



AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TENSOATIVOS À BASE DE POLIÓXIDOS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO DE ASFALTENOS UTILIZANDO TÉCNICA DE FTIR/ATR

Janaina Izabel da Silva de Aguiar
Jéssica Santos Gomes Neto
Sarah Medeiros de Almeida

PROJETO FINAL DE CURSO

Orientadoras:

Professora Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
(Escola de Química/UFRJ)

Professora Claudia Regina Elias Mansur, D.Sc.
(Instituto de Macromoléculas/UFRJ)

Setembro de 2011

AVALIAÇÃO DA INFLUENCIA DE TENSOATIVOS À BASE DE
POLIÓXIDOS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES-
MODELO DE ALFALTENOS UTILIZANDO TÉCNICA DE FTIR/ATR

***Janaina Izabel da Silva de Aguiar, Jéssica Santos Gomes Neto e
Sarah Medeiros de Almeida***

Projeto Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia
Química.

Aprovado por:

Carla Reis de Araújo, D.Sc.
Escola de Química – EQ/UFRJ

Luciana Spinelli Ferreira, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

Yure Gomes de Carvalho Queirós, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

Orientado por:

Maria José de Oliveira C. Guimarães, D.Sc.
Escola de Química – EQ/UFRJ

Claudia Regina Elias Mansur, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro, 2011

Ficha Catalográfica

Aguiar, Janaina Izabel da Silva.

Neto, Jéssica Santos Gomes.

Almeida, Sarah Medeiros de.

Avaliação da influência de tensoativos à base de polióxidos no processo de separação de emulsões-modelo de asfaltenos utilizando técnica de FTIR/ATR/ Janaina Izabel da Silva, Jéssica Santos Gomes Neto, Sarah Medeiros de Almeida/ Rio de Janeiro: EQ/ 2011

x, 54

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011

Orientadoras: Maria José de O.C. Guimarães e Cláudia Regina Elias Mansur

1. FTIR/ATR. 2. asfaltenos. 3.copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno). 4. Monografia (Graduação-UFRJ/EQ) 5. Maria José de O.C. Guimarães e Cláudia Regina Elia Mansur I. Título.

AGRADECIMENTOS

Eu, Jéssica agradeço

- Primeiramente a Deus, por todas as bênçãos concedidas até aqui.
- Aos meus pais e à minha irmã pela paciência, pelo apoio, pelo incentivo, pelo amor.
- Aos amigos Cíntia Azevedo e Humberto Izidoro que foram fundamentais nos anos de graduação, tornando minha caminhada menos pesada e mais feliz.
- À professora Cláudia Elias pela orientação na Iniciação Científica e no Projeto Final.
- À Professora Maria José por nos orientar no Projeto Final.
- À aluna de doutorado Verônica Bonfim pela orientação e pelo carinho durante a Iniciação Científica.
- Aos amigos do LMCP pelo apoio e colaboração na utilização do laboratório e pelos momentos de descontração

Eu, Janaina agradeço

- Primeiramente à Deus, que permite que tudo aconteça.
- Aos meus pais que mesmo nos momentos mais difíceis me apoiaram e acreditaram em mim, fornecendo palavras de motivação e amor.
- À minha irmã, avós, ao meu ti II, Jenoveva, Thaysa e Renan Mattos pelo carinho e motivação.
- Aos amigos da faculdade Leandro Saraiva Valim e Letícia Pedretti que desde o início da faculdade estiveram presentes na minha vida como bons amigos.

- À professora Claudia Elias pela confiança e orientação em 4 anos de Iniciação Científica, no Projeto Final e em diversos outros aspectos da minha vida acadêmica.
- À Professora Maria José por nos orientar no Projeto Final.
- À Márcia Benzi e Lea Lopes pela companhia no Lapin1 e à Márcia Benzi e ao Tiago pela orientação no infravermelho.
- Aos amigos Allan Mesquita , Ana Paula Palhares, Carol Marques, Cíntia Chagas, Irina Correia, João Victor, Marcela Guimarães, Mylene Fernandes, Rafael Santos, Raquel Nacif, Raquel Santos, Renata Cruz e Sarah Almeida por fazerem dos anos na faculdade mais felizes.
- Ao Sr. Wilson pela dose diária de bom humor.
- À todos da equipe do LMCP que estiveram presente desde julho de 2007 até agosto de 2011 que de alguma forma participaram da minha vida.

Eu, Sarah agradeço

- Aos meus pais e irmã, pelo incentivo constante e amor incondicional.
- À Professora Claudia Elias, pela orientação na Iniciação Científica por todos esses anos e na conclusão deste trabalho.
- À Professora Maria José por nos orientar no Projeto Final.
- Aos amigos Cíntia Chagas, Rodrigo Andrade, Renata Cruz, Bruno Sardinha, Janaina Izabel, Raquel Santos, Fabio Pinto, Vinicius Ferreira e Eyler Tavares pela alegria e motivação durante os anos de faculdade.
- Aos amigos do LMCP pelo apoio, incentivo e colaboração.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TENSOATIVOS A BASE DE POLIÓXIDOS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES-MODELO DE ASFALTENOS UTILIZANDO TÉCNICA DE FTIR/ATR

Janaina Izabel da Silva de Aguiar, Jéssica Santos Gomes Neto e Sarah Medeiros de Almeida

Orientadoras: Professoras: Maria José de O.C. Guimarães, D.Sc. e Claudia Regina Elias Mansur, D.Sc.

Nos processos de produção de petróleo, a mistura água e petróleo é submetida a operações com escoamento turbulento que promovem o cisalhamento resultando no aparecimento de emulsões. Estas emulsões podem ser muito estáveis devido à presença de compostos com características polares como asfaltenos, que atuam como emulsificantes naturais e formam filmes resistentes na interface petróleo-água. Tensoativos não-iônicos à base de polióxidos tem sido bastante utilizados para prevenir a formação ou quebrar emulsões água/petróleo. A fim de auxiliar no entendimento do mecanismo de desestabilização das emulsões de petróleo e água promovidos por meio destes tensoativos, neste trabalho, a técnica de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com o auxílio do método de refletância total atenuada (ATR), foi aplicada no estudo de soluções de copolímeros em bloco à base de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO), em presença ou não de asfaltenos. Inicialmente foi realizada a determinação da concentração micelar crítica dos copolímeros em solução aquosa e os resultados foram concordantes com os valores obtidos por tensiometria. O teste de garrafa (*Bottle test*) foi empregado na avaliação da quebra das emulsões de petróleo em presença dos copolímeros de PEO-PPO e os resultados de suas eficiências foram correlacionados com o comportamento observado das soluções asfálticas contendo os copolímeros por meio da técnica de FTIR/ATR, apresentando boa concordância.

Setembro, 2011

ÍNDICE

1 - Introdução	1
2 - Objetivos	2
3 - Revisão Bibliográfica	3
3.1 - Composição Química do Petróleo	3
3.2 – Asfaltenos	5
3.3 – Emulsões	12
3.3.1 - Definição e classificação de emulsões	12
3.3.2 - Formação de emulsões durante a produção de petróleo	13
3.3.3 - Desestabilização de emulsões	17
3.3.4 - Métodos de desemulsificação de petróleo	18
3.3.4.1 - Tratamento térmico	19
3.3.4.2 - Tratamento eletrostático	19
3.3.4.3 - Tratamento químico	19
3.4 - Técnicas de caracterização utilizadas no estudo	20
3.4.1 – Tensiometria	20
3.4.2 - Bottle test	23
3.4.3 - Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	23
4 - Materiais e Métodos	26
4.1- Materiais	26
4.2- Equipamentos	28
4.3- Métodos	29
4.3.1- Procedimento de secagem de tolueno comercial	29
4.3.2- Precipitação do Asfalteno C7	30
4.3.3- Solubilização do Asfalteno C7	30
4.3.4- Secagem do Asfalteno C7	30

4.3.5- Caracterização das amostras	30
4.3.5.1- Análises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
4.3.5.2- Ressonância magnética nuclear (RMN)	31
4.3.6- Preparação das dispersões de asfaltenos	31
4.3.7- Preparação da emulsão-modelo	31
4.3.8- Ensaio de separação gravitacional água/óleo por meio do teste de garrafa (<i>Bottle Test</i>)	32
4.3.9- Determinação dos valores de tensão interfacial água/óleo	33
4.3.10- Preparação das soluções de tensoativos 40% p/v em tolueno seco	34
4.3.11- Análises de tensão superficial das soluções aquosas de tensoativos	34
4.3.12- Determinação de índice de refração das soluções aquosas de tensoativos	35
4.3.13- Análises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	36
4.3.13.1- Soluções aquosas dos tensoativos	37
4.3.13.2- Soluções de tensoativos em tolueno	37
4.3.13.3- Dispersões de asfaltenos	37
4.3.13.4- Misturas das dispersões de asfaltenos e soluções de tensoativos em tolueno	38
5 - Resultados e Discussão	39
5.1- Caracterização das amostras de asfaltenos e copolímeros em bloco de PEO-PPO (FTIR)	39
5.2- Caracterização da Amostra de asfaltenos por RMN- ¹³ C	42
5.3- Testes de Separação Gravitacional água-óleo	43
5.4- Ensaio de Tensão Interfacial Água /Óleo usando o método do anel	44
5.5- Análises de tensão superficial das soluções aquosas de tensoativos	46

5.6- Determinação de índice de refração das soluções aquosas de tensoativos	48
5.7- Análises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50
5.7.1 - Determinação dos valores de CMC	50
5.7.2 – Estudo da interface das soluções contendo asfaltenos e os copolímeros em bloco de PEO-PPO	53
6 - Conclusões	57
7 - Referências Bibliográficas	58
Apêndice A1- Instrução de utilização do Refratômetro ABBE 32400	69
Apêndice A2- Apresentação de trabalhos	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de separação das frações SARA do petróleo.....	4
Figura 2 - Estruturas hipotéticas da molécula de asfaltenos: (a) estrutura de arquipélago (b) estrutura ilha de acordo com Mullins.....	6
Figura 3 - Diagrama hipotético que representa características dos asfaltenos precipitados por n-pentano (n-C5) pelo n-heptano (n-C7).....	7
Figura 4 - Agregados de asfaltenos solvatados por moléculas de resinas.....	9
Figura 5 - Estrutura química geral de substâncias anfifílicas utilizadas.....	10
Figura 6 - Micrografia de emulsões.....	13
Figura 7 - Mecanismo proposto para a estabilização das emulsões de petróleo por agregados de asfaltenos solvatados por resinas.....	15
Figura 8- Processo de desemulsificação de emulsões A/O.....	18
Figura 9 - Esquema para determinação da CMC.....	22
Figura 10 - Acessório de refletância total atenuada (FTIR/ATR).....	26
Figura 11 - Secagem do tolueno comercial.....	29
Figura 12- Polytron PT 3100.....	32
Figura 13 - Garrafa graduada para Bottle Test.....	33
Figura 14 - Refratômetro ABBE 32400.....	35
Figura 15 - Esquema representando os ângulos da lei de Snell.....	36
Figura 16 - Espectro de FTIR com amostras de asfaltenos.....	39
Figura 17 - Espectro de FTIR da amostra L1.....	39
Figura 18 - Espectro de FTIR da amostra L2.....	40
Figura 19 - Espectro de FTIR da amostra R.....	40

Figura 20 – Análise de ressonância magnética nuclear do asfalto.....	42
Figura 21 - % em v/v de água separada da emulsão vs tempo em minutos.....	44
Figura 22- Tensão superficial das soluções aquosas de copolímeros em função do logaritmo de suas concentrações em porcentagem.....	47
Figura 23 - Espectro da água e da solução de copolímero R com o cristal de seleneto de zinco.....	50
Figura 24 - Espectro ampliado contendo as análises de solução aquosa do copolímero R.....	51
Figura 25 - Relação das absorvâncias dos copolímeros L1,L2 e R com o logaritmo de suas concentrações obtida por FTIR/ATR com cristal de seleneto de zinco.....	52
Figura 26 - Espectro ampliado de solução de copolímero R em tolueno.....	54
Figura 27 - Espectro obtido por FTIR com cristal de seleneto de tolueno e solução asfáltica 0,5%.....	54
Figura 28 - Gráfico da relação de bandas de absorvância (1106/2921) em função do logaritmo da concentração de copolímeros com concentração fixa de 0,05% de asfalto.....	56
Figura 29 - Gráfico da relação de bandas de absorvância (1106/2921) em função do logaritmo da concentração de copolímeros com concentração fixa de 0,1% de asfalto.....	56
Figura 30 - Gráfico da relação de bandas de absorvância (1106/2921) em função do logaritmo da concentração de copolímeros com concentração fixa de 0,25% de asfalto.....	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de derivados de alquilbenzenos comerciais.....	11
Tabela 2 - Características químicas e físico-químicas dos petróleos.....	27
Tabela 3 – Resultados obtidos das análise do SEC e RMN- ¹ H para os copolímeros em bloco de PEO-PPO.....	27
Tabela 4 - Grupamentos e assinalamentos do FTIR.....	41
Tabela 5 - Resultados de tensão interfacial água salina/dispersões de asfaleno.....	45
Tabela 6 - Resultados das medidas de tensão superficial.....	48
Tabela 7 - Índice de refração das soluções de R e profundidade de penetração de acordo com os cristais selecionados para o estudo.....	49
Tabela 8 - Comparação entre os valores obtidos por FTIR e tensiometria.....	52

1- INTRODUÇÃO

O processo de produção de petróleo é geralmente acompanhado pela co-produção de água, gás, sedimentos e outros contaminantes que devem ser removidos para que o petróleo seja enviado às refinarias dentro da especificação de alguns parâmetros.

A água co-produzida muitas vezes apresenta alta salinidade e torna-se necessário separá-la do petróleo antes de enviá-lo às refinarias. A presença da água salina pode resultar em problemas de corrosão e incrustações como por exemplo a formação de hidratos nos equipamentos de processo da refinaria e causar o envenenamento de determinados catalisadores. Além disso, essa água constitui um volume ocioso provocando sobrecarga de bombeamento e escoamento nos oleodutos, acarretando um maior consumo de energia.

Durante o processo de produção de petróleo, a mistura de água e petróleo é submetida a operações de escoamento turbulento, promovendo a dispersão da água sob a forma de pequenas gotas e resultando na formação de emulsões. A emulsificação da água no petróleo ocorre devido à imiscibilidade das duas fases líquidas, ao cisalhamento imposto durante o escoamento e à existência de emulsificantes naturais no petróleo.

As emulsões formadas podem ser muito estáveis devido à presença de tensoativos naturais na composição do petróleo. Substâncias como asfaltenos e resinas, com características polares, formam filmes resistentes na interface petróleo/água [1]. Devido à alta estabilidade das emulsões geradas, a etapa de separação da água é complexa e requer o emprego de tratamentos físicos (gravitacionais, térmicos, e/ou eletrostáticos) e químicos [2].

Além de contribuírem para a estabilização das emulsões de água e petróleo formadas, os asfaltenos podem ocasionar outros problemas. A formação de precipitados de asfaltenos pode causar bloqueios nas tubulações e, em conseqüência, é possível haver a necessidade de paralisação das linhas de produção para limpeza ou eventual troca das tubulações. Outro inconveniente é a adsorção de asfaltenos nas paredes dos reservatórios, o que

levaria a uma diminuição da recuperação de petróleo. Esses são exemplos de problemas que podem ser gerados por asfaltenos quando ocorre perturbação do seu equilíbrio termodinâmico. Ou seja, alterações na temperatura, pressão, composição do petróleo e a incompatibilidade com aditivos empregados em determinadas etapas do processo podem levar à floculação e deposição dos asfaltenos [3,4].

Com o aumento da produção de petróleo, o enquadramento dos mesmos aos requisitos de qualidade tem sido um grande desafio para a indústria do petróleo. Vários estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de aprofundar o entendimento dos mecanismos de estabilização e de desestabilização das emulsões de petróleo e água. Estes estudos se justificam pelo fato da compreensão dos mecanismos de desemulsificação do petróleo apresentar um grau de dificuldade elevado devido a diversos fatores, entre eles: a complexa composição dos emulsificantes naturais, a atuação de mecanismo de estabilização pouco conhecido e a forte influência das condições de processamento (teor e composição da fase aquosa, tamanho das gotas, temperatura, idade da emulsão, etc.) na estabilidade das emulsões.

Assim, estudos que visam a elucidação do mecanismo de desemulsificação são de grande valia, sendo de aplicação imediata no desenvolvimento de novas tecnologias.

2-OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é avaliar a influência de diferentes tensoativos à base de polióxidos no processo de separação de fases em emulsões-modelo de asfaltenos. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de tensiometria e de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a fim de correlacionar a atividade interfacial destes aditivos químicos e de asfaltenos com seus desempenhos na quebra destas emulsões. Além disso, testes de desempenho foram conduzidos com base na norma PETROBRAS N-2401, ensaio comumente conhecido como teste da garrafa (*Bottle Test*).

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura de composição extremamente complexa de hidrocarbonetos, possuindo desde estruturas parafínicas simples a compostos com longas cadeias de carbono, heteroátomos e metais [5].

A análise elementar de um óleo cru típico mostra que a presença de carbono e hidrogênio varia, respectivamente, em uma faixa entre 83-87% e 11-14%, indicando a predominância dos hidrocarbonetos. Os demais constituintes são: enxofre (0,06-8%), nitrogênio (0,11-1,7%), oxigênio (0,1-2%) e metais (até 0,3%) [6].

De acordo com a origem geoquímica, os petróleos podem apresentar composição e propriedades bastante diversificadas. Os óleos são denominados de leves ou pesados, dependendo do teor de constituintes de baixa densidade relativa e ponto de ebulição [7].

O alto grau de complexidade na composição do petróleo dificulta a sua separação em cada componente. Desta forma, recorre-se à separação do óleo em grupos de constituintes e a caracterização química desses grupos. Os petróleos são classificados em função do teor de componentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Em geral, o petróleo possui a seguinte composição química típica: parafinas normais, ramificadas e cíclicas que correspondem aproximadamente a 14%, 16% e 30% respectivamente. Os compostos aromáticos estão presentes em cerca de 30% e as resinas e asfaltenos em 10% [6].

A Figura 1 mostra o esquema de separação das frações SARA do petróleo proposto por Aske e colaboradores [8, 9]. A separação do petróleo nessas frações é realizada baseando-se em diferenças de solubilidade e polaridade [10].

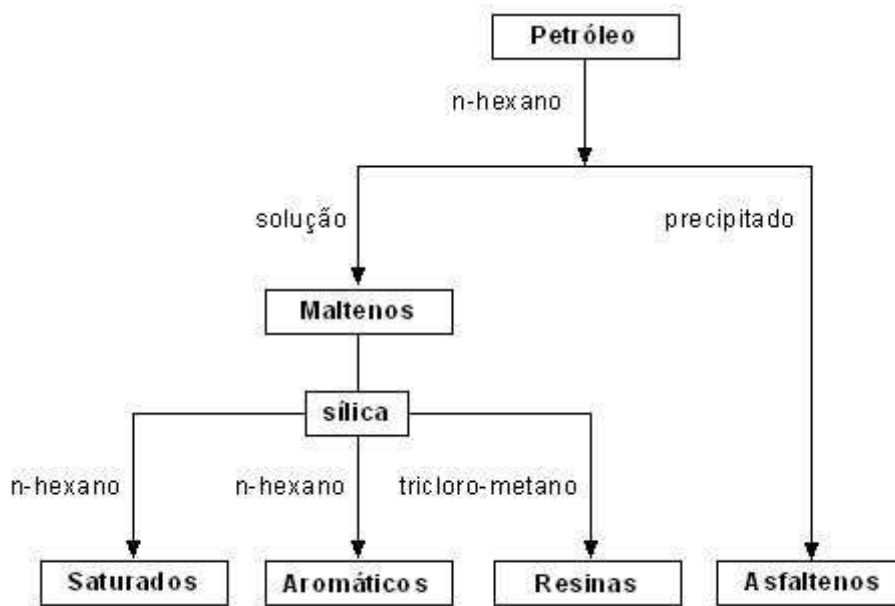


Figura 1 – Esquema de separação das frações SARA do petróleo [9]

O esquema mostra que os asfaltenos podem ser precipitados por n-hexano. As frações remanescentes (SAR), chamadas de maltenos, são separadas em uma coluna por adsorção em superfície ativa de sílica e empregando-se solventes de diferentes polaridades.

A fração de saturados é constituída por compostos apolares que apresentam apenas ligações simples em sua estrutura, ou seja, são os alcanos e cicloalcanos. Os alcanos são conhecidos como parafinas e estão presentes em grande quantidade nas frações do petróleo de menor densidade. Os cicloalcanos ou cicloparafinas apresentam um ou mais anéis saturados e se concentram na fração nafta do petróleo, recebendo a denominação de compostos naftênicos.

Os aromáticos são compostos polares de massa variada que possuem um ou mais anéis benzênicos e que podem conter cadeias alifáticas e/ou anéis naftênicos ligados ao anel benzênico.

As resinas correspondem à fração do petróleo composta por moléculas polares que freqüentemente possuem anéis aromáticos policondensados

ligados a cadeias alifáticas de variados tamanhos. Na sua estrutura estão presentes heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre e metais como níquel, vanádio e ferro. As resinas são insolúveis em acetato de etila e solúveis em hidrocarbonetos alifáticos de baixa massa molar e em solventes aromáticos, tais como benzeno e tolueno [11].

Os asfaltenos possuem estrutura similar às das resinas, entretanto apresentam maiores massas molares e aromaticidade. Além disso, os asfaltenos apresentam maior quantidade de heteroátomos e metais. Esta fração é insolúvel em solventes alifáticos de baixas massas molares e solúveis em solventes aromáticos [11].

3.2- ASFALTENOS

O conceito de asfaltenos, como já citado anteriormente, é utilizado para definir a fração derivada do petróleo insolúvel em solventes alifáticos de baixa massa molar e solúvel em solventes aromáticos. A fração de asfaltenos é uma mistura de composição complexa, altamente heterogênea em relação ao tamanho dos seus componentes. São hidrocarbonetos de alta massa molar, tipicamente entre 500 e 1500 g/mol, e alta polaridade. Em geral, a razão atômica H/C varia entre 1,0 e 1,2, indicando alta aromaticidade.

Em uma coluna de fracionamento de refino de petróleo, os asfaltenos não são destilados e se mantêm sólidos junto às resinas, gerando a fração do petróleo denominada de resíduo asfáltico. São responsáveis por aumentar a viscosidade e densidade do petróleo e de torná-lo mais escuro. Os asfaltenos são geradores de inúmeros problemas na indústria de petróleo uma vez que podem precipitar, causando perdas de produção e problemas de bloqueio nas tubulações durante os processos de produção, transporte e refino. Além disso, acredita-se que esses compostos sejam os maiores responsáveis pela estabilização das emulsões de água e óleo formadas [12,13].

A estrutura dos asfaltenos é constituída por anéis aromáticos policondensados ligados a cadeias alifáticas de variados tamanhos e possui

heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre e metais como níquel, vanádio e ferro. A determinação da estrutura molecular de partículas asfálticas é uma problemática devido ao fato de os asfaltenos serem uma mistura de inúmeras moléculas e por ser difícil a identificação de cada uma delas. Além disso, as moléculas asfálticas se associam impossibilitando a correta determinação de um valor de massa molar média, o que ajudaria a obter mais informações estruturais acerca desses compostos [14].

Estudos propõem que as moléculas de asfaltenos são poliméricas, apresentando estrutura denominada arquipélago ou são monoméricas, com estrutura de ilha [15,16]. Atualmente, a estrutura mais aceita para os asfaltenos é a de arquipélago [15]. A Figura 2 ilustra os dois tipos de estrutura citados.

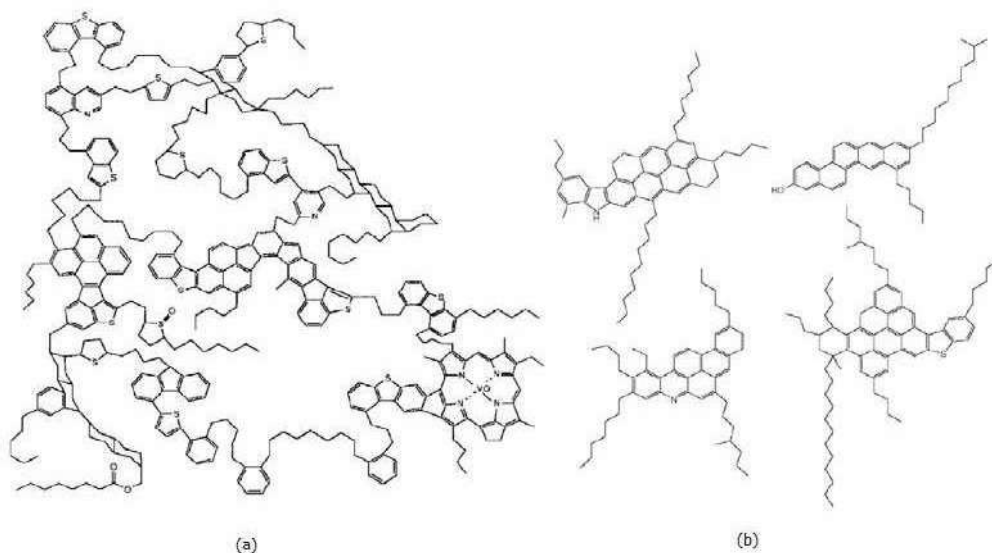


Figura 2 - Estruturas hipotéticas da molécula de asfaltenos: (a) estrutura de arquipélago [16,17] e (b) estrutura ilha de acordo com Mullins [15]

Devido a toda essa complexidade estrutural, a definição dos asfaltenos mais simples é baseada em sua solubilidade.

Os asfaltenos podem ser classificados em função da diferença de solubilidades desses compostos em solventes da série de n-alcenos (propano, n-pentano, n-hexano, n-hetano e outros). Assim, é possível obter, a partir do

mesmo petróleo, frações asfálticas diferentes separando-as por insolubilidade nesses solventes [14]. Comparando-se os asfaltenos obtidos por precipitação utilizando os solventes n-heptano e n-pentano essa diferença é verificada. Asfaltenos precipitados com n-heptano possuem uma relação H/C mais baixa, indicando o alto grau de aromaticidade da subfração. Além disso, os asfaltenos obtidos por precipitação em n-heptano apresentam as relações N/C, O/C e H/C mais altas, ou seja, as estruturas possuem maior quantidade de heteroátomos. A Figura 3 mostra um diagrama hipotético de precipitação de asfaltenos por n-pentano e n-heptano. É possível perceber que conforme a cadeia de carbonos do floculante aumenta, ocorre uma diminuição na quantidade de asfaltenos precipitada e estes apresentam maior massa molar, aromaticidade e polaridade [18].

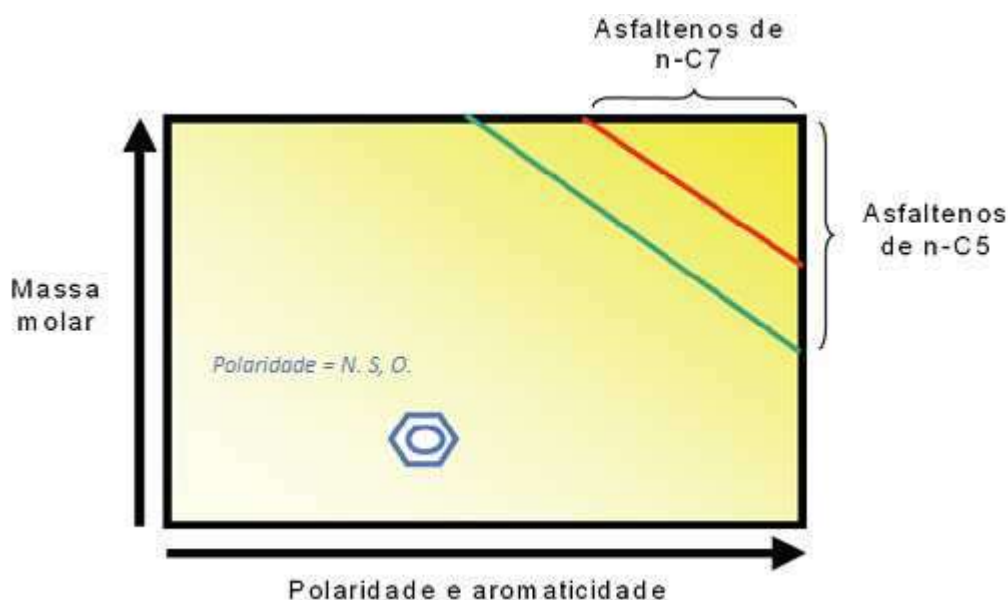


Figura 3 - Diagrama hipotético que representa características dos asfaltenos precipitados por n-pentano (n-C5) pelo n-heptano (n-C7) [18]

Os asfaltenos possuem em sua estrutura uma grande quantidade de grupos funcionais polares, apresentando uma baixa afinidade com a fase orgânica. Por possuírem pouca tendência a interagirem com o meio, as moléculas de asfaltenos se autoassociam e formam agregados. Esta

associação ocorre devido a interações entre as nuvens dos elétrons π dos anéis aromáticos dos asfaltenos, interações ácido-base entre grupos funcionais com transferência de cargas e ligações Hidrogênio entre os grupos funcionais [19,20].

A agregação dos asfaltenos em fase oleosa é influenciada por variáveis como temperatura, pressão e a presença de componentes que desempenham o papel de tensoativos, ou seja, espécies anfifílicas. A pressão do sistema e a aromaticidade do meio são considerados os fatores mais importantes. Estudos verificaram que a diminuição da proporção de solventes aromáticos no meio e a redução da pressão levam ao aumento do tamanho dos agregados [21].

Existem dois modelos que foram elaborados para explicar a estabilização dos agregados de asfaltenos. No primeiro modelo, os asfaltenos são estabilizados pela adsorção de resinas em sua superfície e, quando isto ocorre com um grande número de moléculas de asfaltenos, formam-se colóides estéricos que permanecem em suspensão. Essas estruturas se formam uma vez que as resinas solvatadas promovem um efeito estérico que pode limitar a força atrativa de van der Waals entre as moléculas de asfaltenos. Assim, a agregação pode ser minimizada, evitando-se a formação de agregados de tamanhos maiores que possuem grande tendência de precipitação [22]. A Figura 4 mostra a formação dos agregados de asfaltenos e a estabilização promovida pelas resinas.

O segundo modelo propõe que as resinas não desempenham um papel específico, sendo consideradas partes do meio solvente como os demais componentes do óleo. Os agregados e as moléculas simples de asfaltenos estariam em equilíbrio e seriam solvatados pelo meio, levando à formação de micelas. Estas são usualmente observadas em sistemas onde substâncias anfifílicas estão presentes acima de uma determinada concentração, denominada de concentração micelar crítica (CMC) [21].

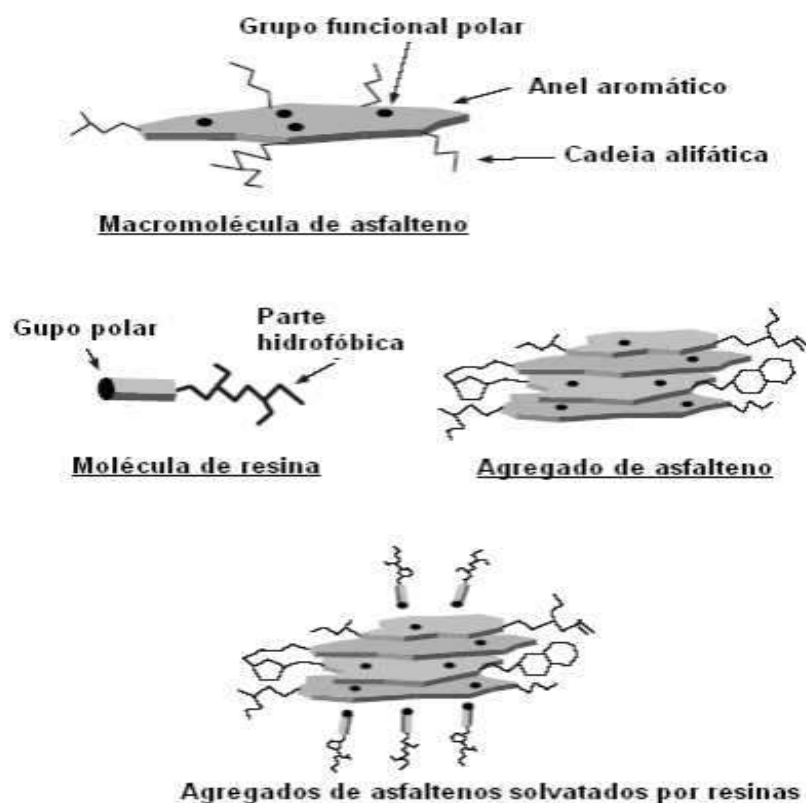


Figura 4 – Agregados de asfaltenos solvatados por moléculas de resinas [23]

Considerando o modelo que propõe a estabilização estérica dos asfaltenos pela solvatação das resinas, a precipitação dos asfaltenos pode ocorrer se houver perturbação do sistema asfaltenos/resinas. Essa perturbação pode ser gerada, por exemplo, por alterações de temperatura, pressão, composição do óleo ou pH e pode tornar a concentração de resinas na superfície dos asfaltenos insuficiente para estabilizá-los. A estabilidade dos asfaltenos é, portanto, dependente da relação entre asfaltenos e resinas no meio [24]. Outros estudos mostram que a estabilidade também é influenciada pela interação dos asfaltenos com os outros componentes do óleo como, por exemplo, os ácidos naftênicos. Haveria uma interação do tipo ácido-base entre os asfaltenos e os ácidos naftênicos e essas moléculas seriam responsáveis por promover uma solvatação similar a das resinas, resultando na dispersão das partículas e agregados de asfaltenos no meio. O balanço total das

interações dos asfaltenos com os demais componentes do óleo irá favorecer ou não a precipitação [25].

A deposição dos asfaltenos é um problema que gera altos custos na indústria de petróleo e uma forma de evitar a sua precipitação é através do emprego de estabilizantes de asfaltenos. Esses estabilizantes, também denominados de inibidores, possuem caráter anfifílico e agem de forma semelhante às resinas, peptizando e mantendo os asfaltenos em solução. A eficiência dos inibidores está relacionada às características químicas e estruturais desses compostos e também depende do meio dispersante [26]. A Figura 5 mostra a estrutura química geral das substâncias anfifílicas utilizadas e na Tabela 1 apresenta alguns derivados de alquilbenzenos comerciais.

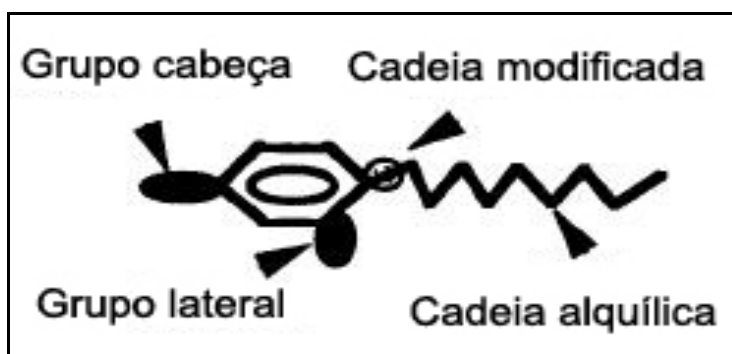














Figura 5 - Estrutura química geral de substâncias anfifílicas utilizadas [27]

As substâncias representadas na Tabela 1 possuem o mesmo grupamento alquilbenzeno e podem se diferenciar quanto à polaridade do grupo cabeça, ao comprimento da cauda alquílica e a presença de grupamentos laterais [27].

Tabela 1 – Exemplos de derivados de alquilbenzenos comerciais [27]

Nome	Estrutura química	Sigla
p-cresol	CH_3  OH	C
etilfenol	C_2H_5  OH	EP
sec-butilfenol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$  OH	BP
n-hexilfenol	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$  OH	HP
terc-octilfenol	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  OH	OP
n-nonilfenol	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$  OH	NP
n-dodecilfenol	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  OH	DP
n-nonilbenzeno	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ 	NB
n-nonilbenzeno di-oxietileno	$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$  $(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$	NBDO
n-heptiloxifenol	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{O}$  OH	HOP
n-dodecilresorcinol	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  OH HO	DR
Ácido n-dodecilbenzeno sulfônico	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$  SO_3H	DBSA

A polaridade do grupo cabeça das substâncias anfífilas é uma característica estrutural que exerce grande influência sobre a eficiência desses compostos na estabilização dos asfaltenos. Estudos avaliaram a estabilidade de asfaltenos utilizando um solvente precipitante parafínico (como n-heptano) e diferentes derivados de alquilbenzeno e mostraram que conforme aumenta-se a polaridade do grupo cabeça, maior a eficiência em inibir a precipitação. O ácido n-dodecil benzeno sulfônico, o derivado mais polar testado, apresentou o melhor desempenho de estabilização. Isto é explicado pelo fato de que o grupamento ácido é altamente polar e realiza ligações de Hidrogênio com as moléculas de asfalto, evitando que haja interação entre si e conseqüente floculação.

O estudo também verificou que a eficiência de estabilização dos asfaltenos é maior quando se utilizam inibidores com tamanho de cadeia alquílica de 6 a 12 carbonos. No caso de compostos com cauda alquílica de 1 a

4 carbonos, é necessário o emprego de concentrações maiores para obter resultados satisfatórios, indicando que o uso desses compostos representaria gastos maiores [27].

A atividade do inibidor além de ser influenciada por suas características estruturais e por sua concentração no meio é também dependente do tipo de petróleo. Assim, o índice de basicidade do óleo, que reflete sua composição, é um fator que afeta a estabilidade dos asfaltenos no meio.

A eficácia do inibidor é definida como sendo a diferença entre a quantidade de solvente precipitante necessária para iniciar a floculação dos asfaltenos na presença e na ausência de inibidor. Desta forma, a atividade do inibidor pode ser negativa se a adição deste levar à floculação dos asfaltenos mais facilmente do que se não estivesse presente no meio.

Rogel et al. [28] estudaram o desempenho do ácido n-dodecilbenzeno sulfônico como inibidor e mostraram que sua atividade diminui com o aumento do índice de basicidade do petróleo. Além disso, em menor concentração o inibidor apresentou atividade negativa.

3.3- EMULSÕES

3.3.1- Definição e classificação de emulsões

Emulsões são definidas como dispersões termodinamicamente instáveis de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, onde um líquido encontra-se disperso no outro na forma de gotas [29]. Em geral, as emulsões são compostas por uma fase aquosa e uma fase oleosa. Quando o meio orgânico é a fase dispersa e a água é a fase contínua, a emulsão é denominada óleo em água (O/A). Se o meio disperso for água e a fase oleosa for a fase contínua, a emulsão é denominada água em óleo (A/O). Emulsões múltiplas também podem ser formadas como, por exemplo, água em óleo em água (A/O/A). Essas emulsões possuem gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo que, por sua vez, estão suspensas na fase aquosa [30,

31,32]. A Figura 6 mostra os vários tipos de emulsões que podem ser formadas [33].

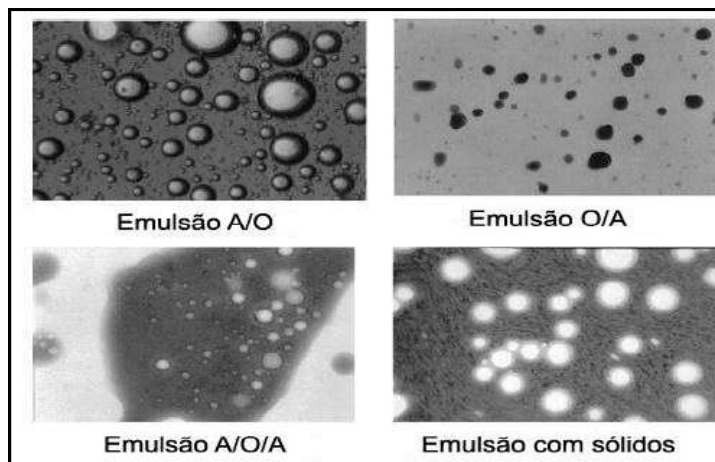


Figura 6 - Micrografia de emulsões [33]

3.3.2- Formação de emulsões durante a produção de petróleo

Durante o processo de produção de petróleo é comum a coprodução de óleo, água, gás e sedimentos. A água associada ao petróleo não possui valor econômico e acarreta inúmeros problemas, devendo ser separada [34,35].

A água e o petróleo durante os processos de produção e processamento podem ser submetidos à agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão da água na forma de pequenas gotas no óleo e dando origem a uma emulsão do tipo A/O. A formação indesejada de emulsões gera aumento nos custos de produção associados à corrosão nas linhas e equipamentos e maior frequência na parada dos processos para manutenção [36,37]. Para realizar a separação da água emulsionada necessita-se do emprego de processos de desemulsificação.

O processo de formação de emulsões a partir das fases aquosa e oleosa é termodinamicamente desfavorável e, para que emulsões estáveis sejam formadas, é necessária a aplicação de energia e a presença de emulsificantes. No petróleo existe uma série de compostos, como os asfaltenos e as resinas,

denominados emulsificantes naturais, que são tensoativos capazes de atuar na estabilização de emulsões.

Os emulsificantes são compostos que durante a formação das emulsões migram e se concentram na interface água-óleo e são capazes de formar um filme elástico e resistente devido a sua afinidade por ambas as fases [38].

Estudos reológicos propõem que nas emulsões de petróleo e água o filme interfacial apresenta alta viscoelasticidade e é formado por uma rede tridimensional de moléculas de asfaltenos que estariam interagindo por forças intermoleculares formando agregados ou micelas na interface água-óleo [37,39].

McLean e Kilpatrick [38] sugeriram um mecanismo de estabilidade das emulsões onde as resinas auxiliam a solvatação dos agregados de asfaltenos. Segundo o trabalho, as resinas, por serem o menor constituinte da fração polar do petróleo e por possuírem relativa hidroflicidade, migram rapidamente para a interface água-óleo. No entanto, apesar de apresentarem alta capacidade de redução da tensão interfacial, a presença apenas das resinas não é suficiente para evitar a coalescência das gotas e estabilizar as emulsões. As resinas se difundem rapidamente e adsorvem na interface formada, retardando a coalescência das gotas, mas não as deixam estáveis por longos períodos. Elas proporcionam tempo para que os agregados de asfaltenos as desloquem e se depositem na interface e, assim, forma-se um filme rígido capaz de evitar a coalescência das gotas por tempos muito maiores [40].

Bodra e colaboradores [41] concluíram que as resinas sozinhas podem atuar como agentes emulsificantes, porém seu desempenho aumenta quando na presença de asfaltenos.

Midttun e colaboradores [42] avaliaram em seu trabalho a estabilidade de emulsões modelo com a presença de misturas de asfaltenos e resinas. Foi observado que para curtos períodos a estabilidade dos sistemas se situava entre a estabilidade de sistemas constituídos exclusivamente por asfaltenos e exclusivamente por resinas. Para períodos maiores, era verificado um aumento

da estabilidade, associado à interação entre asfaltenos e resinas na interface. Em alguns casos, essas emulsões apresentaram-se mais estáveis do que as constituídas com teores superiores de asfaltenos, mas sem a presença de resinas [43].

Mclean e Kilpatrick [44] também analisaram a influência da solvência dos asfaltenos na estabilização das emulsões. Neste trabalho foi concluído que os asfaltenos atuam estabilizando emulsões do tipo A/O se estiverem próximos ou acima do seu ponto de precipitação. Foi observada uma redução na estabilização das emulsões quando se alterou o grau de solvência dos asfaltenos do estado de agregados para o estado molecular. A Figura 7 mostra os agregados de asfaltenos sendo solvatados pelas resinas e a sua atuação na interface água-óleo. Os agregados de asfaltenos são adsorvidos na interface aquosa pelas ligações hidrogênio ou outras interações entre a água e porções polares dos agregados.

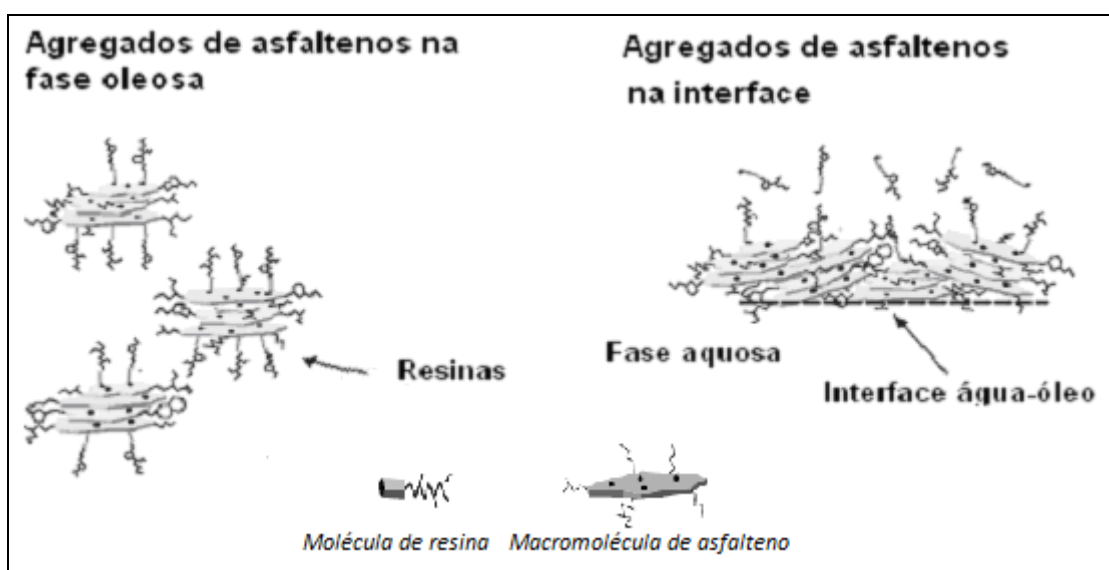


Figura 7 – Mecanismo proposto para a estabilização das emulsões de petróleo por agregados de asfaltenos solvatados por resinas [40]

Os principais fatores que afetam a estabilidade das emulsões são mostrados a seguir.

- Tensão interfacial

Forma-se um filme rígido na interface A/O devido à presença de constituintes como asfaltenos, resinas e outras partículas sólidas. Este filme é responsável pela estabilidade das emulsões uma vez que é capaz de suportar as colisões entre as gotas de água em movimento [45].

- Quantidade de fase dispersa:

A razão entre os volumes da fase aquosa e oleosa irá influenciar na estabilidade do sistema. Quanto maior o volume de fase dispersa mais gotas são formadas, diminuindo a distância entre elas e favorecendo a colisão, coalescência e conseqüente separação de fases [46].

- Temperatura:

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes que afetam a estabilidade das emulsões. O aumento da temperatura pode reduzir a resistência do filme interfacial uma vez que altera a viscosidade das fases e também a solubilidade dos agentes emulsificantes [47]. Além disso, a elevação da temperatura leva à redução da viscosidade da fase oleosa, permitindo maior movimento das gotas de água e facilitando a colisão e coalescência [48]. O aumento da temperatura também é responsável por acentuar a diferença de densidade entre as fases aquosa e oleosa, acelerando a velocidade de sedimentação [47].

- Acidez e teor de sais:

O aumento do teor de sais da água acarreta o aumento da força iônica, diminuindo a atração eletrostática entre as gotas de água da fase dispersa. Assim, a tendência à floculação se torna menor. Entretanto, se o meio apresentar alta concentração salina este fator pode não ser significativo [49].

O pH da água emulsionada pode trazer grandes alterações nas propriedades do filme interfacial. Ácidos e bases inorgânicas presentes no meio

ionizam fortemente o filme constituído por asfaltenos, resinas e outros componentes tensoativos que possuam grupamentos iônicos. A ionização desses grupos pode causar alterações nas propriedades mecânicas do filme interfacial e influenciar na coalescência das gotas [48].

- Tamanho das gotas:

Os tamanhos das gotas da fase dispersa também exercem influência sobre a estabilidade das emulsões. Em uma emulsão de água em petróleo o tamanho das gotas de água dispersas é dependente de diversos fatores, como por exemplo, da tensão interfacial, do grau de cisalhamento aplicado, da natureza dos agentes emulsificantes e das propriedades das fases aquosa e oleosa [34].

Gotas de tamanhos maiores possuem menor área superficial, tornando menor a ação dos agentes emulsificantes na interface. Além disso, a força de atração entre gotas de tamanhos maiores é superior, favorecendo o processo de coalescência [50,51].

A polidispersão do sistema constitui igualmente um fator importante. De acordo com Sjöblom [21], emulsões mais estáveis são obtidas quando as gotas são pequenas e a distribuição de tamanho é estreita. Nesses sistemas, o fenômeno conhecido como maturação de Ostwald, onde gotas maiores crescem se unindo a gotas menores, fica desfavorecido. Estudos relacionam ainda a viscosidade da emulsão com sua estabilidade. Segundo eles, emulsões com viscosidades mais elevadas, ou seja, com gotas de tamanhos menores e baixa polidispersão, apresentam-se mais estáveis [37,39,53].

3.3.3- Desestabilização de emulsões

O mecanismo de desemulsificação, ou seja, de quebra de uma emulsão envolve três etapas: floculação, coalescência e sedimentação.

No mecanismo de floculação as gotas da fase dispersa se aproximam e formam agregados. As forças de atração não são suficientes, entretanto, para que elas se unam e formem gotas de maiores volumes.

Na coagulação ocorre um processo irreversível, onde o filme interfacial das gotas se rompe e elas se fundem, dando origem a gotas maiores e reduzindo o número de gotas no meio [54,55]. A eficiência desta etapa é dependente de diversos fatores, como por exemplo, da viscosidade da fase contínua, da razão entre os volumes de fase dispersa e fase contínua e da estabilidade das emulsões. Este último item é influenciado pelo tipo e concentração de tensoativos, pela presença de sólidos finos dispersos, pela tensão interfacial e pela constituição do filme interfacial [1,56,57,58]. Após a etapa de coagulação, as gotas apresentam tamanhos maiores e se tornam mais sujeitas à sedimentação por ação da força gravitacional. A Figura 8 mostra as etapas do processo de desemulsificação.

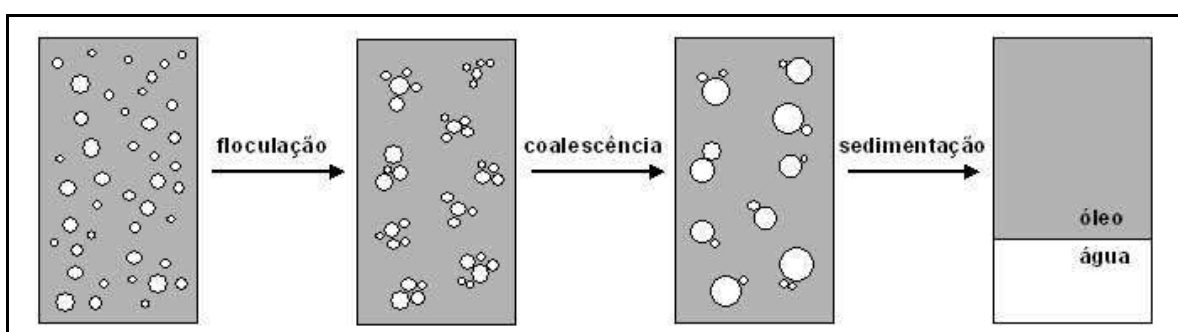


Figura 8 - Processo de desemulsificação de emulsões A/O [34]

3.3.4- Métodos de desemulsificação de petróleo

Existem muitos métodos desenvolvidos para desestabilização de emulsões de petróleo A/O. De acordo com Melo [46], os principais métodos de desemulsificação em estudo são: métodos mecânicos (separação gravitacional ou sedimentação centrífuga); tratamento térmico; tratamento químico; tratamento eletrostático; ajuste de pH; filtração; separação por membrana e radiação por microondas. Em geral, os processos de tratamento são

empregados em associação e a escolha será baseada na estabilidade das emulsões e nos custos. Alguns desses métodos serão abordados a seguir.

3.3.4.1- Tratamento térmico

O emprego de tratamento térmico permite a separação da água uma vez que o aumento da temperatura leva a redução da viscosidade da fase oleosa, facilitando a coalescência das gotas de água. Uma desvantagem do método é o fato de ser caro devido ao alto consumo de combustível para geração de calor [56].

3.3.4.2- Tratamento eletrostático

O tratamento eletrostático é um dos principais processos utilizados para desemulsificação de emulsões do tipo A/O. Nesse método, aplica-se um campo elétrico de alta tensão de tal forma que gotas da fase dispersa que possuem carga associada se movem mais rapidamente, aumentando a taxa de coalescência. Desta forma são geradas gotas grandes o suficiente para serem separadas da fase contínua por sedimentação gravitacional [55,56,59].

3.3.4.3- Tratamento químico

O emprego de aditivos químicos (desemulsificantes) para a desestabilização de emulsões é bastante comum na indústria de petróleo. Em geral são substâncias anfífilas que possuem forte atividade interfacial e são capazes de migrar para a interface A/O, deslocando os agentes estabilizadores naturais da emulsão. Assim, os desemulsificantes rompem ou enfraquecem o filme rígido que atua como barreira e, desta forma, facilitam a coalescência das gotas da fase dispersa [60].

Os desemulsificantes são produtos compostos por um ou mais ingredientes ativos e solventes, que diminuem a viscosidade e facilitam o manuseio e a dosagem. Normalmente os componentes ativos são tensoativos

poliméricos não-iônicos, tais como copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO). Esses compostos apresentam em sua estrutura uma parte hidrofílica, que tende a interagir com a água (PEO), e outra parte lipofílica, que possui maior tendência a interagir com a fase oleosa (PPO). Nas formulações ainda podem ser encontrados outros compostos, como ésteres, poliésteres e fenóis. Cada um desses componentes possui uma atuação diferente e dependendo da composição os desemulsificantes irão apresentar propriedades diferenciadas [60].

Para escolher um aditivo químico apropriado são realizados experimentos como, por exemplo, o *bottle test* (teste da garrafa).

3.4- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NO PRESENTE ESTUDO

Neste item, serão mostradas resumidamente as principais técnicas que serão utilizadas neste estudo: tensiometria, *Bottle test* e espectrometria na região do infravermelho.

3.4.1- Tensiometria

Líquidos e sólidos possuem tensão superficial devido à energia coesiva presente entre suas moléculas. As moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções. Por exemplo, moléculas de água no seio da solução possuem ligações hidrogênio. Por outro lado, moléculas situadas, por exemplo, em uma superfície de separação líquido-ar estão submetidas a forças de atração não-balanceadas ou não-equilibradas, que resulta em um excesso de energia, quando comparado ao seio da solução. Este excesso de energia existente na superfície é definido como tensão superficial [61,62].

As mesmas considerações são válidas para a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis. Novamente, teremos forças intermoleculares em

não-equilíbrio, mas agora de intensidade menor. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão [61].

A tendência de moléculas tensoativas de se acumularem em uma interface substituindo as moléculas de água, diminui a tensão superficial da solução. Esta diminuição ocorre porque as forças intermoleculares de atração entre uma molécula de água e um grupo não-polar são mais fracas do que as interações entre as moléculas de água [62].

A fim de estudar as atividades dos copolímeros em bloco de PEO-PPO na interface água/ar e determinar os valores da concentração micelar crítica (CMC), podem ser realizadas medidas de tensão superficial em função da concentração de copolímero em solução aquosa. Define-se como CMC a concentração de tensoativo acima da qual há a formação de agregados moleculares, conhecidos como micelas.

Em geral, estas curvas apresentam uma descontinuidade (Figura 9). O comportamento do primeiro segmento mostra que a tensão superficial da solução diminui com o aumento da concentração de tensoativo representando sua adsorção na superfície e o segundo segmento é em geral uma reta paralela ao eixo x, onde a variação da tensão superficial é mínima em relação ao aumento da concentração; neste estágio, não mais se observa a adsorção do tensoativo na superfície. A interseção do prolongamento destes dois segmentos é o ponto médio da descontinuidade e está relacionado ao início da agregação do tensoativo em solução. A concentração onde é observado este ponto corresponde à CMC [63,64].

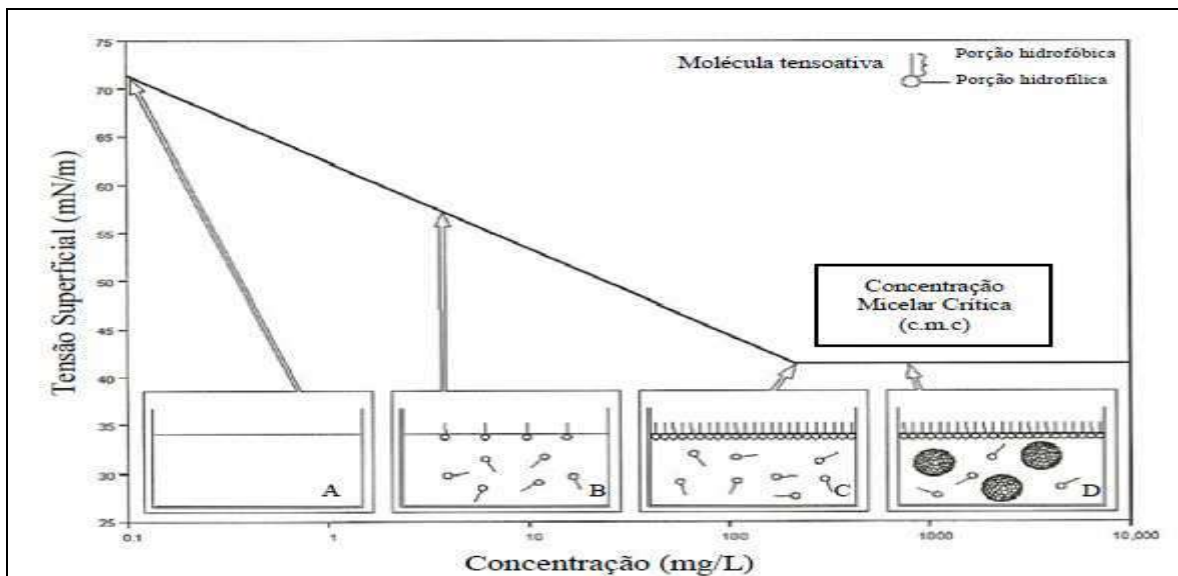


Figura 9 – Esquema para determinação da CMC [65]

Existem muitos métodos para determinar a CMC, como o método do anel, do ângulo de contato, da placa e da gota. Neste estudo, o método escolhido foi o método do anel pela sua simplicidade e valores reprodutíveis dentro de cerca de 0,05 dina/cm [66] sem necessidade de posteriores contas, porém tem a desvantagem de precisar de uma quantidade maior de amostra em relação ao método da gota, por exemplo. No método do anel mede-se a força necessária para desprender um anel de platina da superfície ou interface através do braço de uma balança ou torção provocada em um fio, o que se constitui no tensiômetro de Du Noüy.

Estudos mostraram que tanto a razão EO/PO, os grupos hidrófobos substituintes, a forma como os grupos hidrófilos e hidrófobos se encontram nas cadeias dos copolímeros e suas estruturas (lineares ou ramificados) influenciam nos valores de CMC. Normalmente, quanto maior a razão EO/PO, ou seja, quanto mais hidrófilo é o copolímero, maior seu valor de CMC em solução aquosa. Porém, a presença de outros grupamentos hidrófobos, bem como o posicionamento destes grupamentos hidrófilos e hidrófobos, podem alterar os valores de CMC: a presença de grupos hidrófilos e hidrófobos alternados nas cadeias dos copolímeros acarretam em valores menores de CMC, quando comparados aqueles copolímeros de estruturas adjacentes, pois

esses tem uma maior facilidade estrutural para associação molecular. Por fim os copolímeros ramificados que apresentam os segmentos hidrófilos mais distribuídos e assim mais fáceis de se solubilizarem, apresentam maior CMC, quando comparados com os copolímeros de estruturas lineares [67].

3.4.2- *Bottle test*

O método mais comum de determinação da estabilidade relativa de uma emulsão A/O é o simples *bottle test* ou teste de garrafa. O propósito deste teste é fornecer informações a respeito da eficiência de tratamentos químicos para dada emulsão. Existem provavelmente muitos tipos de procedimentos para esse teste. Em geral, eles envolvem a diluição da emulsão com um solvente (para reduzir a viscosidade), agitação para homogeneizar a emulsão, ou para misturar o desemulsificante a ser avaliado, e uma espera cronometrada, durante a qual, a extensão da separação de fase é monitorada com a definição da interface e a turbidez da fase aquosa [68].

Dependendo da viscosidade da emulsão original, o teste deve ser feito a elevadas temperaturas ou com variação da quantidade de diluente. A separação pode ser também otimizada por meio do processo de centrifugação. O teste de garrafa procura simular o mecanismo de separação gravitacional, que ocorre no interior dos separadores gravitacionais. Devido ao fato das condições em que são realizados testes da garrafa serem diferentes das condições dentro dos separadores gravitacionais, existem erros associados e os mesmos devem ser levados em consideração durante a interpretação dos resultados [68].

3.4.3- Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser aplicada para analisar de forma quantitativa e qualitativa moléculas que sofrem variações no momento dipolar durante as vibrações de seus grupos funcionais [69]. Essa

técnica é amplamente utilizada na área de produtos naturais, sínteses e transformações orgânicas para controle de reações e processos industriais, identificação e caracterização de estruturas complexas, trazendo diversas vantagens como rapidez nos resultados e a não destruição da amostra [70].

A região do infravermelho está compreendida entre a região de micro-onda e do visível, e é dividida em três regiões: próximo (12800 a 400 cm^{-1}), médio (4000 a 200 cm^{-1}) e longínquo (200 a 10 cm^{-1}) [69].

A maioria das moléculas absorve na região do infravermelho médio por corresponder também a transições vibracionais no nível de energia fundamental [70].

O uso da transformada de Fourier é justificado pois permite converter os dados obtidos no interferômetro para frequências individuais, deixando a análise com elevada razão sinal/ruído, alta e constante resolução e sem bandas fantasmas além de transformar os dados em um espectro na forma de intensidade versus frequência [72].

A técnica de (FTIR) com o auxílio do método de refletância total atenuada (ATR) [73-75], pode ser utilizada para a caracterização da superfície do composto. Por meio de métodos já desenvolvidos [76,77], é possível obter espectros que caracterizam a natureza físico-química da superfície sem que haja a interferência da composição e da estrutura do interior da amostra. A profundidade de penetração da análise permite alcançar uma faixa de profundidade de $0,3$ - $3,0\text{ }\mu\text{m}$. Então, este método não é adequado para a caracterização da composição da amostra como um todo. Entretanto, é útil, por exemplo, para caracterizar a migração ou difusão de aditivos na região superficial, ou para determinar se a superfície de uma mistura de materiais é composta de maior quantidade de um dos constituintes em relação ao interior dessa mistura.

A técnica de ATR (Figura 10) baseia-se no fenômeno de reflexão total da radiação na interface dos materiais com índices de refração diferentes. O feixe da radiação passa pela amostra que é colocada em contato com um cristal de

alto índice de refração. O feixe de radiação é dirigido para a interface entre a amostra e o cristal com o ângulo incidente pouco maior do que o ângulo crítico, para que haja a total reflexão, penetra e é refletido na superfície da amostra. Parte de sua energia é absorvida (radiação atenuada) e pode ser detectada. A profundidade de penetração (d_p) é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação e é função do índice de refração do cristal, da amostra e do ângulo da radiação incidente (Equação 1) [78].

$$d_p = \frac{\lambda_c}{\sqrt{2\pi[\text{sen}^2\theta - (n_s/n_c)^2]}} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde, λ_c é o comprimento de onda no cristal (λ/n_c);

θ é o ângulo de incidência;

n_s e n_c são os índices de refração da amostra e do cristal, respectivamente.

Conhecer a profundidade em que a radiação penetra é de fundamental importância para o estudo, já que se deseja observar a interface de soluções em contato com o cristal, que também deve ter, assim como as soluções em análise, o índice de refração conhecido, pois também é uma variável que determina a profundidade da radiação. Por isso é justificado nesse projeto o estudo de dois cristais, o de seleneto de zinco ($n_1 = 2,4$) e de germânico ($n_1 = 4$) [69].



Figura 10 - Acessório de refletância total atenuada (FTIR/ATR)

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- MATERIAIS

- Amostra de Petróleo proveniente da Bacia de Campos doado pelo CENPES/PETROBRAS. A caracterização desta amostra é mostrada na Tabela 2, a qual foi realizada nos Laboratórios do CENPES/PETROBRAS.

- Os copolímeros em bloco de PEO-PPO usados neste trabalho foram monofuncionais ramificado (R) e linear (L1 e L2), doados pela Dow Química Ltda. A caracterização destas amostras foram realizadas em trabalho anterior [79] e é mostrada na Tabela 3.

-n-Heptano, proveniente da Vetec Química Fina, grau de pureza: P.A. 99,5%, usado como recebido;

-Tolueno comercial, proveniente da Vetec Química Fina, destilado e seco em alumina (como descrito mais adiante no item 4.3.1);

Tabela 2: Características químicas e físico-químicas dos petróleos

Propriedade	Resultado	Norma
Teor de água (%m/m)	0,05	ASTM D 4377
Densidade API (°API)	21,2	ASTM D 4052
Saturados (%m/m)	40,7	N 1974a
Aromáticos (%m/m)	34,1	N 1974a
Resinas (%m/m)	22,9	N 1974a
Asfaltenos (%m/m)	2,4	N 1974a
Resinas / asfaltenos	9,5	----
Nitrogênio (%m/m)	0,46	ASTM D 4629
Enxofre (%m/m)	0,63	ASTM D 1552
Teor de níquel (mg/Kg)	17	ASTM D 4927B
Teor de vanádio (mg/Kg)	23	ASTM D 4927B

Tabela 3: Resultados obtidos das análises do SEC e RMN-¹H para os copolímeros em bloco de PEO-PPO

Copolímeros	\bar{M}_n (a)	\bar{M}_w (a)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ (a)	Razão EO/PO (b)	Estrutura do copolímero
Copolímero R	11600	12000	1,03	0,19	$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{PO})_{58}(\text{EO})_{11}\text{OH} \\ \\ \text{CH}(\text{PO})_{58}(\text{EO})_{11}\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2(\text{PO})_{58}(\text{EO})_{11}\text{OH} \end{array}$
Copolímero L ₁	3000	4100	1,37	0,51	CH ₃ -(PO) ₃₇ -(EO) ₁₉ -OH
Copolímero L ₂	3600	4100	1,14	0,84	CH ₃ -(EO) ₃₁ -(PO) ₃₇ -OH

^(a) Determinado por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

^(b) Determinado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-NMR).

4.2- EQUIPAMENTOS

- Balança digital Explorer OHAUS, precisão: 0,0001g;
- Banho de circulação Thermo Haake C10;
- Bomba para filtração à vácuo;
- Homogeneizador Polytron PT 3100 com a haste PT-DA 3020/2T, Kinematica;
- Tensiômetro digital Krüss, modelo K10ST;
- Soxtherm da Gerhardt;
- Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, Varian 3100, modelo Excalibur Series;
- Refratômetro ABBE 32400

Além das vidrarias utilizadas comumente em laboratório, foram também utilizadas as seguintes vidrarias especiais:

- Tubo de Soxhlet;
- Cartucho de extração. Diâmetro interno: 94 mm. Proveniente da Whatman Schuleicher and Schuell;
- Filtro de papel. Qualitativo Nalgon. Diâmetro 18,5 cm. Porosidade 3 micras;
- Micropipeta Transferpettor de 2,5-10 μ L, da Brand;
- Tubo graduado (100 mL) para teste de garrafa (*Bottle Test*).

4.3- MÉTODOS

4.3.1- Procedimento de secagem de tolueno comercial

O solvente tolueno comercial foi destilado a 110°C e seco em alumina. O procedimento para esta secagem consiste em pôr a alumina em estufa, a 150 °C, por cerca de 24 horas. Posteriormente, a alumina é resfriada em um dessecador, sob atmosfera de nitrogênio. Após a secagem da alumina, esta é colocada em funil de decantação (Figura 11), onde também é inserido o tolueno e este sistema é deixado em repouso por cerca de 1 hora. Após este tempo, o tolueno é retirado do funil e acondicionado em frasco limpo e seco.



Figura 11 - Secagem do tolueno comercial

4.3.2- Precipitação dos asfaltenos C7

Cerca de 20 g do petróleo foram colocados em contato com 1 L do solvente floculante de asfaltenos n-heptano, por 24 horas, sob agitação, e em seguida filtrados por duas vezes à vácuo em papel de filtro à temperatura ambiente (25°C). Desta forma, então, foram obtidas uma solução de resinas em solvente parafínico, que foi guardada, e os asfaltenos C7 como precipitados no filtro de papel.

4.3.3- Solubilização dos asfaltenos C7

Os asfaltenos que permanecem precipitados no filtro foram colocados dentro de um cartucho e posteriormente solubilizados com solvente aromático, tolueno seco, na proporção 1:35 (g de petróleo / mL de solvente) no balão, até que, no tubo de Soxhlet, o solvente aparecesse límpido. Os asfaltenos, solubilizados foram recuperados após a evaporação do tolueno no Soxtherm, à temperatura de 190°C.

4.3.4- Secagem dos asfaltenos C7

A solução concentrada de asfaltenos obtida no Soxtherm foi colocada em um recipiente de vidro tipo pirex dentro de uma capela para evaporação de solvente residual por aproximadamente 3 dias. Os asfaltenos foram então, acondicionados em um frasco fechado envolto com papel alumínio para evitar a sua oxidação pela ação da luz.

4.3.5- Caracterização das amostras

4.3.5.1- Análise qualitativa das amostras por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fração asfáltênica e os copolímeros foram analisados pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando a técnica de filme vazado em célula de KBr. O solvente utilizado para o preparo das soluções de asfaltenos e copolímeros, para posterior evaporação, foi tolueno seco. O espectro foi varrido de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} à temperatura ambiente, a fim de identificar os principais grupos.

4.3.5.2- Ressonância magnética nuclear (RMN)

A fim de determinar o teor de carbonos aromáticos nos asfaltenos, foi feita uma análise de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN – ^{13}C), para tal foi feita uma solução de asfalto concentrada em clorofórmio deuterado. Para o procedimento foi utilizada uma frequência de 75MHz, a 30°C, e tubos de 10mm.

4.3.6- Preparação das dispersões de asfaltenos

Foram preparados 1000 mL de solução-mãe contendo 0,25% p/v de asfaltenos em tolueno seco. A dispersão foi submetida à agitação por 24 horas.

4.3.7- Preparação da emulsão-modelo

As emulsões-modelo, contendo como fase oleosa a dispersão de asfaltenos C7 0,25% p/v (item 4.3.6), foram preparadas de modo a conter o teor de água salina sintética com concentração de 55000 ppm de sais (razão de NaCl:CaCl₂ de 10:1) de 30,0% v/v. O procedimento experimental adotado para o preparo da emulsão está descrito a seguir.

- a) 70,0 mL da dispersão preparada no item 4.3.6 foram colocados em um becher de 250,0 mL;
- b) A seguir, o fluido foi submetido ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100 (Figura 12) na agitação de 8000 rpm com lenta adição de 30,0 mL de água salina. Após a adição total de água salina, o sistema ficou sob agitação por 3 minutos, à temperatura ambiente. Cada emulsão foi feita em triplicata.



Figura 12 - Polytron PT 3100

4.3.8- Ensaio de separação gravitacional água/óleo por meio do teste de garrafa (*Bottle Test*)

Os ensaios de separação gravitacional água/óleo (A/O) foram realizados por meio do teste de garrafa. Para tanto, foram preparadas emulsões-modelo, segundo o item 4.3.7. Os testes foram conduzidos avaliando-se, inicialmente, a estabilidade das emulsões sem a adição de desemulsificante (ensaio em branco), e posteriormente, a estabilidade das emulsões contendo 100ppm do desemulsificante avaliado.

Após o preparo destas emulsões-modelo, as mesmas foram colocadas em um tubo graduado (Figura 13) próprio para teste da garrafa com volume total de 100,0 mL e agitada vigorosa e manualmente durante 1 minuto em movimento circular. A seguir, o tubo foi colocado em um banho a 25°C. A separação de água foi lida em intervalos de tempo de 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45, 55 e 65 minutos. Antes de fazer a observação para cada tempo, uma agitação circular era induzida por um período de um minuto.

Posteriormente o mesmo procedimento foi realizado para cada solução de desemulsificante avaliada, dessa vez, foram adicionados 25 μ L da solução antes de realizar a agitação vigorosa no início do ensaio, de forma a obter na emulsão 100 ppm de copolímero.

A eficiência de separação de fases nos testes foi calculada a partir da Equação 2:

$$EF_{A0} = (V_{AS}/V_{AT}) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

EF_{A0} = eficiência de separação gravitacional água-óleo, % em volume;

V_{AS} = volume de água separada durante o teste, mL;

V_{AT} = volume de água total presente no interior do tubo, mL



Figura 13 - Garrafa graduada para *Bottle Test*

4.3.9- Determinação dos valores de tensão interfacial água /óleo

Os ensaios de tensão interfacial água/óleo foram realizados utilizando o método do anel de Dunoy, em tensiômetro digital Krüss, modelo K10T, à temperatura de 25°C. O teste foi conduzido em duplicata ou triplicata avaliando inicialmente a tensão interfacial entre a água salina e a dispersão de asfalto preparada no item 4, e posteriormente, a tensão interfacial entre a água salina e a dispersão de asfaltos contendo 100ppm de desmulsificante .

Água destilada e deionizada foi utilizada como referência antes de cada ensaio, a fim de verificar se todos os acessórios utilizados no ensaio de tensão estavam devidamente limpos e, portanto, não influenciariam nos resultados. A tensão superficial da água a 25°C é 72 mN/m.

Foram adicionados 12 mL da fase mais densa (água salina), na qual o anel foi submerso. Após zerar a tensão interfacial no visor, foram adicionados 12 mL da fase menos densa (dispersão de asfaltenos) e, então, foi iniciada a medida por meio do acionamento o botão "run" do equipamento. O sistema foi deixado estabilizando por cerca de 15 minutos e, em seguida, o anel foi levado até próximo a interface das duas fases. Nesse ponto, a tensão mostrada no visor digital começou a aumentar até um valor máximo que representa a tensão interfacial entre as duas fases.

Posteriormente o mesmo procedimento foi realizado para cada solução de desemulsificante avaliada sendo, dessa vez, adicionados 6 µL da solução de desemulsificante nos 12 mL da dispersão de asfaltenos, antes de adicioná-la sobre a fase mais densa.

4.3.10- Preparação das soluções de tensoativos 40% p/v em tolueno seco

Foram preparados 50 mL de uma solução a 40% p/v em tolueno seco para cada um dos três desemulficantes avaliados. A solução foi deixada solubilizando por um período de 24 horas.

4.3.11- Análises de tensão superficial das soluções aquosas de tensoativos

Os valores das tensões superficiais das soluções aquosas dos copolímeros R, L1 e L2, no intervalo de concentração compreendido entre 0,0001 a 5,0% p/V, foram também determinados no tensiômetro digital Krüss, modelo K10T. Todas as medidas foram realizadas na temperatura de 25°C.

4.3.12- Determinação de índice de refração das soluções aquosas de tensoativos

O índice de refração de um meio (n_m) é a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (c_0) e a velocidade da mesma radiação no meio (c_m), conforme mostrado na Equação 3 [80].

$$n_m = c_0/c_m \quad (\text{Equação 3})$$

O índice de refração utilizado foi obtido através de um refratômetro (Figura 14), que calcula o desvio que um feixe de luz sofre ao passar de um meio para outro de densidades diferentes. E pela lei de Snell (representação na Figura 15), o índice de refração é dado pela Equação 4 [80], onde i é o ângulo de incidência em relação a normal e r o ângulo de refração.

$$n_m = \text{sen}(i)/\text{sen}(r) \quad (\text{Equação 4})$$



Figura 14 - Refratômetro ABBE 32400

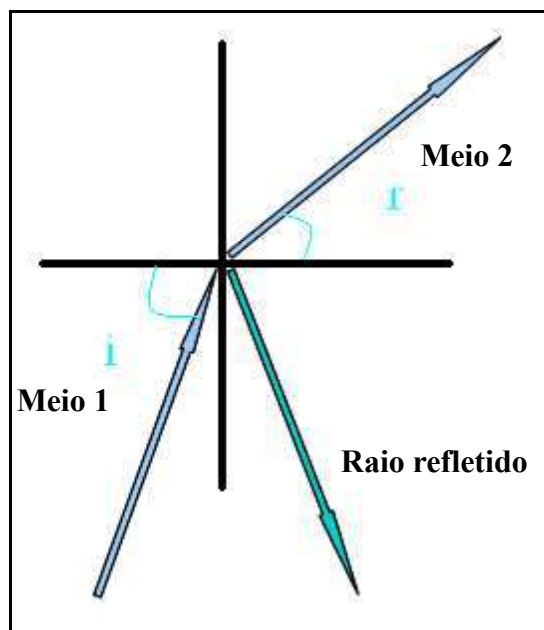


Figura 15 - Esquema representando os ângulos da lei de Snell

De acordo com as instruções de operação do refratômetro Baush & Lomb que se encontram no Apêndice A1, obtém-se o valor do índice de refração da solução em análise no indicador do equipamento.

Para as medidas do índice de refração, foi acoplado ao refratômetro um banho de circulação, que manteve a temperatura a 25°C. As soluções de copolímero de PEO-PPO ramificado (R) foram preparadas em água destilada nas concentrações de 0,00001; 0,003; 0,01; 0,03; 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90; 1,00 %p/V, por meio de diluições sucessivas.

4.3.13- Análises de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Neste estudo, as soluções aquosas dos copolímeros, bem como as soluções de copolímeros e de asfaltenos em tolueno foram analisadas utilizando-se o acessório de refletância total atenuada (ATR).

Essa técnica que é baseada no fenômeno de reflexão total da radiação na interface dos materiais tem a profundidade da radiação também dependente do índice de refração do material, por isso nesse trabalho utilizamos dois cristais diferentes que são embutidos no acessório, o cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com índice de refração de 2,4 e o cristal de germânio (Ge) com índice de refração igual a 4. Para esses cristais são utilizados diferentes intervalos de comprimento de onda e número de varreduras devido a natureza dos cristais. Para o ZnSe o intervalo de comprimento de onda é de 600cm^{-1} a 4000cm^{-1} e 50 varreduras e para o Ge é de 800cm^{-1} a 4000cm^{-1} e 100 varreduras. Para ambos a resolução foi de 4 cm^{-1} . A limpeza dos cristais é feita com sucessivas lavagens com tolueno e água. E para retirar os ruídos provenientes do ambiente é feito um background.

4.3.13.1- Soluções aquosas dos tensoativos

Soluções aquosas de cada copolímero (R, L1 e L2) foram preparadas nas concentrações de 2, 1, 0,9, 0,7, 0,5, 0,3, 0,1, 0,05, 0,03, 0,01, 0,003, 0,001, 0,0003 e 0,0001% p/v por meio de dissoluções sucessivas a fim de averiguar se a técnica é capaz de caracterizar o início de formação de micelas.

4.3.13.2- Soluções de tensoativos em tolueno

Para determinar o comprimento de onda adequado para avaliar o comportamento dos tensoativos em solução com tolueno e na mistura com soluções de asfaltenos, foram feitas soluções dos copolímeros em bloco (R, L1 e L2) nas concentrações de 2,0, 1,0, 0,5, 0,1, 0,01 e 0,001%p/v por meio de dissoluções sucessivas.

4.3.13.3- Dispersões de asfaltenos

Com o intuito de analisar os espectros gerados das soluções de asfaltenos em tolueno e posteriormente para realizar as misturas com os

copolímeros foram feitas soluções de asfaltenos nas concentrações de 0,5, 0,25 e 0,05%p/v por meio de dissoluções sucessivas.

4.3.13.4- Misturas das dispersões de asfaltenos e soluções de tensoativos em tolueno

A fim de analisar a influência da variação da concentração de copolímeros na interface cristal/ dispersões com asfaltenos, foram preparadas três séries destas soluções. A primeira manteve-se a concentração fixa de asfaltenos em 0,05%p/v com concentrações de copolímero de 1,0 , 0,5 , 0,1, 0,07, 0,05,0,01, 0,001 e 0,0001 %p/v. A segunda e terceira séries foram feitas de forma semelhante, porém com concentração fixa de asfaltenos de 0,1 e 0,25% respectivamente.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ASFALTENOS E COPOLÍMEROS EM BLOCO DE PEO-PPO POR FTIR

Os principais grupos presentes nas frações asfálticas e nos copolímeros foram identificados por FTIR, por meio da técnica de filme vazado em célula de KBr. As Figuras 16 a 19 mostram os espectros obtidos.

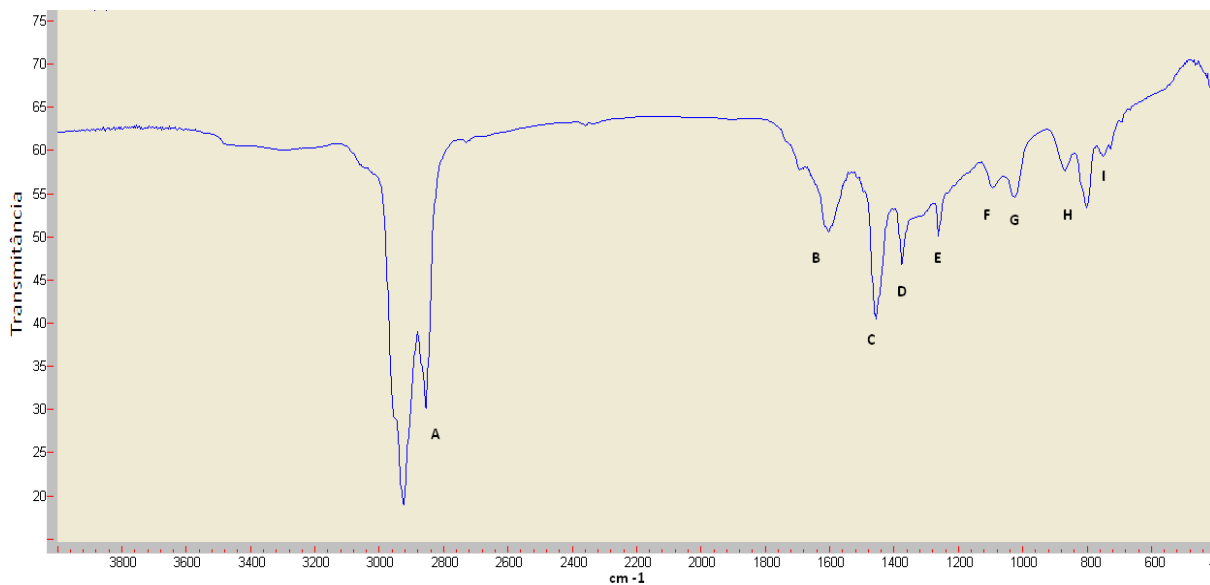


Figura 16 - Espectro de FTIR da amostra de asfaltenos

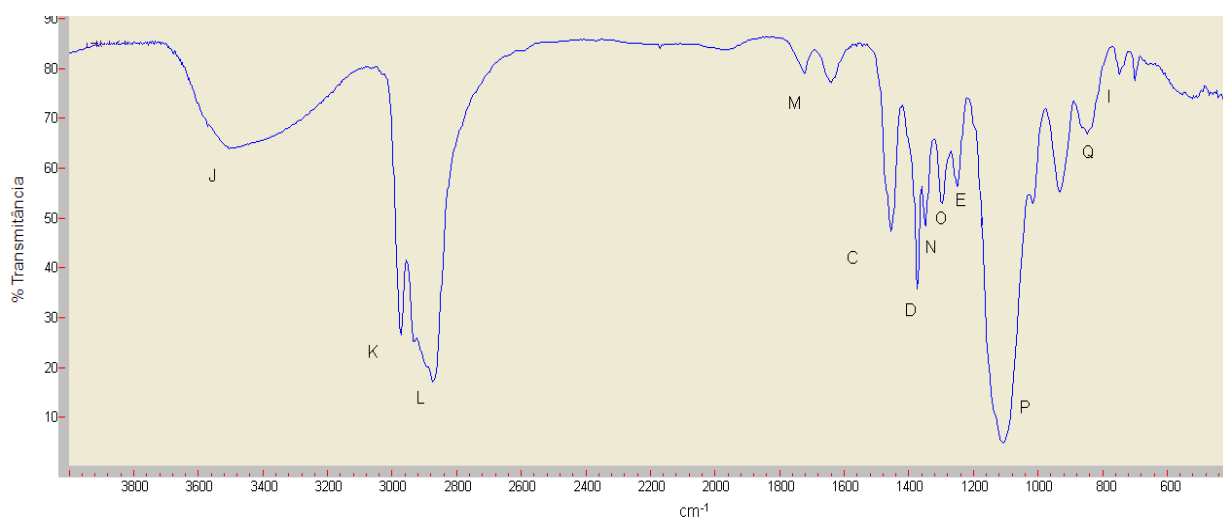


Figura 17 - Espectro de FTIR da amostra de L1

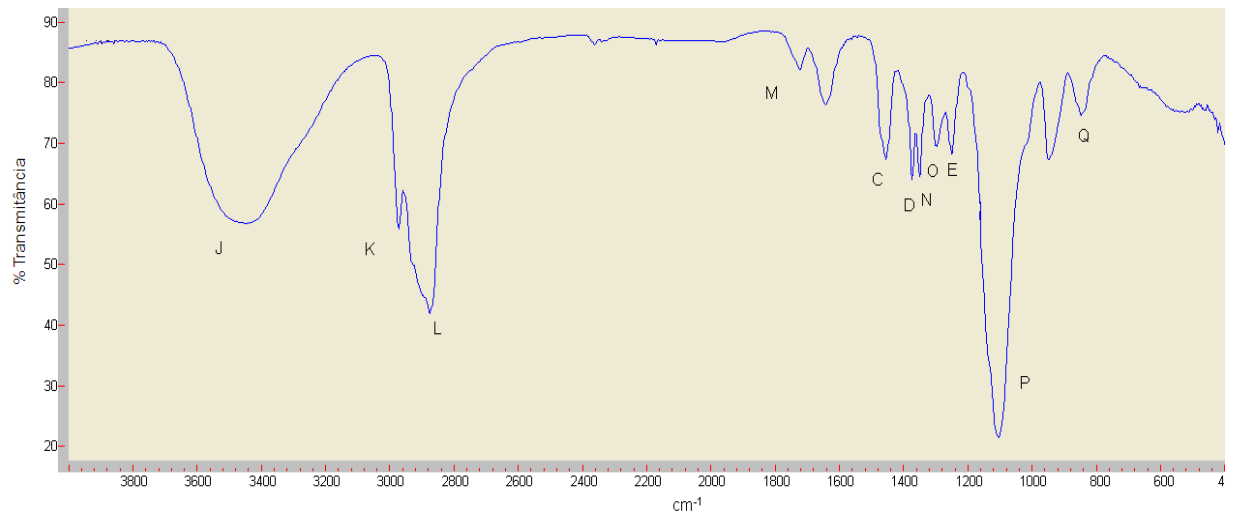


Figura 18 - Espectro de FTIR da amostra de L2

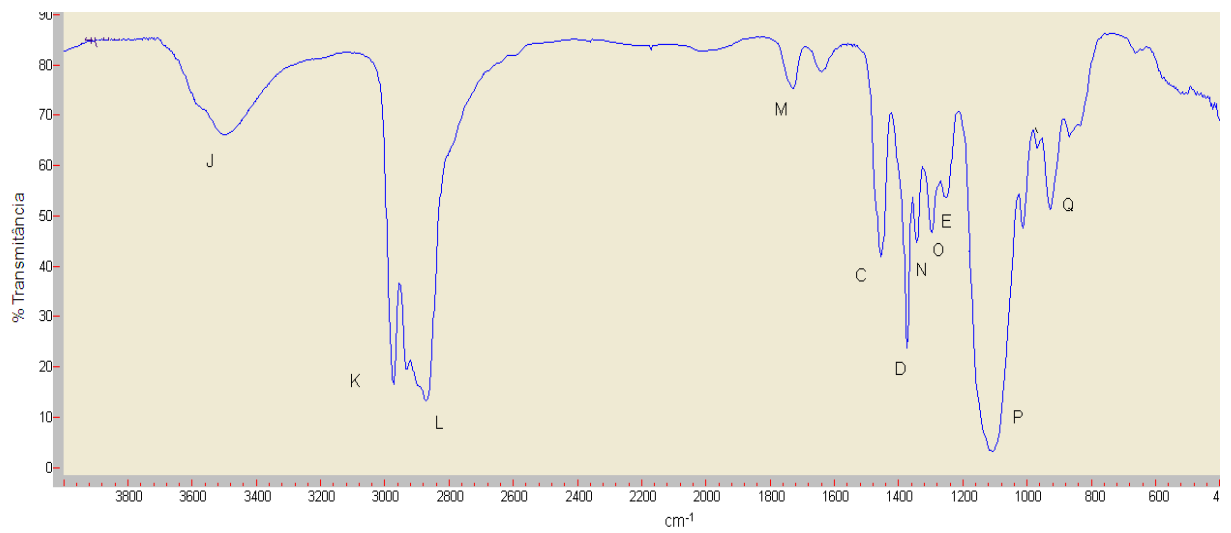


Figura 19 - Espectro de FTIR da amostra de R

A Tabela 4 mostra um resumo dos grupamentos e assinalamentos destes espectros de FTIR. Os copolímeros em bloco de PEO-PPO apresentaram bandas de absorção semelhantes.

Tabela 4 - Grupamentos e assinalamentos das análises de FTIR [69,81,82]

Indicação	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Grupamento	Assinalamento
A	2923 e 2853	CH ₂ e CH ₃	Deformação axial
B	1605	C=C E C=O	Vibrações do núcleo aromático
C	1457	CH ₃	Deformações axiais simétricas
D	1376	CH ₃	Deformações axiais assimétricas
E	1260	C-H	Deformação no plano (trans-alquiletilenos)
F	1093	Ø - S	estiramento de sulfides aromáticos
G	1032	C ₂ S = O	--
H	870 e 800	C - H	Deformação fora do plano
I	750	Ø - H	Vibração dos quatro hidrogênios adjacentes ao anel aromático
J	3452	-OH	Deformação axial
K	2972	- CH ₃	Deformação axial assimétrica
L	2872	-CH ₂	Deformação axial assimétrica
M	1725	C=O	Deformação axial
N	1351	-CH ₃	Deformação angular
O	1252*	-C-O-C-	Deformação axial assimétrica
P	1106	-C-O-C-	Deformação axial
Q	849	- CH ₂	Deformação angular

5.2- CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ASFALTENOS POR RMN-¹³C

O teor de carbonos aromáticos da amostra de asfaltenos foi realizada em RMN – ¹³C. A Figura 20 mostra o espectro obtido e o cálculo do referido teor foi realizado por meio da Equação 5.

$$TA = [X/(X+Y)]*100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,

TA = teor de carbonos aromáticos

X = soma das áreas dos picos localizados na região compreendida entre 120 a 150 ppm, correspondente aos carbonos aromáticos

Y = soma das áreas dos picos localizados na região compreendida entre 14 a 40 ppm, correspondente aos carbonos saturados [83].

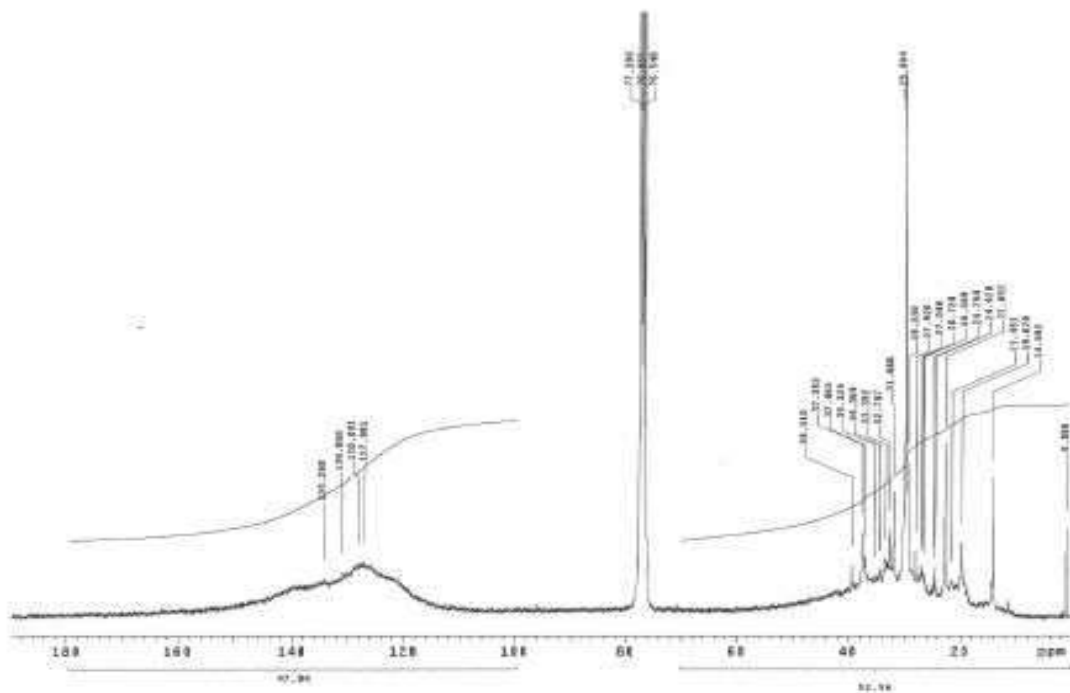


Figura 20 - Análise de ressonância magnética nuclear do asfalto

Assim, o teor de carbonos aromáticos na amostra é de 47,04%.

5.3- TESTES DE SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL ÁGUA-ÓLEO

Os testes de separação gravitacional água/óleo foram realizados por meio do teste de garrafa (*Bottle Test*). Estes foram realizados com emulsões-modelo do tipo água em óleo sendo a fase aquosa constituída por água salina e a fase oleosa por amostra de asfaltenos dispersa em tolueno.

A concentração de asfaltenos na fase oleosa foi igual a 0,25% p/v, sendo esta a menor concentração testada que propiciou a obtenção de emulsões estáveis o suficiente para a realização deste estudo.

Todos os testes foram realizados em triplicata e em presença e na ausência de aditivos desemulsificantes, à base de copolímeros em bloco de PEO-PPO lineares e ramificado (Tabela 3), na concentração de 100 ppm.

A eficiência de cada formulação utilizada nestes testes foi calculada por meio da Equação 2, item 4.3.8.

Os resultados da eficiência de separação de água para os ensaios realizados com a emulsão sintética preparada na ausência de aditivo desemulsificante (testes em branco) feitos em triplicata são mostrados na Figura 21. A partir desta imagem pode ser observado que, ao final do ensaio, a separação de água foi de apenas 18% v/v, sendo possível o emprego desta emulsão para o estudo em presença dos aditivos.

Dentre os três tensoativos empregados, o copolímero R foi o que apresentou quebra de emulsão mais rápida: logo nos primeiros 5 minutos a separação de água foi de 78% v/v. O copolímero L2 apresentou a quebra da emulsão mais lenta, apenas (60%v/v) nos primeiros 5 minutos e o L1 permaneceu com eficiência de separação, ao longo do tempo, intermediária entre os outros dois tensoativos como pode ser observado na Figura 21.

A eficiência de separação de fases da emulsão foi a mesma para os três tensoativos estudados: cerca de 91,7% de água salina foi separada da emulsão-modelo. Esse valor foi alcançado no tempo de 35 minutos e permaneceu constante até o término dos experimentos.

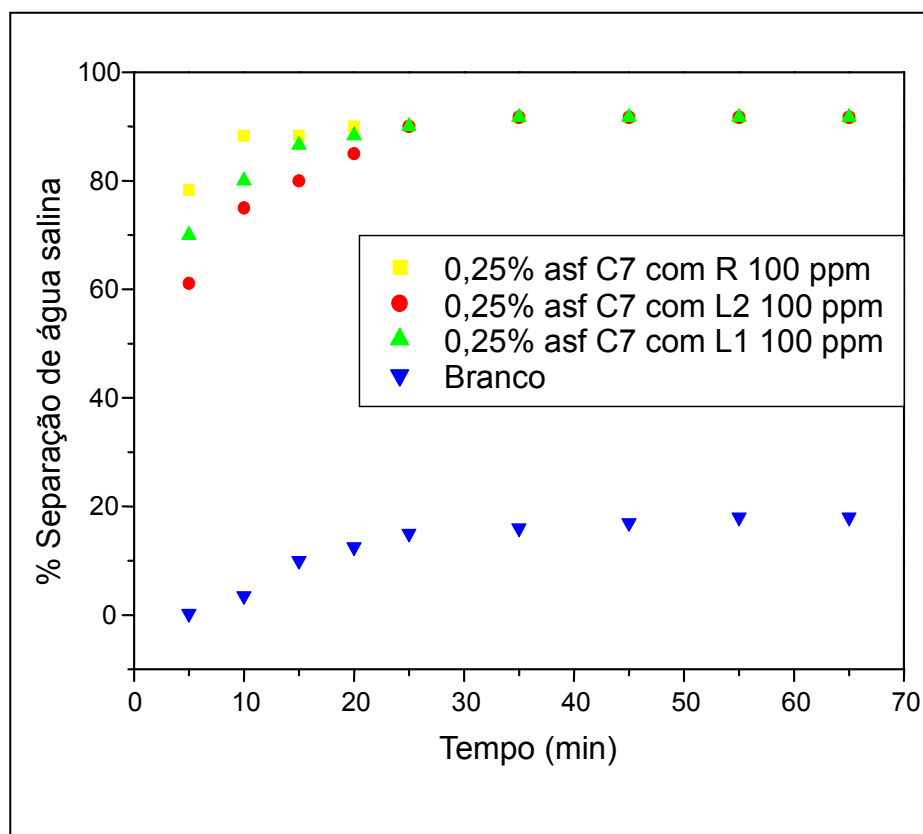


Figura 21 - % em v/v de água separada da emulsão vs tempo em minutos

Estes tensoativos foram utilizados em trabalhos anteriores [79,85], onde foi observado que o copolímero ramificado apresentou uma quebra mais rápida e, também, melhor eficiência na quebra de emulsões sintéticas água/petróleo. Este comportamento foi associado à sua estrutura ramificada, onde os grupos EO e PO estão mais distribuídos em suas cadeias, facilitando assim sua dispersão entre as fases da emulsão A/O.

5.4- ENSAIOS DE TENSÃO INTERFACIAL ÁGUA/ÓLEO

As medidas de tensão interfacial mostradas na Tabela 5 foram obtidas com intervalo de tempo de 15 minutos entre o acondicionamento na cubeta e a medida propriamente dita, de modo a chegar mais próximo ao equilíbrio do sistema, estabelecendo a mesma condição de medida para todas as amostras. Após a adição do tensoativo, espera-se que estes migrem para a interface A/O,

deslocando as moléculas de asfaltenos a fim de promover a quebra da emulsão.

O valor de tensão interfacial entre a fase oleosa (na ausência de asfaltenos) e a água salina foi medida (ensaio em branco) e comparado com os valores obtidos de tensão interfacial entre esta fase oleosa contendo 100 ppm de tensoativo (6 µL da solução de tensoativo 40% p/v em tolueno seco) e a água salina. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada tensoativo estudado e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados de tensão interfacial água salina/dispersões de asfaltenos

Amostra	Tensão interfacial $\pm 0,1$ (mN/m) ^(b)			
	Sistema sem tensoativo	Sistema com tensoativo R	Sistema com tensoativo L1	Sistema com tensoativo L2
Branco ^(a)	30,5	14,8	12,3	11,1
Asf C7	23,4	15,2	12,6	11,5

^(a) Sistema água salina / tolueno.

^(b) Testes realizados em triplicata e os resultados mostrados são as médias destas medidas, bem como o respectivo erro padrão.

Observa-se que a tensão interfacial da água salina com o tolueno é de 30,5 mN/m, a qual é reduzida para 14,8, 12,3 e 11,1 mN/m quando é adicionado os tensoativos R, L1 e L2, respectivamente na fase oleosa. Como esperado, estas amostras possuem ação tensoativa, isto é, as moléculas migram para a interface e reduzem a tensão interfacial. Os tensoativos L (L1 e L2) foram um pouco mais eficientes na redução da tensão, provavelmente, devido às suas estruturas lineares, as quais poderiam estar favorecendo o empacotamento de suas moléculas na interface do sistema.

Analisando-se a emulsão água salina/fase oleosa (solução de 0,25% de asfaltenos em tolueno) sem adição de tensoativo, nota-se, como esperado, o

caráter tensoativo dos asfaltenos, os quais são capazes de reduzir a tensão interfacial do sistema água salina/tolueno.

Acredita-se que o processo de desemulsificação ocorra por meio da remoção dos asfaltenos da interface, a qual passa a ser ocupada pelo tensoativo adicionado. Este tensoativo forma um filme interfacial menos rígido que aquele formado pelos asfaltenos e, portanto, facilita a quebra da emulsão, isto é, a coalescência das gotas de água.

No caso dos sistemas avaliados, os resultados de tensão interfacial indicam que a interface parece estar sendo constituída basicamente por moléculas dos tensoativos e, ainda, por algumas moléculas de asfaltenos, tendo em vista que os valores de tensão interfacial após a adição de tensoativo foram ligeiramente maiores do que os observados para os sistemas sem asfaltenos.

Por fim, cabe ressaltar que, apesar da redução da tensão interfacial dos sistemas pela presença dos tensoativos, estes não foram capazes de estabilizar as emulsões A/O, sendo este comportamento esperado para produtos considerados bons desemulsificantes.

5.5- ANÁLISES DE TENSÃO SUPERFICIAL DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE TENSOATIVOS

A fim de avaliar a eficiência da técnica FTIR/ATR no estudo da interface cristal/soluções aquosas de copolímeros foram determinados os valores de concentração micelar crítica (CMC) dos três copolímeros estudados por tensiometria, um método que já é reconhecidamente utilizado para esse fim. Essa técnica, conhecida como método do anel de du Noüy, consiste em medir a força para desprender um anel de uma superfície ou interface.

As análises realizadas através de tensiômetro geram gráficos de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de copolímero na solução aquosa. Estas curvas normalmente apresentam uma descontinuidade, onde o primeiro segmento mostra que a tensão diminui conforme aumenta a

concentração do tensoativo até um determinado ponto em que o aumento na concentração de copolímero não varia mais significativamente a tensão superficial da solução, cujo eixo fica perpendicular ao segundo segmento. O encontro do prolongamento destas semi-retas é o ponto médio e está relacionado ao início da formação de micelas na solução, sendo conhecida como concentração micelar crítica (CMC).

Os gráficos obtidos de tensão superficial em função da concentração das soluções aquosas dos copolímeros de PEO-PPO são mostrados na Figura 22 e os resultados de CMC são apresentados na Tabela 6. Pela Figura 21 observa-se que para o copolímero L2 não foi obtido um segmento em que a tensão superficial não variasse significativamente, logo não foi possível obter um valor para CMC.

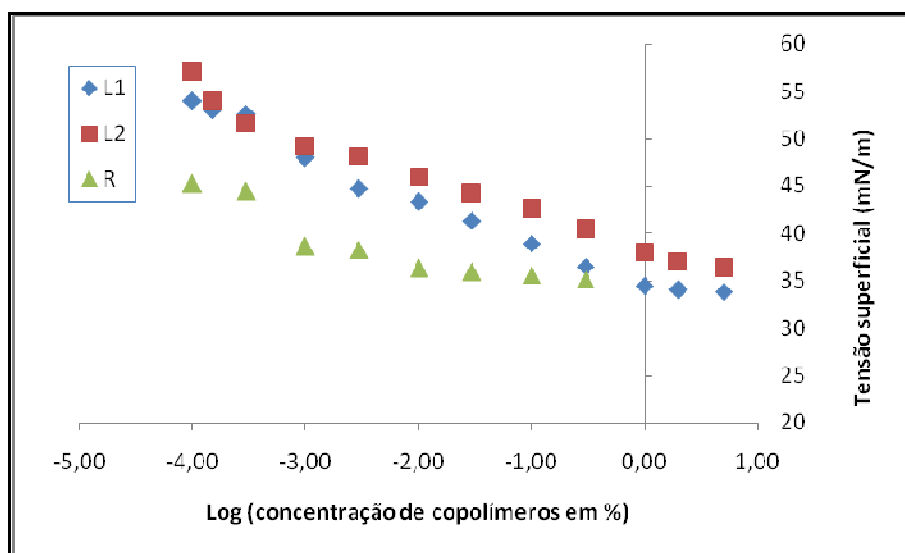


Figura 22 - Tensão superficial das soluções aquosas de copolímeros em função do logaritmo de suas concentrações em porcentagem

Tabela 6 - Resultados das medidas de tensão superficial

Copolímero	Tensiômetro CMC (%p/v)
R	0,01
L1	0,70
L2	---

Como esperado, o valor de CMC obtido para o copolímero R foi menor do que aquele obtido para o copolímero L1. Este comportamento é justificado tendo em vista à razão EO/PO ser bem menor para o copolímero R (0,19), enquanto para o copolímero L1 esta razão é de 0,51, o que confere a este composto um caráter menos hidrofílico.

5.6- DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE TENSOATIVOS

Com o intuito de avaliar e selecionar o cristal que seria mais adequado para as análises de FTIR/ATR (entre o cristal de seleneto de zinco e germânio), foi medido o índice de refração das soluções aquosas de R, escolhido aleatoriamente, a fim de calcular a profundidade de penetração da radiação na solução, por meio da Equação 1.

Nessa técnica, que está baseada na reflexão total da luz quando atinge a interface cristal/amostra, é fundamental conhecer quanto a radiação consegue penetrar na amostra, para que seja possível analisar acertadamente o espectro, já que a concentração das substâncias que absorvem a luz podem variar com a distância em relação ao cristal.

Na Tabela 7 encontram-se os índices de refração das soluções de copolímero R e a profundidade de penetração da radiação para cada solução e tipo de cristal.

Os resultados mostraram que mesmo com uma variação na ordem de 10^5 em %p/V na concentração de R na solução, o índice de refração variou apenas na terceira casa decimal e o meio tornou-se mais refringente à medida que aumentava a concentração do copolímero. E também que quanto maior o índice de refração da solução, maior o poder de penetração da radiação neste meio. Em relação aos cristais, o de germânio permite a penetração da radiação cerca de oito vezes menos que o de seleneto de zinco, além de ser menos sensível à variação do índice de refração da amostra. Como esse projeto visa elucidar se os copolímeros atuam na interface com asfaltenos e também validar a técnica de FTIR/ATR para tal estudo, quanto menor for esta penetração, melhor será sua eficiência.

Tabela 7 - Índice de refração das soluções de copolímero R e profundidade de penetração de acordo com os cristais selecionados para o estudo

Concentração (% de R)	Solução (n2)	δ Ge (n1=4,0)	δ ZnSe (n1=2,4)
0,00001	1,3321	0,1023	0,8664
0,00003	1,3322	0,1023	0,8667
0,00010	1,3320	0,1023	0,8661
0,00030	1,3320	0,1023	0,8661
0,00100	1,3321	0,1023	0,8664
0,00300	1,3320	0,1023	0,8661
0,01000	1,3317	0,1022	0,8652
0,03000	1,3330	0,1025	0,8690
0,05000	1,3332	0,1025	0,8696
0,10000	1,3332	0,1025	0,8696
0,30000	1,3335	0,1026	0,8705
0,50000	1,3337	0,1026	0,8711
0,70000	1,3341	0,1027	0,8723
0,90000	1,3347	0,1028	0,8740
1,00000	1,3344	0,1027	0,8731

δ = profundidade de penetração;

n1 = índice de refração do cristal; n2= índice de refração da solução.

5.7- ANÁLISES DE ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Por meio desta técnica, foram realizados dois estudos: a determinação dos valores de CMC das soluções aquosas dos copolímeros em bloco de PEO-PPO e avaliação da interface das soluções contendo asfaltenos e estes copolímeros.

5.7.1- Determinação dos valores de CMC

Inicialmente, foram analisadas as soluções aquosas dos copolímeros em bloco L1, L2 e R em diversas concentrações com o intuito de validar a técnica FTIR/ATR no estudo da interface cristal/soluções aquosas de copolímeros e assim verificar se é possível observar o comportamento dos copolímeros em solução, ou seja, determinar os valores de CMC.

Para o estudo dos espectros gerados (absorbância X comprimento de onda da radiação incidente) dos copolímeros em bloco de PEO-PPO foi avaliada a razão da banda de absorção a 1106cm^{-1} aproximadamente, correspondente a absorção do grupo C-O-C dos copolímeros (Tabela 4), pela absorção a 1640cm^{-1} , relativo ao grupo O-H da água. A função de realizar a razão das absorções é retirar o efeito do caminho óptico, segundo a Lei de Lambert Beer. A banda de 1106cm^{-1} foi escolhida, pois a água não interfere nessa frequência, como pode-se observar na Figura 23 e o mesmo comportamento foi observado para todos os tensoativos.

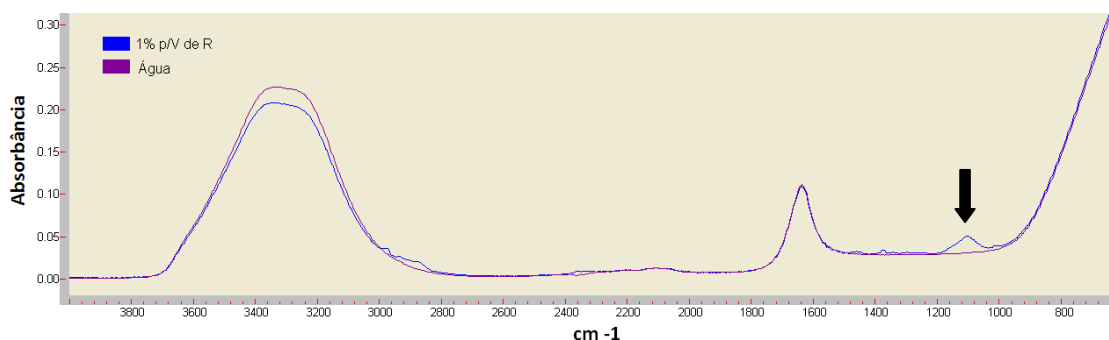


Figura 23 - Espectro da água e da solução de copolímero R com o cristal de seleneto de zinco

Como pode ser observado na Figura 24, não foi detectada a presença da banda de 1106 cm^{-1} até uma determinada concentração de copolímero, a partir da qual a intensidade da absorbância começa a aumentar de acordo com a concentração. Esse comportamento é observado para todos os copolímeros e utilizando os dois cristais. Por meio da Figura 25 é possível observar melhor a relação entre as intensidades das bandas e as concentrações dos copolímeros.

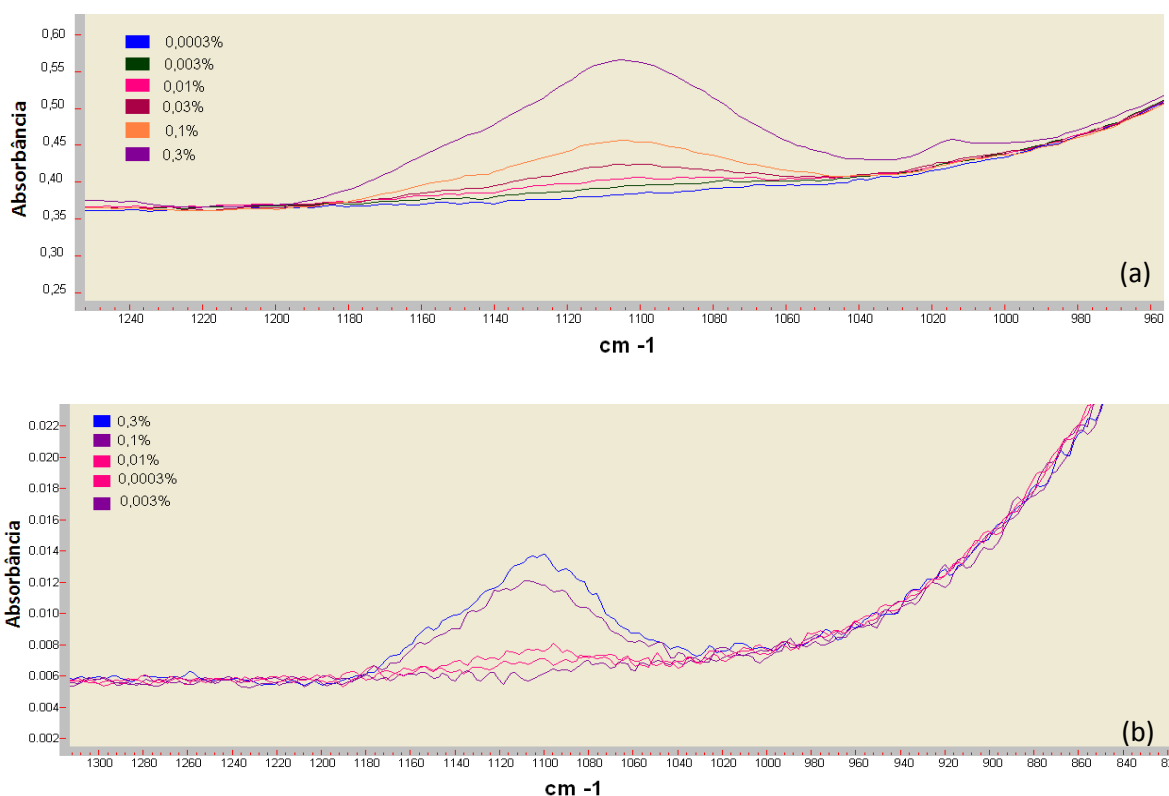


Figura 24 - Espectros ampliados contendo as análises de solução aquosa do copolímero R obtido por FTIR/ATR: (a) com o cristal de seleneto de zinco; (b) com o cristal de germânio

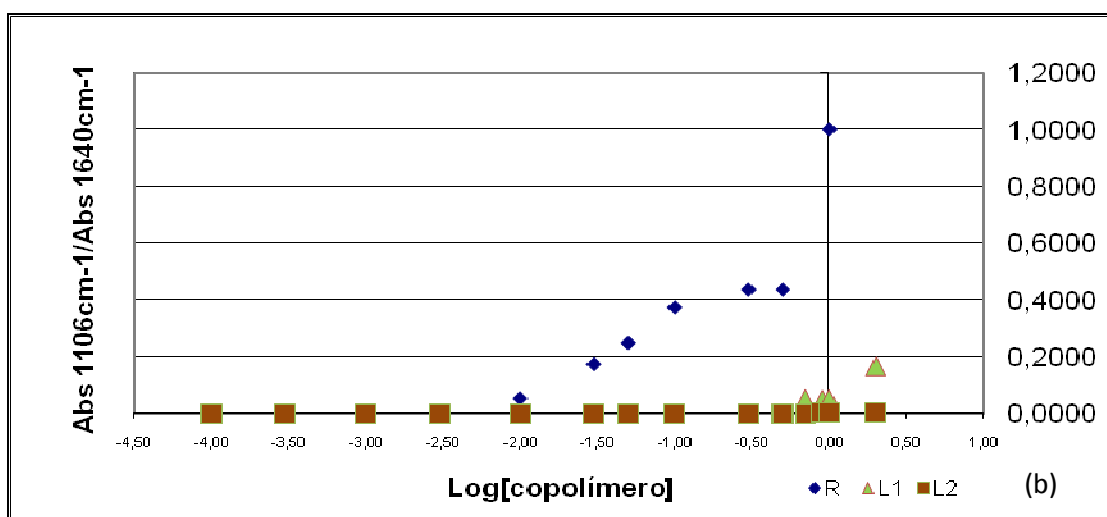
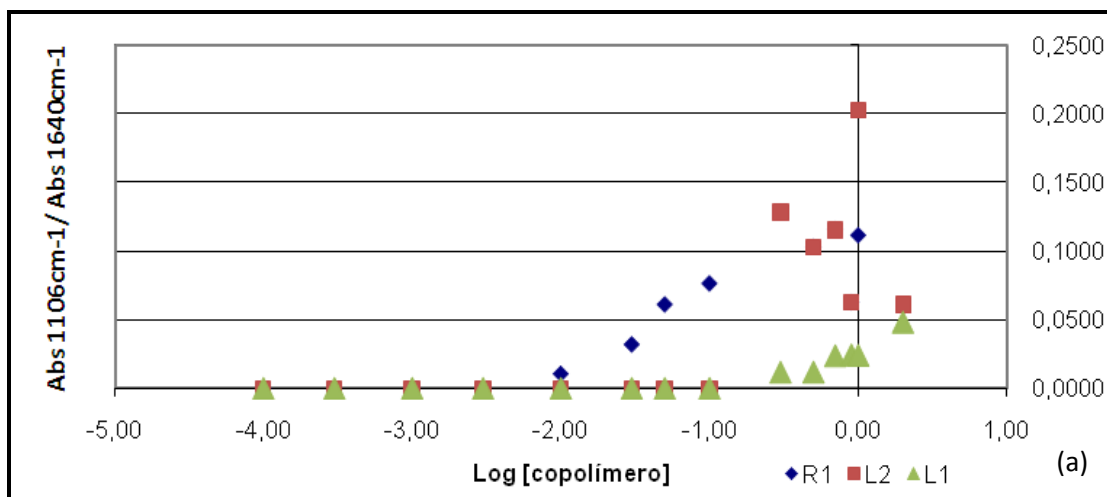


Figura 25 - Relação das absorvâncias dos copolímeros L1,L2 e R com o logaritmo de suas concentrações obtida por FTIR/ATR: (a) com o cristal de seleneto de zinco; (b) com o cristal de germânio

Portanto, os valores de CMC pela técnica de FTIR/ATR foram obtidos quando a razão entre as bandas localizadas em 1106 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} fosse diferente de zero, indicando que o aparelho foi capaz de captar o sinal do copolímero. Os resultados dos valores de CMC dos copolímeros obtidos por FTIR/ATR e tensiometria são mostrados na Tabela 8. Podem ser observados resultados concordantes obtidos por meio destas duas técnicas. O copolímero L2 não apresentou uma curva de acordo com os demais copolímeros, ou seja,

com o aumento de suas concentrações (R e L1) ocorre um aumento na razão de bandas. Este resultado confirma o que foi observado anteriormente por tensiometria: o estudo da superfície da solução aquosa do copolímero L2 não permite a observação da formação de micelas.

Tabela 8 - Comparação entre os valores obtidos por FTIR e tensiometria

Copolímero	FTIR - cristal: Seleneto de Zinco	FTIR- cristal Germânio	Tensiometria
	CMC (%)	CMC (%)	CMC (%)
R2	0,01	0,01	0,01
L1	0,3	0,7	0,7
L2	---	---	---

Este comportamento indica uma boa correlação na observação das interfaces sólido/líquido (por FTIR/ATR) e líquido/ar (por tensiometria). Além disso, o cristal de germânio se mostrou mais eficaz, o que é coerente, pois como já discutido anteriormente, com seu uso, a radiação penetra cerca de oito vezes menos na solução do que utilizando o seleneto de zinco. Sendo assim, a análise com asfaltenos e copolímeros foi feita com o cristal de germânio.

5.7.2- Estudo da interface das soluções contendo asfaltenos e os copolímeros em bloco de PEO-PPO

No estudo da interface de soluções de asfaltenos e copolímeros em bloco de PEO-PPO todas as soluções foram preparadas com o solvente tolueno. Sendo assim, foram analisados os espectros das soluções com diferentes concentrações do copolímero R, com a finalidade de identificar a banda que poderia ser utilizada nesse estudo. Na Figura 26 fica evidente que a

banda localizada em 1106 cm^{-1} pode ser utilizada para caracterizar a presença de copolímeros nessa solução, devido ao aumento de sua intensidade com o aumento da concentração do copolímero, comportamento que foi similar para os copolímeros L1 e L2.

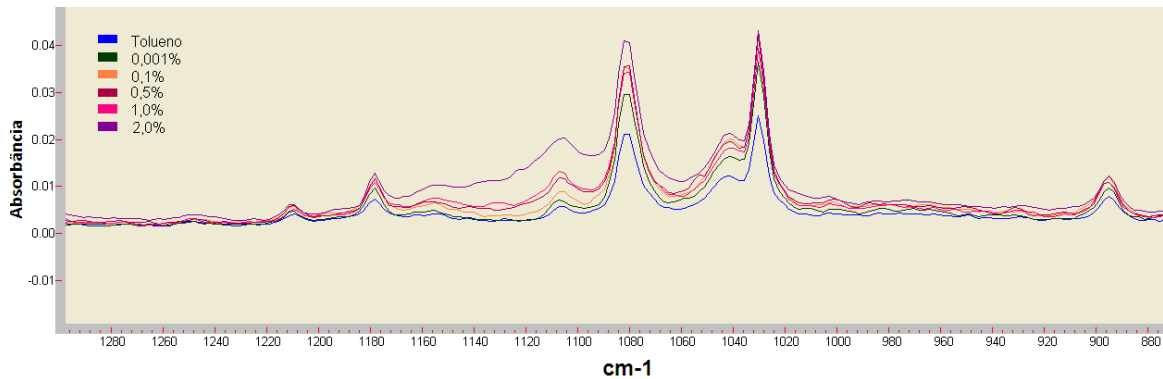


Figura 26 - Espectro ampliado de solução de copolímero R em tolueno em cristal de germânio

A concentração de asfaltenos em tolueno também foi variada, porém não foi possível observar uma banda que se destacasse em relação ao solvente, como mostrado na Figura 27.

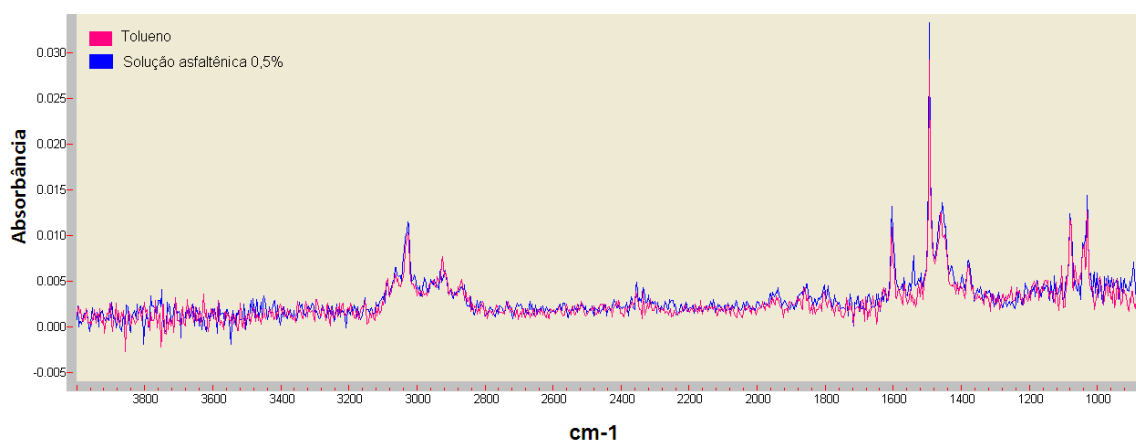


Figura 27 - Espectro de FTIR/ATR obtido com o cristal de germânio de tolueno e solução asfáltênica 0,5%

Para realizar a razão com a banda de 1106 cm^{-1} foi selecionada a banda localizada em 2923 cm^{-1} , a qual é relativa à deformação axial dos grupos CH_2 e CH_3 que estão presentes em todos os compostos nas soluções analisadas: asfaltenos, tensoativo e o próprio solvente tolueno. Com isso, pode-se fazer o acompanhando do processo de adsorção do tensoativo na interface cristal/solução de tensoativo em presença de asfaltenos.

Após as análises preliminares, estudou-se o efeito do aumento da concentração de copolímeros com uma determinada concentração de asfaltenos.

Por meio do gráfico mostrado na Figura 28, o qual foi obtido para a mais baixa concentração de asfaltenos analisada, pode-se observar que as curvas possuem a mesma tendência: a relação entre as bandas selecionadas aumenta quanto maior for a concentração de tensoativo na solução e a partir de uma determinada concentração, esta se mantém praticamente constante. Também é notório que a concentração de copolímero R na interface tem a maior variação, seguido do L1. Para maiores concentrações de asfaltenos (Figuras 29 e 30) só se observou um aumento na relação de absorbâncias para o copolímero R, em mais altas concentrações deste copolímero. Para os demais copolímeros não se observou um aumento significativo nestes valores, quando comparado as concentrações finais e iniciais destes copolímeros, podendo ser sugerido que em mais altas concentrações de asfaltenos os copolímeros L1 e L2 não estariam atuando efetivamente na remoção destes compostos da interface analisada. Isso indica em um primeiro momento que o copolímero R deve ser mais efetivo no processo de desmulsificação de emulsões de petróleo. Esses resultados estão coerentes com os obtidos anteriormente no estudo de desestabilização das emulsões-modelo preparadas com os asfaltenos, onde o copolímero R atinge mais rapidamente a eficiência em torno de 92%.

Em estudo anterior [79] foi mostrado também que o copolímero R foi mais efetivo na separação de fases de emulsões água/petróleo, o qual propiciou esta separação de forma mais rápida e mais eficiente.

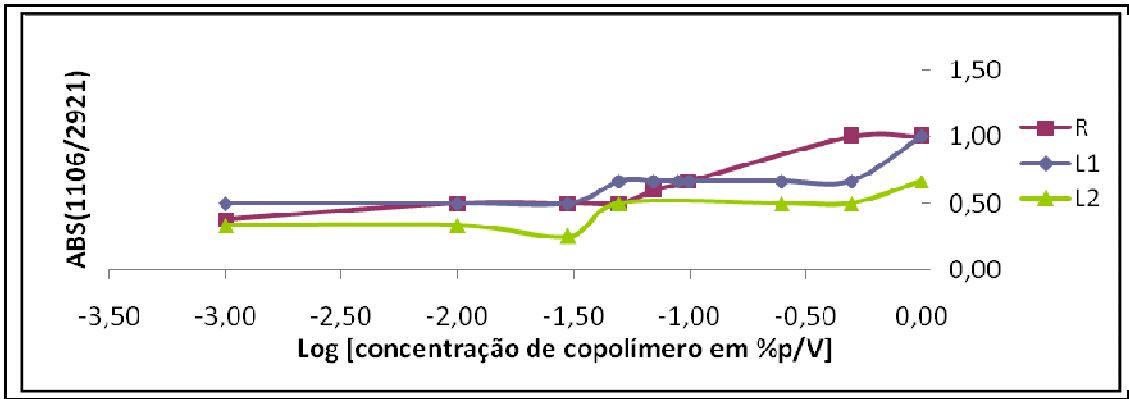


Figura 28 - Gráfico da relação de bandas de absorvância (1105/2921) em função do logaritmo da concentração de copolímeros com concentração fixa de 0,05% de asfalto

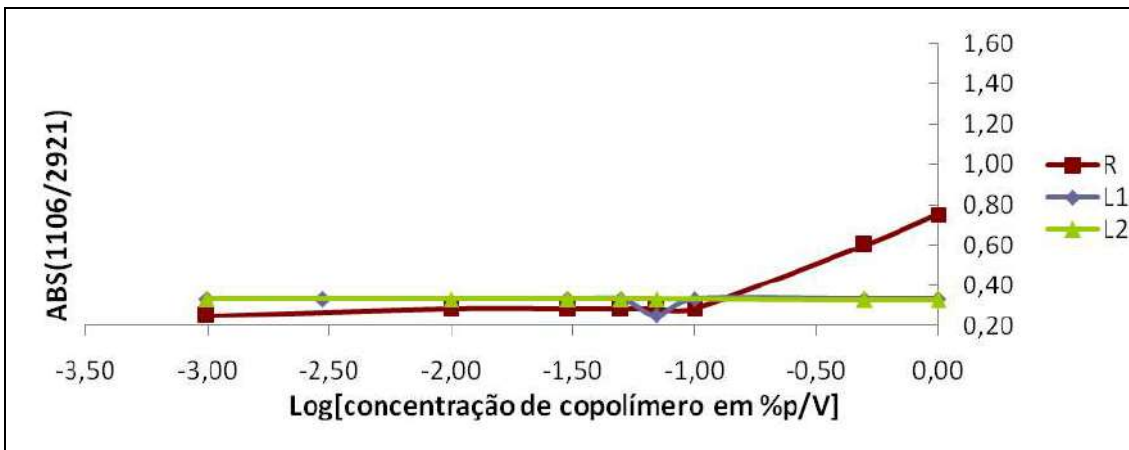


Figura 29 - Gráfico da relação de bandas de absorvância (1106/2921) em função do logaritmo da concentração de copolímeros com concentração fixa de 0,1% de asfalto

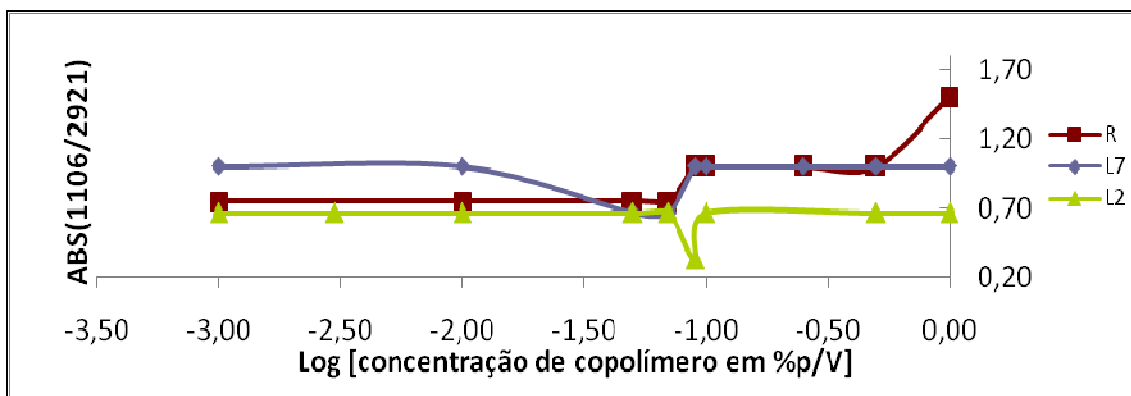


Figura 30 - Gráfico da relação de bandas de absorvância (1106/2921) em função do logaritmo da concentração de copolímeros com concentração fixa de 0,25% de asfalto

O fato dos 3 copolímeros apresentarem a mesma eficiência ao final dos testes de desemulsificação (Figura 20) pode ser justificado pela emulsão-modelo preparada, apesar de ter sido eficaz para comparação da eficiência entre os tensoativos, ser pouco estável e, qualquer alteração em sua interface, pode estar provocando uma separação de fases.

6- CONCLUSÕES

Dentre os três tensoativos empregados neste trabalho, o copolímero em bloco de PEO-PPO de estrutura ramificada (R) foi o que apresentou quebra de emulsão mais rápida. A eficiência de separação de fases da emulsão-modelo constituída por água salina dispersa em solução de asfaltos em tolueno foi a mesma para os três tensoativos estudados: cerca de 91,7% de água salina foi separada da emulsão-modelo.

A eficiência do copolímero R foi atribuída à sua estrutura ramificada, onde os grupos EO e PO estão mais distribuídos em suas cadeias, facilitando assim sua dispersão entre as fases da emulsão A/O.

As medidas de tensão interfacial solução salina de tensoativos/ solução de asfaltenos em tolueno indicam que a interface está sendo constituída por moléculas de asfaltenos juntamente com as moléculas dos tensoativos.

A determinação dos valores de concentração micelar crítica (CMC) das soluções aquosas dos copolímeros em bloco de PEO-PPO avaliados neste trabalho, utilizando a técnica de FTIR/ATR, apresentaram resultados concordantes aqueles obtidos pela técnica de tensiometria. Este comportamento indica uma boa correlação dos resultados obtidos quando avaliadas as interfaces água/ar (tensiometria) e água/cristal (FTIR/ATR).

Os melhores resultados da técnica de FTIR/ATR foram obtidos quando foi utilizado o cristal de Germânio no acessório de refletância total atenuada (ATR).

A técnica de FTIR/ATR foi eficaz no estudo da interface das soluções constituída pelos copolímeros em bloco à base de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO) e frações asfálticas de petróleo, evidenciando que para o tensoativo com maior eficiência de desemulsificação (copolímero R) obteve-se uma maior variação na concentração de copolímero nesta interface. Podendo ser indicado para análises preliminares de eficiência de copolímeros em bloco de PEO-PPO na desemulsificação de soluções modelo de asfalto e de óleo.

7- SUGESTÕES

- Avaliar a ação de diferentes aditivos na desestabilização de emulsões de petróleo por meio da técnica de FTIR/ATR.
- Avaliar a interação desemulsificantes/asfaltenos por meio da técnica de FTIR/ATR utilizando diferentes amostras de asfaltenos, de origens distintas e com composições diferentes.
- Estudar o processo de quebra de emulsões-modelo constituídas por misturas de asfaltenos e resinas por meio da técnica de FTIR/ATR e *Bottle test*.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOKAL, S. Crude-oil emulsions-a state-of-the-art review. **Society of Petroleum Engineers SPE Production & Facilities**, February 2005.
2. ABDURAHMAN, H. NOUR, ROSLI, M.Y. Chemical demulsification of water-in-crude oil emulsions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, n.2, p. 196-201. 2007.
3. HIRSCHBERG, A; DEJONG, L.N.J; SCHIPPER, B.A; MEIJER, J.G. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation. **Society of Petroleum Engineers**. J. 24(3), p. 283 - 293, 1984.
4. DE BOER, R.B; LEERLOOYER, K; EIGNER, M.R.P; VAN BERGEN, A.R.D. Screening of Crude Oils for Asphaltene Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors. **Society of Petroleum Engineers**, p. 259-270, 1992.
5. SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. Marcel Dekker: Boca Raton, Fla., p. 945, 2007.
6. THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2004.
7. LIMA, V. S. **Avaliação da Influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas**. 2008. Tese de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
8. ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 1304-1312, 2001.
9. PACHECO, V. F. **Desestabilização de emulsões de petróleo: Avaliação da influência do meio solvente para os aditivos**. 2009. Dissertação de

- Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
10. HANNISDAL, A., HEMMINGSEN, P. V., SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 1349-1357, 2005.
 11. OLIVEIRA, G.E. **Comportamento de Fases de Parafinas, Asfaltenos e Ácidos Naftênicos de Petróleo e Influência da Presença de Aditivos Poliméricos**, 2006. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
 12. SPEIGHT, J.G. Petroleum asphaltenes-Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of petroleum. **Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP**, v. 59, n. 5, p. 467 - 477, 2004.
 13. SANTOS, R.G; MOHAMED, R.S. **Avaliação da molhabilidade de oleodutos através de medidas de ângulo de contato. Efeitos de asfaltenos e ácidos naftênicos do petróleo**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás.
 14. SANTOS, R.G. Associação de asfaltenos em solução. **QP – 433. Tópicos Especiais em Físico-Química de Soluções de Polímeros e Surfactantes**, 2001.
 15. FOSSEN, M. **Aggregation, Interfacial Properties and Structural Characteristics of Asphaltene Solubility Fractions**. 2007. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2007.
 16. CUNHA, R.E.P. **Modelagem Matemática de Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**, 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

17. SOUSA, M.A., OLIVEIRA, G.E., LUCAS, E.F., GONZÁLEZ, G. The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters. **Program of Colloid Polymer Science**, v. 128, p. 283-287, 2004.
18. DELGADO, J. G. Asfaltenos: Composición, agregación, precipitación. Cuaderno, **FIRP S-369-A**, Mérida, Venezuela, 2006.
19. CHANG, C. L., FOGLER, S. H., Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltenes stabilization. **Langmuir**, v. 10, p. 1749-1757, 1994.
20. CHANG, C. L., FOGLER, S. H., Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small angle X-ray techniques. **Langmuir**, v. 10, p. 1758-1766, 1994.
21. SJOBLÖM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102, p. 399-473, 2003.
22. LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1987, San Antonio. **Proceedings of...** Texas: SPE, p. 149-158. SPE 16258.
23. SPIECKER, P. M. **The Impact of Asphaltene Chemistry and Solvation on Emulsion and Interfacial Film Formation**. PhD thesis, University in Raleigh, 2001.
24. <Nanoscale structures of asphaltene molecule, asphaltene steric-colloid and asphaltene micelle & vesicle. <<http://tiger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene>.

Molecule_html>. Acesso em: 25 março, 2010.

25. MERINO-GARCIA, D; SHAW, J; CARRIER, H; YARRANTON, H; GOUAL, L. Petrophase 2009 Panel Discussion on Standardization of Petroleum Fractions. **Energy Fuels**, Article ASAP.
26. ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 566-574, 2000.
27. CHANG, C; FOGLER, H.S. Asphaltene Stabilization in Alkyl Solvents Using Oil-Soluble Amphiphiles. **Society of Petroleum Engineers**, Inc. SPE 25185 March 2-5, 1993.
28. ROGEL, E; LEÓN, O; ESPIDEL, Y; GONZÁLEZ, Y. Asphaltene Stability in Crude Oils. **Society of Petroleum Engineers**, Inc. SPE Production & Facilities, May 2001.
29. CHEN, G; TAO, D. An experimental study of stability of oil-water emulsion. **Journal Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 499-508. 2005.
30. SHAW, D. J. **Colloid and Surface Chemistry**, 4th ed., Butterworth, Oxford, 1992.
31. SALAGER, J. L. **Teoria de Emulsões e sua Aplicação na Indústria de Petróleo**. CENPES. Rio de Janeiro. 1956.
32. PEÑA, B. T. J. **Geração de emulsões durante a produção de petróleo de petróleo**. 100 p. 2007. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
33. KOKAL, S. Crude-oil emulsions-a state-of-the-art review. **Society of Petroleum Engineers SPE Production & Facilities**, February 2005.
34. RAMALHO, J. B. V. S. **Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação**. 2009. Tese de Doutorado do

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

35. ANDRADE, G. H. **Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. 2009. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química UFRJ/EQ, 2009.
36. CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos**. 2009. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, 2009.
37. KOKAL, S.; AL-JURAJID J. Quantification of various factors affecting emulsion stability: Watercut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosagem and mixing different crudes. **Society of Petroleum Engineers**, 56641, 1999.
38. McLEAN, J.D; KILPATRICK, P.K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 189, p. 242 - 253, 1997.
39. KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 77497, San Antonio, Texas, USA, 29 September 2002.
40. KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker, 736 f. p. 701-707. 2001.
41. FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; BOBRA, M.; TENNYSON, E. The physics and chemistry of emulsions. In Proceedings of the Workshop on Emulsion, 1993, Washington, E.U.A. **Proceedings...** Washington: Marine Spill Response Corporation, 1993.
42. MIDITTUN, Ø., KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.; KVALHEIM, O. Multivariate Screening analysis of water-in-oil emulsions in high external electric fields as

- studied by means of dielectric time domain spectroscopy III. Model emulsions containing asphaltenes and resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 22, n.2, p.262-271. 2000.
43. COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**. 2005. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
44. MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluenemixtures on stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, p. 23-34. 1997.
45. GAFONA, OLGA V.; YARRANTON, HARVEY W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, p. 469-478. 2001.
46. MELO, E. M., **Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados**. 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Sergipe, 2007.
47. KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 77497, San Antonio, Texas, USA, 29 September 2002.
48. CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Sergipe, 2007.
49. IIDA, P. H., **Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo**. 4o PDPETRO, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007.
50. SANTOS, A. F.; HEREDIA, M. F.; MELO, R., **Relatório Bibliográfico estabilidade de emulsões**, ITP – Instituto de tecnologia e pesquisa Universidade Tiradentes, Aracaju, Brasil, 2006.
51. MELO, E. M., **Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados**. 2007. 96 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Sergipe. 2007.

52. KOKAL, S.; AL-JURAID J. Quantification of various factors affecting emulsion stability: Watercut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosagem and mixing different crudes. **Society of Petroleum Engineers**, 56641, 1999.
53. BECKER, J. R. **Crude oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes**, PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.
54. ASKE, N. **Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of Near Infrared Spectroscopy and multivariate analyse**, 2002. Tese de Doutorado, Department of Chemical Engineering Norwegian, University of Science and Technology Trondheim, Norway, 2002.
55. EOW, J.S.; GHADIRI, M.; Eletrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, p. 173-192. 2001.
56. EOW, J.S.; GHADIRI, M.; Eletrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the current understanding. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 357-368. 2002.
57. KIM Y. H.; WASAN D. T. Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 1141-1149. 1996.
58. SUN, D.; DUAN, X.; LI, W.; ZHOU, D. Desemulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 146, p.65-72. 1998.
59. NOIK, C.; CHEN, J.; DALMAZZONE, C. Eletrostatic demulsification on crude oil: a state-of-the-art review. **Journal Society of Petroleum Engineering**, 103808, v.32, p.145-149. 2001.
60. DANIEL-DAVID, D.; PEZRON, I.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C.; CLAUSSE D.; KOMUNJER, L. Elastic properties of crude oil/water interface in

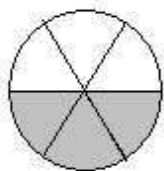
- presence of polymeric emulsion breakers. **Colloids and Surface: A Physicochemical Engineering Aspects**, v. 270-271, p.257-262. 2005.
61. SHAW, D.J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**, traduzido por J.H. Maar, Edgar Blucher Ltda., São Paulo, 1975.
62. K. Tsujii, "Surface activity". Principles, phenomena and applications. Academic Press, Inc., New York, 1998.
63. J. Óscik, "Adsorption", John Willey & Sons, New York, 1982.
64. W.J. Moore, "Physical Chemistry", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1972.
65. Santos, F. K. G. et al., Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. **4o PDPETRO**, Campinas, SP, 2007
66. <http://www.qmc.ufsc.br/~minatti/aulas/qmc5409/exp_5_tensao_superficial_gota.pdf>. Acesso em 15 de maio de 2011.
67. MANSUR, C. R. E. **Avaliação de propriedades físico-químicas de tensoativos à base de polióxidos e sua aplicação na desestabilização de emulsões de petróleo**, 2002. Tese de Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
68. SPINELLI, L. S. **Avaliação da compatibilidade química de aditivos poliméricos usados na indústria de petróleo**, 2005. Tese de Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
69. BUENO, W.A. **Manual de Espectroscopia Vibracional**. São Paulo. MacGraw-Hill, Ltda, 1990.
70. SANTOS, V. S. **Caracterização de polímeros por espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier**, 2009. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2009.

71. RODRIGUES, D. C. M. **Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos**, 2009. Tese de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, 2009.
72. AGUIAR, J. I. S., MANSUR, C,R,E., **Aplicação de FTIR/ATR no estudo da interface líquido-sólido de soluções de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)**, XXXI Jornada Giulio Massarani de iniciação científica, artística e cultural da Universidade Federal do Rio de Janeiro(Pôster), 2009.
73. N.J. Harrick, "International Reflection Spectroscopy", Wiley Interscience, New York, 1967.
74. R.J. Jakobsen, "Application of FT-IR to Surface Studies in Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Applications to Chemical Systems", editado por J.R. Ferraro e L.J. **Basile, Academic Press**, New York, 1979, vol.2, p. 165.
75. R.E. Pepper & R.J. Samuels, "Characterization of Oriented Surfaces in Polymer Characterization", editado por C.D. Craver e T. Provder, **American Chemical Society**, Washington-DC, 1990, p. 315.
76. I. Kossler, "Infrared-Absorption Spectroscopy", Eds. Mark, H.F., Gaylord, N.G. e Bikales, N.M., em Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publishers, New York, vol.7, 1966, p. 486.
77. H.A. Willis & V.J. Zichy, "Examination of Polymer Surfaces by Infrared Spectroscopy", editado por D.T. Clark e W.J. Feast, em Polymer Surfaces, John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 287.
78. W.A. Bueno, "Manual de Espectroscopia Vibracional", editado por MacGraw-Hill, Ltda, São Paulo, SP, 1990, pp. 456-462.
79. PACHECO, V. F., SPINELLI, L. S., LUCAS, E. F., E MANSUR, C. R. E. Destabilization of petroleum emulsions: evaluation of the influence of the solvent on additives. **Energy Fuels**, 25, 1659-1666 (2011)

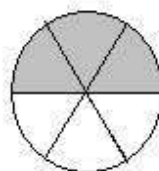
80. **Desestabilização de emulsões de petróleo: avaliação da influência do meio solvente para os aditivos**, 2009. Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
81. JÚNIOR, F. R., FERRARO, N. G., SOARES, P. A. T., **Os Fundamentos da Física 2**. [São Paulo] Moderna, 1999.
82. SADICOFF, B. L.; BRANDÃO, E. M.; LUCAS, E. F.. Copolimerização Micelar de Poli(Acrilamida-g-Óxido de Propileno): Avaliação Reológica e Caracterização de suas Soluções. *Polímeros* vol.11 no.2 São Carlos Apr./June 2001.
83. GARRETO, M. S. E. **Influência do parâmetro de solubilidade de asfaltenos no petróleo**, 2011. Tese de Doutorado em Ciências e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
84. COUTINHO, F. M. C.; DELPECH, M. C.; Santos, C. C.; ALMEIDA, R. B. L. **Dispersões aquosas poliuretânicas à base de copolímeros em bloco de poli (glicol etilênico) e poli (glicol propilênico) para aplicação como revestimentos**. xvii Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil
85. SILVA, P. R. S., MAURO, A. C., MANSUR, C. R. E. Linear and branched polyoxide-based copolymers: methods to determine the CMC. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, p. 392-399, 2009

Apêndice A1- Instrução de utilização do Refratômetro ABBE 32400

Para a utilização do refratômetro, primeiro é conectado as mangueiras do banho de circulação que deve ser ligado e programado para temperatura de 25°C, após a temperatura ser atingida liga-se o equipamento na tomada de 220V. Abre-se lateralmente o corpo da lente e com o auxílio de uma pipeta descartável pinga-se a amostra por todo comprimento da lente, em seguida fecha-se o corpo da lente e liga-se o equipamento no botão power, ao acender a luz, levanta-se a alavanca até a altura da lente e então com os botões laterais ajusta-se a visualização da sombra através das lentes do refratômetro como mostra a figura a seguir:



ou



Após o ajuste ao eixo, aperta-se o botão Read e aparecerá no visor o valor do índice de refração da amostra.

Por fim, limpa-se cuidadosamente a lente com o solvente apropriado e em seguida com água deionizada. Seca-se e coloca-se um lenço de papel entre a lente e o feche. Pressiona-se o botão power, desconecta-se a tomada e desliga-se o banho de circulação.

Apêndice A2- Apresentação de trabalhos

- Partes deste trabalho foram apresentadas em Congresso e Jornadas:

➤ **33º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ**

- Estudo da interface líquido-sólido de soluções de copolímeros em bloco de PEO-PPO contendo asfaltos por FTIR/ATR

Janaina Izabel S. Aguiar e Claudia R. Elias Mansur

Águas de Lindóia, SP, em 28 a 31 de maio de 2010

➤ **XXXI Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural da UFRJ**

- Aplicação de FTIR/ATR no estudo da interface líquido-sólido de soluções de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)

Janaína Izabel da Silva de Aguiar e Claudia R. Elias Mansur

Outubro de 2009, Rio de Janeiro, RJ

➤ **XXXII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural da UFRJ**

- Nanoemulsões empregadas na quebra de emulsões de petróleo

Jéssica Santos Gomes Neto, Verônica B. Souza e Claudia R. Elias Mansur

Outubro de 2010, Rio de Janeiro, RJ

- Nanoemulsões solbrax/água preparadas no equipamento homogeneizador de alta pressão

Sarah Medeiros de Almeida, Josane A. Costa e Claudia R. Elias Mansur

Outubro de 2010, Rio de Janeiro, RJ

- Partes deste trabalho foram aceitas para serem apresentadas em Congresso e Jornada:

➤ **11º Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPOL**

- *Estudo de soluções de copolímeros em bloco de PEO-PPO contendo asfaltenos por FTIR/ATR*

Janaina Izabel S. Aguiar, Jéssica S. G. Neto e Claudia R. Elias Mansur

Águas de Lindóia, SP, em 28 a 31 de maio de 2010

➤ **XXXIII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural da UFRJ**

- *Avaliação da desestabilização de emulsões de petróleo por meio de polióxidos*

Jéssica S. G. Neto, Janaina Izabel S. Aguiar e Claudia R. Elias Mansur

Outubro de 2011, Rio de Janeiro, RJ

- *Avaliação do teor de fase oleosa de nanoemulsões aplicadas na desidratação de petróleo*

Sarah Medeiros de Almeida, Josane A. Costa e Claudia R. Elias Mansur

Outubro de 2011, Rio de Janeiro, RJ

- **Redação de um artigo para submissão em periódico internacional:**

- *AVALIAÇÃO DA INTERFACE DE SOLUÇÕES DE COPOLÍMEROS À BASE DE POLIÓXIDOS E ASFALTENOS POR FTIR/ATR*

Claudia R. E. Mansur, Janaina I. S. Aguiar, Jessica S. G. Neto, Sarah M. Almeida and Maria José de O.C. Guimarães

Para ser submetido para o *Journal of Petroleum Science and Engineering*