior desempenho na capacidade dos tensoativos de migrar para interface e favorecendo o deslocamento dos tensoativos naturais (ALVES *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2013). Quando se compara o efeito da concentração do LI diluído em tolueno ou puro, (Figura 22(b)), observa-se uma pequena redução na tensão interfacial de equilíbrio (tempo de duas horas) quando se adiciona o tensoativo diluído. Este decréscimo pode estar relacionado a uma maior mobilidade do LI quando diluído no solvente, porém pode também estar relacionado a diminuição da viscosidade da mistura quando se adiciona o tolueno o que facilita o mecanismo de troca e rearranjo de tensoativos na mistura. A Figura 22(b) sugere ainda que a diluição do LI em etanol provoca um aumento na tensão interfacial para todas as concentrações, efeito este pouco desejado, já que ao adicionar um agente desmulsificante é esperado sua migração para interface acarretando uma redução da TIF. Esta observação pode estar relacionada a maior hidrofiliabilidade do etanol que tende a migrar mais rapidamente para a fase aquosa.

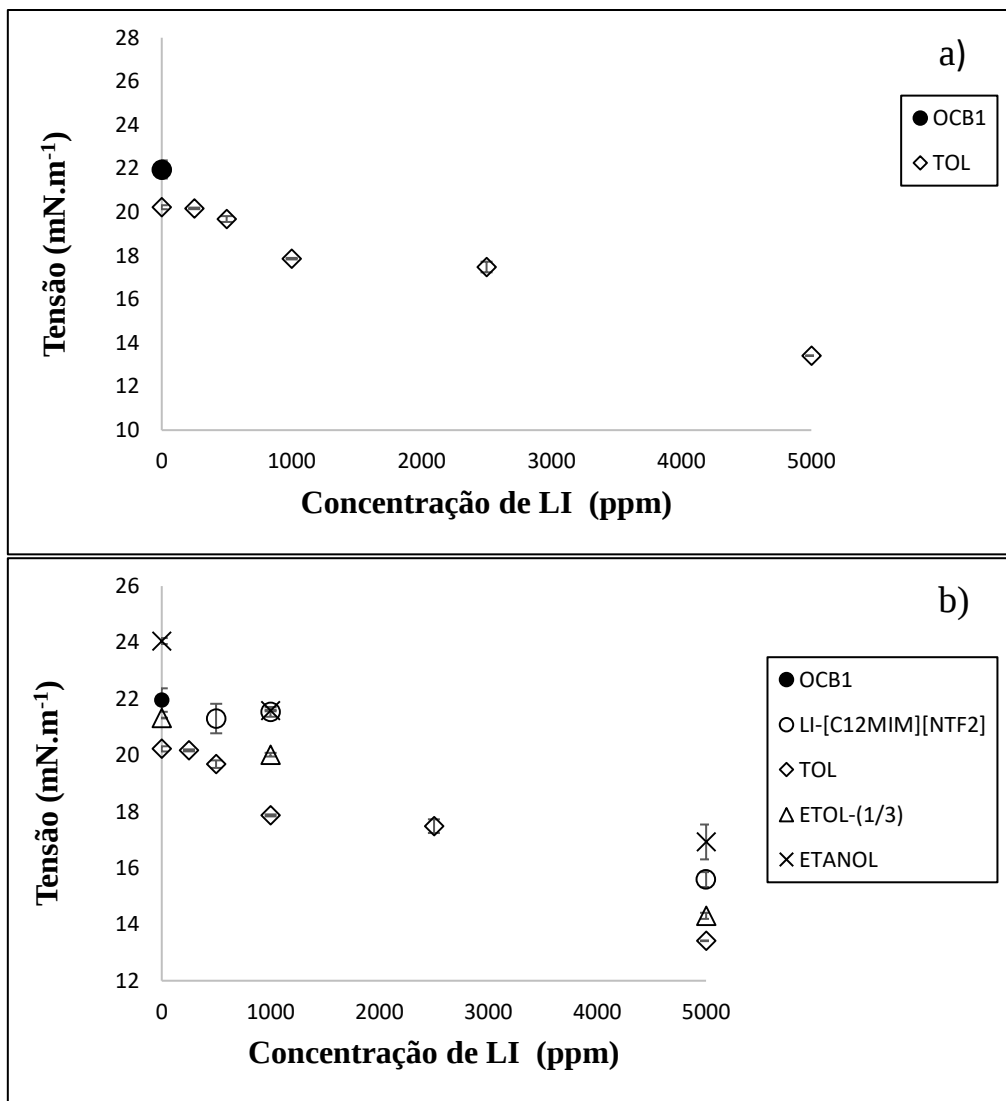


Figura 22: Tensão interfacial versus concentração do LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ puro e em diferentes solventes orgânicos no tempo de 2 horas e na temperatura de 30 °C, **a)** Influência da concentração do LI diluído em tolueno; **b)** Influência da diluição do LI em diferentes concentrações para os solventes; tolueno, etol (etanol + tolueno na razão de 1:3 volumétrico) e etanol diluídos em 10% de volume de amostra de óleo no tempo de 2 horas.

As dinâmicas da variação da tensão interfacial do óleo OCB1 para as concentrações de 0, 1000 e 5000 ppm de LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ são apresentadas na Figura 23.

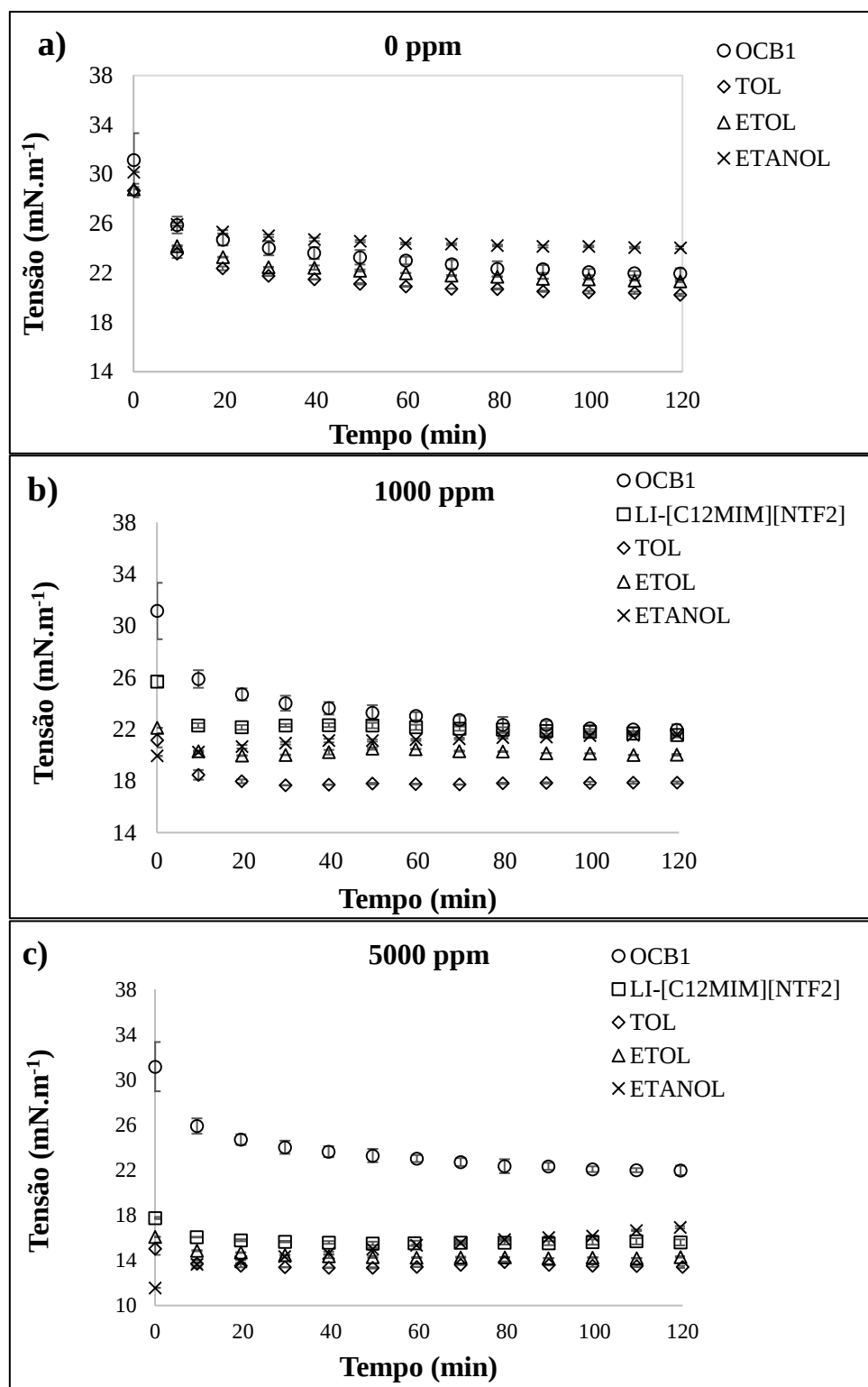


Figura 23: Tensão interfacial em função do tempo para os sistemas contendo tolueno, etol e etanol 10% v/v com adição do LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ nas concentrações de 0 (a), 1000 (b) e 5000 (c) ppm, na temperatura de 30 °C.

Os resultados da Figura 23 sugerem novamente que o aumento da concentração do LI e a utilização do tolueno como solvente de diluição reduzem significativamente a tensão interfacial. Para os sistemas contendo 1000 ppm (b) e 5000 ppm (c) nota-se que a

adição de etanol ao tolueno (sistema etol 1:3) provoca uma redução na migração comparado com o tolueno puro e esse efeito se torna mais pronunciado nos sistemas contendo somente etanol. Sugere-se assim que o etanol reduz a capacidade de migração do LI para interface, o que desfavorece a desestabilização do filme interfacial formado a partir dos tensoativos naturais do óleo combustível. Observa-se que para todos os sistemas a maior variação da tensão interfacial ocorre nos primeiros 10 minutos dos testes indicando que este tempo é onde ocorre a maior migração dos tensoativos para interface seguido por uma região onde a redução da TIF é menos pronunciada até que a tensão permaneça constante. Após os testes com o $[C_{12}mim]^+[NTf_2]^-$ indicarem que as concentrações de 1000 e 5000 ppm provocam uma expressiva redução na tensão interfacial procedeu-se os testes com o LI DOA-Hexanoato.

Inicialmente o LI DOA-Hexanoato foi adicionado diretamente ao óleo, porém observou-se que adição do LI provocou um aumento da TIF quando comparado ao óleo OCB1 isento de LI (Figura 24). Esse efeito se intensificou com o aumento da concentração de 1000 para 5000 ppm, indicando que o LI DOA-Hexanoato age reduzindo a mobilidade e capacidade de adsorção dos tensoativos na interface refletindo um aumento da tensão interfacial. Esse fato pode estar relacionado à hidrofiliicidade deste composto, uma vez que ele apresenta maior solubilidade em água do que no óleo. Sendo assim, realizou-se novos testes de TIF onde o LI foi adicionado na fase aquosa. Neste cenário, observou-se um efeito contrário, onde o LI agiu reduzindo a TIF e esse efeito foi mais evidenciado com o aumento da concentração do LI de 1000 para 5000 ppm.

Ainda na Figura 24, nota-se que a variação de tensão mais expressiva ocorre nos 10 minutos iniciais, sugerindo que este tempo é onde ocorre a maior parte da migração dos tensoativos para interface.

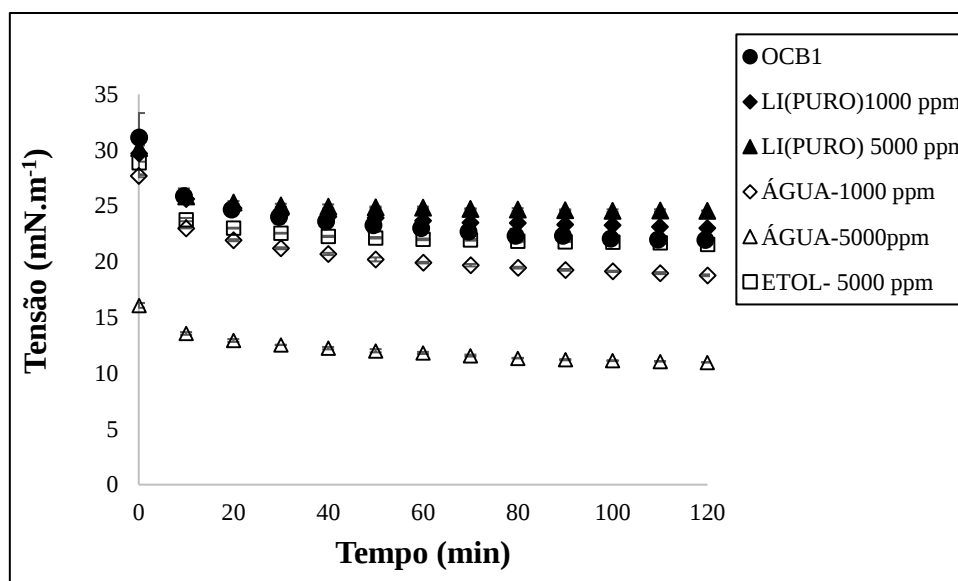


Figura 24: Tensão interfacial em função do tempo para os sistemas contendo o óleo combustível puro e com a adição do LI DOA-Hexanoato na fase oleosa (puro e diluído em etol na razão volumétrica de 1:3 para o etanol e tolueno respectivamente nas concentrações de LI de 1000 e 5000 ppm) e diluído na fase aquosa ("ÁGUA" nas concentrações de 1000 e 5000 ppm) na temperatura de 30 °C.

Por fim, os melhores resultados de queda de TIF obtidos com os dois LI's foram comparados com sistemas contendo dois aditivos comerciais, Klaraid e Dissolvan. Sendo o Klaraid com características hidrofílicas (assim como o LI DOA-Hexanoato) e o Dissolvan com características hidrofóbicas (assim como o $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$). Os dados são apresentados na Figura 25.

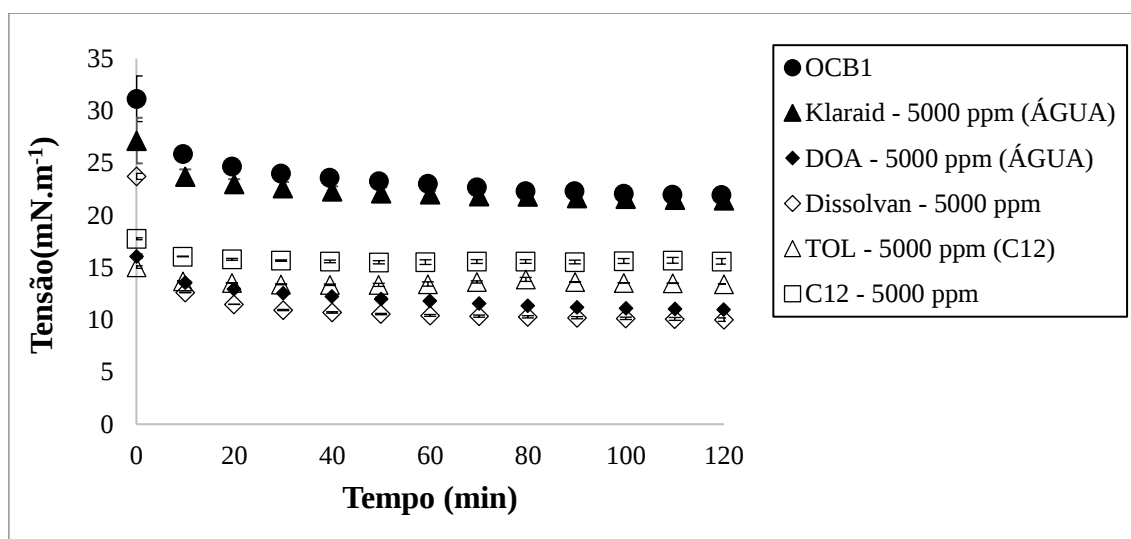


Figura 25: Tensão interfacial em função do tempo para o OCB1, Doa-Hexanoato e Klaraid (injetados na água) e $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ (puro e em tolueno 10% v/v) e Dissolvan puro (injetados no óleo) na concentração de 5000 ppm na temperatura de 30 °C.

Nota-se, que para todos os sistemas há uma redução da TIF comparado com a tensão do óleo OCB1. Dentre eles, o sistema contendo o Dissolvan foi o que provocou a maior redução da TIF (aproximadamente 53% em 10 minutos de teste), sugerindo que este possui alta difusão em um curto intervalo de tempo. O sistema contendo o Klaraid, por sua vez, foi o menos eficiente em modificar a interface deste sistema água/óleo.

A literatura sugere uma dependência do teor de asfaltenos do meio com a concentração do LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ necessária para reduzir a TIF eficazmente. Nos trabalhos de Alves *et al* (ALVES *et al.*, 2017), SILVA *et al.* (2013) e HAZRATI *et al.* (HAZRATI; MIRAN BEIGI; ABDOUSS, 2018) foram utilizados as concentrações de líquidos iônicos de 100, 3000 e 3500 ppm para óleos com os teores de asfaltenos de 0,33%, 2,3% e 2,8 % (w/w), respectivamente. Neste trabalho necessitou-se de 5000 ppm do LI para obter uma redução da TIF próxima a ordem de magnitude dos trabalhos citados para um óleo contendo 4,2% de asfaltenos. Sendo assim, sugere-se que quanto maior a concentração de asfaltenos no meio, maior é a concentração de LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ necessária para agir de maneira eficaz na interface. Para os sistemas contendo o DOA Hexanoato não foram encontrados trabalhos com sua aplicação em sistemas oleosos, sendo assim, este trabalho pode ser o primeiro a mostrar o efeito do mesmo neste tipo de sistema.

4.3 Teste de estabilidade.

Para avaliar a estabilidade das emulsões água/óleo foram sintetizadas emulsões com água ultrapura e óleo combustível e foram submetidas a banho térmico a 90 °C e analisadas durante o período de 120 minutos. os resultados dos ensaios de estabilidade da emulsão são apresentados na Figura 26.

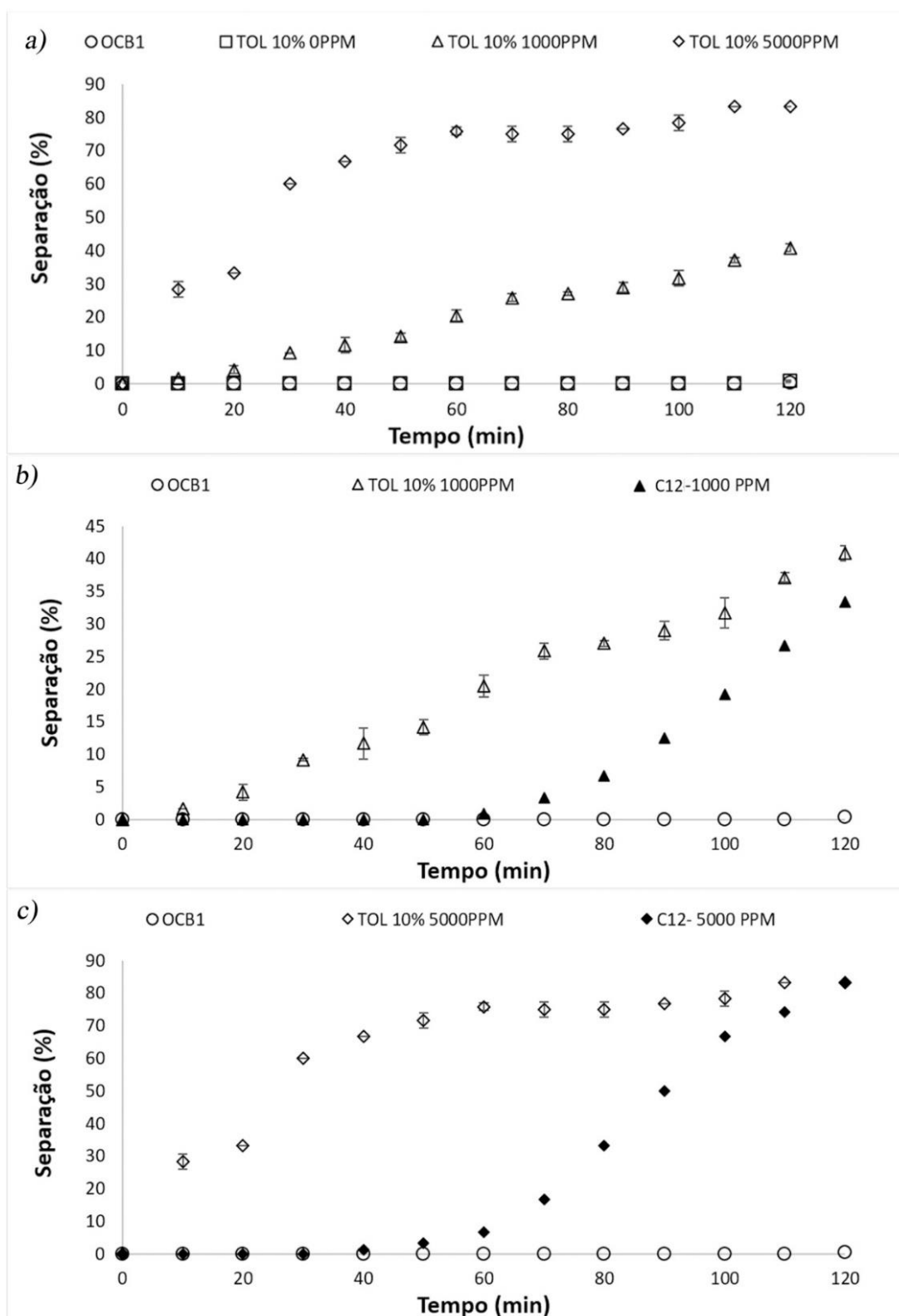


Figura 26: Ensaios de estabilidade com emulsões sintetizadas a partir do óleo OCB1 puro e diluído em tolueno com distintas concentrações do LI $[C_{12}mim]^+ [NTf_2]^-$ (a) Comparação entre o óleo combustível e os sistemas diluídos em tolueno com 0, 1000 e 5000 ppm de LI; (b) Comparação do óleo combustível com os sistemas contendo o LI em concentração fixa 1000 ppm puro e diluído em tolueno; (c) Comparação do óleo combustível com os sistemas contendo o LI em concentração fixa 5000 ppm puro e diluído em tolueno.

Os resultados da Figura 26(a) mostram que a concentração de LI possui um efeito positivo na eficiência de separação das fases água/óleo. Com 5000 ppm, uma considerável separação foi observada com 10 minutos de teste e tendo uma separação maior que 85% após 2 horas de teste. Já com 1000 ppm, só foi possível verificar uma separação visível após 30 minutos de teste e, para todos os tempos de teste, a eficiência de separação desta concentração foi menor que a emulsão com 5000 ppm. Para os sistemas de óleo OCB1 e com adição de tolueno puro, ambos isento de desmulsificante, não ocorreu separação das fases. Foi também verificado a influência do efeito do tolueno como solvente de diluição com concentração fixa de LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$.

De acordo com as Figuras 26(b) e 26(c), verifica-se que o LI diluído em tolueno apresenta uma cinética de separação superior quando comparado ao LI injetado puro, independentemente da concentração. Para ambas as concentrações, a verificação do início de separação das emulsões com o LI puro se dá após 1 hora de experimento. Ainda assim, para a concentração de 5000 ppm verifica-se que após 2 horas, estes sistemas possuem separação similar às emulsões contendo a formulação LI + tolueno. Com base nestes resultados, sugere-se que a principal influência da diluição do LI em tolueno na separação da emulsão é uma alteração na cinética de separação, porém a eficiência de separação no tempo de 2 horas em sistemas com/sem tolueno é praticamente a mesma.

Já para os dois aditivos hidrofílicos (Figura 27) verifica-se que o LI DOA-Hexanoato e o comercial Klaraid não agem de maneira eficaz na separação das emulsões sob investigação. Por outro lado, os aditivos hidrofóbicos, puro e diluído em tolueno 10% e o comercial Dissolvan agem de maneira eficaz na separação das emulsões geradas.

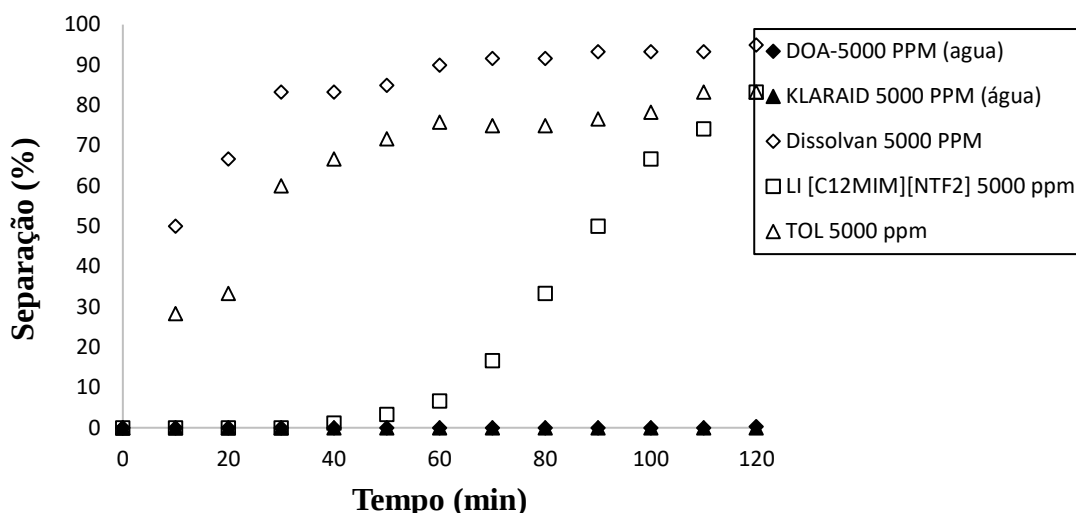


Figura 27: Ensaios de estabilidade com emulsões sintetizadas a partir do óleo OCB1 puro, LI puro, LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ diluído em tolueno 10% (v/v), Dissolvan, Klaraid e DOA-Hexanoato diluído em água com concentração fixa de 5000 ppm.

Ainda nas Figuras 26 e 27, verifica-se que o comportamento de separação das emulsões está diretamente relacionado com os valores de tensão interfacial obtidos nos testes de tensiometria, com exceção do sistema contendo DOA-Hexanoato, o qual apresentou redução da TIF (quando diluído em água) mas não foi efetivo nos testes de separação. PACHECO *et al.* (2011) verificaram comportamento semelhante quando o meio solvente usado era a água, porém o copolímero utilizado em seu trabalho era de caráter hidrofóbico. A redução na tensão interfacial, segundo os autores, foi reflexo desta alta hidrofobicidade que provocava uma rápida migração do copolímero para interface com o objetivo de minimizar seu contato com a água. Com base nisso, o indicativo é que o DOA-Hexanoato, por ser altamente hidrofílico, tende a minimizar o seu contato com óleo provocando uma alta redução na tensão interfacial, contudo não é capaz de deslocar os tensoativos do óleo presentes na interface e assim desestabilizar o filme formado.

Esse efeito provocado pelo DOA-Hexanoato foi constatado visualmente durante os ensaios de tensiometria. Em geral no final dos testes, ao se retirar a cubeta do equipamento, a fase oleosa (menos densa) toma por completo a superfície deixando a água (mais densa) na parte inferior. Contudo, nota-se na Figura 28 que o sistema contendo o LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ por ter um caráter hidrofóbico tende a minimizar seu contato com a água de maneira que o óleo fique nas proximidades da parede da cubeta. O comportamento inverso foi observado para o sistema contendo o DOA-Hexanoato por ter um caráter hidrofílico ele tende a minimizar seu contato com o óleo, deixando-o

centralizado no meio da cubeta cercado pela solução aquosa. Estes comportamentos foram observados a partir da concentração de 1000 ppm para os dois LI's, para todos os sistemas com LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ e para o DOA-Hexanoato foi observado somente quando diluído em água. Já para os sistemas contendo Klaraid e o Dissolvan não foram identificados efeitos visíveis para as concentrações estudadas.

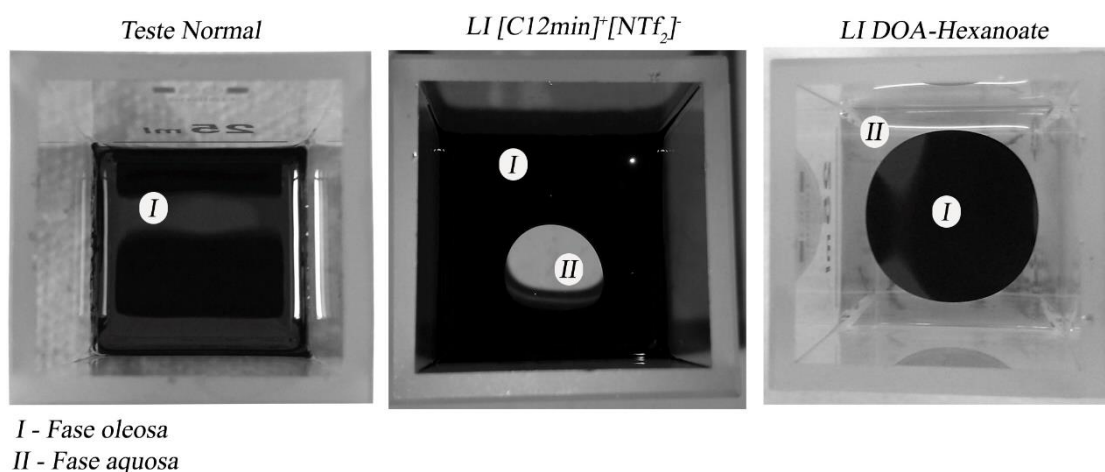


Figura 28: Cubeta utilizada nos testes de tensiometria após as medições de tensão com óleo OCB1, LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ presente fase oleosa e com o DOA-Hexanoato diluído na fase aquosa.

4.4 Descrição matemática dos dados de tensão interfacial

As curvas da dinâmica interfacial de sistemas contendo tensoativos são resultantes de uma série de processos que ocorrem na interface como efeitos de difusão, adsorção, dessorção e rearranjos das moléculas de tensoativos na interface. Esses efeitos não podem ser medidos experimentalmente e, por isso, utilizam-se modelos empíricos ou fenomenológicos com o intuito de obter informações acerca dos fenômenos a nível molecular.

4.4.1 Concentração de superfície.

A concentração de superfície em excesso expressa o número de mols presentes por m^2 de interface. Inicialmente foram realizados testes de sensibilidade paramétrica para verificar o quanto a variação da massa molar utilizada iria influenciar nos cálculos. Os dados são apresentados na Tabela 5 e na Figura 29 a seguir.

Tabela 5: Sensibilidade do parâmetro massa molar sobre os cálculos de concentração de superfície em excesso utilizando isoterma de Gibbs.

MM	Γ (OCB)	Γ (TOL)	Γ (ETOL)	Γ (ETANOL)	Variação (%)
750	1,25E-06	1,46E-06	1,31E-06	9,46E-07	10
1000*	1,13E-06	1,33E-06	1,19E-06	8,62E-07	0
1250	1,06E-06	1,24E-06	1,12E-06	8,07E-07	-6
1500	1,01E-06	1,18E-06	1,06E-06	7,67E-07	-11
2000	9,33E-07	1,09E-06	9,85E-07	7,11E-07	-18

*Valor de massa molar utilizado neste trabalho.

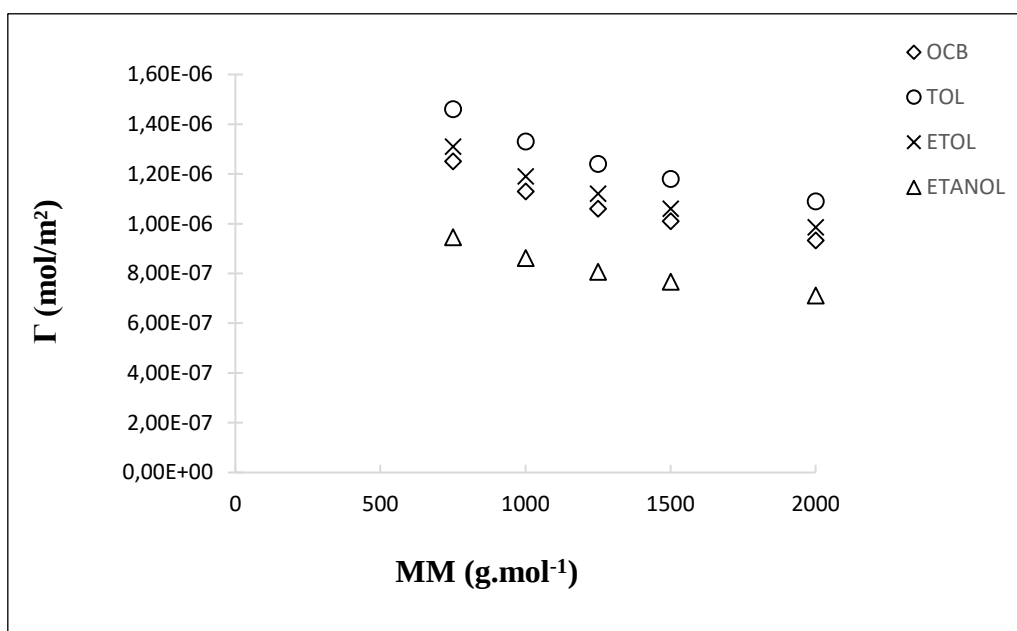


Figura 29: Teste de sensibilidade paramétrica do parâmetro massa molar sobre a concentração de superfície em excesso (Γ) para os sistemas OCB1, TOL, ETOL e etanol.

No teste de sensibilidade paramétrica foi identificado uma redução de 18 % quando o valor da massa molar foi dobrado, e um aumento de 10 % quando a massa molar é reduzida de 1000 para 750 g.mol⁻¹. Esses resultados mostram que a variação da massa molar tem um efeito pouco marcante sobre a concentração em excesso na superfície (Γ) os sistemas. Já na Figura 29 podemos observar que é possível obter os valores de forma qualitativa e com confiança na comparação entre os sistemas.

Aplicando a equação de Gibbs foi possível determinar a concentração em excesso na superfície (Γ) para os sistemas com o óleo combustível puro; [C₁₂min]⁺[NTf₂]⁻ diluído

em tolueno para distintas concentrações; $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ adicionado puro no óleo com concentração de 5000 ppm; $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ diluído em etanol e etanol+tolueno (etol) com concentração de 5000 ppm; Doa-Hexanoato adicionado à água (1000 e 5000 ppm) e ao óleo (1000 e 5000 ppm). A Tabela 6 apresenta estes resultados

Tabela 6: Concentração de superfície em excesso (Γ) e área ocupada por molécula ($\text{\AA}^2$) para os sistemas de óleo combustível puro e com adição de solventes orgânicos (tolueno, etol (tolueno+etanol na razão 1:3 v/v) e etanol) e os líquidos iônicos ($[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ e DOA-Hexanoato).

Sistema	Γ (mol.m ⁻²)	$\text{\AA}^2$
OCB1	1,13E-06	146,36
Tol - 0 ppm	1,33E-06	125,13
Etol – 0 ppm	1,19E-06	139,01
Etanol – 0 ppm	8,62E-07	192,54
$[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ 1000 ppm	1,20E-06	-----
$[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ 5000 ppm	2,06E-06	-----
Tol - 250 ppm	1,34E-06	-----
Tol - 500 ppm	1,40E-06	-----
Tol - 1000 ppm	1,64E-06	-----
Tol - 2500 ppm	1,72E-06	-----
Tol - 5000 ppm	2,31E-06	-----
Etol -1000 ppm	1,37E-06	-----
Etol - 5000 ppm	2,20E-06	-----
Etanol - 1000 ppm	1,18E-06	-----
Etanol - 5000 ppm	1,85E-06	-----
DOA-Hexanoato-1000 ppm (óleo)	1,04E-06	-----
DOA-Hexanoato-5000 ppm (óleo)	9,42E-07	-----
DOA-Hexanoato-1000 ppm (água)	1,58E-06	-----
DOA-Hexanoato-5000 ppm (água)	2,89E-06	-----

Os resultados mostram que a adição do tolueno isento de LI (Tol 0 ppm) ao óleo provoca um aumento da concentração de superfície em excesso (Γ), reforçando o indicativo observado nos testes de tensão interfacial que este solvente melhora a mobilidade dos tensoativos presentes no óleo aumentando a capacidade dos tensoativos se adsorverem na interface. Os resultados sugerem também que a adição de etanol no sistema nos sistemas etol e etanol provocam o efeito contrário, ou seja, reduz a mobilidade e a capacidade dos tensoativos se adsorverem na interface pela redução da Γ . Outro fato a se considerar é que a diluição do $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ em tolueno, em uma dada concentração, favorece a migração dos tensoativos à interface, evidenciado pelo aumento do valor de Γ . Isto pode ser observado pelos valores de Γ para os sistemas com a concentração deste tensoativo de 5000 ppm.

Outro fator a se considerar entre a eficiência da redução da tensão interfacial é a área ocupada por molécula na interface em $\text{\AA}^2$. Nota-se que a menor área por molécula, para os sistemas isentos de LI, foi do sistema contendo o tolueno e que à adição do etanol aumenta a área ocupada por molécula na interface, ou seja, o tipo de solvente pode interferir na orientação e auto-organização dos asfaltenos na interface. Este efeito segundo PACHECO *et al.* (2011) sugere que existe um aumento no tamanho dos agregados dos asfaltenos dificultando a ação do desemulsificante em atingir a interface devido ao menor número de vazios na interface. Logo o desemulsificante tem dificuldade em agir na interface e deslocar os asfaltenos adsorvidos na interface impedindo o processo de coalescência e separação.

ZHANG *et al.* (2018) apresentaram valores de área por molécula para sistemas modelos de óleo (tolueno + asfaltenos 100 mg.L^{-1}) na ordem de 420 a $210 \text{ \AA}^2$ em um ranger de temperatura de 23 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mostrando que a área por molécula tem uma dependência com a temperatura. Já MORAIS *et al.* (2017) relataram que para sistemas modelos (tolueno e heptol 1:1 e 1,5:1 com dois diferentes asfaltenos) obtiveram uma área por molécula de $9,8\text{-}59,9 \text{ \AA}^2$ para o sistema tolueno, $32,7\text{-}85,6 \text{ \AA}^2$ para o sistema contendo heptol 1:1 e $79,4\text{-}70,0 \text{ \AA}^2$ para o sistema com heptol 1,5:1 mostrando que a proporção saturado aromático pode interferir na orientação e auto-organização dos asfaltenos na interface diferindo de asfalteno para asfalteno.

Para o LI DOA-Hexanoato observa-se que ao ser adicionado na água ele possui uma maior tendência a adsorção na interface em relação à adição no óleo. Devido a sua maior hidrofilicidade, o valor do Γ quando este é adicionado à água é maior, que pode ser observado pela sua maior atividade interfacial (Figura 24). Porém, os ensaios de estabilidade apresentados na Figura 27, mostraram que este não possui uma boa capacidade de desemulsificação quando comparado aos demais aditivos. Assim, este comportamento mostra que o LI DOA-Hexanoato tem uma boa capacidade de migração e adsorção na interface, mas não tem capacidade de desestabilizar este tipo de emulsão estudada.

4.4.2 Difusão controlada em curto e longo tempo

Os testes de tensão interfacial mostraram que existe um aumento da atividade interfacial para os sistemas contendo tolueno e que a adição de etanol para estes sistemas provoca o efeito contrário. Estes efeitos ficaram evidenciados com o que ocorre com a concentração de tensoativos na superfície sugerindo que o tolueno age aumentando a

mobilidade e a capacidade dos surfactantes se adsorverem na interface. Logo se faz necessário um essencial parâmetro para verificar o ganho de mobilidade que é o coeficiente de difusão interfacial (D).

Neste trabalho foram utilizados os modelos de difusão controlada em curto e longo tempo para o cálculo dos coeficientes de difusão. Para o coeficiente de difusão controlado por curtos tempos procedeu-se com o plot da curva de tensão versus a raiz quadrada do tempo e a mesma foi dividida em três regimes (ZHANG *et al.*, 2018), o primeiro regime é definido pela relação linear entre tensão interfacial a raiz quadrada do tempo onde foi aplicada a equação 8 e ajustado o parâmetro coeficiente de difusão para curtos tempos, e o terceiro regime é definido pela relação linear entre tensão interfacial versus o inverso a raiz quadrada do tempo aplicando o modelo para a difusão controlada para tempos longos (equação 9) O segundo regime é um regime transitório entre o regime I e o regime III (ZHANG *et al.*, 2018). Os dados são apresentados nas Tabelas 7 e 8 e as Figura 30 e 31.

Tabela 7: Coeficientes de difusão para tempos curtos para os sistemas OCB1 puro e diluído em tolueno, etanol+ tolueno 1:3 (v/v %) e etanol isentos de LI.

Sistema isento de LI	C (mol.L ⁻¹)	D (m ² .s ⁻¹)	R ²
OCB1	0,0402	7,53E-5	0,88
Tol 10%	0,03818	2,06E-4	0,95
Etol 10%	0,03818	1,92E-4	0,98
Etanol 10%	0,03818	1,25E-4	0,92

Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de difusão para tempos longos dos sistemas OCB1 puro e diluído em tolueno, etanol+ tolueno 1:3 (v/v %) e etanol isentos de LI.

Sistema isento de LI	Ye	Coeficiente angular	Γ (mol.m ⁻²)	D (m ² .s ⁻¹)	R ²
OCB1	19,753	183,83	1,13E-06	1,49E-19	0,95
Tol 10%	18,711	133,00	1,33E-06	6,04E-19	0,99
Etol 10%	19,835	127,53	1,19E-06	4,27E-19	0,97
Etanol 10%	23,04	127,07	8,62E-07	1,17E-19	0,97

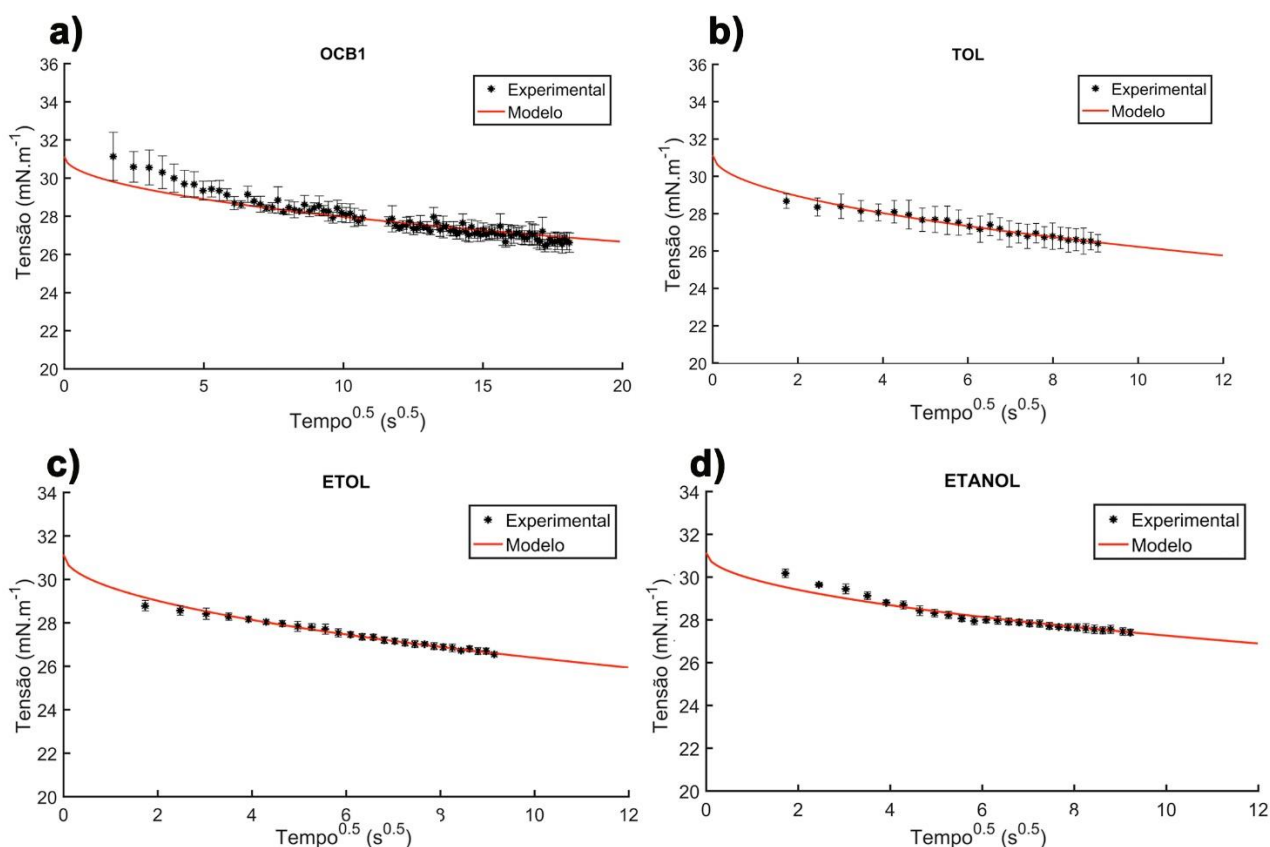


Figura 30: Curvas de tensão interfacial versus tempo $^{0.5}$ dos dados experimentais e o ajuste do modelo de difusão controlado por tempos curtos para os sistemas de óleo combustível puro (a) e com a adição de solventes orgânicos (tolueno (b), etol (c) (1:3 v/v e etanol (d)) na razão de 10 % volumétrico do total de amostra de óleo.

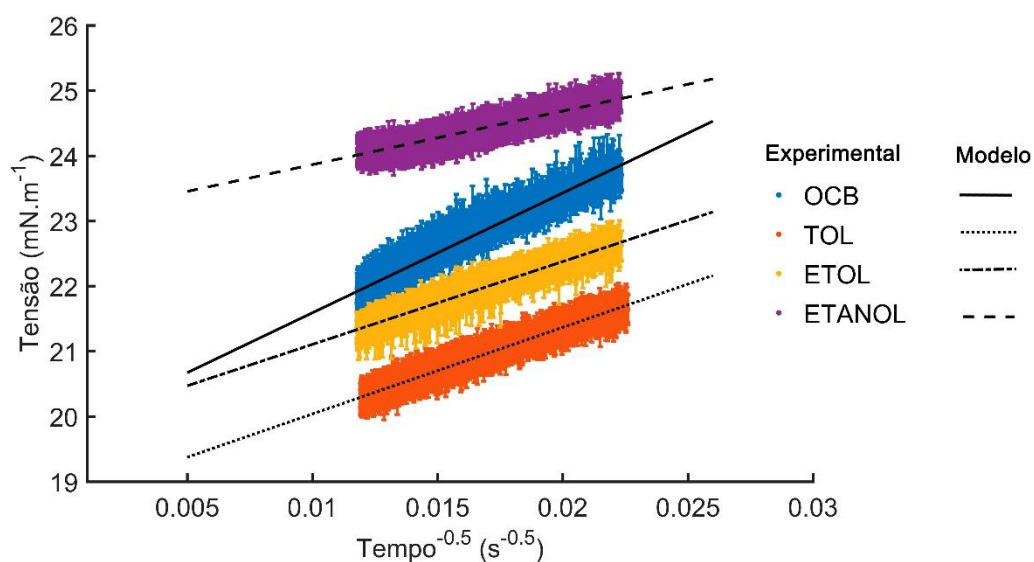


Figura 31: Curvas de tensão interfacial versus tempo $^{-0.5}$ dos dados experimentais e o ajuste linear do modelo de difusão controlado por tempos longos para os sistemas de óleo combustível puro (OCB) e com a adição de 10% em volume dos solventes orgânicos (tolueno, etol (1:3 v/v e etanol).

Para os modelos de difusão controlado por tempos curtos foi realizado o teste qui-quadrado com uma confiança de 95 % admitindo o erro padrão variável. Os resultados mostraram que o erro do modelo não é estatisticamente diferente do erro experimental aceitando a hipótese que o modelo é representativo dos dados obtidos experimentalmente. Isso fica evidenciado na Figura 30, observando que para o sistema OCB1 o modelo está dentro do erro padrão das medidas experimentais e que a redução no R^2 é consequência da alta oscilação nos tempos iniciais que ocorrem por conta da alta atividade dos tensoativos neste período de tempo que contém uma incerteza na medida, provocada pela variação no tempo exato da medida da TIF.

As Tabelas 7 e 8 mostram que a adição do etanol no sistema reduz a capacidade de difusão dos tensoativos presentes no óleo, tanto em curtos tempos quanto em tempos longos, ficando evidenciado novamente que o tolueno favorece a difusão dos tensoativos no sistema. A partir do ajuste linear entre TIF versus o inverso da raiz quadrada do tempo foi possível obter os valores de equilíbrio das TIF's (γ_e) no equilíbrio aplicando o ajuste do modelo de difusão controlado por tempos longos. O equilíbrio ajustado quando comparado com o sistema OCB sofre a redução da TIF com a adição do tolueno e aumenta com a adição do etanol nos sistemas etol (1:3) e etanol correlacionando diretamente com a capacidade de adsorção dos tensoativos na interface.

Os dados da Tabela 7 sugerem ainda que existe um aumento no coeficiente de difusão em cerca de ≈ 3 vezes quando se compara o (D) do sistema OCB com os demais sistemas diluídos (de $D \sim 10^{-5}$ para $D \sim 10^{-4}$), essa diferença pode ser explicada pelo fato de que ao adicionar qualquer um dos solventes orgânicos (tolueno, etol ou etanol) no óleo combustível existe o efeito de redução da viscosidade do sistema oleoso ocasionando essa diferença entre os sistemas puro e diluído que é prevista pela teoria Stokes-Einstein que denota a inversa proporcionalidade entre a viscosidade com a difusão. Entretanto esse efeito é desprezível quando o coeficiente de difusão (D) foi estimado em tempos longos e pode ser explicado pelo fato de que as moléculas adsorvidas a interface agem como uma barreira que reduz os efeitos de viscosidade na interface denotando assim um coeficiente de difusão na mesma ordem de grandeza ($D \sim 10^{-19}$) para ambos os sistemas.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES

No presente estudo, a obtenção das dinâmicas interfaciais combinado com a aplicação de modelos fenomenológicos e testes de estabilidade forneceram informações úteis para compreensão dos efeitos ocorridos micro e macroscopicamente nos sistemas de óleo combustível com a inserção de líquidos iônicos diluídos em solventes orgânicos.

Verificou-se que a tensão interfacial do óleo combustível é afetada diretamente pela adição dos solventes orgânicos observando que enquanto a adição do tolueno favorece a redução da TIF a adição do etanol provoca o efeito contrário, fenômeno que também foi observado nas dinâmicas interfaciais contendo o LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ nas diferentes concentrações estudadas (0, 1000 e 5000 ppm de LI).

Constatou-se que as emulsões sintetizadas a partir do óleo combustível foram desestabilizadas com maior eficiência ao adicionar os aditivos mais hidrofóbicos: o Dissolvan e o LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$. Ambos apresentaram um bom desempenho tanto na redução da TIF quanto na separação das fases. Foi constatado ainda pelos valores de Γ e do coeficiente de difusão (D), em curto e longo tempo, que a adição de tolueno provoca uma maior mobilidade (evidenciado pelo aumento do coeficiente de difusão) e uma maior adsorção (observado através do aumento da concentração de superfície) dos tensoativos a interface quando comparados com os sistemas contendo os demais solventes (etol e etanol).

Os testes de estabilidade mostraram que a concentração do LI $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ tem um efeito positivo na desestabilização das emulsões e que o tolueno provoca um aumento na cinética de desestabilização em todos os sistemas e concentrações, entretendo para o sistema de 5000 ppm de LI no tempo de 2 horas a eficiência de separação para os sistemas diluído em tolueno e o LI puro foram equivalentes.

Os aditivos hidrofílicos, DOA-Hexanoato e Klaraid, não foram eficientes nos testes de separação das emulsões água/óleo. O LI Doa-Hexanoato em solução aquosa produziu uma alta redução da TIF, essa redução sugere que o LI possui uma boa característica anfifílica, porém mesmo migrando para interface e reduzindo a tensão o mesmo não foi

capaz de deslocar os tensoativos naturais presentes no óleo e assim desestabilizar o filme interfacial formado e quebrar a emulsão.

E por fim, os modelos utilizados foram eficazes para explicar em termos microscópicos os fenômenos de transferência de massa (pelo coeficiente de difusão) e os efeitos de adsorção (pela concentração em excesso na superfície e área ocupada por molécula na interface) quando foram adicionados os solventes tolueno, etol e etanol. Mostrando que para o óleo combustível OCB1 o uso de tolueno favorece a mobilidade dos tensoativos no óleo.

Capítulo 6

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL JAMEEL, ABDUL GANI; HAN, YUNQING; BRIGNOLI, OMAR; TELALOVIĆ, SELVEDIN; ELBAZ, AYMAN M.; IM, HONG G.; ROBERTS, WILLIAM L.; SARATHY, S. MANI. Heavy fuel oil pyrolysis and combustion: Kinetics and evolved gases investigated by TGA-FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 183-195, 2017.

ABDURAHMAN, N.H.; ROSLI, Y.M.; AZHARI, .; HAYDER, B.A.. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 90–91, p. 139–144, 2012.

ABULLAH, M. M. S.; AL-LOHEDAN, H. A.; ATTAH, A. M. Synthesis and application of amphiphilic ionic liquid based on acrylate copolymers as demulsifier and oil spill dispersant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 54-62, 2016.

ALAGHA, LANA; GUO, LINA; GHUZI, MOHAMMED; MOLATLHEGI, ONTLAMETSE; XU, ZHENGHE. Adsorption of Hybrid Polyacrylamides on Anisotropic Kaolinite Surfaces: Effect of Polymer Characteristics and Solution Properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 498, p. 285-296, 2016.

ALVES FILHO, J. **MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA - Da crise à Grande Esperança**. Rio de Janeiro: Mauad editora LTDA, 2003.

ALVES, DOUGLAS; CARNEIRO, JULIANA S. A; OLIVEIRA, IAGO F.; FAÇANHA JR, FRANCISCO; SANTOS, ALEXANDRE F.; DARIVA, CLÁUDIO; FRANCESCHI, ELTON; FORTUNY, MONTSERRAT. Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil–brine systems. **Fuel**, Aracaju, v. 118, p. 21-26, February 2014.

ALVES, DOUGLAS; LOURENCO, EVERTON; FRANCESCHI, ELTON; SANTOS, ALEXANDRE F.; SANTANA, CÉSAR COSTAPINTO; BORGES, GUSTAVO; DARIVA, CLAUDIO. Influence of Ionic Liquids on the Viscoelastic Properties of Crude Oil Emulsions. **Energy Fuels**, v. 31, p. 9132–9139, 2017.

ANNARATONE, D. **Steam Generators: Description and Design**. 1ª. ed. Milano: Springer, 2008.

ATTA, A. M. et al. Application of new amphiphilic ionic liquid based on ethoxylated octadecylammonium tosylate as demulsifier and petroleum crude oil spill dispersant. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 122-130, 2016.

ATTA, A. M.; ALLOHEDAN, H. A.; EL-MAHDY, G. A. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified Schiff base polymeric surfactants. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, n. 122, p. 719-728, 2014.

Batista, Marta L. S.; Kurnia, Kiki A.; Pinho, Simão P.; Gomes, José R. B.; Coutinho, and João A. P.. Computational and Experimental Study of the Behavior of CyanoBased Ionic Liquids in Aqueous Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 119, p. 1567-1578, December 2014.

BERA, A.; BELHAJ, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 177-188, 2016.

BERRY, JOSEPH D.; NEESON, MICHAEL J.; DAGASTINE, RAYMOND R.; CHAN, DEREK Y.C.; TABOR, RICO F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2015. ISSN 10.1016/j.jcis.2015.05.012.

BIG. BIG - Banco de Informações de Geração. **ANEEL**, 2017. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=15>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

BIG. ANEEL. **Matriz de energia elétrica**, 2018. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>>. Acesso em: 09 Abril 2018.

BORGES, BELSAY; RONDÓN, MIGUEL; SERENO, ONELYS; ASUAJE, JUAN. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action. **Energy & Fuels**, n. 23, p. 1568–1574, 2009.

BOSCHÉE, P. Advances in Electrostatic Treatment of Crude Oil. **Oil and Gas Facilities**, v. 1, p. 17-21, 2012.

CHATTERJEE, J.; WASAN, D. T. A kinetic model for dynamic interfacial tension variation in an acidic oil/alkali/surfactant system. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 2711—2725, 1998.

D.REICHERT, MATTHEW; J.ALVAREZ, NICOLAS; F.BROOKS, CARLTON; M.GRILLET, ANNE; A.MONDY, LISA; L.ANNA, SHELLEY; M.WALKER, LYNN. The importance of experimental design on measurement of dynamic interfacial tension and interfacial rheology in diffusion-limited surfactant systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 467, p. 135-142, 2015.

DUKHIN, S. S.; MISHCHUK, N. A.; LOGLIO, G.; LIGGIERRI, L.; MILLER, R.. Coalescence coupling with flocculation in dilute emulsions within the primary and/or secondary minimum. **Advances in Colloid and Interface Science**, New Jersey, v. 102, p. 47-81, 2003.

EASTOE, J.; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, p. 103-144, 2000.

ELBAZ, A. M.; GANI, ABDUL; HOURANI, NADIM; ABDUL, HAMID EMWAS; S., MANI SARATHY; ROBERTS, W. L. TG/DTG, FT-ICR Mass Spectrometry, and NMR Spectroscopy Study of Heavy Fuel Oil. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 7825-7835, 2015.

FAINERMAN, V. B.; KOVALCHUK, V. I.; LESER, M. E.; MILLER, R.. Effect of the Intrinsic Compressibility on the Dilational Rheology of Adsorption Layers of Surfactants, Proteins and Their Mixtures. In: TADROS, T. F. **Colloid Stability**. [S.l.]: Wiley, v. 1, 2014.

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

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Water-in-Oil Emulsions: Formation. In: FINGAS, M. **Handbook of Oil Spill Science and Technology**. 5^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. Cap. 8.

FUENTES-PRADO, E. F.; MARTÍNEZ-PADILLA, L. P. Colloidal stability and dilatational rheology at the air-water interface of peptides derived from thermal-acidic treated wheat gluten. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 210-218, 2014.

GARANIYAA, V.; MCWILLIAMB, D.; GOLDSWORTHYA, L.; GHIJIC, M. Extensive chemical characterization of a heavy fuel oil. **Fuel**, v. 227, p. 67-78, 2018.

GOLDSTEIN, H. L.; SIEGMUND, C. W. Influence of Heavy Fuel Oil Composition and Boiler Combustion Conditions on Particulate Emissions. **Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 12, p. 1109-1114, 1976.

GUZMÁN-LUCERO, DIEGO; FLORES, PATRICIA; ROJO, TANIA; MARTÍNEZ-PALOU, RAFAEL. Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect. **Energy&Fuels**, v. 24, p. 3610-3615, april 2010.

HU, G.; LI, J.; HOU, H. A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 832-840, 2015.

IEA. International Energy Outlook. **US Energy Information Administration**, Energy consumption increases over the projection for all fuels other, p. 143, 2017. ISSN Report Number: DOE/EIA-0484(2017). Disponível em: <[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf)>. Acesso em: 10 dez. 2017.

JAFARINEJAD, S. **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann , 2016.

JAMEELA, ABDUL GANI ABDUL; HANA, YUNQING; BRIGNOLIA, OMAR; TELALOVIC, SELVEDIN; ELBAZA, AYMAN M.; IMA, HONG G.; ROBERTSA, WILLIAM L.; SARATHYA, S. MANI. Heavy fuel oil pyrolysis and combustion: kinetics and evolved gases investigated by TGA-FTIR. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 127, p. 183-195, 2017.

KARUNARATNE, D. N.; PAMUNUWA, G.; RANATUNGA, U. **Properties and Uses of Microemulsions**. [S.l.]: Intech, v. 1, 2017.

KOKAL, S. L. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. **Society of Petroleum Engineers**, v. 20, p. 5-13, 2005.

KOKAL, S. L. **Crude oil emulsions** *Petroleum Engineering Handbook*. Texas: Society of Petroleum Engineers, v. 1, 2006.

LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J.-F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. xxx, p. xxx-xxx, 2015.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S.; RIAZI, M. Mechanistic study on the dynamic interfacial tension of crude 3 oil + water systems: Experimental and modeling approaches. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 408-416, 2016.

LAYRISSE, I. et al. ISOLATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL SURFACTANTS PRESENT IN EXTRA HEAVY CRUDE OILS. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 5, p. 1-18, 1984.

LEMOES, RITA C. B.; SILVA, ELISÂNGELA B. DA; SANTOS, ADÉLIA DOS; GUIMARÃES, REGINA C. L.; FERREIRA, BIANCA M. S.; GUARNIERI, RICARDO A.; DARIVA, CLÁUDIO; FRANCESCHI, ELTON; SANTOS, ALEXANDRE F.; FORTUNY, MONTSERRAT. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. **Energy&Fuels**, v. 24, p. 4439–4444, april 2010.

LI, X.; KERSTEN, S. R. A.; SCHUUR, B. Efficiency and Mechanism of Demulsification of Oil-in-Water Emulsions Using Ionic Liquids. **Energy&Fuels**, v. 30, p. 7622–7628, 2016.

LIMA, M. T. D. S. L.; SOUZA, M. C. D. Considering on the Use of Thermal Power Plants in Brazil. **Ciência e Natura**, v. 37, p. 17-23, 2014.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H.; LUCASSEN, J. SURFACE DILATIONAL RHEOLOGY: PAST AND PRESENT. In: MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial Rheology**. [S.l.]: Brill, Leiden-Boston, 2009. Cap. II, p. 39-72.

MEYER, V.; PILLIEZ, J.; HABAS, J-P.; MONTEL, F.; CREUX, P. Rheological Evidence of the Diffusionnal Aggregation of Asphaltenes in Extra-Heavy Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 3154-3159, 2008.

MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial Rheology**. [S.l.]: Brill, v. 1, 2009.

MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. **Energy Fuels**, v. 25, p. 260-268, 2010.

MORAIS, WALISSON J.S.; FRANCESCHI, ELTON; DARIVA, CLÁUDIO; BORGES, GUSTAVO R.; SANTOS, ALEXANDRE FERREIRA; SANTANA, CESAR COSTAPINTO. Dilatational rheological properties of asphaltenes in oil–water interfaces: Langmuir isotherm and influence of time, concentration, and heptol ratios. **Energy Fuels**, v. 9, n. 39, p. 10233–10244, 2017.

PACHECO, VIVIANE F.; SPINELLI, LUCIANA; LUCAS, ELIZABETE F.; MANSUR, CLAUDIA R. E. Destabilization of Petroleum Emulsions: Evaluation of the Influence of the Solvent on Additives. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 4, p. 1659–1666, 2011.

PERLES, C. E.; GUERSONI, V. C. B.; BANNWART, A. C. Rheological study of crude oil/water interface – The effect of temperature and brine on interfacial film. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 162, p. 835-843, 2018.

PETROBRAS. **Óleo combustível - informações técnicas**. PETROBRAS. [S.l.], p. 1-8. 2013.

PINTO, R. ROCHA; SANTOS, D.; MATTEDI, S.; AZNAR, M.. Density, refractive index, apparent volumes and excess molar volumes of four protic ionic liquids + water at T=298.15 and 323.15 K. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 3, p. 671-682, 2015.

PRADILLA, DIEGO; SIMON, SÉBASTIEN; SJÖBLOM, JOHAN. Sorption and Interfacial Rheology Study of Model Asphaltene Compounds. **Langmuir**, v. 32, n. 12, p. 2900-2911, 2016.

PRADILLA, D.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers part I: Adsorption and desorption of single components. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 466, p. 45-56, 2015.

QUTUBUDDIN, S.; AMILLER, C.; T.JR., F. Phase behavior of pH-dependent microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 101, n. 1, p. 46-58, 1984.

RANE, J.; HARBOTTLE, D.; BANERJEE, J. S. **The Effect of Fluid Dynamic Shear and Gravity on the Stability of W/O Surfactant Stabilised Emulsions**. 7th North American Conference on Multiphase Technology. Banff, Canada: onepetro. 2010. p. 293-307.

RAZI, MARYAM; RAHIMPOUR, MOHAMMAD REZA; JAHANMIRI, ABDOLHOSSEIN; AZAD, FARSHAD. Effect of a Different Formulation of Demulsifiers on the Efficiency of Chemical Demulsification of Heavy Crude Oil. **J. Chem. Eng. Data**, v. 6, n. 56, p. 2936-2945, 2011.

ROCHA, E.G.A.; PIN, T. C.; RABELO, S. C.; COSTA, A. C.. Evaluation of the use of protic ionic liquids on biomass fractionation. **Fuel**, v. 206, p. 145-154, 2017.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. Ionic Liquids as Green Solvents. [S.l.]: American Chemical Society, 2003. p. 856.

ROSA, L. P. Geração hidrelétrica, termelétrica e nuclear. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 21, 2007. ISSN 1806-9592.

SANTOS, DHEIVER; LOURENCO, EVERTON; SANTOS, MARIA F.C.; FRANCESCHI, ELTON; DARIVA, CLÁUDIO; BARISON, ANDERSSON; ZUBER, ANDRÉ; CASTIER, MARCELO; MATTEDI, SILVANA. Volumetric properties of binary aqueous solutions of protic ionic liquids based on bis (2 - hydroxyethyl) ammonium. **Journal of Molecular Liquid**, v. 222, p. 867-872, October 2016.

SANTOS, DENISSON; ROCHA, ELOÁ C. L. DA; SANTOS, ROBSON L. M.; CANCELAS, AARÓN J.; FRANCESCHIA, ELTON; F.SANTOS, ALEXANDRE; FORTUNY, MONTSERRAT; DARIVA, CLÁUDIO. Demulsification of water-in-crude

oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation. **Separation and purification technology**, v. 189, p. 347-356, 2017.

SARKAR, D. K. **THERMAL POWER PLANT - Design and Operation**. [S.l.]: Elsevier, v. I, 2015.

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

SILVA, ELISANGELA B.; SANTOS, DENISSON; ALVES, DOUGLAS R. M.; BARBOSA, MILSON S.; GUIMARÃES, REGINA C. L.; FERREIRA, BIANCA M. S.; GUARNIERI, RICARDO A.; FRANCESCHI, ELTON; DARIVA, CLÁUDIO; SANTOS, ALEXANDRE F.; FORTUNY, MONTSERRAT. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. **Energy&Fuels**, v. 27, p. 6311–6315, September 2013.

SILVA, IRIS; BORGES, BELSAY; BLANCO, RONALD; RONDÓN, MIGUEL; SALAGER, JEAN-LOUIS; PEREIRA, JUAN C.. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 5. Effect of Acid-Alkaline Additives on the Performance of Chemical Demulsifiers. **Energy Fuels**, v. 28, n. 6, p. 3587-3593, 2014.

SMITH, T. J.; WANG, C.; ABBOTT, N. L. Redox-triggered mixing and demixing of surfactants within assemblies formed in solution and at surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 502, p. 122-133, 2017.

SNOWDON, LLOYD R.; VOLKMAN, JOHN K.; ZHANG, ZHIRONG; TAO, GUOLIANG; LIU, PENG. The organic geochemistry of asphaltenes and occluded biomarkers. **Organic Geochemistry**, v. 91, p. 3-15, 2015.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Rheology of Asphaltene-Toluene/Water Interfaces. **Langmuir**, v. 21, p. 11651-11658, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2^a. ed. [S.l.]: Interciência, 2004.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA - Uma perspectiva. **NOVOS ESTUDOS**, 2007.

UMAR, ABUBAKAR ABUBAKAR; SAAID, ISMAIL BIN MOHD; SULAIMON, ALIYU ADEBAYO; PILUS, RASHIDAH BINT MOHD. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2018.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity. Part 4: Oil–Water Interface Elasticity and Crude Oil Asphaltene Films. **Energy&Fuels**, v. 26, p. 7164-7169, 2012.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions, v. 135, p. 498-504, 2015.

YAN, N.; KURBIS, C.; MASLIYAH, J. H. Continuous Demulsification of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions by the Addition of Fresh Oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, n. 7, p. 2634-2640, 1997.

YANG, X.; TAN, W.; BU, Y. Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze/Thaw Method. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 481–486, 2009.

YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements, v. 39, n. 8, p. 2916-2924, 2000.

YARRANTON, H. W.; ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. Journal of Colloid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, p. 542-555, 2010.

ZARKAR, SHARLI; PAUCHARD, VINCENT; FAROOQ, UMER; COUZIS, ALEXANDER; BANERJEE, SANJOY. Interfacial Properties of Asphaltenes at Toluene–Water Interfaces. **Langmuir**, v. 31, n. 17, p. 4878-4886, 2015.

ZHANG, SHUO; ZHANG, LING; LU, XI; SHI, CHEN; TANG, TIAN; WANG, XIAOGANG; HUANG, QINGXUE; ZENG, HONGBO. Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. **Fuel**, v. 212, p. 387-394, 2018.

ZHOLOB, S.A.; MAKIEVSKI, A.V.; MILLER, R.; FAINERMAN, V.B. Advances in Calculation Methods for the Determination of Surface Tensions in Drop Profile Analysis Tensiometry. In: MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Bubble and Drop Interfaces**. [S.l.]: BRILL, v. 2, 2011. p. 39-59.

ZOLFAGHARI, REZA.; FAKHRU'L-RAZI, AHMADUN.; ABDULLAH, LUQMAN C.; S.E.H.ELNASHAIE, SAID; PENDASHTAH, ALIREZA. Review-Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377-407, 2016.

7 Apêndice

7.1 Curvas de TG (%) dos líquidos iônicos (verde) e dos aditivos comerciais (vermelho)

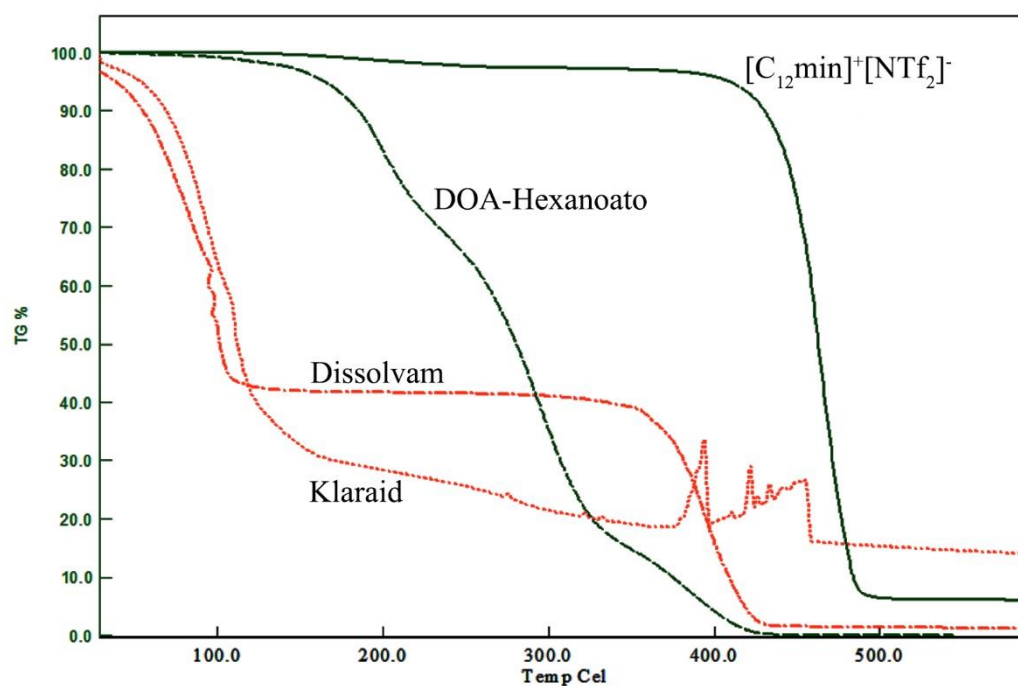


Figura 32: Curvas TG dos líquidos iônicos (verde) e dos aditivos químicos comerciais (vermelho) obtidas na região de aquecimento de 30 a 600 °C e taxa aquecimento constante de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera dinâmica de N₂, em Cadinho de alumina.