

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

Aline Vaz de Souza

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA POLIETILENOIMINA COM TENSOATIVOS
NÃO-IÔNICOS PARA APLICAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DO PETRÓLEO**

Rio de Janeiro
2017

ALINE VAZ DE SOUZA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA POLIETILENOIMINA COM TENSOATIVOS
NÃO-IÔNICOS PARA A APLICAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DO PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Claudia Regina Elias Mansur
Coorientador: Luiz Carlos Magalhães Palermo

Rio de janeiro

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

V729m Vaz de Souza, Aline
MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA POLIETILENOIMINA COM
TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS PARA APLICAÇÃO NA
DESIDRATAÇÃO DO PETRÓLEO / Aline Vaz de Souza. --
Rio de Janeiro, 2017.
72 f.

Orientadora: Cláudia Regina Elias Mansur.
Coorientador: Luiz Carlos Magalhães Palermo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Polietilenoimina. 2. Tensoativos não-iônicos.
3. Modificação química. 4. Emulsão de petróleo. 5.
Desemulsificação. I. Regina Elias Mansur, Cláudia,
orient. II. Magalhães Palermo, Luiz Carlos,
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados
fornecidos pelo(a) autor(a).

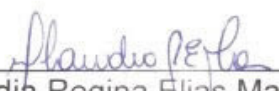
ALINE VAZ DE SOUZA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA POLIETILENOIMINA COM TENSOATIVOS
NÃO-IÔNICOS PARA APLICAÇÃO NA DESIDRATAÇÃO DE PETRÓLEO**

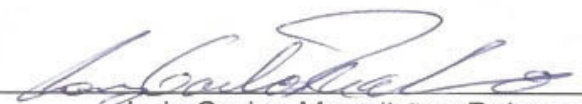
Dissertação submetida ao Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano
da Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte do grau de Mestre em Ciências,
em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 27 de Julho de 2017

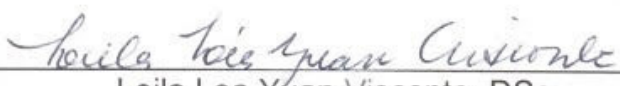
BANCA EXAMINADORA



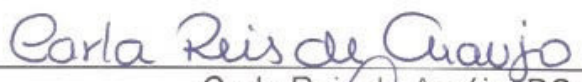
Claudia Regina Elias Mansur, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora



Luiz Carlos Magalhães Palermo, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Leila Lea Yuan Visconte, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Carla Reis de Araújo, DSc
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química



Silas Ferreira Rodrigues, DSc
Empresa Clariant

Rio de Janeiro
2017

“A persistência é o menor caminho do êxito”

-Charles Chaplin-

Dedico esse trabalho aos meus pais,
Oswaldino e Mirinha, por todo incentivo
oferecido a mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por me manter sempre forte e perseverante para alcançar meus objetivos.

Aos meus pais (Osvaldino e Mirinha), pelo apoio e presença em todos os momentos da minha vida e aos meus irmãos (Anthony e Erik) pelo companheirismo.

Ao meu querido namorado, Thomas, por toda paciência, carinho e sempre torcer pelo meu sucesso.

À professora Cláudia Elias, pela orientação exemplar, amizade e atenção durante o desenvolvimento desse trabalho. Obrigada por me transformar em uma profissional melhor e pela convivência maravilhosa.

Ao Doutor Luiz Palermo, pela imensa paciência, dedicação e amizade. Obrigada por ter auxiliado na construção dessa dissertação.

À Doutora Priscila, pelos conselhos e toques que foram essenciais para finalização desse trabalho.

Aos meus amigos do LMCP, por toda amizade e tornar o dia-a-dia mais prazeroso. Em especial, aos queridos: Raissa, Mariana e Fernando.

Aos meus alunos de iniciação científica, Douglas, grande amigo e parceiro para todas as horas, e Sara, um doce de menina.

À todos os meus amigos feitos ao ingressar no IMA e também aos mais antigos. A toda a equipe do LMCP, pela amizade, apoio e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e funcionários do IMA, que de alguma forma contribuíram para construção deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Emulsões água/óleo são formadas no processo de produção do petróleo. Esta água gera problemas que vão desde a corrosão de tubulações ao aumento do custo de produção. Estas emulsões são estabilizadas por agentes emulsificantes naturais (asfaltenos, resinas e/ou ácido naftênicos) o que torna difícil a sua separação. A remoção da água é possível por diversos tratamentos e, entre eles, está a aplicação de aditivos químicos, conhecidos como desemulsificantes, para promover a separação das fases água/óleo. Este trabalho propõe a síntese de aditivos através da modificação química da poli(etilenoimina) (PEI) ramificada, introduzindo diferentes tensoativos não-iônicos ao longo da cadeia. Para tanto, foram utilizados tensoativos etoxilados à base de álcool laurílico e nonifenol, com diferentes unidades de óxido de etilenos em suas cadeias. Os polímeros modificados foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e testes de solubilidade. Foram preparados sistemas desemulsificantes solubilizando os aditivos em duas misturas de solventes distintas: xileno/etanol e xileno/butilglicol. Estes sistemas foram aplicados nos testes de separação água/óleo, avaliando a influência do número de moléculas de óxido de etileno (EO) inseridos na cadeia do PEI; das estruturas carbônicas presentes nos tensoativos (lauril ou nonilfenol) e das diferentes misturas de solventes utilizadas no preparo dos sistemas desemulsificantes. Também, foram realizadas medidas de tensão interfacial água/petróleo em presença dos aditivos sintetizados. Os resultados mostraram que os aditivos sintetizados não promoveram a redução da tensão interfacial água/petróleo, porém foram capazes de desestabilizar a emulsão água/óleo, promovendo a separação destas fases. As melhores eficiências foram obtidas para os sistemas à base de PEI modificada com o aditivo à base de álcool laurílico, contendo 23 unidades de EO em suas cadeias, sendo o mais hidrofílico avaliado neste trabalho. Ainda, a mistura de solventes utilizada para preparar as formulações de desemulsificante que promoveu a melhor separação das fases água/petróleo foi aquela preparada com xileno/butilglicol e este comportamento foi atribuído ao parâmetro de solubilidade desta mistura de solventes ser o mais próximo ao parâmetro do petróleo, o que pode ter facilitado a difusão e atuação dos aditivos.

Palavras-Chave: Polietilenoimina, tensoativos não-iônicos, Modificação química, emulsões de petróleo, desemulsificação.

ABSTRACT

Water in oil emulsions are formed in the petroleum production process. Water causes problems such as corrosion of pipes and equipment besides increases production costs. These emulsions are stabilized by natural emulsifying agents (asphaltenes, resins, paraffins) that makes difficult the separation of the phases. The water removal is possible by several treatments, one of them is the application of chemical additives, known as demulsifiers, to promote the separation of the water/ oil phases. This work proposes the synthesis of additives by modifying branched polyethyleneimine (PEI) introducing different surfactants along the chain. Ethoxylated surfactants based on laurylic alcohol and nonyphenol, with different amounts of ethylene oxide units in their chains, were used. The characterization of modified PEI was performed by hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H RMN) and solubility test. Demulsifying systems were prepared solubilizing the additives in two different solvent mixtures: xylene/ethanol and xylene/butylglycol. These systems were applied in the demulsification tests, evaluating the influence of the number of ethylene oxide (EO) molecules and the different solvent mixtures in the desdemulsification process. Measurements of interfacial tension were also performed on the presence of additives. The results showed that the additives do not decrease the interfacial tension, but they are able to destabilize the emulsion promoting the separation of phases. The best efficiencies were obtained for the systems based on PEI modified with the additive based on lauryl alcohol, containing 23 EO units in their chains, being the most hydrophilic evaluated in this work. The solvent mixture used to prepare the demulsifier formulations which promoted the best separation of the water / oil phases was the one prepared with xylene/butylglycol and this behavior was attributed to the solubility parameter of this solvent mixture being closest to the oil, which may have facilitated the diffusion of the additives and, consequently, favoring their performance

Keywords: Polyethyleneimine, nonionic surfactants, chemical modification, crude oil emulsions, desdemulsification.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVO.....	13
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1	FORMAÇÃO DE EMULSÕES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.....	14
3.2	DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO DE PETRÓLEO.....	20
3.2.1	Desesmulsificantes.....	22
3.2.2	Aplicação de desemulsificantes: Mecanismo de desemulsificação.....	26
3.3	POLI(ETILENOIMINA).....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	MATERIAIS	30
4.2	EQUIPAMENTOS	30
4.3	METODOLOGIA	31
4.3.1	Modificação química da PEI.....	31
4.3.2	Caracterização dos reagentes e produtos.....	34
4.3.2.1	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹ H).....	34
4.3.2.2	Teste de solubilidade.....	35
4.3.3	Caracterização da amostra de petróleo.....	35
4.3.3.1	Determinação do teor de água.....	35
4.3.3.2	Determinação da densidade API°.....	35
4.3.4	Preparo da emulsão sintética água/petróleo.....	36
4.3.5	Preparo dos sistemas desemulsificantes à base de PEI.....	36
4.3.6	Ensaio de separação gravitacional água/petróleo (<i>Bottle Test</i>).....	37
4.3.7	Ensaio de tensão interfacial água-óleo.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEI'S MODIFICADAS....	39
5.1.1	Caracterização por meio da técnica de RMN-¹H.....	39
5.1.2	Testes de solubilidade.....	47

5.2	CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E DA EMULSÃO SINTÉTICA (A/O).....	49
5.3	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS CONTENDO OS POLÍMEROS MODIFICADOS NO PROCESSO DE DESEMULSIFICAÇÃO DA EMULSÃO SINTÉTICA A/O.....	49
5.3.1	Eficiência dos tensoativos puros e da PEI no processo de separação de água/petróleo.....	50
5.3.2	A influência das unidades de EO presentes nas PEI's modificadas no processo de separação de água/petróleo.....	51
5.3.3	A influência das misturas de solventes que compõem os sistemas desemulsificantes no processo de separação de água/petróleo.....	54
5.3.4	A influência da cadeia carbônica dos tensoativos presentes nas PEI's modificadas no processo de separação de água/petróleo.....	55
5.4	AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL ÁGUA-PETRÓLEO NA PRESENÇA DOS POLÍMEROS MODIFICADOS.....	56
6	CONCLUSÃO.....	59
7	SUGESTÕES.....	60
	REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é extraído, no geral, com a presença de água, acompanhada de sais, sedimentos e outros contaminantes. Dentre estes componentes, a água é considerada o contaminante mais indesejado dentro do processo de produção de óleo. A água pode ter origem no próprio reservatório (água de formação) ou, ainda, pode ser introduzida ao sistema para auxiliar em métodos de recuperação avançada. Quando a água está na forma emulsionada, ou seja, ela está dispersa no óleo de forma estável, a sua remoção é dificultada (OLIVEIRA, 2017; OLIVEIRA, 2015).

A estabilidade da emulsão de água em petróleo (A/O) é, geralmente, viabilizada pela presença de surfactantes naturais como, por exemplo, asfaltenos, resinas, parafinas e argila. Dentre eles, considera-se os asfaltenos os principais estabilizantes (YANG, TAN e BU, 2009). O mecanismo de ação dos agentes estabilizantes naturais na emulsão A/O consiste em se adsorver na interface água-óleo formando um filme, que tende a inibir ou retardar a dissolução das gotas dispersas, o que reduz a coalescência das gotas, ou seja, a separação de fases. O filme interfacial formado por estes agentes será influenciado por fatores como temperatura, envelhecimento da emulsão, tamanho e distribuição da gota dispersa, pH, composição do óleo e concentração de sais na água (EKOTT; AKPABIO, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A presença da água na cadeia produtiva do petróleo tem como consequências a corrosão de equipamentos de processamento e tubulações, ocupação de espaço extra reduzindo a eficiência líquida de transporte e, ainda, gera custos maiores de produção. Tendo isto em vista, o tratamento da emulsão água-óleo se torna bastante necessária (ROODBARI, 2016; OJINNAKA, 2016). Algumas técnicas são aplicadas para o tratamento destes sistemas emulsionados e englobam métodos físicos, térmicos e químicos (ZOLFAGHARI *et al.*, 2016). Sedimentação gravitacional e centrifugação estão entre os métodos físicos. Os tratamentos térmicos abrangem aplicação de irradiação por micro-ondas e congelamento/descongelamento. Já a desemulsificação química consiste no aumento do desgaste do filme interfacial e redução da estabilidade provocado por um agente desemulsificante. Esta técnica é a mais utilizada entre os métodos disponíveis (ZHANG, 2012; ZHANG, XIAO, WANG, 2014; RAJAKOVIC, SKALA, 2006).

Os desemulsificantes aplicados no tratamento de emulsões água-petróleo, na maioria, são poliméricos e podem apresentar estruturas lineares, ramificadas ou dendrímicas (ATTA, 2016). Em grande parte dos casos, esses desemulsificantes poliméricos são compostos de tensoativos, ou seja, possuem natureza anfifílica, estrutura química que propicia a separação de emulsões (ZOLFAGHARI *et al*, 2016). Geralmente, os tensoativos utilizados são não iônicos, à base de poli (óxido de etileno).

Os produtos utilizados como desemulsificantes podem ser obtidos, por exemplo, por meio de reações de copolimerização, formulações de nanoemulsões contendo tensoativos não iônicos e, também, por reações de modificação química. Na literatura (WANG *et al.*, 2015; ATTA *et al.*, 2016; ROODBARI *et al.*, 2016) podem ser encontrados diferentes estudos relacionados a diversos tipos de desemulsificantes e aplicação.

A PEI é um polímero orgânico hidrossolúvel neutro que possui uma alta densidade de grupos amino. A forma ramificada da PEI possui grupos aminos primários, secundários e terciários que são quimicamente reativos, tornando a suscetível a modificações químicas. Estas modificações propiciam a incorporação de diversos grupos funcionais, tornando-a PEI aplicável em diversas áreas (SIMONS, 2007).

A utilização de PEI para modificação e obtenção de desemulsificantes é promissora, entretanto, pouco se encontra na literatura sobre sua ação em emulsões de petróleo. Então, esta Dissertação visa propor e estudar uma nova rota de modificação química para a PEI em busca da obtenção de moléculas desemulsificantes que possam ser eficientes no tratamento de emulsão água/petróleo.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi modificar quimicamente a polietilenoimina (PEI) para inserir tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno) ao longo da sua cadeia com a finalidade de sua avaliação como agentes desemulsificantes de emulsão água-petróleo.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Reação de modificação química da PEI utilizando tensoativos não-iônicos de dois tipos diferentes: à base de ácido laurílico e à base de nonilfenol, ambos etoxilados.
- 2- Purificação e caracterização dos produtos da reação, para confirmação das estruturas dos polímeros modificados.
- 3- Preparação dos sistemas desemulsificantes contendo a PEI modificada, solubilizada em diferentes meios solventes, xileno, butilglicol e etanol, e suas misturas.
- 4- Preparação e caracterização da emulsão sintética água/petróleo para a realização dos ensaios de *Bottle Test*, para avaliação da eficiência dos sistemas desemulsificantes desenvolvidos.
- 5- Avaliação da tensão interfacial água/petróleo, em presença dos sistemas desemulsificantes desenvolvidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado um levantamento bibliográfico para um melhor entendimento sobre o processo de estabilização e desestabilização de emulsões de petróleo, com foco na aplicação de desemulsificantes para promover a separação das fases água e petróleo. E ainda, descrever sobre o polímero base, a Poli(etilenoimina) (PEI), que foi utilizado na proposta de modificação química para obtenção de desemulsificantes.

3.1. FORMAÇÃO DE EMULSÕES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O petróleo ou óleo bruto consiste em uma mistura complexa de compostos, cujos elementos principais são carbonos e hidrogênios em diferentes proporções e com grupos funcionais distintos. Fatores geoquímicos (natureza do solo, condições de formação e matéria-prima original) determinarão a proporção e o comportamento de cada um destes componentes (ZORZENÃO, 2016).

Através de parâmetros de solubilidade e polaridade estes compostos químicos são divididos em quatro classes: os saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), conhecido como frações SARA (ASKE, 2002).

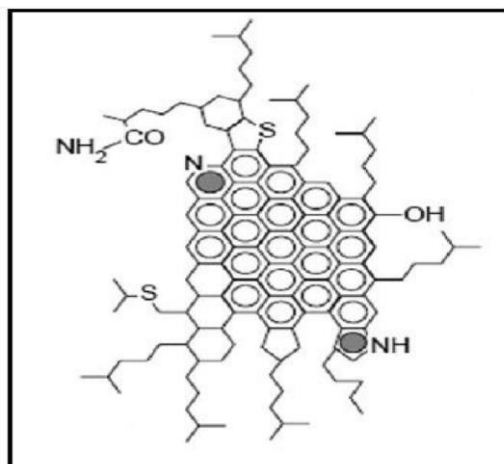
A fração de saturados são compostos apolares, conhecidos como parafinas. As parafinas possuem cadeia linear, ramificada ou cíclica. Alguns destes cicloalcanos podem ter ramificações e múltiplos anéis, mas a principal característica é ausência de ligações múltiplas (MAT *et al.*, 2005). Os aromáticos contêm compostos cíclicos com um ou mais anéis benzênicos, que possuem ou não substituintes alifáticos.

Resinas são similares aos aromáticos, diferem pela massa molar superior e a presença de pelo menos um heteroátomo na estrutura do anel, o que as tornam mais polares (RAMALHO; LECHUGA; LUCAS, 2010). Os asfaltenos apresentam uma complexidade estrutural e, por isto, sua estrutura ainda não é bem definida (Figura 1). São definidos como a fração do petróleo que é insolúvel em n-alcanos (pentano, hexano e heptano) e solúvel em solventes aromáticos (tolueno e benzeno). É considerado a fração mais polar e de maior massa molar do óleo e, em sua composição, apresentam anéis aromáticos policondensados, radicais alquílicos, um ou mais heteroátomos, além de metais como o ferro, vanádio e níquel (ASKE, 2002; HONSE *et al.*, 2012).

Apesar da literatura apresentar um consenso no que diz ser a composição dos asfaltenos, a determinação das massas molares dos mesmos apresenta grandes controvérsias. Alguns estudos apontam que a capacidade de auto associação e a formação de agregados moleculares dos asfaltenos dificultam a obtenção de distribuição de massa molar média (Mw), o que estaria sendo calculado seria a massa molar do agregado e não das moléculas de asfaltenos (HONSE *et al.*, 2012).

Estudos presentes na literatura propuseram modelos para estudar a forma de agregação dos asfaltenos, entre eles: Modelo de Pfeifer e Saal (1939), Modelo de Yen (1967), e Modelo de Yen Modificado (2011). É comum para os três modelos que a auto associação dos asfaltenos dependem da aromaticidade do solvente, temperatura, pressão e co-solutos como a resina (SJÖBLOM *et al.*, 2003)

Figura 1. Estrutura hipotética dos asfaltenos.



Fonte: Adaptado de LANGEVIN *et al.*, 2004.

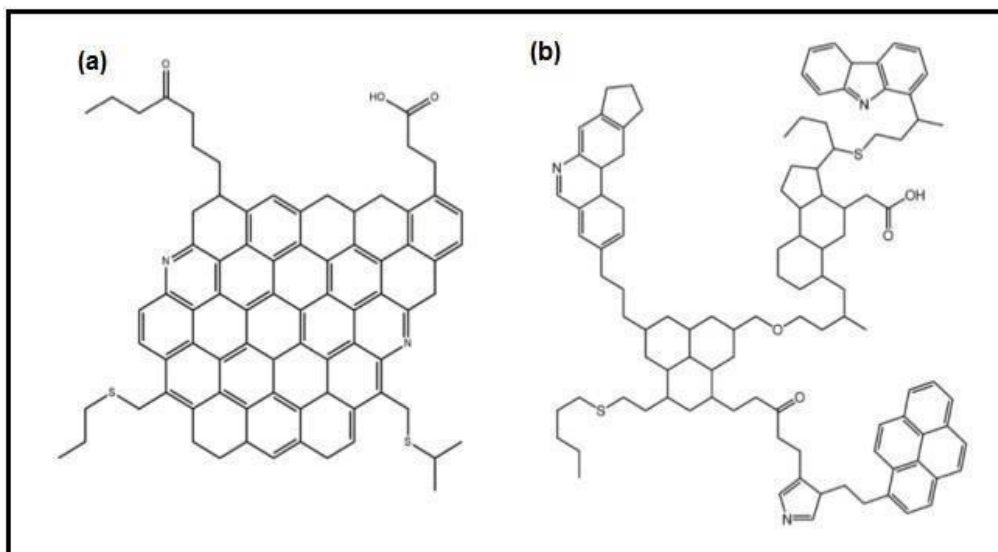
Atualmente, para explicar a estrutura dos asfaltenos, foram propostos os modelos continental e arquipélago. No modelo arquipélago (Figura 2b), os asfaltenos são representados por vários sistemas de pequenos anéis condensados ligados entre si pelos radicais alquilas (BADRE *et al.*, 2006). No modelo continental (Figura 2a), a molécula possui uma região central de anéis aromáticos condensados e a atração se dá por meio de interações entre camadas de poliaromáticos.

Outro aspecto importante dos asfaltenos são suas propriedades interfaciais. Parte dos grupos funcionais presentes no mesmo são hidrofílicos, por outro lado, os hidrocarbonetos constituem a parte lipofílica. Em consequência, os asfaltenos possuem superfície ativa podendo ser adsorvidos nas interfaces sólido/líquido e líquido/líquido (SJÖBLOM *et al.*, 2015). A presença de asfaltenos nas interfaces é a principal razão da estabilidade de emulsões água em óleo formadas na produção do petróleo.

Emulsão água-petróleo: formação e estabilidade

Emulsão consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis formando um sistema heterogêneo, sendo uma fase dispersa (menor fração, na forma de gotas) e outra contínua (fase dominante) (SENA, 2011). A classificação da emulsão (Figura 3) depende da sua fase dispersa e do meio contínuo. Quando a água está dispersa na fase oleosa, a emulsão é do tipo água em óleo (A/O). Porém se água for a fase contínua, diz-se que a emulsão é do tipo óleo em água (O/A) (SANTOS *et al.*, 2006). Além destes tipos de emulsões existe ainda a emulsão múltipla, onde a fase dispersa é uma emulsão (Figura 4) (BRITTO, 2013).

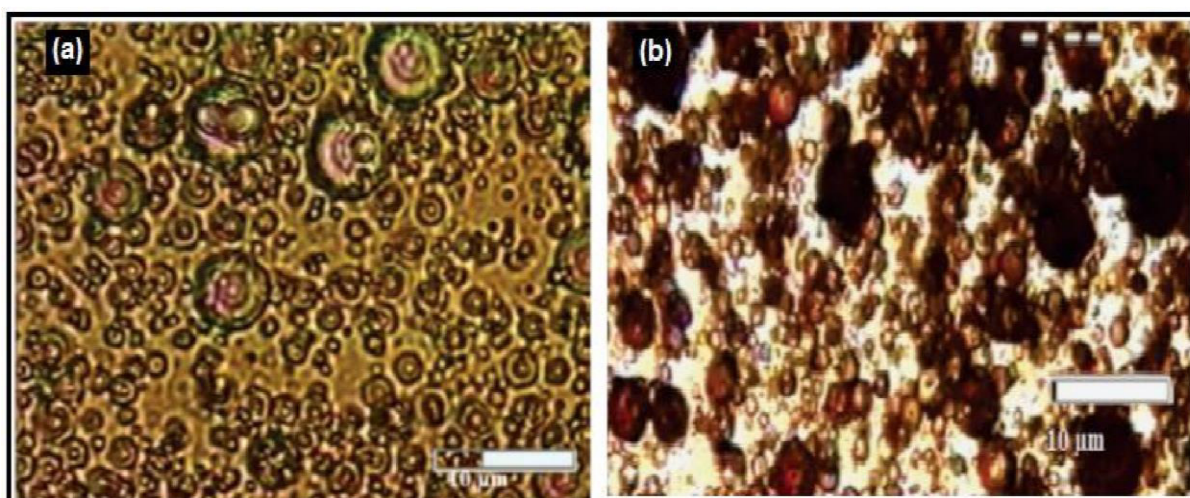
Figura 2. Modelos estruturais do asfalto (a) Modelo continental e (b) modelo arquipélago.



Fonte: Adaptado de DURANG, 2010.

A indústria petrolífera gera emulsões em diferentes estágios da sua cadeia produtiva (LANGEVIN *et al.*, 2004), sendo mais comum a emulsão A/O. A água é um dos contaminantes mais indesejados da produção do petróleo, e quando emulsionada dificulta ainda mais sua remoção. Esta água pode ser proveniente do próprio reservatório (água de formação) ou introduzida ao sistema como consequência do método de recuperação secundária ou avançada (OLIVEIRA, 2015).

Figura 3. Micrografia gráfica de: (a) Emulsão do tipo A/O e (b) Emulsão do tipo O/A.



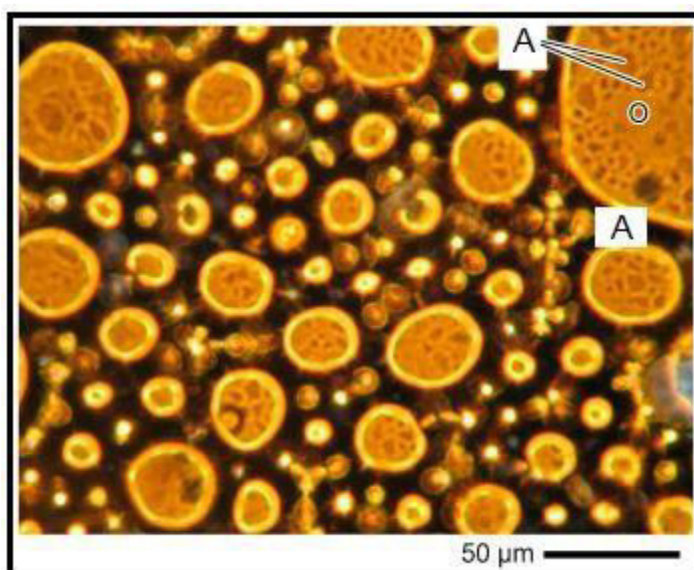
Fonte: Adaptado de ATTA, ALLOHEDANA & EL-MAHDY, 2014.

A formação da emulsão A/O ocorre em função da presença de agentes emulsificantes naturais presentes no petróleo, tais como os asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos. Estes emulsificantes possuem capacidade de adsorção na interface água-óleo para formar um filme interfacial, comprometendo a floculação e a coalescência das gotas e, conseqüentemente, tornando a emulsão mais estável (ZADYMOVA *et al.*, 2017). A estabilidade deste filme interfacial será influenciada por fatores como a temperatura, envelhecimento da emulsão, tamanho e distribuição da gota dispersa, pH, composição do óleo e concentração de sais na água (EKOTT; AKPABIO, 2010; OLIVEIRA, 2015).

A hipótese mais provável do mecanismo de estabilização da emulsão água-petróleo propõe que agregados de asfaltenos se adsorvem na interface água-óleo formando uma camada rígida e elástica nas gotas dispersas. E o que contribui para esta estabilidade é a alta viscosidade da fase contínua, volume baixo de fase dispersa, tamanho reduzido das gotas dispersas e baixa tensão interfacial (EKOTT; AKPABIO, 2010).

CANEVARI (1982) mostrou que agentes emulsificantes naturais presentes no petróleo bruto impedem que as gotas dispersas coalesçam devido os mesmos estarem adsorvidos na sua superfície, fazendo com que as gotas resistam a ruptura. Um estudo realizado por FINGAS (2014) relatou que os asfaltenos são os principais estabilizantes da emulsão e que as resinas auxiliam na solvatação dos asfaltenos.

Figura 4. Microscopia gráfica de um emulsão múltipla do tipo água/óleo/água.

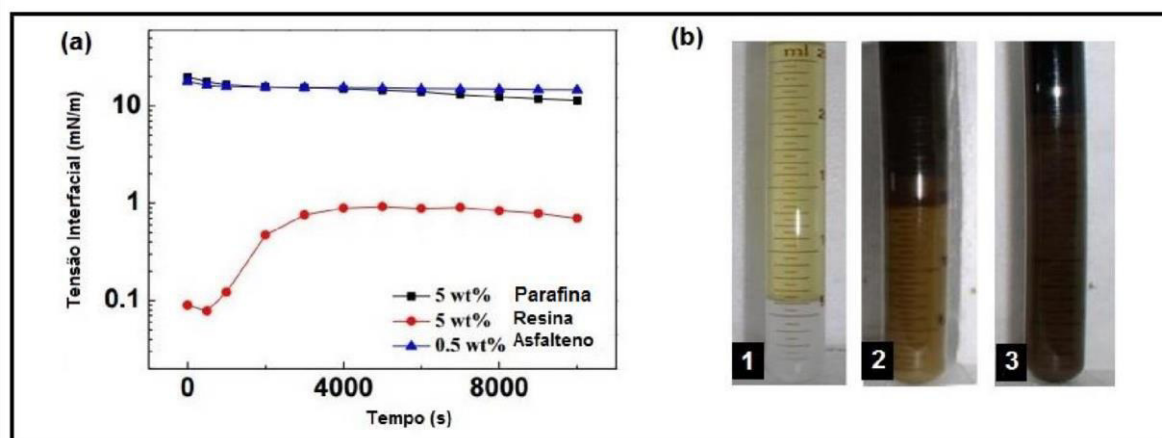


Fonte: Adaptado de ZADYMOVA *et al.*, 2017.

ZHANG (2016) apresentou um estudo sobre o efeito da resina, parafinas e asfaltenos nas propriedades interfaciais e na estabilidade da emulsão. Uma das propriedades estudadas foi a tensão interfacial para emulsões obtidas com cada componente separadamente. As medidas de tensão interfacial (Figura 5a), por exemplo, mostram que os asfaltenos formam a emulsão mais estável (Figura 5b), quando comparada com as outras, em função da tensão interfacial ser superior, logo, o filme interfacial ser mais estável.

Lv (2017) estudou as propriedades dos asfaltenos através de simulação de molecular dinâmica (MD), que consiste em um programa computacional no qual é possível estudar os movimentos físicos de uma molécula. Este autor observou que os asfaltenos se depositam na interface água-óleo de forma desordenada (Figura 6), porém predominantemente orientados de forma vertical, o que diminui o impedimento estérico causado pelas moléculas de asfaltenos. Consequentemente, o empacotamento dessas moléculas foi maior, o que aumenta a estabilização das emulsões de petróleo em campos petrolíferos.

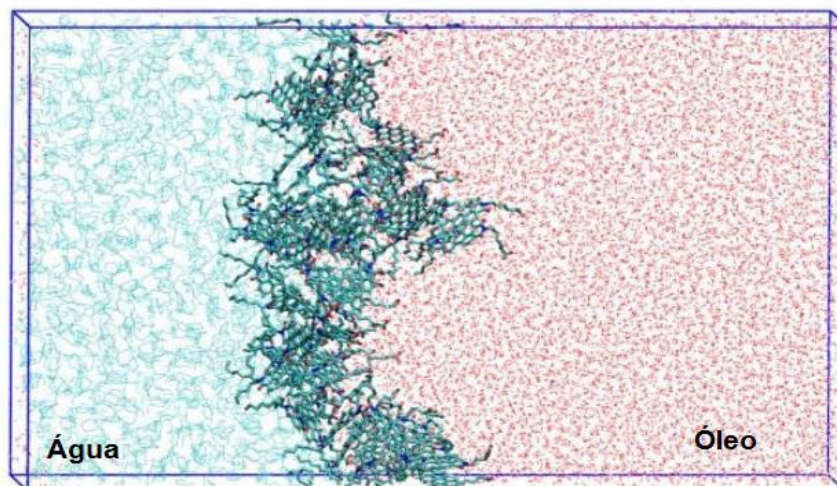
Figura 5. (a) Medidas de tensão interfacial (b) Emulsão de água-petróleo estabilizada por: (1) parafinas; (2) Resina e (3) Asfaltenos.



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2016.

O estudo sobre os fatores que afetam a estabilidade da emulsão é essencial para o desenvolvimento de novos métodos de desestabilização e, ainda, conhecer outros fatores que possam afetar emulsões estáveis.

Figura 6. Representação da aglomeração de asfaltenos na interface água óleo.



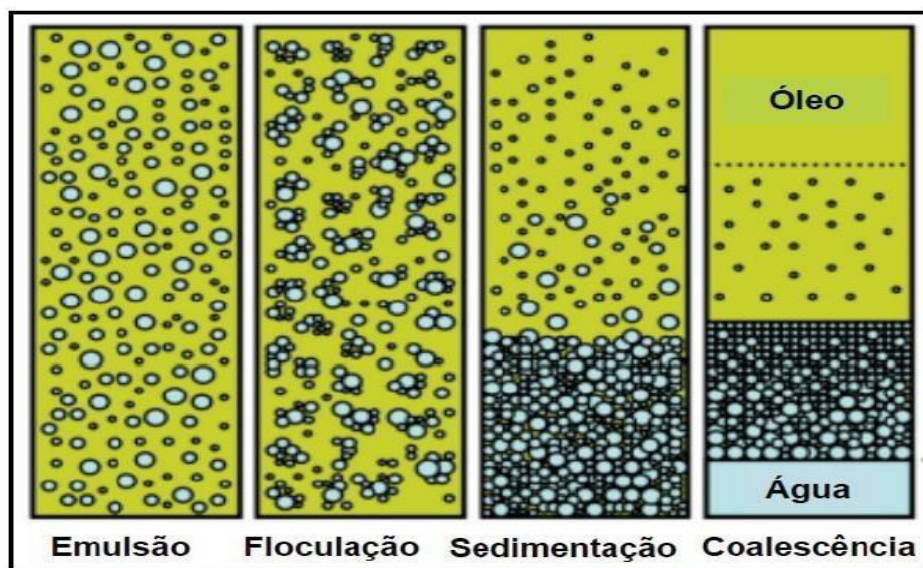
Fonte: Adaptado Lv *et al.*, 2017.

3.2. DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO DE PETRÓLEO

A quebra ou desestabilização de emulsões pode ocorrer através de três fenômenos principais: a floculação, a sedimentação e a coalescência (Figura 7). Na floculação, há uma tendência de agregação das partículas sem que a área superficial sofra alguma mudança. O processo de sedimentação ocorre através da diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua. A coalescência consiste no rompimento do filme interfacial das gotas com a consequente fusão das mesmas, formando gotas maiores e, por ação gravitacional, ocorre a sua sedimentação (KELESOGLU *et. al.*, 2015; KOKAL, 2005; ASKE, 2002).

A desestabilização da emulsão de petróleo é possível através de métodos físicos, térmicos e químicos. Os tratamentos físicos incluem processos de sedimentação gravitacional, centrifugação e flotação. Por outro lado, os térmicos consistem na aplicação de irradiação por micro-ondas e congelamento/descongelamento. E a desemulsificação química, consiste no aumento do desgaste do filme interfacial e redução da estabilidade provocado por um produto químico desemulsificante (ZHANG, 2012; ZHANG, XIAO, WANG, 2014; RAJAKOVIC, SKALA, 2006).

Figura 7. Representação de fenômenos envolvidos na desestabilização da emulsão.



Fonte: Adaptado de KELESOGLU *et. al.*, (2015).

A literatura apresenta diversas pesquisas sobre técnicas de tratamento da emulsão de petróleo. KUKIZAKI e GOTO (2008) apresentaram um estudo sobre a desemulsificação através de permeação em membranas de vidro poroso Shirasu (SPG). O autor investigou o efeito da proporção de tamanho de gota / poro da membrana em emulsões de água em óleo. Os resultados mostraram que as membranas SPG são eficientes para o processo de desemulsificação da emulsão água-petróleo quando o diâmetro médio da gota foi maior do que o diâmetro do poro da membrana.

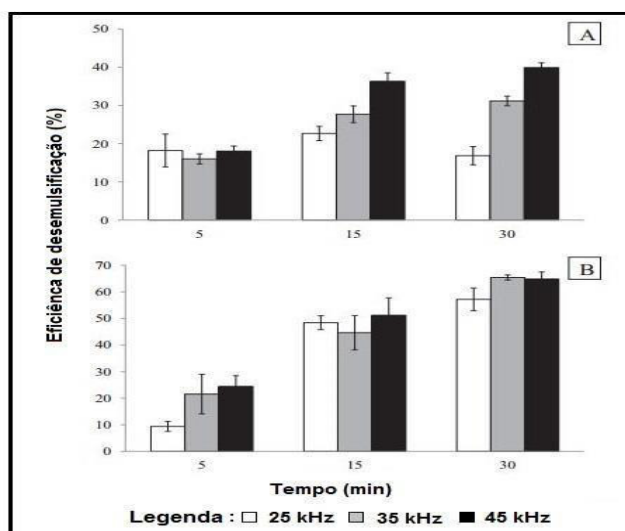
EDVOKIMOV e LOSEV (2014) estudaram a influência do teor de água no processo de desemulsificação por micro-ondas. As condições ótimas da irradiação por micro-ondas para desemulsificar um sistema foram determinadas calculando a quantidade de energia de microondas necessária para o início da separação de fases. Entre as emulsões estudadas, observou-se consumo mínimo de energia em frações volumétricas de água 18% e 56%.

ANTES e colaboradores (2017) realizaram um estudo para avaliar a frequência de ultrassom (US) para a desemulsificação de emulsões de óleo cru. Para isto, foram realizados ensaios de desemulsificação utilizando banhos de ultrassons operando em frequências de 25 à 1146 kHz com emulsões sintéticas de petróleo com teores de água de 12%, 35% e 50% e distribuição de tamanho de gota mediano.

A desemulsificação foi alcançada entre as frequências 25 – 45 kHz (Figura 8) em todas as emulsões testadas, não havendo alterações nos resultados obtidos quando a frequência foi superior a 45 kHz. Os autores também constataram que a eficiência máxima (65%) desta técnica foi relativamente alta pois não houve adição de desemulsificantes.

A desemulsificação química é o método mais utilizado dentre as técnicas física, acústica, térmicas e eletrostática (ATTA *et al.*, 2016). Ainda que tais metodologias tenham várias vantagens, elas não satisfazem completamente os requisitos indústrias, e, por isto diversos tratamentos químicos estão em desenvolvimento para alcançar melhores resultados no que tange a separação da água do óleo (WU e XU, 2005).

Figura 8. Eficiência de desemulsificação para emulsões com teor de água (A) 12% e (B) 50%.



Fonte: Adaptado de ANTES *et al.*, 2017.

3.2.1. Desemulsificantes

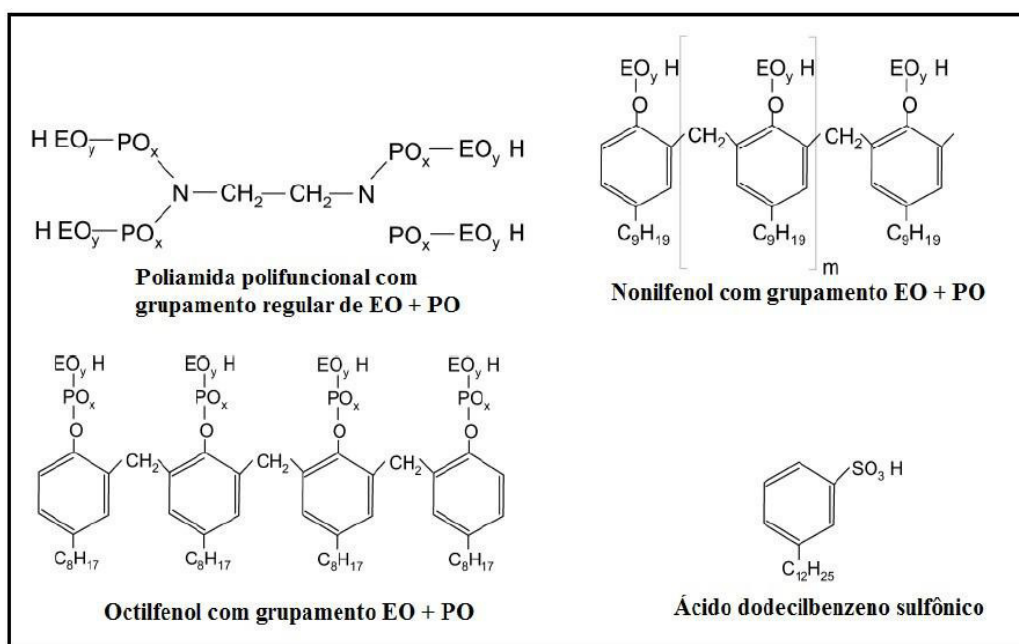
A aplicação de agentes químicos com função desestabilizadora em sistema de emulsões de petróleo é algo corrente. Normalmente, estes agentes tratam-se de substâncias específicas formuladas contendo uma ou mais espécies ativas, além de solventes que reduzem a viscosidade dos aditivos, auxiliam na sua dispersão ou podem atuar como co-aditivos (COUTINHO, 2005; BRITTO, 2013).

Geralmente, estes aditivos desemulsificantes são tensoativos, em função destas substâncias apresentarem boa atividade interfacial e capacidade de migração para interface água-óleo, podendo deslocar os estabilizantes naturais do petróleo.

Os tensoativos poliméricos, iônicos ou não-iônicos, como copolímeros de poli (óxido de etileno) –poli (óxido de propileno) (PEO-PPO), resinas etoxiladas, nonilfenóis e fenóis etoxilados, ácidos sulfônicos, além de líquidos iônicos e até materiais biodegradáveis podem estar presentes nas formulações de sistemas desemulsificantes (OLIVEIRA, 2015; BRITTO, 2013). A Figura 9 mostra algumas estruturas de desemulsificantes.

ADILBEKOVA e colaboradores (2014) estudaram a utilização de misturas de copolímeros em bloco não-iônicos à base de polióxidos dissolvidos em solventes orgânicos (Querosene e Benzeno) como desemulsificantes para o tratamento de petróleo bruto do campo de Aksaz e Zhanaozen, região central da República do Cazaquistão.

Figura 9. Estrutura molecular de alguns tipos de desemulsificantes. EO_y = bloco composto por poli(óxido de etileno) e PO_x = bloco composto por poli(óxido de propileno).



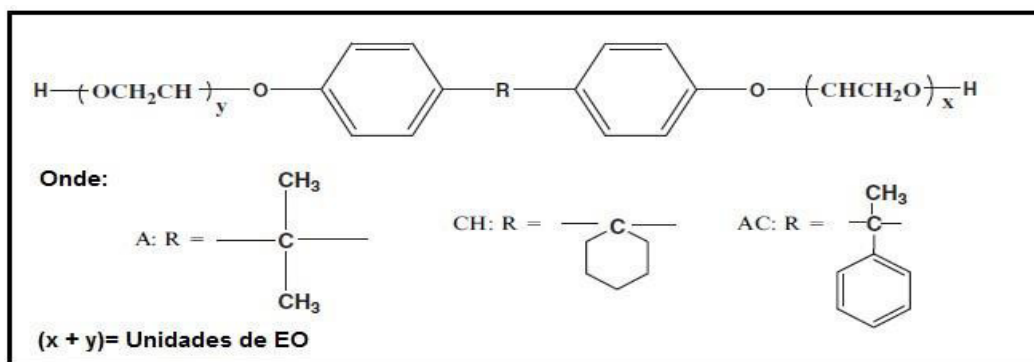
Fonte: KOKAL, 2005.

A influência de desemulsificantes nestes óleos foi estudada por estes autores pela primeira vez. A desemulsificação do óleo proveniente de Zhanaozen, através de *bottle test*, não foi possível com a mistura de aditivos e nem com auxílio de temperatura (remoção máxima de 2% de água à 70°C). Já para o óleo do campo de Aksaz, alcançou-se 51% de remoção da água na temperatura de 40°C.

Copolímeros de PEO, PPO e óxido de alqueno diéster foram empregados por AL-SABAGH e colaboradores (2016) no processo de desemulsificação de emulsões de petróleo bruto e em condições de reservatório (Temperatura de 85 °C e pressão de 1700 psi). Os autores alternaram o tamanho da cadeia de PPO e PEO de cada desemulsificante, para analisar de que forma isto iria impactar na eficiência de remoção de óleo. Através dos resultados foi possível constatar que o aumento do comprimento de cadeia diminui o valor do HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico) da molécula, tornando mais solúvel na fase oleosa, especialmente o PPO. Há um aumento da atividade interfacial que anula o gradiente de tensão interfacial, acelerando o processo de coalescência.

A síntese para obtenção de novas moléculas com ação desemulsificante é algo que está bastante presente na literatura, como a reportada por AL-SABAGH e colaboradores (2011) que sintetizaram desemulsificantes à base de bisfenol com diferentes unidades de EO e grupo R distintos (Figura 10), e aplicaram em emulsões sintéticas de petróleo para estudar sua eficiência. Os resultados apresentados mostraram que a estrutura química dos desemulsificantes influenciou na interação da parte hidrofílica da molécula (EO) com a água. A presença do anel aromático para o Bisfenol com R = AC, tornou a molécula mais rígida e, por isto, a interação EO-água ficou comprometida. Isto reduziu a capacidade de captação das gotas de água emulsionadas e, conseqüentemente, os valores de eficiência na remoção de água do óleo foram menores para este bisfenol que para o bisfenol alifático (R=A) e o alifático aromático (R=CH). Sobre o número de unidades de EO, os autores constataram que melhor o desempenho dos desemulsificantes ocorreu na presença de maior número de EO.

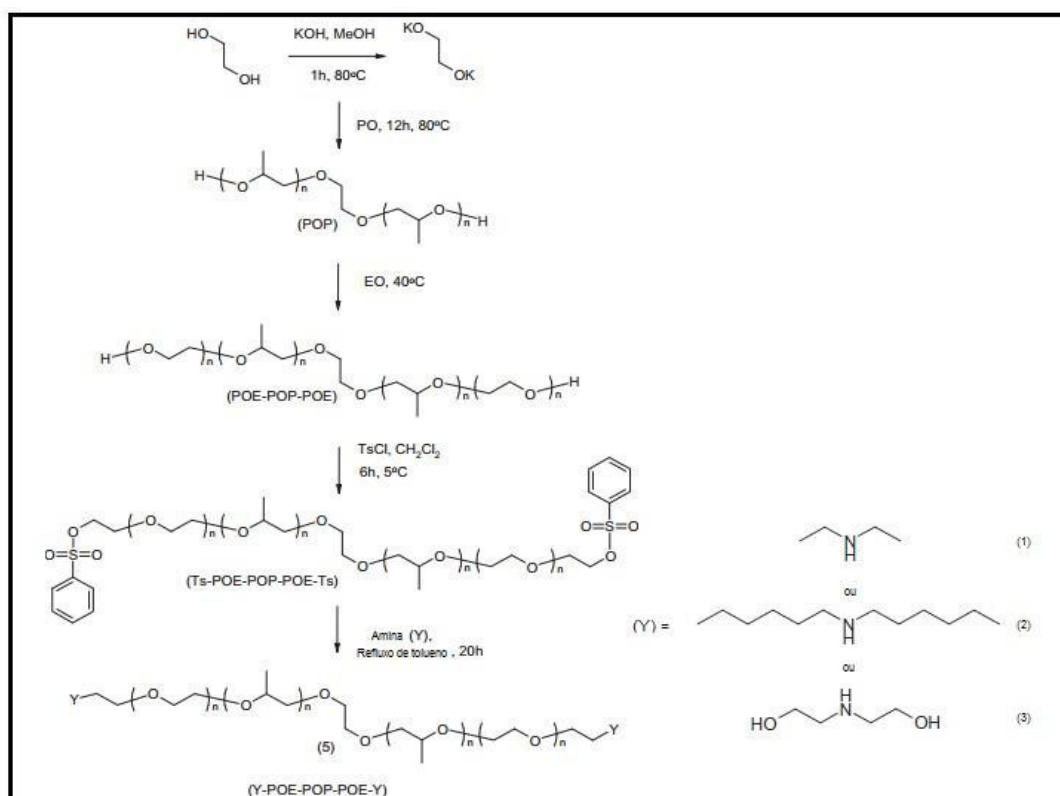
Figura 10. Estrutura do bisfenol



Fonte: Adaptado de AL-SABAGH *et al.*, (2011).

Em uma pesquisa recente, FLORES-SANDOVAL e colaboradores (2017) propuseram a síntese de um copolímero em bloco de PEO-PPO-PEO bifuncionalizado com diferentes aminas (Figura 11), e avaliaram sua função desmulsificante. As análises de separação gravitacional realizada pelos autores mostraram que os copolímeros bifuncionalizados com a amina (3), em função da presença do grupamento hidroxila, alcançaram maior valor de remoção de água, 75%. A presença da hidroxila aumentou a polaridade da molécula, o que colaborou para remoção da água. Os desmulsificantes com dialquilaminas ((1) e (2)) apresentaram valores mais baixos de desmulsificação (64% e 25 %, respectivamente). Apesar da ausência da hidroxila, a amina (1) apresentou um bom resultado de remoção de água, podendo concluir que a estrutura da amina desempenhou um papel importante na eficiência do copolímero funcionalizado.

Figura 11. Síntese de copolímeros de PEO-PPO-PEO bifuncionalizados com diferentes aminas.



Fonte: Adaptado FLORES-SANDOVAL et al., 2017.

3.2.2. Aplicação de desemulsificantes: mecanismo de desemulsificação

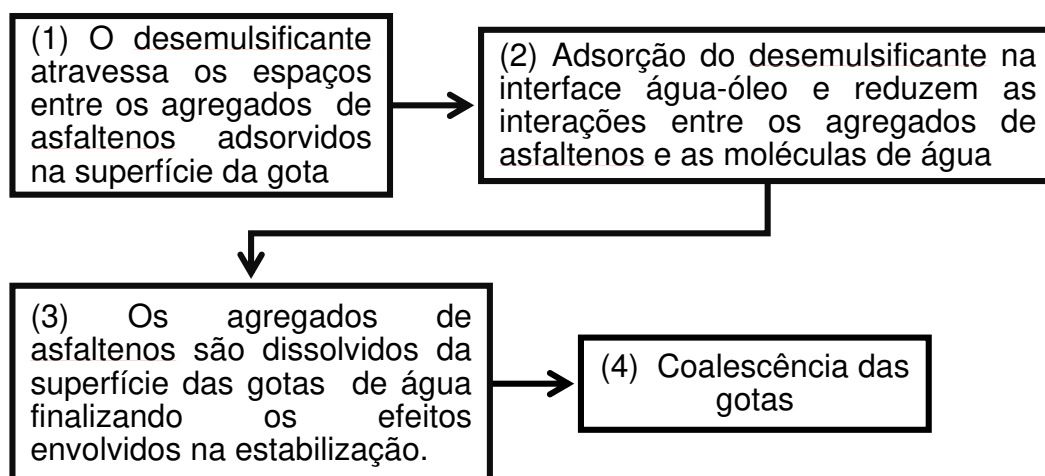
A quebra da emulsão de petróleo pelo tratamento químico consiste na adição de aditivos, conhecidos como desemulsificantes, com auxílio de temperatura e agitação (RAMALHO, 2009). Os desemulsificantes são, em sua maioria, substâncias orgânicas poliméricas que combinados a determinados solventes formam sistemas desemulsificantes, que irão agir de forma diferente para cada tipo de petróleo (COUTINHO, 2005).

Entre as características principais que o desemulsificante deve possuir, estão:

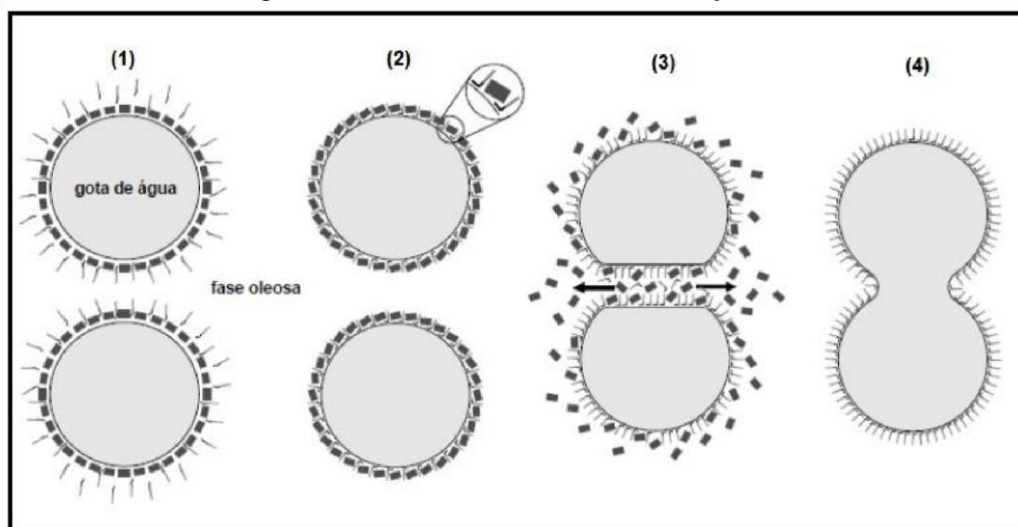
- ação floculante;
- interação com a interface água-óleo;
- habilidade de desestabilizar o filme interfacial;
- capacidade de adsorção na interface, com o intuito de alterar as propriedades interfaciais.

Diversos mecanismos de desemulsificação foram propostos, no entanto todos apresentam pontos semelhantes como a rápida adsorção na interface e o deslocamento dos emulsificantes naturais, com consequente formação de filmes finos e frágeis (RAMALHO, 2009; CUNHA, 2007; URDHAL *et al*, 1993; BRITTO, 2013). Em 2009, RAMALHO descreveu as etapas (Figura 12) do mecanismo de desemulsificação (Figura 13):

Figura 12. Esquema representativo das etapas do mecanismo de desemulsificação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13. Mecanismo de desemulsificação.

Fonte: Adaptado de RAMALHO, 2009.

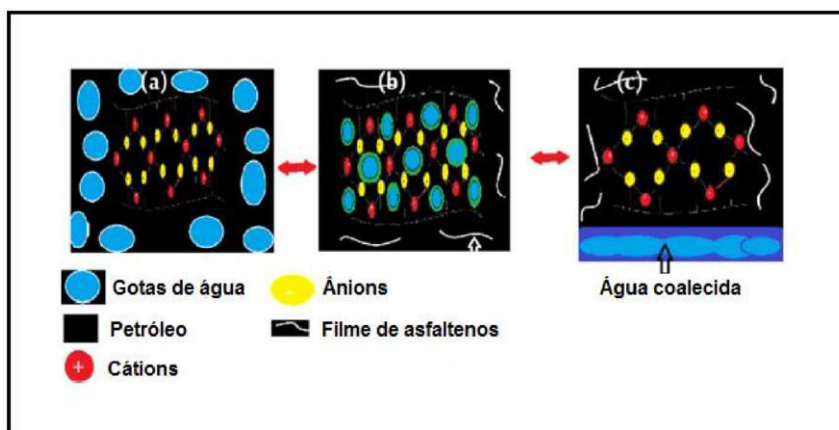
KANG e colaboradores (2006) estudaram a influência da adição de desemulsificante no filme interfacial entre a água e o óleo, através de fatores como o tempo de vida e a taxa de desgaste do filme interfacial. Os resultados mostraram que a adição do desemulsificante tornou o filme interfacial mais fino, reduzindo a resistência e o tempo de vida. Os autores também concluíram que a redução da espessura do filme interfacial estava diretamente ligada ao mecanismo de desemulsificação. Segundo eles, os desemulsificantes substituíram os emulsificantes temporariamente e, isto, reduziu a viscosidade interfacial e a elasticidade do mesmo, o que facilitou a coalescência das gotas.

Assim como KANG e colaboradores (2006), LANGEVIN & ARGILLIER (2016) também afirmaram em sua pesquisa que os desemulsificantes substituem a espécie estabilizadora da emulsão *in situ*, agindo contra o gradiente de tensão interfacial e, ainda, mostraram que camada formada pelas moléculas desemulsificantes são capazes de diminuir o módulo elástico de compressão, o que desestabilizou a emulsão de petróleo facilmente.

Um novo mecanismo de desemulsificação (Figura 14) de emulsão água-petróleo foi proposto por ATTA e colaboradores (2016) através da aplicação de poli(líquido iônicos) (PIL's) à base do copolímero 2-acrilamido-2-ácido metil-propano sulfônico-co-hidróxi-etil metacrilato (AMPS-EOA / HEMAP) na desemulsificação de uma emulsão sintética água-petróleo.

O estudo mostrou que devido à forte interação e a neutralização de cargas entre os cátions e ânions das moléculas de PIL's e os heteroátomos dos agregados de asfaltenos, o filme que envolve a gota de água foi parcialmente dissolvido e substituídos por PIL's. E então, houve movimento das camadas de asfaltenos e, assim, facilitou mais ainda a interação dos PIL's com as gotas de água, favorecendo a formação de um filme interfacial de PIL's. A interação dipolo-dipolo e ligações hidrogênicas entre as partes hidrofílicas da PIL's, aproximaram as gotas de água e estas coalesceram em gotas maiores. Por força da gravidade houve a separação de fases da emulsão.

Figura 14. Mecanismo de desemulsificação de emulsão de petróleo usando PIL's (a) Dispersão de PIL's (b) Dispersão do asfalteno que envolve a água (c) Coalescência das gotas de água.

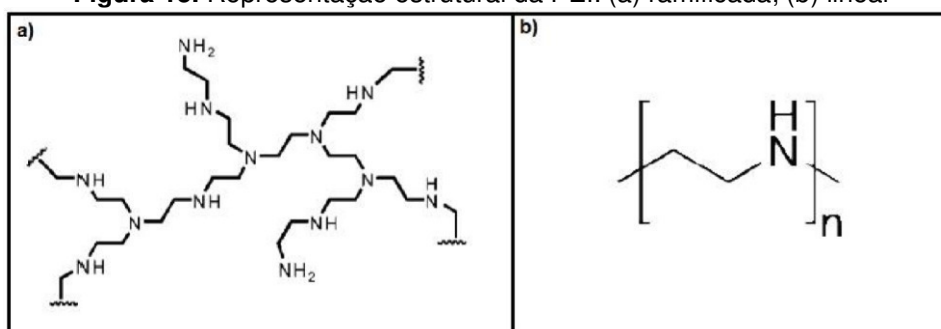


Fonte: Adaptado de ATTA *et al.*, 2016.

3.3. POLIETILENOIMINA (PEI)

O polímero foco deste trabalho, a poli(etilenoimina) (PEI), é uma macromolécula hidrossolúvel que apresenta alta densidade de grupos aminos. Estes são passíveis de sofrer reações que podem modificar as características do polímero (WINDSOR, NEIVANDT e DAVIES, 2001). A PEI pode ser encontrada na forma ramificada ou linear (Figura 15).

A PEI linear é composta apenas por grupos aminos secundários, sendo esta mais estudada que a PEI ramificada. A presença de diversos grupos aminos primários, secundários e terciários ao longo da cadeia da PEI ramificada tornam o polímero mais suscetível a modificações e, assim, há uma derivatização de grupos funcionais resultando em características variadas.

Figura 15. Representação estrutural da PEI: (a) ramificada; (b) linear

Fonte: BELLETTINI, 2012.

Devido essa variedade de propriedades da PEI ramificada, há aplicações em diversas áreas como fármacos, produtos alimentícios, desemulsificantes, tratamento de água, dessalinização e outros (WANG, WANG, YAN, 2006).

Em função da versatilidade de aplicação que a PEI modificada oferece, a literatura dispõe de inúmeras pesquisas sobre a modificação e aplicação da PEI. Dentre esses trabalhos encontram-se, por exemplo, a modificação química da PEI para introdução de grupos alquila que serviram de agentes de expansão de libertação de CO₂ na produção de espumas de uretano publicado por LIU e colaboradores (2017).

Na área de fármacos, a PEI é modificada quimicamente para obtenção de componentes com função de carreadores de materiais genéticos (DEY, 2011; KIM, 2012). Também são encontrados pesquisas da PEI para o tratamento de água, como o descrito por HETHNAWI e colaboradores (2017), que funcionalizaram a PEI com nanopartículas de piroxeno para o tratamento de água residual da indústria têxtil.

Dentro da indústria do petróleo, GUANCHENG e colaboradores (2016) pesquisaram a utilização da PEI como inibidor de xisto em fluidos de perfuração. Já WANG e colaboradores (2015), apresentaram a síntese de um copolímero em bloco de PEO-PPO tendo a PEI como base para avaliar a sua ação desemulsificante no tratamento de emulsões sintéticas de petróleo. Os resultados mostraram que o copolímero foi capaz de remover a água do petróleo, e que os copolímeros com uma quantidade maior de PEO na sua estrutura alcançaram melhores eficiências na separação das fases água/petróleo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Os produtos químicos usados nesta Dissertação encontram-se mostrados a seguir.

- Água deionizada e destilada.
- Água deuterada, proveniente da Sigma-Aldrich, utilizada como recebida.
- Álcool Etílico 99% PA, proveniente da Sigma-Aldrich, utilizado como recebido.
- Butilglicol (Etilenoglicol Monobutil-éter), proveniente da Sigma-Aldrich, utilizado como recebido.
- Clorofórmio PA (Estabilizado em amileno), proveniente da Sigma-Aldrich, utilizado como recebido.
- Polietilenoimina, ramificada, $M_n \sim 10.000$ (GPC), isenta de água (PEI LW), proveniente da Sigma Aldrich, utilizada como recebida.
- Tensoativos não iônicos à base de ácido laurílico etoxilado: Ultrol L100 (10 unidades de EO; HLB=13,9) e Ultrol L230 (23 unidades de EO; HLB=16,8), provenientes da Oxiteno, utilizados como recebidos.
- Tensoativos não iônicos à base de nonilfenol etoxilado: Ultranex NP95 (9,5 unidades de EO; HLB=13) e Ultranex NP150 (15 unidades de EO; HLB=15), provenientes da Oxiteno, utilizados como recebidos.
- Xileno, proveniente da Sigma-Aldrich, utilizado como recebido.

4.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos usados nesta Dissertação encontram-se mostrados a seguir.

- Agitador Ultra-Turrax T 50, IKA;
- Balança digital BEL 5202;
- Balança Digital Marte AL500;
- Banho de circulação Thermo Haake C10
- Conjunto de titulação por Karl Fischer 870 KF Titrino Plus, da Metrohm;

- Cronômetro digital, Technos YP2151;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, RMN, VARIAN, modelo Mercury 400;
- Liofilizador L108, Liotop;
- Micropipeta Transferpettor de 2,5-10 μL de capacidade, da Brand;
- Placas de agitação e aquecimento, GEHAKA;
- Placas de agitação e aquecimento, IKA;
- Tensiômetro digital modelo K100 C, Kruss, método da placa de Wilhelmy.

4.3. METODOLOGIA

As metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho serão descritas a seguir e estão organizadas da seguinte forma: modificação química da PEI; caracterização dos produtos obtidos nas reações de modificação; caracterização da amostra de petróleo; preparo da emulsão sintética água/petróleo; preparo dos sistemas desemulsificantes à base de PEI modificada; ensaios de separação gravitacional água/petróleo (*Bottle Test*) e ensaios de tensão interfacial água-petróleo.

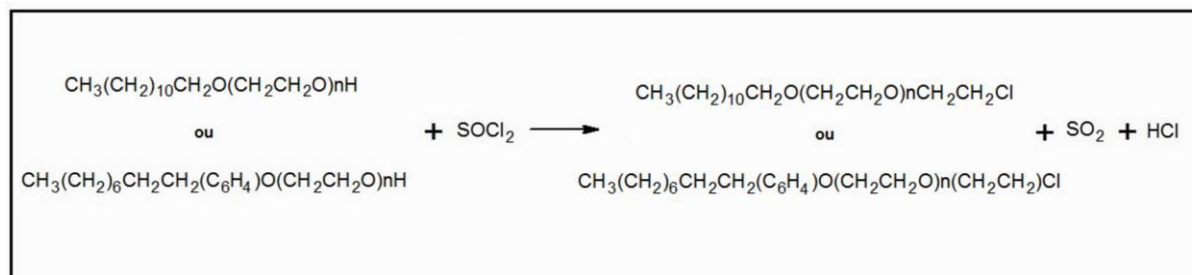
4.3.1. Modificação química da PEI

A reação de modificação química da PEI e sua metodologia está baseada em trabalhos anteriores (SIMONS, 2007; PARK, WANG, KLIBANOV, 2006) e foi dividida em duas etapas: obtenção do cloreto de alquila a partir dos tensoativos não iônicos e a modificação química da PEI propriamente dita.

A primeira etapa consistiu na obtenção de um cloreto de alquila, como mostrado na Figura 16. Para tanto, em um balão de 3 bocas, 20g de tensoativo não iônico foi dissolvido em 20 mL de clorofórmio sob agitação magnética, e, em seguida, foi adicionado cloreto de tionila (SOCl_2), na proporção 1:1, dissolvido em 15 mL de clorofórmio. Manteve-se o sistema (Figura 17) em agitação magnética, atmosfera inerte e banho de resfriamento, na temperatura de 40°C. Nesta reação há liberação do gás ácido clorídrico (HCl), neutralizado por uma solução 0,1 M de Hidróxido de sódio (NaOH), colocada em um recipiente coletor para a observação da saída de gases.

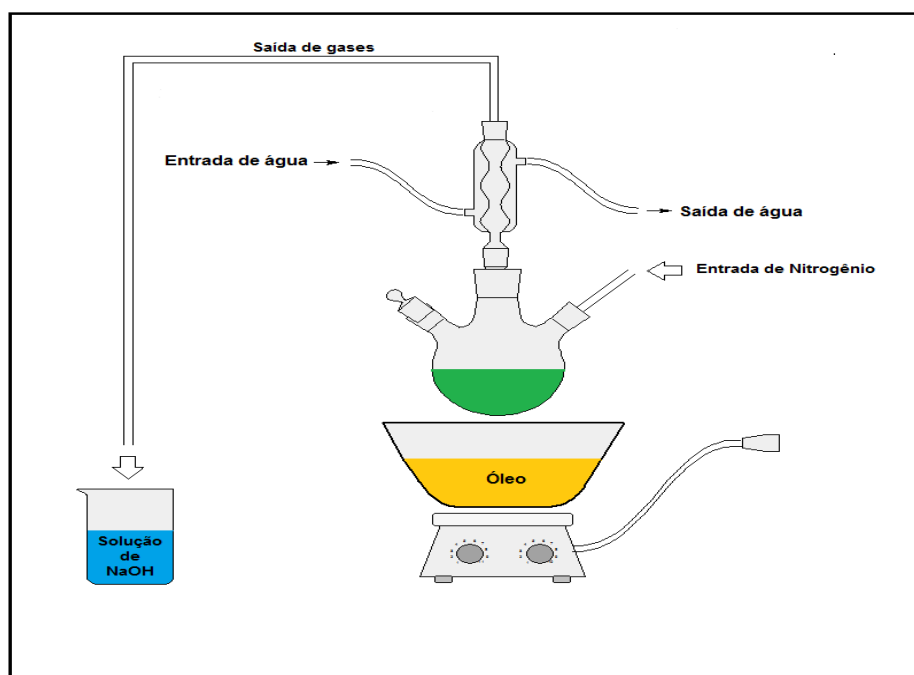
A liberação do gás HCl foi utilizada como parâmetro de término da reação: quando o borbulhamento do gás na solução de NaOH cessou, a reação foi finalizada, sendo o tempo médio de reação de cerca de 3 horas.

Figura 16. Reação de obtenção do cloreto de alquila.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 17. Representação do sistema utilizado para as reações.



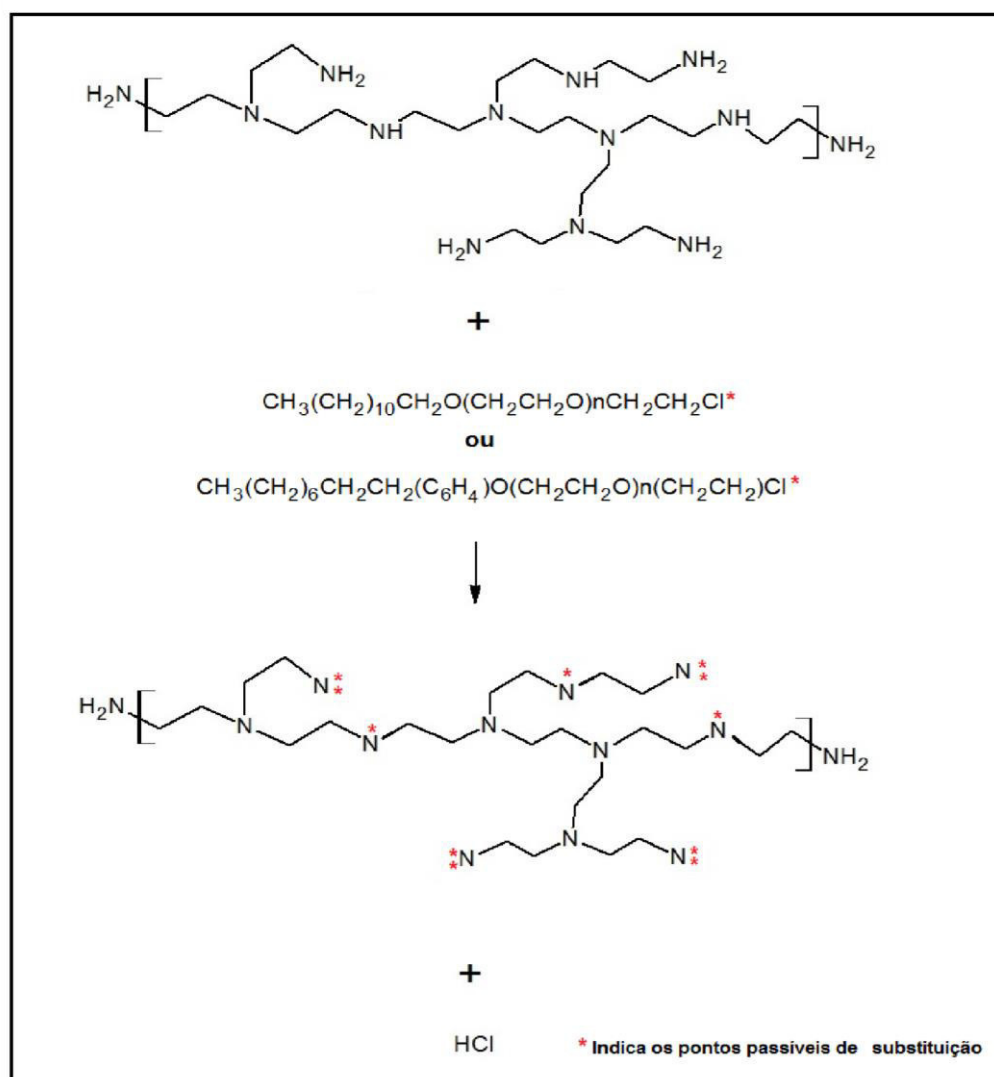
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os tensoativos não iônicos utilizados nestas sínteses foram:

- à base de ácido laurílico etoxilado: Ultrol L100 (10 unidades de EO; HLB=13,9) e Ultrol L230 (23 unidades de EO; HLB=16,8);
- à base de nonilfenol etoxilado: Ultranex NP95 (9,5 unidades de EO; HLB=13) e Ultranex NP150 (15 unidades de EO; HLB=15).

Para a segunda etapa da reação (Figura 18), inicialmente foi preparada uma solução dissolvendo-se a PEI em 10 mL de clorofórmio. A massa de PEI utilizada obedeceu a proporção 1:1, considerando a massa molar do mero deste polímero (44 g/mol). A adição da solução contendo a PEI ao sistema obtido na primeira etapa foi feita por gotejamento e, em seguida, a temperatura da reação foi elevada até 50°C, mantendo-se este novo sistema nestas condições por 24 horas. Ao término da reação, a PEI modificada foi colocada em uma membrana de diálise (Figura 19), que foi mergulhada em bécher com 4 litros de água destilada e deionizada e mantida por 3 dias, sob agitação magnética de 600 rpm.

Figura 18. Reação de modificação da PEI.



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19. Membrana de diálise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a diálise, o produto foi recuperado, posto em placas de petri ou distribuídos em pequenos recipientes de plástico e colocados no liofilizador. Manteve-se as amostras no equipamento até que estivessem completamente secas, sendo que o tempo mínimo foi de 24 horas.

Os produtos obtidos na reação de modificação química da PEI receberam as nomenclaturas, de acordo com o tensoativo não iônico utilizado na síntese:

- PEI-L100 e PEI-L230, para os produtos obtidos com os tensoativos L100 e L230, respectivamente;
- PEI-NP95 e PEI-NP150, para aqueles obtidos com os tensoativos NP95 e NP150, respectivamente.

4.3.2. Caracterização dos reagentes e produtos

A caracterização dos tensoativos não iônicos, da PEI e dos produtos da modificação química deste polímero foi realizada por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN H^1) e testes de solubilidade.

4.3.2.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (RMN H^1)

As amostras para as análises de RMN H^1 foram preparadas dissolvendo, aproximadamente, 20 mg dos produtos em 0,8 mL de clorofórmio deuterado ou água deuterada, de acordo com a solubilidade do produto. A composição dos tensoativos não iônicos e o grau de substituição nas PEI's foram obtidos por meio da integração das áreas dos hidrogênios metílicos.

4.3.2.2. Teste de solubilidade

Inicialmente, foram realizados testes de solubilidade, dissolvendo 0,1g de produto (PEI, tensoativo não iônico puro ou polímero modificado) em 2 mL de solvente, na temperatura de 25°C. A temperatura foi variada, quando necessário. Os solventes utilizados nos testes foram: xileno (xilol) PA, álcool etílico PA e butilglicol e misturas xileno:etanol (25:75) e xileno:butilglicol (25:75).

Testes de solubilidade foram também realizados dissolvendo 0,5g de produto em 1 mL de solvente, apenas com os polímeros modificados, utilizando-se os mesmos solventes mencionados anteriormente.

4.3.3. Caracterização da amostra de petróleo

4.3.3.1. Determinação do teor de água

Por meio de titulação potenciométrica, com o equipamento Karl-Fisher 841 Titrand, determinou-se o teor de água do petróleo, seguindo a norma ASTM D 4377-00. O dispositivo fornece a percentagem de água na amostra de forma direta, sendo necessário apenas a inclusão do peso de água adicionada ao balão de titulação.

4.3.3.2. Determinação da densidade API°

O grau API consiste em um índice adimensional que expressa a densidade do óleo sob condições específicas e foi criado pela *American Petroleum Institute*. A equação utilizada para o cálculo do grau API é a seguinte (SZKLO, 2005):

$$\text{°API} = \frac{141}{\rho^*} - 131,5$$

Equação (1)

Onde o ρ^* é a densidade relativa do óleo obtida a 60°F em relação à densidade da água a 60°F. De acordo com SZKLO (2005), a classificação dos óleos através do grau API pela *American Petroleum Institute*, determina que (SZKLO, 2005):

- Óleos que apresentam grau API superior a 31,1, são considerados leves;
- Óleos que apresentam grau API entre 22,3 e 31,1, são considerados médios;
- Óleos que apresentam grau API entre 10,0 e 22,3, são considerados pesados;
- Óleos que apresentam grau API menor que 10,0, são considerados extrapesados.

A densidade °API foi medida por meio de um DMA 4,500 M medidor de densidade digitais. O primeiro passo foi calibrar o equipamento a uma temperatura de 20 °C. Logo em seguida, a amostra de óleo foi injetada no compartimento e o equipamento foi ligado para quantificar a densidade do óleo, expressa em g/cm³. Primeiro, o instrumento foi calibrado a uma temperatura de 20°C com água destilada e deionizada. Em seguida, a amostra de óleo foi injetado no compartimento e, então, ligou-se o instrumento para quantificar a densidade do óleo, expressa em g/cm³.

4.3.4. Preparo da emulsão sintética água/petróleo

Para avaliar o desempenho dos produtos na desemulsificação, foi preparada uma emulsão sintética água/petróleo, baseado na metodologia para a avaliação do desempenho de desemulsificante em petróleos em laboratório (PETROBRAS, 2004).

Inicialmente, a água salina com concentração 55000 ppm de sais (proporção 10:1 de cloreto de sódio – NaCl : cloreto de cálcio - CaCl₂) foi misturada ao óleo agitando manualmente. A proporção final de água e óleo foi de 50:50 % v/v. O preparo desta emulsão ocorreu na temperatura de 25°C. Após a total incorporação da água no óleo, a mistura foi cisalhada em um Homogeneizador Polytron, na rotação de 8000 rpm por três minutos, para assegurar a dispersão da água no óleo.

O teor de água presente nas emulsões sintética foi determinado, através do método de titulação potenciométrica empregando o reagente de Karl-Fisher (KF), cujo método foi descrito no item 4.3.3.

4.3.5. Preparo dos sistemas desemulsificantes à base de PEI

A aplicação dos aditivos desemulsificantes, geralmente, é feito por meio de sistemas compostos por bases desemulsificantes e solventes. Estes solventes podem ser utilizados puros ou em misturas. Inicialmente, antes do preparo dos sistemas, verificou-se a miscibilidade dos solventes que iriam compor a mistura de solventes.

Com intuito de aplicar as PEI's modificadas assim como dos tensoativos não iônicos puros e da PEI, além de avaliar a influência de solventes no desempenho da mesma no processo de desemulsificação, foram preparados dois sistemas de solventes distintos: 25% Xileno / 75% Etanol e 25% Xileno / 75% Butilglicol.

Primeiramente, dissolveu-se 0,5 g de polímero modificado em 0,75 mL de etanol ou butilglicol, na temperatura de 25°C. Após a completa solubilização, foi adicionado ao sistema 0,25 mL de xileno e agitou-se, gerando uma solução com 50 %m/v de matéria ativa.

Cálculo do parâmetro de solubilidade da mistura de solventes

O cálculo do parâmetro de solubilidade de mistura de solventes foi obtido pela seguinte Equação (CANEVAROLO, 2006):

$$\delta_M = \phi_A \cdot \delta_A + \phi_B \cdot \delta_B \quad \text{Equação (2) (CANEVAROLO, 2006),}$$

Onde,

ϕ_A – Fração volumétrica do solvente A

δ_A – Parâmetro de solubilidade do solvente A

ϕ_B – Fração volumétrica do solvente B

δ_B – Parâmetro de solubilidade do solvente B

4.3.6. Ensaio de separação gravitacional água/petróleo (*Bottle Test*)

Os produtos foram avaliados quanto à eficiência de quebra da emulsão sintética através de ensaios de separação gravitacional água-óleo (*bottle test*), método presente na literatura (RAMALHO, 2000).

Inicialmente, em tubos cilíndricos graduados foram dispostos 100mL da emulsão água/petróleo preparada (item 4.3.4). Estes tubos então foram postos em um banho termostatizado à 70°C e mantidos por 30 minutos, para homogeneizar a temperatura em toda a emulsão.

Com auxílio de uma micropipeta, foi adicionado o desemulsificante na concentração de 1000 ppm e, em seguida, as garrafas foram agitadas manualmente com movimentos circulares por um minuto e devolvidas ao banho.

A separação da água da emulsão foi observada ao longo de 65 minutos e tomou-se nota do valor em mL nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 45, 55 e 65 minutos. A eficiência de cada sistema foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$EF_{AO} = (V_{AS}/V_{AT}) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,

EF_{AO} = 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.

Realizou-se ensaios de desemulsificação para avaliar o desempenho dos produtos, a influência dos solventes de cada sistema, e também observou-se a estabilidade da emulsão sem adição de produto e a atuação da PEI e dos tensoativos puros na emulsão.

4.3.7. Ensaio de tensão interfacial água-óleo

Com o objetivo de avaliar a capacidade dos sistemas desemulsificantes desenvolvidos neste trabalho para reduzir a tensão interfacial em função do tempo e, ainda, fazer uma relação com a sua habilidade de difusão até a interface, foram realizados análises de tensão interfacial água/petróleo na presença ou não dos aditivos. Para tanto, foram feitas medidas de tensão interfacial água/petróleo no equipamento Tensiômetro digital modelo K100 C, Kruss, utilizando o método da placa de Wilhemy.

Este equipamento consiste em uma microbalança de precisão, e uma placa de Wilhelmy calibrada com forma bem definida, constituído de uma liga de platina-irídio e em uma plataforma com mobilidade vertical. Nesta plataforma coloca-se uma cubeta de vidro com o líquido do qual se deseja medir a tensão superficial/interfacial. A medição é feita a partir da suspensão da placa através da balança, imergindo no líquido em seguida.

No instante em que a placa se separa do líquido, o valor de tensão superficial/interfacial aparece no visor. A cada medida realizada é necessária a leitura da tensão superficial da água, no valor de aproximadamente 71,8 mN/m, para garantir a limpeza da cubeta e da placa. Para a limpeza da cubeta e da placa foram utilizados os solventes

tolueno e acetona.

As análises foram realizadas ao longo de 1 hora, o que permitiu o acompanhamento da variação dos valores tensão interfacial em função do tempo, tornando possível a obtenção desses valores após o equilíbrio do sistema, ou seja, quando já ocorreram os processos de difusão, adsorção, reorganização na interface. Os sistemas avaliados foram àqueles obtidos a partir da mistura de solventes xileno e butilglicol descritos anteriormente, os quais apresentaram as melhores eficiências no processo de separação água/petróleo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados nesta seção e compreendem: a síntese e caracterização das PEI's modificadas; a caracterização do petróleo e da emulsão sintética água/petróleo; a avaliação da eficiência dos sistemas contendo os polímeros modificados no processo de desemulsificação das emulsões sintéticas (*Bottle test*) e a avaliação da tensão interfacial água-óleo na presença dos sistemas desemulsificantes.

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEI'S MODIFICADAS

Baseado em alguns estudos (SIMONS, 2007; PARK, WANG, KLIBANOV, 2006), desenvolveu-se uma rota de síntese com o objetivo de introduzir moléculas de tensoativos ao longo da cadeia da polietilenoimina (PEI). Por meio da metodologia descrita em 4.3.1, as PEI's modificadas foram sintetizadas e foram caracterizadas por RMN ^1H e solubilidade, assim como todos os componentes utilizados na modificação.

5.1.1. Caracterização por meio da técnica de RMN- ^1H

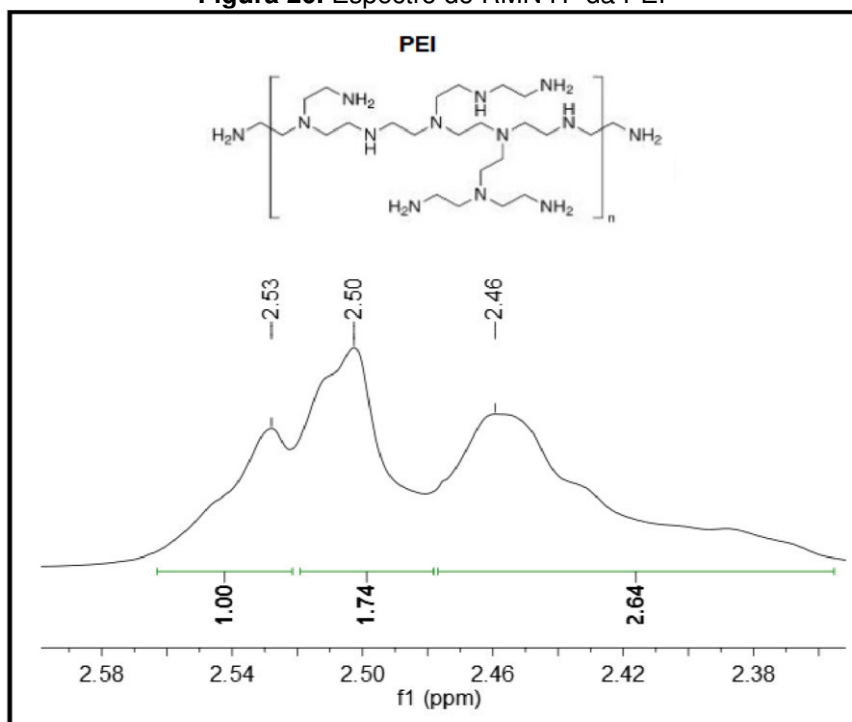
Com dados da literatura (SILVERSTEIN, 2005; BRANDOLINI e HILLS, 2000; BELLETTINI, 2012), foi possível identificar as regiões nos espectros e com a integração de cada região, pode-se confirmar as estruturas e determinar o grau de substituição na PEI.

A Figura 20 mostra o espectro de RMN ^1H obtido para a PEI. Os deslocamentos químicos (δ) relacionados aos hidrogênios da PEI estão localizados entre $\delta = 2,2 - 3$

ppm (CHAMBERLAIN, N.F, 1974; SILVERSTEIM, 2005; BRANDOLINI, A. & HILLS, D., 2000). A estrutura da PEI possui 4 tipos de hidrogênios: hidrogênios ligados diretamente aos grupos aminas, hidrogênios ligados a carbonos alfa de aminas primárias, hidrogênios ligados a carbonos alfa de aminas secundárias e hidrogênios ligados a carbonos alfa de aminas terciárias.

De acordo com CHAMBERLAIN (1974), geralmente, os deslocamentos químicos dos hidrogênios das aminas primárias e dos hidrogênios alfa ligados a aminas primárias estão na faixa de $\delta = 2,7 - 2,9$ ppm. Já para as aminas primárias e secundárias esta variação está entre $\delta = 2,2 - 2,8$ ppm. Há também variação nos valores de desvio químico encontrados para a PEI dependendo solvente utilizado para realizar a análise.

Figura 20. Espectro de RMN H^1 da PEI



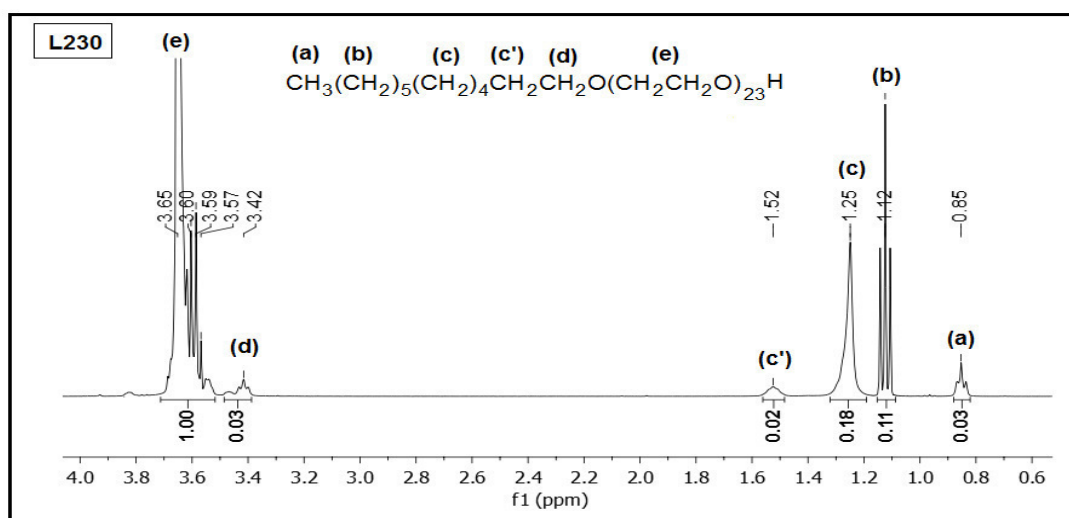
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 21 apresenta o espectro de RMN H^1 do tensoativo L230, bem como de sua estrutura química. Nestes espectros, quatro regiões principais são observadas: os hidrogênios metilênicos (CH_2) das cadeias de poli(óxido de etileno) (PEO) (e) e os hidrogênios metilênicos das cadeias hidrocarbônicas próximas ao PEO (d) estão localizados na mesma região, em torno de 3,6 ppm; os outros hidrogênios presentes, os metilênicos (c), (c') e (b) e os metílicos (CH_3) (a) da cadeia hidrocarbônica estão localizados em regiões 1,5, 1,2 e 0,9 ppm, respectivamente. O tensoativo L100 (Figura

22) apresentou espectro de RMN H^1 semelhante, sendo observada uma diferença na intensidade dos deslocamentos químicos presentes, devido aos diferentes teores de unidades de óxido de etileno em suas cadeias.

Por meio dos espectros obtidos para os tensoativos L230 e L100, e sabendo-se que a região (a) corresponde aos hidrogênios metílicos (CH_3), pode-se atribuir que a área desta região dividida por 3 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio (A_H). A partir desta correlação pode-se determinar o número total de hidrogênios presentes na cadeia hidrocarbônica do tensoativo, com o auxílio da Equação 4, relacionado ao somatório das áreas correspondentes às regiões mostradas nos espectros relativas à cadeia hidrocarbônica, divididas pela área de 1 hidrogênio (A_H). Com o número total de hidrogênios presentes na cadeia hidrocarbônica do tensoativo, pode-se determinar a quantidade de unidades metilênicas (N_{CH_2}) presentes na cadeia hidrocarbônica de cada tensoativo (Equação 5).

Figura 21. Espectro de RMN H^1 do tensoativo Ultrol L230



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$N_{EO} = A_{\text{(hidrogênios do grupo EO)}} / A_H \quad (\text{Equação 4})$$

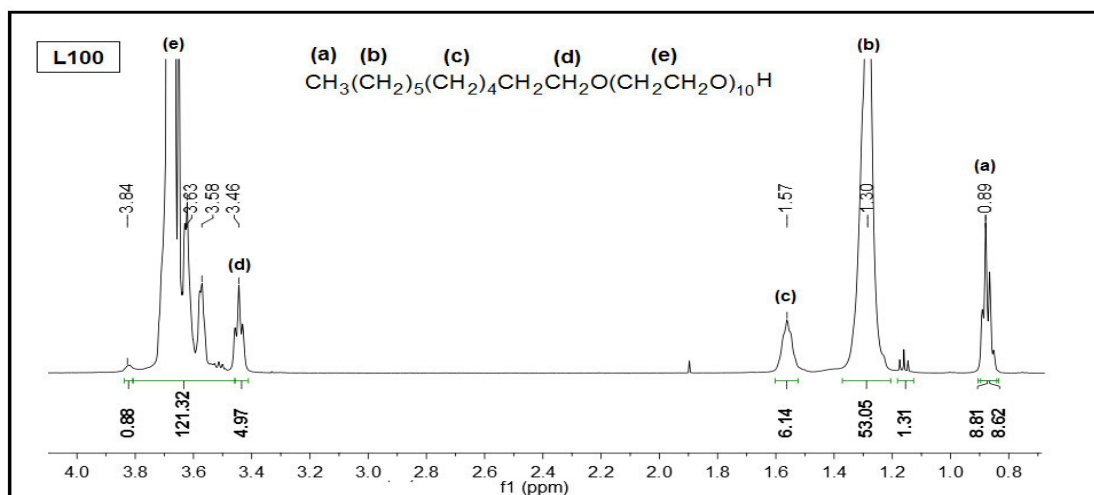
$$N_{CH_2} = \frac{N_{EO} - 3}{2} \quad (\text{Equação 5})$$

O número de unidades de óxido de etileno (U_{EO}) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 6, sendo A_e , a área da região (e) do espectro.

$$U_{EO} = \frac{A_e}{4A_H} \quad (\text{Equação 6})$$

Assim, por meio destas Equações (4 a 6) foram confirmadas as composições dos tensoativos utilizados, quanto ao número de unidades metilênicas presentes na cadeia hidrocarbônica, bem como o número de unidades de EO como mostra a Tabela 1.

Figura 22. Espectro de RMN H^1 do tensoativo Ultrol L100



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1. Número de unidades de EO dos tensoativos puros.

Tensoativo	L100	L230	NP95	NP150
Unidades de EO	10	25	10	16

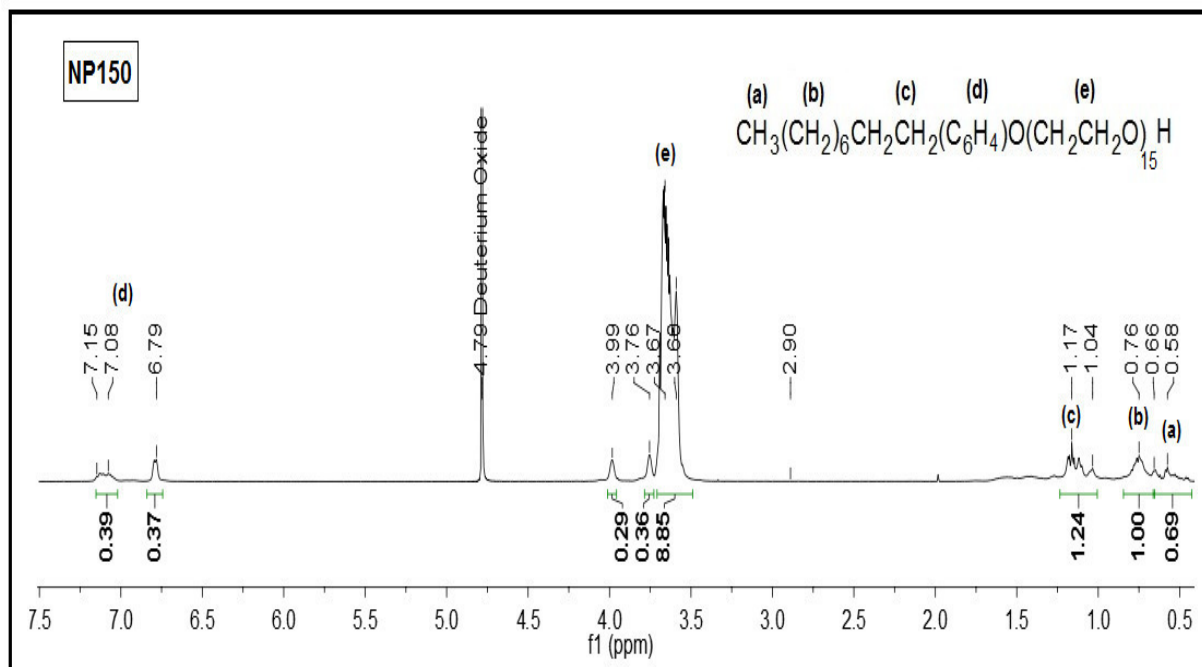
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 23 apresenta o espectro de RMN- 1H para o tensoativo não-iônico do tipo nonilfenol etoxilado NP 150, bem como sua estrutura química. O tensoativo NP95 (Figura 24) apresentou espectro de RMN H^1 semelhante ao NP150, sendo observada uma diferença na intensidade dos deslocamentos químicos presentes, devido aos diferentes teores de unidades de óxido de etileno em suas cadeias.

No espectro do NP150, as principais regiões observadas são: os hidrogênios metílicos (CH_3) (a) e metilênicos (CH_2) (b) e (c) da cadeia hidrocarbônica, localizados entre 0,5 e 1,2 ppm. Os hidrogênios orto e meta ao oxigênio do grupo fenólico (d) estão localizados em 6,8 ppm e 7,1 ppm, respectivamente. Os hidrogênios metilênicos (CH_2) do PEO (e) estão na mesma região, em torno de 3,8 ppm. O deslocamento químico

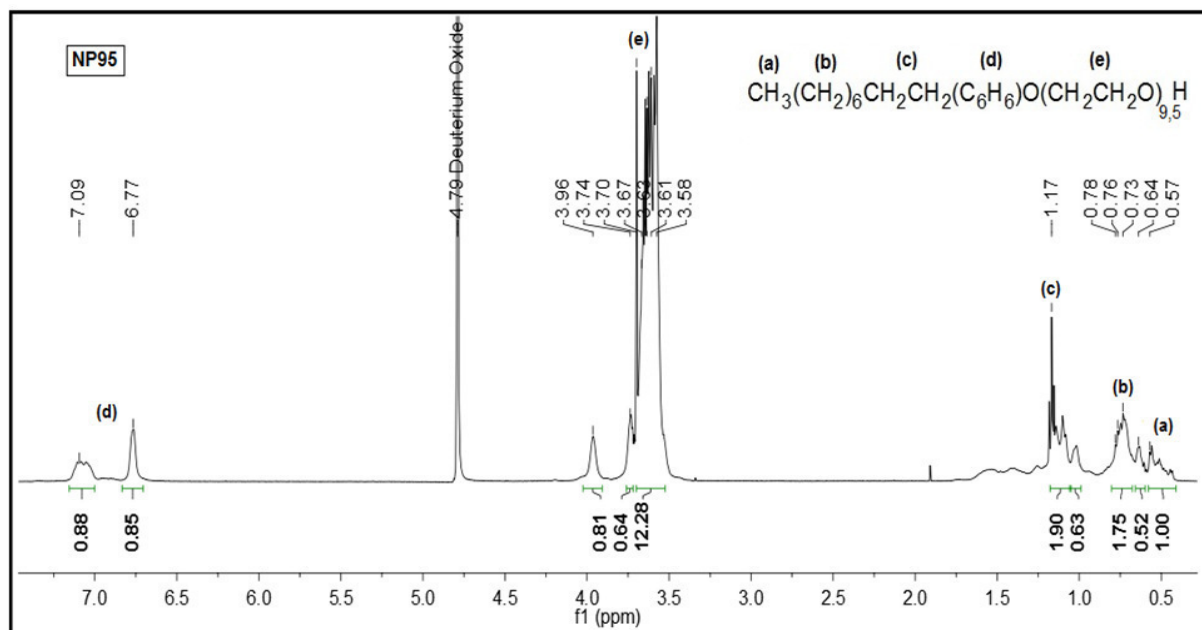
localizada em 4,8 ppm é referente ao solvente utilizado. O tensoativo NP95 apresentou os mesmos picos com pequenas diferenças de valores nos deslocamentos químicos.

Figura 23. Espectro de RMN ^1H do tensoativo Ultranex NP150.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24. Espectro de RMN ^1H do tensoativo Ultranex NP95.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Sabendo-se que a região (d) corresponde aos hidrogênios fenólicos (C_6H_4), pode-se atribuir que a área desta região (soma dos dois deslocamentos) dividida por 4 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio (A_H):

$$A_H = A_d (\text{hidrogênios fenólicos}) / 4 \quad (\text{Equação 7})$$

O número de unidades de óxido de etileno (U_{EO}) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 9, sendo A_e , a área da região (e) do espectro.

$$U_{EO} = A_e / 4A_H \quad (\text{Equação 8})$$

Por meio destas Equações 7 e 8 foram obtidas as composições dos tensoativos à base de nonilfenol etoxilados. Os valores obtidos de unidades de óxido de etileno para os tensoativos utilizados estão dispostos na Tabela 1 (mostrada anteriormente).

Na Figura 25 encontra-se o espectro obtido para o polímero modificado PEI-L230. É possível observar a redução dos deslocamentos químicos referentes a PEI ($\delta = 2,67 - 3,00$) em (1), os quais encontram-se ligeiramente alterados em função do ambiente químico em que se encontram. Este comportamento também foi observado no espectro do polímero modificado PEI-L100 (Figura 26), sendo os picos referentes a PEI, em (1), localizados em 2,71 e 2,84 ppm, respectivamente.

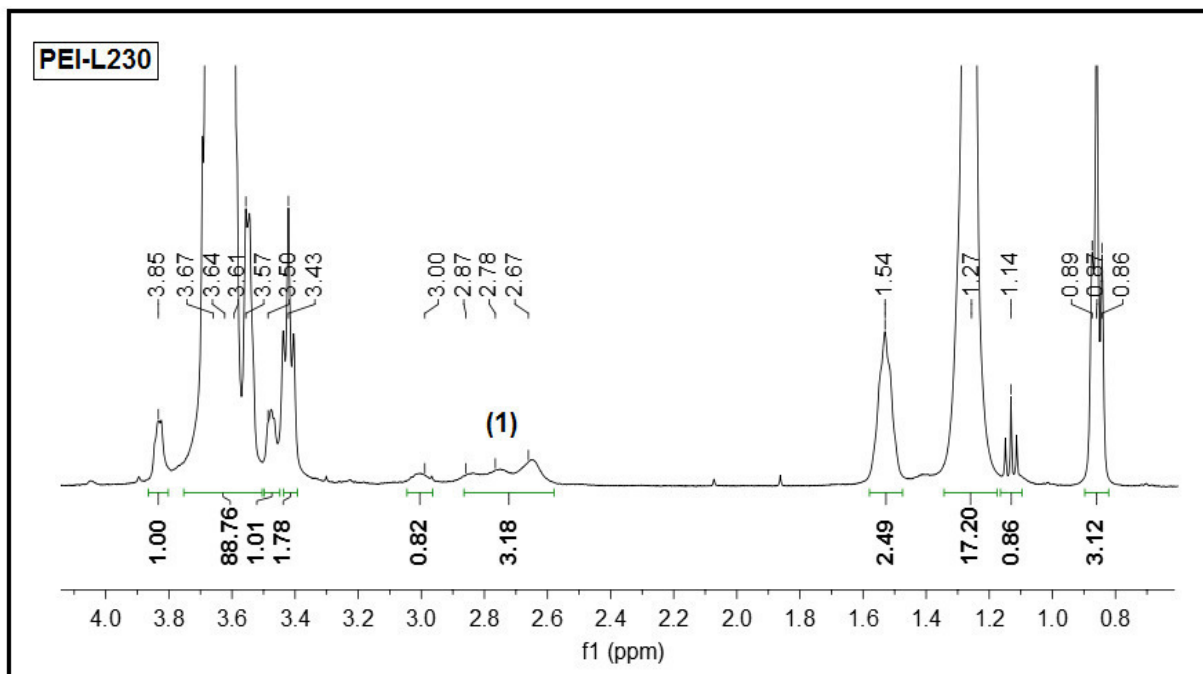
Para calcular o grau de substituição desses tensoativos na PEI, determinou-se o valor de A_H dividindo por 3 a área do grupo metílico, de maneira semelhante ao calculado para o tensoativo puro. Com este valor, foi possível determinar o número de hidrogênios correspondente ao pico da PEI no espectro (N_{PEI}), dividindo a área deste desvio pelo valor de A_H (Equação 9).

$$N_{PEI} = A_{PEI} / A_H \quad (\text{Equação 9})$$

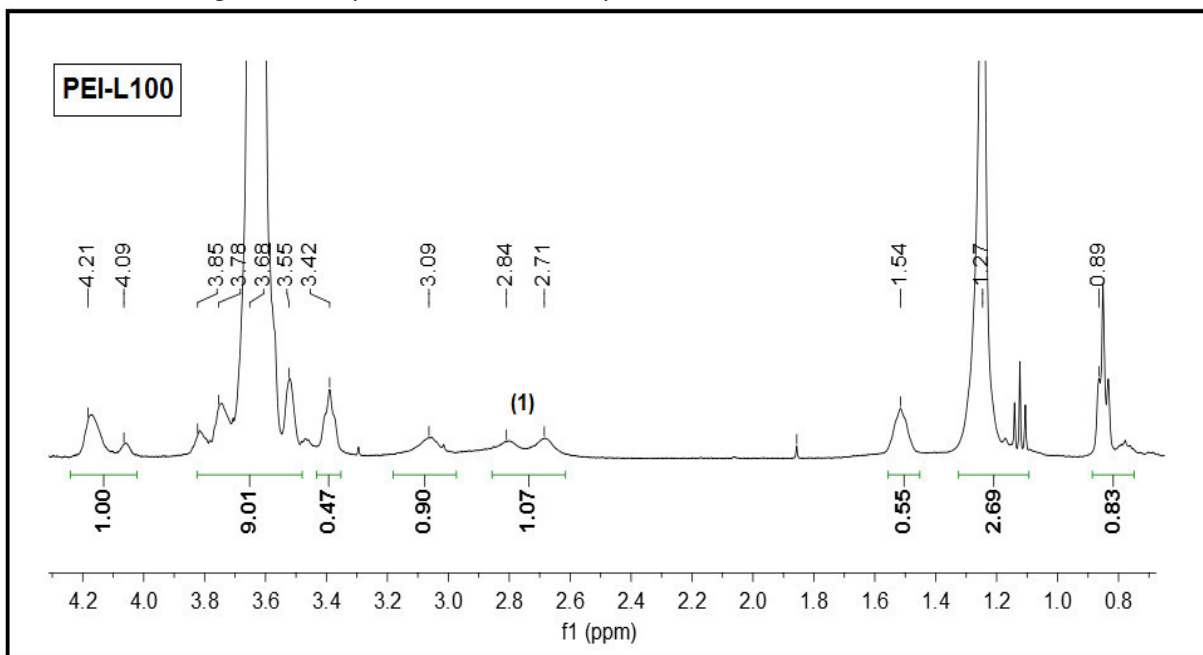
Em seguida, este valor foi dividido por 11, número máximo de substituições no mero da PEI, e multiplicou-se este valor por 100 para obter o grau em porcentagem (Equação 10). Os graus de substituição obtidos para estes polímeros modificados estão apresentados na Tabela 2.

$$G_s = N_{PEI} \times 100 / 11$$

(Equação 10)

Figura 25. Espectro de RMN H do polímero modificado PEI-L230.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26. Espectro de RMN H do polímero modificado PEI-L100.

Fonte: Elaborado pelo autor.

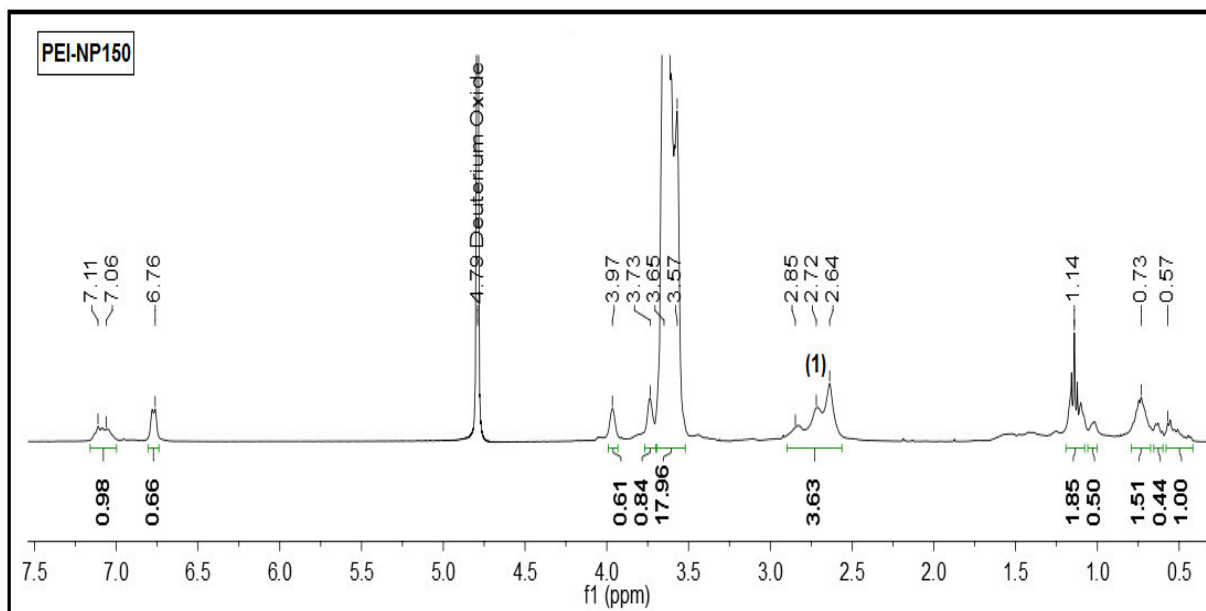
Tabela 2. Grau de substituição nos polímeros modificados.

Tensoativo	PEI-L100	PEI-L230	PEI-NP95	PEI-NP150
Grau de substituição	36,4%	27,2%	27,2%	36,4%

Fonte: Elaborado pelo autor.

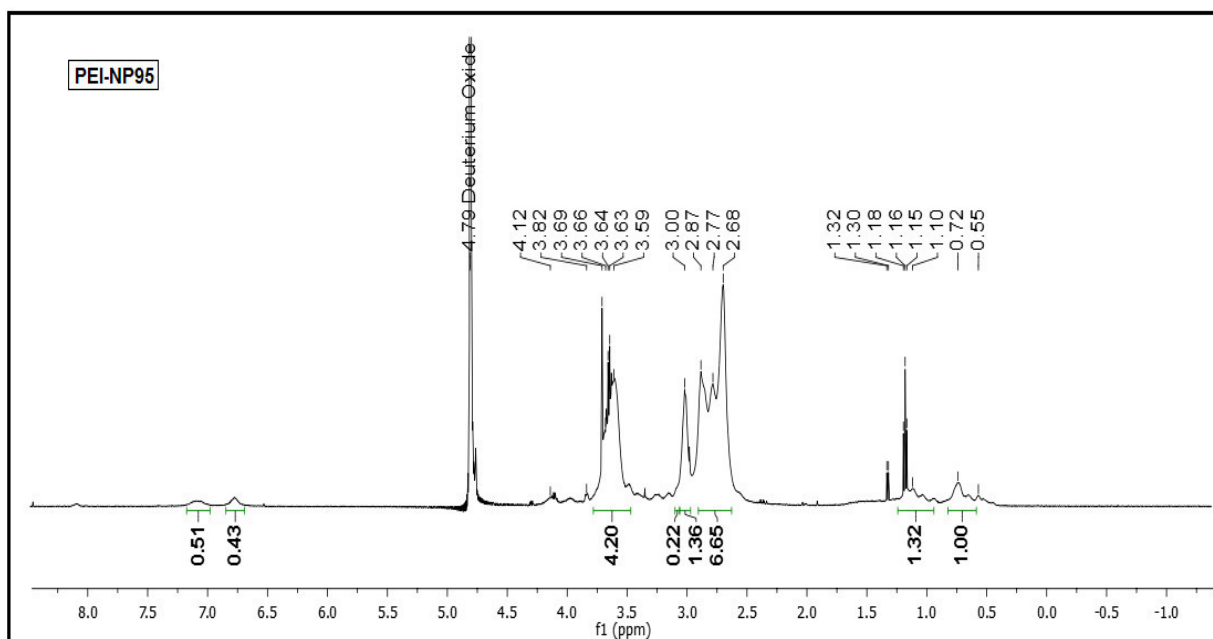
A Figura 27 apresenta o espectro do polímero modificado PEI-NP150, no qual pode ser observada a presença do deslocamento químico relativo a PEI, em $\delta = 2,64 - 2.85$ ppm. A presença deste deslocamento químico também foi observada no espectro do polímero modificado PEI-NP95 (Figura 28), em 2,68 a 3,00 ppm.

O cálculo do grau de substituição para estes polímeros se iniciou com a determinação do valor de AH, dividindo por 3 a área do grupo metílico. Por meio deste valor, obteve-se número de hidrogênios correspondente ao pico da PEI no espectro (NPEI), dividindo a área deste desvio pelo valor de AH (Equação 9). Por fim, com auxílio da Equação 10, este valor foi dividido por 11, número máximo de substituições no mero da PEI, e multiplicou-se o este valor por 100 para obter o grau em porcentagem.

Figura 27. Espectro de RMN H do polímero modificado PEI-NP150.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28. Espectro de RMN H do polímero modificado PEI-NP95.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores do grau de substituição encontram-se na Tabela 2 (mostrada anteriormente). Os valores obtidos mostram que o grau de substituição médio foi em torno de 30 %, os quais podem ter tido a influência do tempo de reação e o impedimento estérico: o tempo de reação pode ter sido relativamente curto e o impedimento estérico causado pelas ramificações da estrutura da PEI pode ter dificultado o contato entre as espécies tensoativas e, conseqüentemente, reduziu a substituição na estrutura.

5.1.2. Testes de solubilidade

Para a obtenção dos sistemas desemulsificantes, foi realizado inicialmente o estudo da solubilidade dos produtos modificados em diferentes meios solventes, bem como dos tensoativos não-iônicos puros. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. O solvente xileno, de parâmetro de solubilidade $\delta = 18 \text{ MPa}^{1/2}$, é um solvente orgânico que apresenta boa dispersão para espécies presentes no petróleo, como os asfaltenos, sendo muito utilizado em formulações de desemulsificantes (PACHECO *et al*, 2011). Porém, pode ser observado por meio dos resultados obtidos que a maioria dos produtos foram insolúveis neste solvente.

Em contrapartida, a maior parte dos tensoativos puros foram solúveis em xileno, exceto os que apresentam o maior teor de unidades de óxido de etileno em suas cadeias: L230 e NP150, bem como o polímero PEI. Este comportamento deve-se à maior hidrofilicidade destes compostos, tornando-os insolúveis no solvente xileno. Pelo mesmo motivo, os produtos da reação PEI com os tensoativos não-iônicos também não foram solúveis no solvente xileno.

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos e dos produtos das modificações químicas da PEI foi então avaliada em outros solventes de maiores parâmetros de solubilidade: butilglicol ($\delta = 19,4 \text{ MPa}^{1/2}$) e etanol ($\delta = 26 \text{ MPa}^{1/2}$) (CANEVAROLO, 2006). Pode ser observado nas Tabelas 3 e 4 que todos os polímeros modificados foram solúveis nestes solventes, bem como a maioria dos tensoativos não-iônicos, a exceção do tensoativo não-iônico L230. Para as misturas de solventes xileno:etanol ($\delta = 24 \text{ MPa}^{1/2}$) e xileno:butilglicol ($\delta = 19,1 \text{ MPa}^{1/2}$), todos os polímeros modificados se mostraram solúveis em ambas as misturas.

Tabela 3. Resultado dos testes de solubilidade para os tensoativos puros e a PEI ^(a).

	Xileno	Etanol	Butilglicol
L100	Solúvel	Solúvel	Solúvel
L230	Insolúvel	Solúvel	Solúvel
NP95	Solúvel	Solúvel	Solúvel
NP150	Solúvel	Solúvel	Solúvel
PEI	Insolúvel	Solúvel	Solúvel

(a) Concentração de 0,05 g/mL.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4. Resultados dos testes de solubilidade para os polímeros modificados^(a).

	Xileno	Etanol	Butilglicol	Xileno:Etanol	Xileno:Butilglicol
PEI-L100	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
PEI-L230	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
PEI-NP95	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
PEI-NP150	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel

(a) Concentração de 0,5 g/mL.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E DA EMULSÃO SINTÉTICA (A/O)

A caracterização do petróleo nesta Dissertação foi realizada por meio da determinação do grau °API, da densidade do óleo e do teor de água. Os resultados das análises do API° e da densidade, feitas em duplicata, são mostrados na Tabela 5. O grau API foi medido na temperatura de 60°F, enquanto que a densidade foi medida em temperatura ambiente (20°C).

De acordo com os resultados do grau API°, é possível concluir que o petróleo classifica-se como pesado (valor de grau API° entre 10,0 – 22,3) como indica *American Petroleum Institute*.

Tabela 5. Resultados para a determinação do grau API° e da densidade.

	1ª Medida	2ª Medida	Média
API°(60°F)	18,9	19,4	19,1
Densidade (g/mL) 20°C	0,9370	0,9370	0,9370

Fonte: Elaborado pelo autor

O teor de água encontrado através da titulação potenciométrica com o Karl-Fisher 841 Titrand apparatus do óleo foi de 0,62061%, logo o petróleo não precisou passar por um processo de desidratação para que fosse empregado nos testes.

As emulsões sintéticas água/petróleo (A/O) usadas nos testes deste trabalho foram preparadas visando a proporção de 50/50 água/petróleo. O teor de água incorporado à emulsão foi confirmado através do teste de Karl Fisher. A média do teor de água para todas as emulsões foi em torno de 51%. Quando em desacordo deste valor a emulsão era descartada, preparando-se outra para seguir com os ensaios. Todas emulsões sintéticas foram avaliadas quanto a estabilidade por um período de 60 minutos, e não foram observados separação de fases em nenhum dos casos.

5.3. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS SISTEMAS CONTENDO OS POLÍMEROS MODIFICADOS NO PROCESSO DE DESEMULSIFICAÇÃO DA EMULSÃO SINTÉTICA A/O

Nesta seção serão exibidos e discutidos os resultados obtidos pelos ensaios de separação gravitacional água-óleo, realizados para avaliar a eficiência dos tensoativos puros, da PEI e dos polímeros modificados no processo de desemulsificação. Foram

avaliados a influência das unidades de EO, das misturas de solventes e das cadeias carbônicas dos tensoativos substituídos na PEI no processo de desemulsificação.

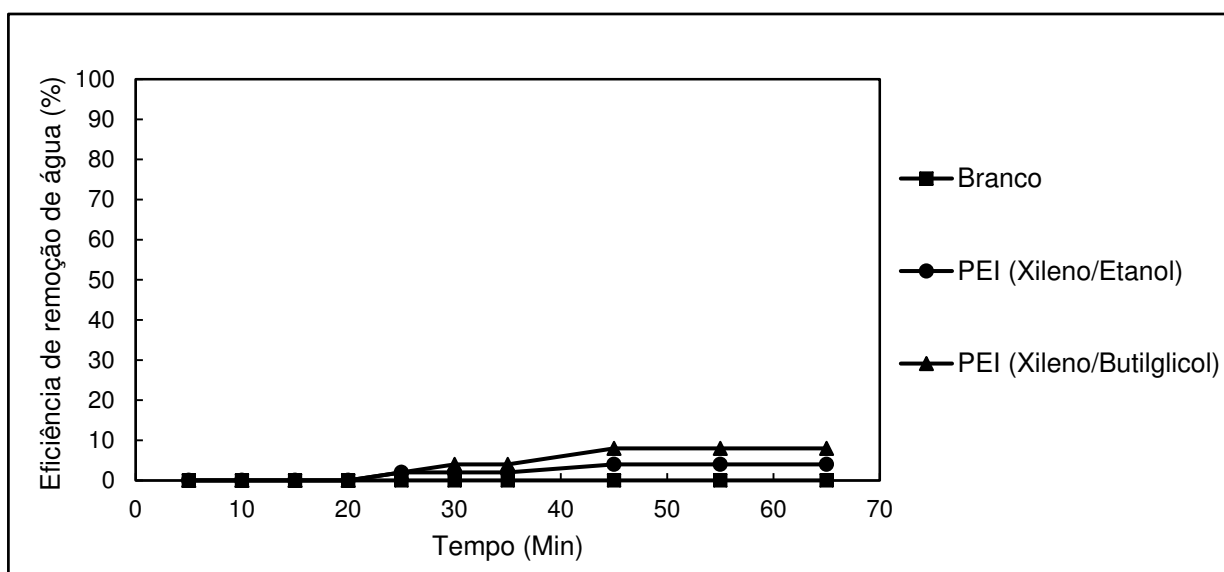
Os sistemas desemulsificantes, preparados pela solubilização do polímero modificado na concentração de 50% m/v nas misturas de solventes como descrito em 4.3.5., foram avaliados quanto a sua eficiência no processo de quebra das emulsões sintéticas A/O. Foi utilizada uma alíquota de 2 μ L da solução preparada contendo 1000 ppm de ativo, resultando em 20 ppm de ativo ao final da dosagem. As análises foram realizadas em duplicata e os resultados obtidos foram plotados em gráficos contendo os desvios padrões de medidas e apresentados ao longo das discussões.

Inicialmente, foi avaliado se as emulsões sintéticas de petróleo sem adição de algum aditivo (branco) iria permanecer estável durante o tempo de análise. As emulsões não apresentaram separação de fases até o término do teste.

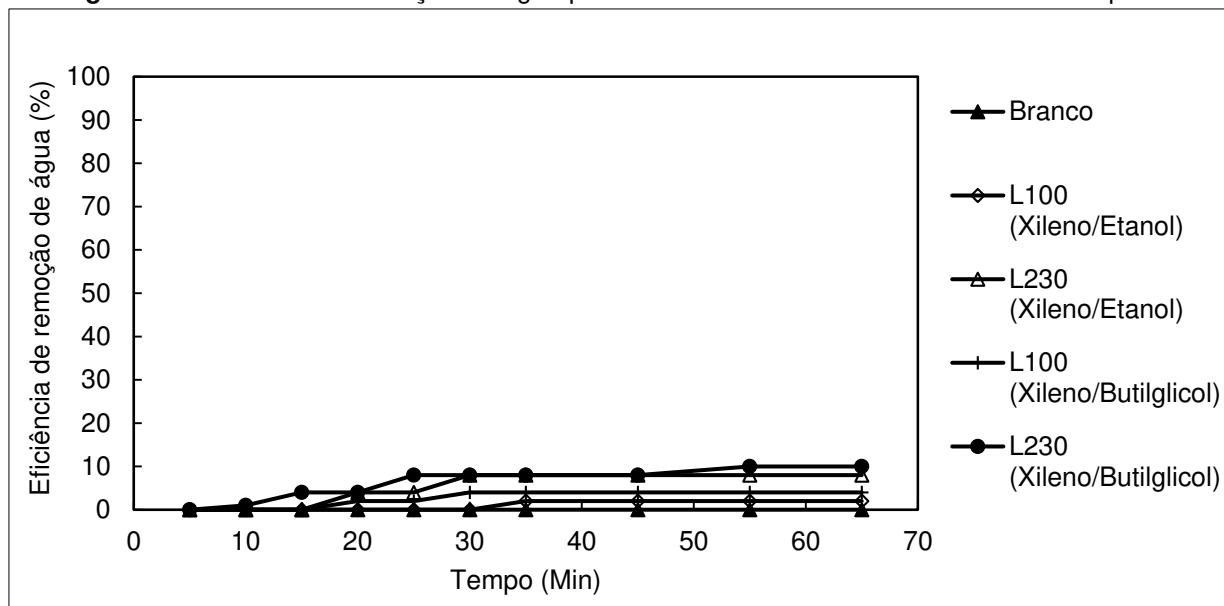
5.3.1 Eficiência dos tensoativos puros e da PEI no processo de separação de água/petróleo

O desempenho dos tensoativos puros e da PEI pura como desemulsificantes também foram estudados. Foram preparados sistemas desemulsificantes com duas misturas de solventes distintas (xileno/etanol (25:75) e xileno/butilglicol) com estes tensoativos e a PEI puros, e aplicados na emulsão sintética durante o teste de desemulsificação. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 29 a 31.

No geral, observa-se que todos os tensoativos e a PEI alcançaram valores entre 1- 10% de remoção durante o tempo de teste. Apesar dos valores baixos de eficiência, há uma tendência de crescimento da mesma, o que indica que de alguma forma estes produtos conseguem chegar até a interface e se adsorver, porém não suficiente para desestabilizar a emulsão sintética ao ponto de separar fases.

Figura 29. Eficiência de remoção de água para a PEI.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30. Eficiência de remoção de água para os tensoativos à base de álcool laurílico puros.

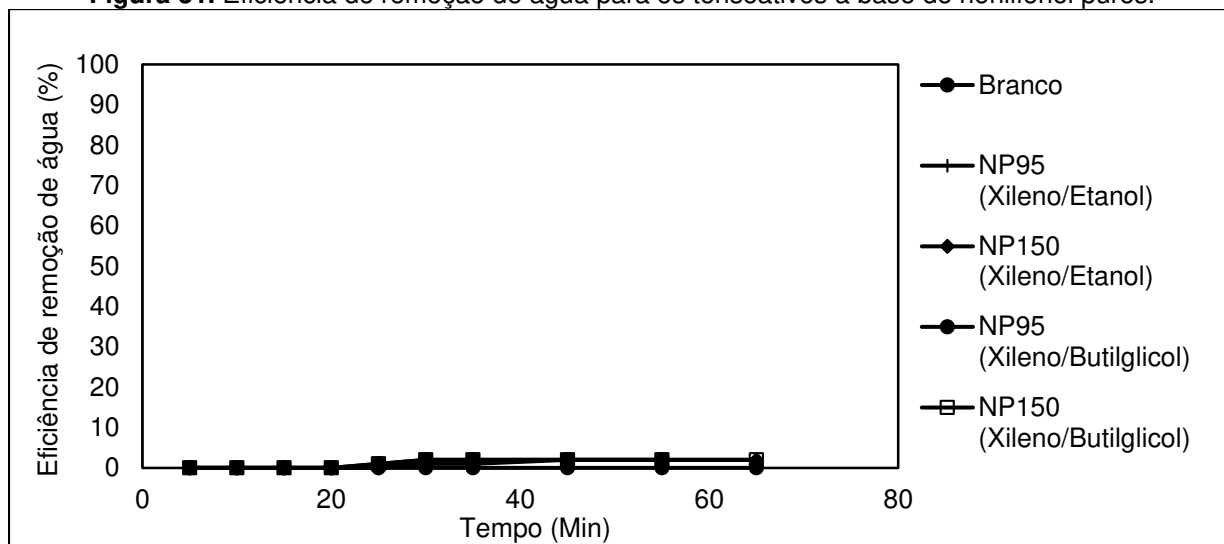
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2. A influência das unidades de EO presentes nas PEI's modificadas no processo de separação de água/petróleo

Um dos objetivos de modificar a PEI com tensoativos com número de unidades de EO distintos, foi comparar como a presença dessas moléculas iriam influenciar no desempenho dos polímeros modificados em remover a água da emulsão. As moléculas

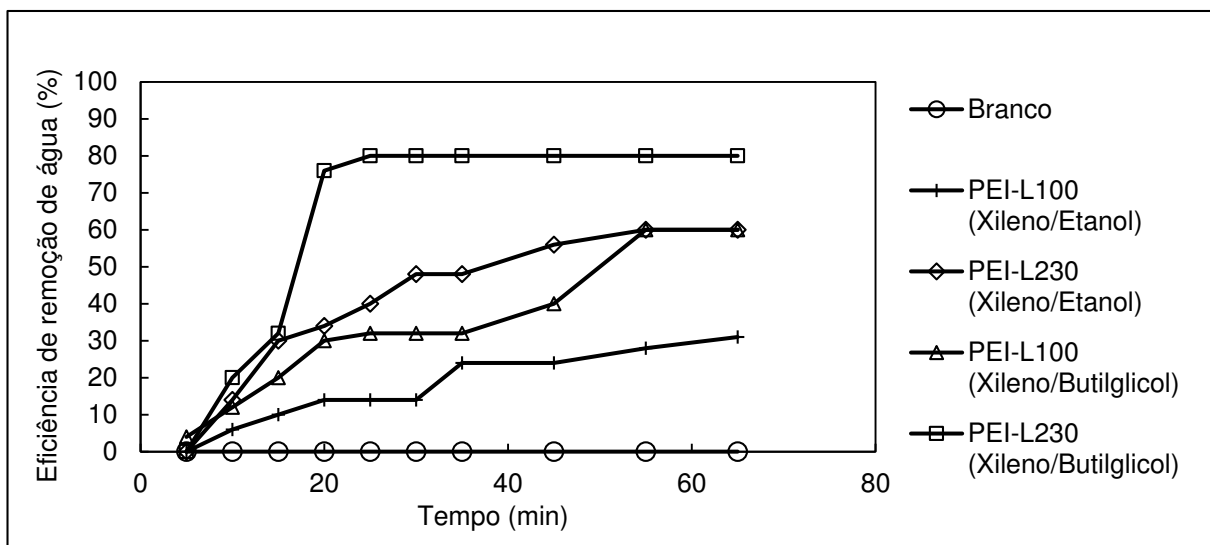
de EO são moléculas que possuem estrutura hidrofílica e por esta razão, facilitam a captura da gota de água dispersa na emulsão. Logo, quanto maior for a quantidade desta molécula no aditivo, espera-se que melhor seja seu desempenho na remoção de água (WANG *et al.*, 2015).

Figura 31. Eficiência de remoção de água para os tensoativos à base de nonilfenol puros.



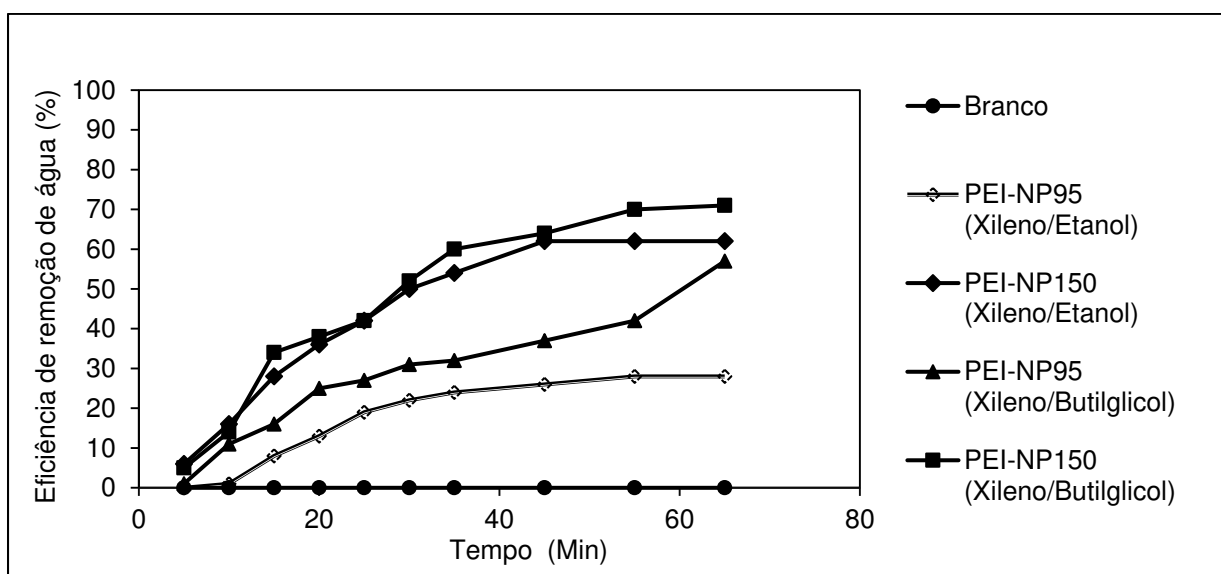
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando-se os gráficos referentes aos resultados dos testes de separação água-óleo para os polímeros modificados com tensoativos à base de álcool laurílico etoxilados (Figura 32), nota-se um comportamento semelhante quanto à maior separação água/petróleo para todos os sistemas, que se iniciou em aproximadamente 10 minutos de análise. Todas as formulações contendo o L230 em sua composição apresentaram maior eficiência na separação de água quando comparadas às formulações contendo o L100. O desmulsificante sintetizado PEI-L230 apresentou eficiência superior aos PEI-L100 em ambas as misturas de solventes, chegando a 82% de separação. Este comportamento pode ser atribuído ao número de unidades de EO presente na cadeia do tensoativo incorporado a PEI. O caráter hidrofílico do grupamento EO facilitou a sua interação com as gotas de água dispersas e, conseqüentemente, favoreceu o processo de separação água/petróleo.

Figura 32. Eficiência de remoção de água para os polímeros modificados PEI-L100 e PEI-L230.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados encontrados para os desemulsificantes à base de nonilfenol etoxilados estão de acordo com a hipótese que o aumento de hidrofilicidade do desemulsificante proporciona crescimento na eficiência de remoção de água. Observa-se na Figura 33 que, apesar de ambos os polímeros alcançarem a interface em aproximadamente 5 minutos, quando o teste avançou 30 minutos a separação através da PEI-NP150 (xileno/butilglicol) já alcançava metade do valor total de água separada, enquanto a PEI-NP95 (xileno/butilglicol) não tinha chegado aos 30%.

Figura 33. Eficiência de remoção de água para os polímeros modificados PEI-NP95 e PEI-NP150.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.3. A influência das misturas de solventes que compõem os sistemas desemulsificantes no processo de separação de água/petróleo

A variação da mistura dos solventes que compõem os sistemas desemulsificantes também influenciou no processo de desemulsificação. Observando os gráficos das Figuras 32 e 33, nota-se que os sistemas contendo xileno:etanol (25:75) apresentaram eficiência inferior em relação ao sistema xileno:butilglicol (25:75), em todas as formulações, sendo melhor observado nos desemulsificantes sintetizados PEI-L100 e PEI-L230. Também foi observado que para os polímeros modificados à base de nonilfenol, a eficiência de remoção de água para os sistemas contendo a mistura xileno:butilglicol foram, aproximadamente, duas vezes maiores. Neste caso, o parâmetro de solubilidade da mistura de solventes pode estar influenciando na eficiência.

Em um estudo realizado por PACHECO *et al.* (2011), foi mostrado que quanto mais próximo o parâmetro de solubilidade do solvente for do parâmetro de solubilidade do petróleo, melhor será o desempenho do aditivo na desemulsificação. A proximidade dos valores de parâmetro de solubilidade pode garantir melhor miscibilidade entre o meio solvente e o petróleo e, conseqüentemente, favorecer a velocidade de difusão das moléculas.

O parâmetro de solubilidade da mistura xileno:etanol calculado foi $24 \text{ MPa}^{1/2}$, enquanto para a mistura xileno:butilglicol foi encontrado o valor de $19,1 \text{ MPa}^{1/2}$. Em um estudo realizado por Aguiar e colaboradores (2014) foram determinados os parâmetros de solubilidade de diferentes amostras de petróleo e de asfaltenos de composições distintas por meio das técnicas de microcalorimetria e espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-vis). Para amostra de petróleo de grau API° 19,4, valor semelhante ao grau API° do petróleo utilizado neste trabalho – 19,1 °API, a faixa de parâmetro de solubilidade obtida estava em torno de $17,2 - 19,0 \text{ MPa}^{1/2}$. Então, é possível notar que o valor de δ para a mistura xileno:butilglicol encontra-se mais próximo do δ do petróleo, sendo esperado que na presença destes solventes melhores resultados fossem obtidos.

5.3.4. A influência da cadeia carbônica dos tensoativos presentes nas PEI's modificadas no processo de separação de água/petróleo

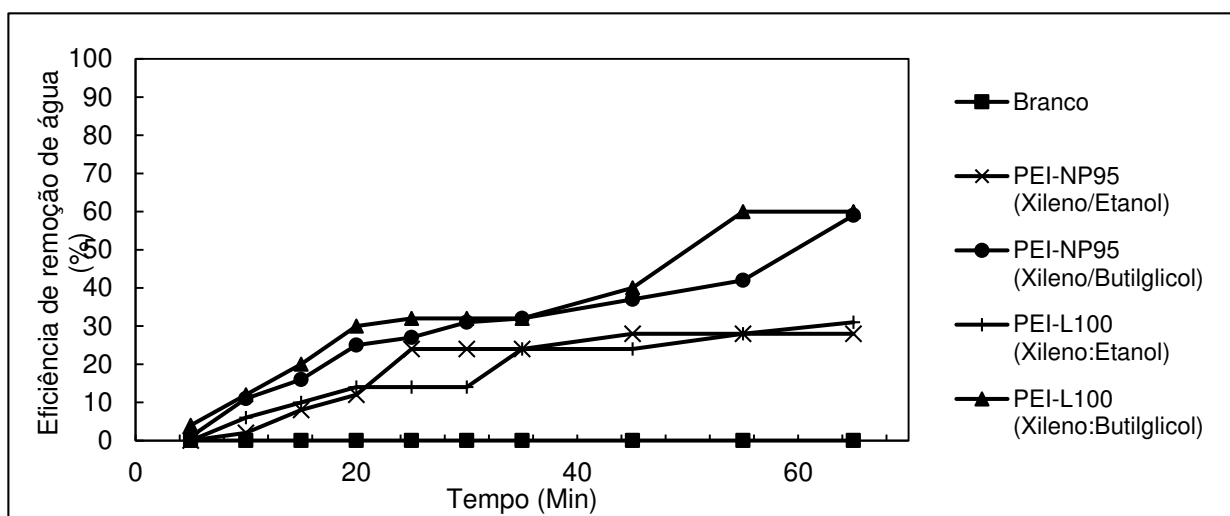
As diferentes cadeias carbônicas presentes nos tensoativos utilizados na obtenção dos polímeros modificados apresentaram influência no processo de desemulsificação. Os tensoativos à base de ácido laurílico possuem cadeia carbônica linear enquanto a cadeia dos tensoativos à base de nonilfenol também são lineares, porém com um grupamento aromático.

Os polímeros modificados PEI-L100 e PEI-NP95 possuem polaridade semelhantes (ambos possuem quantidade de moléculas de EO parecidas) e, por isto, é possível comparar os seus resultados, exibidos no gráfico da Figura 34. Comparando os resultados de eficiência dos polímeros modificados na mistura etanol/xileno, é possível observar que em 20 minutos de teste o PEI-L100 apresenta maior eficiência de remoção em relação a PEI-NP95, ou seja, chegou até a interface de forma mais rápida.

Por outro lado, quando os polímeros modificados estão na presença da mistura de solvente butilglicol/xileno, ao longo de todo o teste, o PEI-L100 mostrou melhores eficiências, alcançando valor máximo de aproximadamente 60%, assim como a PEI-NP95.

Os valores máximos de remoção de água foram semelhantes em virtude da polaridade semelhante que os polímeros possuem. Já a diferença na eficiência da PEI-L100 e da PEI-NP95, baseado no AL-SABAGH, A.M. *et al.*, 2011), pode estar na presença do anel aromático na cadeia carbônica da PEI-NP95, que confere uma rigidez à molécula, afetando a mobilidade e, conseqüentemente, dificultando o contato/adsorção da molécula com as gotas dispersas. Outra hipótese para explicar a diferença do comportamento dos aditivos é que a polaridade do grupamento aromático poderia auxiliar no processo de separação, porém este mesmo grupo pode interagir com o anel aromático dos agregados asfáltênicos e, desta forma, a adsorção na interface e saída dos asfaltenos ficariam comprometidas.

Figura 34. Eficiência de remoção de água para os polímeros modificados PEI-L100 e PEI-NP95.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4. AVALIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL ÁGUA-PETRÓLEO NA PRESENÇA DOS POLÍMEROS MODIFICADOS

O estudo da tensão interfacial água/petróleo foi realizado visando analisar a atuação dos polímeros antes e após a modificação química na interface. Geralmente, os valores de tensão interfacial são reduzidos quando a velocidade da difusão das moléculas desemulsificantes é alta, em conjunto com a adsorção na interface.

Como consequência, há formação de um filme interfacial mais fino de baixa elasticidade e de fácil ruptura. Este comportamento é baseado na hipótese do processo de desemulsificação, que consiste na substituição dos agregados asfáltênicos pelos aditivos desemulsificantes na interface água/óleo, formando filmes interfaciais com menor módulo elástico, o que favorece a coalescência das gotas de água dispersas (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Para a avaliação da tensão interfacial água/petróleo foram realizados ensaio em branco (na ausência de aditivo) e em presença dos aditivos desemulsificantes avaliados anteriormente e preparados com a mistura de solventes xileno/butilglicol.

Os testes foram realizados na concentração de 1000 ppm e na temperatura de 70°C, mesmas condições utilizadas para os testes de desemulsificação. A Tabela 6 apresenta os valores de tensão interfacial água/óleo para cada sistema ao final de 60 minutos de análise.

Tabela 6. Valores de tensão interfacial para os tensoativos puros, PEI, polímeros modificados e o branco.

Aditivo (a,b)	Tensão Interfacial (c) (mN/m)
-- (d)	24,3
PEI	25,0
L100	24,6
L230	20,2
NP95	23,0
NP150	23,6
PEI-L100	22,2
PEI-L230	30,2
PEI-NP95	27,3
PEI-NP150	28,1

(a) Aditivos em mistura de xileno:butilglicol (25:75). Concentração de aditivos na mistura de solventes= 50%*m/v*.

(b) Quantidade de aditivo em relação ao solvente adicionado na fase oleosa da emulsão A/O = 50%*m/v*.

(c) Valores obtidos após 60 minutos de análise.

(d) Análise na ausência de aditivos.

Fonte: Elaborado pelo autor

A tensão interfacial água/petróleo puro foi aproximadamente de 24,0 mN/m e, quando comparada com a tensão interfacial na presença dos aditivos, é possível observar a variação dos valores.

Os resultados obtidos para os tensoativos puros, mostram que estes compostos não reduziram de forma significativa a tensão interfacial água/petróleo, sendo o tensoativo L230 que apresentou a maior atividade interfacial, alcançando o valor de 20 mN/m, e o tensoativo L100 não promoveu diferença significativa em relação ao branco.

O aumento da tensão interfacial água/petróleo foi observado na presença da maioria dos polímeros modificados, quando comparados aos valores obtidos no teste na ausência de aditivo (branco). Em presença da PEI foi observado também um ligeiro aumento no valor de tensão interfacial água/petróleo em relação ao branco, indicando que este polímero não possui atividade interfacial.

Comparando-se os resultados para os aditivos PEI-L100 e PEI-L230, observa-se que o primeiro aditivo reduziu ligeiramente o valor da tensão interfacial água/petróleo, mas a atuação deste polímero no teste de desmulsificação revelou bons resultados. Em compensação, a presença da PEI-L230 acarretou em maior valor

de tensão interfacial água/petróleo e este polímero alcançou o maior valor de separação da água da emulsão A/O (cerca de 80%).

Este comportamento também foi observado em presença dos aditivos PEI-NP95 e PEI-NP150, ou seja, o aumento do valor da tensão interfacial água/petróleo em presença destes aditivos. Observa-se também que em presença do aditivo com maior teor de unidades de EO, o valor de tensão interfacial foi ligeiramente maior (PEI-NP150: 28,1 mN/m e PEI-NP95: 27,3 mN/m).

Relacionando estas medidas com os resultados para o teste de separação água-óleo, nota-se que o aditivo PEI-NP150 apresentou melhor eficiência no processo de desemulsificação, quando comparado com o aditivo PEI-NP95.

De acordo com OLIVEIRA e colaboradores (2017), a eficiência do processo de separação água/petróleo está relacionada à fragilidade do filme de asfaltenos e/ou tensoativos formado e não pela redução da tensão interfacial água/petróleo. Neste trabalho, foi observado que os aditivos sintetizados parecem não apresentar atividade interfacial, por não causarem redução nos valores de tensão interfacial, quando adicionados ao sistema. Ou seja, ao competir com os asfaltenos pela interface água/petróleo, eles estariam causando uma dispersão dos agregados asfálticos, reduzindo a estabilidade desta interface, porém os polímeros sintetizados não estariam eles mesmos causando a redução nos valores de tensão.

6. CONCLUSÃO

- A rota de síntese proposta nesta Dissertação foi adequada para a obtenção dos polímeros de PEI modificados com tensoativos não iônicos, à base de álcool láurico e nonilfenol, ambos etoxilados, com grau de substituição máximo de 36%.
- A estrutura e a composição dos polímeros obtidos foi confirmada pela técnica de RMN¹H. O estudo de solubilidade também corroborou com a confirmação da inserção dos tensoativos não iônicos etoxilados na cadeia da PEI, uma vez que estes tensoativos foram solúveis em solvente aromático (xileno) enquanto que os compostos modificados obtidos não eram solúveis.
- A avaliação da eficiência dos polímeros modificados como desemulsificante mostrou que o aditivo derivado do tensoativo de álcool laurílico com 23 unidades de EO na sua cadeia, o PEI-L230, apresentou maior eficiência na separação de água (atingindo máximo de 80%).
- A mistura de xileno/butilglicol (25:75), utilizada para a preparação das formulações desemulsificantes, influenciou significativamente na quebra das emulsões A/O. Isto se deu porque o parâmetro de solubilidade dessa mistura de solventes foi próximo ao parâmetro de solubilidade do petróleo utilizado no estudo.
- Os aditivos não alteraram de forma significativa os valores de tensão interfacial dos sistemas, porém foram capazes de desestabilizar a emulsão promovendo a separação das fases água/petróleo.

7. SUGESTÕES

- Mudanças nos parâmetros da reação de modificação como tempo reacional e temperatura buscando melhorar o grau de substituição dos tensoativos na cadeia da PEI;
- Estudo da aplicação dos polímeros modificados em soluções modelo de asfaltenos para melhor compreender o mecanismos de ação destes aditivos nos agregados de asfaltenos e, conseqüentemente, no processo de desemulsificação;
- Avaliação da relação da concentração de aditivos com a eficiência de remoção de água do petróleo;
- Estudo da reologia interfacial A/O na presença dos polímeros modificados.

REFERÊNCIAS

- ADILBEKOVA, A. O., OMAROVA, K.I., KARAKULOVA, A. MUSABEKOV, K.B. Nonionic surfactants based on polyoxyalkylated copolymers used as demulsifying agents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v.480, p. 433-438, 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.11.004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775714008528?via%3Dihub>>. Acesso em: 25 nov. 2016.
- AGUIAR, J.I.S, GARRETO, M. S.E., GONZALEZ, G., LUCAS, E. F., MANSUR, C.R.E. Microcalorimetry as a new technique for experimental study solubility parameters of crude oil and asphaltenes. **Energy & Fuels**, [S.l.], v.28 (1), p. 409-416, 2014. DOI: 10.1021/ef4010576. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef4010576>>. Acesso em: 30 maio 2017.
- ALSABAGH, A.M., HASSAN, M.E., DESOUKY, S.E.M., NASSER, N.M., ELSHARAKY, E.A., ABDELHAMID, M.M. Demulsification of W/O emulsion at petroleum field and reservoir conditions using some demulsifiers based on polyethylene and propylene oxides. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l.], v. 25, p.585-595, 2016. DOI: 10.1016/j.ejpe.2016.05.008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062116300010>>. Acesso em: 14 dez. 2017.
- ALSABAGH, A.M., KANDILE, N.G., EL-GHAZAWY, R.A., EL-DIN, R.N. Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l.], v.20, p.67-77, 2011. DOI: 10.1016/j.ejpe.2011.06.008. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062111000092>. Acesso em: 14 dez. 2017.
- ANTES, F.G., DIEHL, L.O., PEREIRA, J.S.F., GUIMARÃES, R.C.L., GUARNIERI, R.A., FERREIRA B.M.S., FLORES, E.M.M. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.l.], v.35, p.541-546, 2017. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.03.031. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716300980>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

ASKE, N. **Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis**. 2002. 51f. Tese (PhD) - Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology at Trondheim. Disponível em: < <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.702.6745&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

ATTA, A. M., AL-LOHEDAN, H. A., ABDULLAH M.M.S. Dipoles poly(ionic liquids) based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid-co-hydroxyethyl methacrylate for demulsification of crude oil water emulsions. **Journal of Molecular Liquids**, [S.l.], v.222, p.680–690, 2016. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.114. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216307334>>. Acesso em: 30 nov. 2016.

ATTA, A.M., ALLOHEDANA H.A., EL-MAHDY G.A. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified Schiff base polymeric surfactants. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v.122, p.719-728, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.09.017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514002939>>. Acesso em: 27 nov. 2016.

BELLETTINI, I.C.; NANDI, L.G.; EISING, R.; DOMINGOS, J.B.; MACHADO, V. G.; MINATTI, E. Properties of aqueous solutions of hydrophobically modified polyethylene imines in the absence and presence of sodium dodecylsulfate. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v.370, p.94–101, 2012. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.12.049. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711015384>>. Acesso em: 24 maio. 2016.

BRITTO, S. **Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo**. 2013. 108f. Dissertação (mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: < <http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2014-1/270-estabilidade-de-emulsoes-de-agua-em-oleo-na-presenca-de-campo-eletrico-externo/file>>. Acesso em: 24 maio 2016.

CANEVARI, G.P. The formulation of na effective demulsifier for oil spill emulsions. **Marine Pollution Bulletin**, [S.l], v.13 (2), p. 49–54, 1982. DOI: 10.1016/0025-326X(82) 90441-6. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025326X82904416>>. Acesso em: 24 maio 2016.

CHAMBERLAIN, N.F. **The Practice of NMR Spectroscopy with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1**. New York: Plenun Press, 1974. 424p.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da estabilidade de emulsões de água em petróleo**. 2005. 112f. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp013101.pdf>>. Acesso em: 24 maio 2016.

CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo**. 2007. 136p. Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos – Universidade Tiradentes de Aracajú-SE, 2007. Disponível em: <http://www.firp.ula.ve/archivos/tesis/07_MS_Pontes.pdf>. Acesso em: 27 julho 2016.

DURANG, E.; CLEMANCEY, M.; LANCELIN, J.M.; VERSTRAETE, J.; ESPINAT, D.; QUOINEAUD, A. A. Effect of Chemical Composition on Asphaltenes Aggregation. **Energy & Fuel**, [S.l], v. 24, p. 1051-1062, 2010. DOI: 10.1021/ef900599v. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900599v>>. Acesso em: 27 julho 2016.

EKOTT, E. J.; AKPABIO, E. J. A review of water-in-crude oil emulsion stability, destabilization and interfacial rheology. **Journal of engineering and applied sciences**, [S.l], v. 5, n. 6, p. 447-452, 2010. DOI: 10.3923/jeasci.2010.447.452. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/272961161_A_Review_of_Water-in-Crude_Oil_Emulsion_Stability_Destabilization_and_Interfacial_Rheology>. Acesso em: 10 ago. 2016.

EVDOKIMOV I.N., LOSEV, A.P. Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v.115, p. 24-30, 2014. DOI: 10.1016/j.petrol.2014.02.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410514000357>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids and Surfaces**, [S.l.], v. 333, p. 67-81, 2009. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.09.029. Disponível: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708006237>>. Acesso em: 10 ago. 2016.

FLORES-SANDOVAL, C.A.; CASTRO, L.V.; FLORES, E.A.; ALVAREZ, F.; GARCIA-MURILLO, A.; LOPEZ, A.; HERNANDEZ, J.G.; VAZQUEZ, F.S. Experimental and theoretical study of bifunctionalized PEO–PPO–PEO triblock copolymers with applications as dehydrating agents for heavy crude oil. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v.10, p.410-419, 2017. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.01.021. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214000240>>. Acesso em: 28 out. 2016.

GUANCHENG, J.; YOURONG, O.; YUXIU, A.; XIANBIN, H.; YANJUM, R. Polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid. **Applied Clay Science**, [S.l.], v.127–128, p.70-77, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2016.04.013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171630165X>>. Acesso em: 23 set. 2016.

HETHNAWI, A., NASSAR, N.N., VI, G. Preparation and Characterization of Polyethylenimine-Functionalized Pyroxene Nanoparticles and its Application in Wastewater Treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S.l.], v.525, p. 20-30, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.04.067. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717304004>>. Acesso em: 23 set. 2016.

HONSE, S. O.; FERREIRA, S. R.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Separation and characterization of asphaltenic subfractions. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p. 1991-1994, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012001000019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012001000019>. Acesso em: 15 set. 2016.

JIANGUO, Y.; LIN, W.; OTIENO-ALEGO, V.; SCHWEINSBERG, D. P. Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. **Corrosion Science**, [S.l.], v. 37, n. 6, p. 975, 1995. DOI: 10.1016/0010-938X(95)00008-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X95000088>>. Acesso em: 15 set. 2016.

KANG, W., JING, G., ZHANG, H., LI, M. WU, Z. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects**, [S.l.], v.272, p.27-31, 2006. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.07.004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705005273>>. Acesso em: 15 set. 2016.

KELESOGLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJÖBLOM, S. Flow properties of water in North Sea heavy crude oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v.100, p.14-23, 2012. DOI: 10.1016/j.petrol.2012.11.006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410512002483>>. Acesso em: 20 set. 2016.

KIM, N., JIANG, D., JACOBI, A.M., LENNOX, K.A., ROSE, S.D. BEHLKE, SALEM A.K. Synthesis and characterization of mannosylated pegylated polyethylenimine as a carrier for siRNA. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.l.], v.42, p.123– 133, 2012. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2011.08.014. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21864664>>. Acesso em: 28 ago. 2016.

KUKIZAKI, M., GOTO, M. Demulsification of water-in-oil emulsions by permeation through Shirasu-porous-glass (SPG) membranes, **Journal of Membrane Science**, [S.l.], v.507, p. 196-203, 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.05.029. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738808004778>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

KOKAL, S. Crude-oil emulsions: A State-Of-The-Art Review. **Journal Society of Petroleum Engineering**, [S.l], v.20, n.1, p. 5-13, 2005. DOI: 10.2118/77497-PA. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-77497-PA>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

LANGEVIN, D. et al. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. **Oil & Gas Science and Technology**, [S.l], v. 59, p. 511-521, 2004. DOI: 10.2516/ogst:2004036. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228891137_Crude_Oil_Emulsion_Properties_and_Their_Application_to_Heavy_Oil_Transportation>. Acesso em: 20 fev. 2016.

LANGEVIN, D., ARGILLIER J.F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advanced Colloid Interface Science**, [S.l], v.233, p.83-93, 2016. DOI: 10.1016/j.cis.2015.10.005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615001761>>. Acesso em: 30 abril. 2016.

LIU, C., LONG, Y., XIE, J., XIE, X. Towards green polyurethane foams via renewable castor oil-derived polyol and carbon dioxide releasing blowing agents from alkylated polyethylenimines. **Polymer**, [S.l], v.116, p.240-250, 2017. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.079. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386117303452>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

LV, G.; GAO, F.; LIU, G.; YUAN, S. The properties of asphaltene at the oil-water interface: A molecular dynamics simulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l], v.515, p. 34-40, 2017. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.066. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775716310214>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

MAIA FILHO, D.C.; RAMALHO, J.B.V.S.; LUCAS, G.M.S.; LUCAS, E.F. Aging of water-in-crude oil emulsions: effect on rheological parameters. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp**, [S.l], v.405 (0), p.73–78, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j>. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775712002865>>. Acesso em: 31 maio 2016.

MAT H.; SAMSURI A.; RAHMAN, W.A.; AIZAN, W.; OTHMAN, N.; CHIENG, Y. Y.; ZULKANIA, A. **Study on demulsifier formulation for treating Malaysian crude oil emulsion**. 2005. Monografia (Project Report). University Teknologi of Malaysia. Disponível em: <http://eprints.utm.my/2768/>. Acesso em: 31 maio 2016.

MICHAEL J. SIMONS. **Hydrophobically Modified Polyethyleneimines and Ethoxylated Polyethyleneimines**. 2007. Tese. Department of Chemistry, Wright State University. Disponível em: < http://corescholar.libraries.wright.edu/etd_all/162/>. Acesso em: 14 jan. 2016.

OJINNAKA, C.M., AJIENKA, J.A., ABAYEH, O.J., OSUJI, L.C., DURU, R.U. Formulation of best-fit hydrophile/lipophile balance-dielectric permittivity demulsifiers for treatment of crude oil emulsions. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l], v. 25, p. 565-574, 2016. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.12.005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S110062115300799>>. Acesso em: 21 julho 2016.

OLIVEIRA, P.F. **Desenvolvimento e avaliação de nanoemulsões contendo dispersante de asfaltenos na quebra das emulsões de petróleo**. 2015. 151f. Tese de doutorado. Instituto de macromoléculas professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

OLIVEIRA, P. F., SANTOS, I. C.V.M., VIEIRA, H. V.P., ASSIS K. F, MANSUR, C. R.E. Mansur. Interfacial rheology of asphaltene emulsions in the presence of nanoemulsions based on a polyoxide surfactant and asphaltene dispersant. **Fuel**, [S.l], v.118, p. 220-229, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.12.051. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116312881>>. Acesso em: 23 set. 2016.

OLIVEIRA, P. F., FARIAS, N. C., MARQUES, A.M.T., FRAGA, A. K., MANSUR, C. R.E. Development of nanoemulsions containing a polyoxide surfactant and asphaltenes dispersant. **Fuel**, [S.l], v.181, p.64-74, 2016. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.04.077. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116302423>>. Acesso em: 23 set. 2016.

ORTIZ, D.P.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l], v.351, p.542-555, 2010. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.08.032. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979710009276>>. Acesso em: 23 set. 2016.

PACHECO, V. F., SPINELLI, L., LUCAS, E. F., MANSUR, C. R. E. Destabilization of Petroleum Emulsions: Evaluation of the Influence of the Solvent on Additives. **Energy Fuels**, [S.l], v.25 (4), p. 1659–1666, 2011. DOI: 10.1021/ef101769e. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef101769e>>. Acesso em: 25 set. 2016.

PARK, D., WANG, J., KLIBANOV, A. M. One-Step, Painting-Like Coating Procedures To Make Surfaces Highly and Permanently Bactericidal. **Biotechnology Progress**, [S.l], v.22, p.584-589, 2006. DOI: 10.1021/bp0503383. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1021/bp0503383/epdf>>. Acesso em: 13 set. 2016.

PETROBRAS. **Desemulsificante – avaliação do desempenho de petróleo (teste de garrafa)**. Rio de Janeiro, 2004. PETROBRAS N-2401 C.

RAJAKOVIC, V., SKALA, D. Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation. **Separation Purification Technology**, [S.l], v. 49, p. 192-196, 2006. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.09.012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605002972>>. Acesso em: 21 set. 2016.

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**. 2016. 120f. Tese Doutorado – IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp087781.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2016.

RAMALHO, J.B. V. S. **Avaliação do desempenho de produtos desemulsificantes em laboratório**. Rio de Janeiro, 2000. PETROBAS-CENPS-DIPLOT. Comunicação Técnica SEPROT 014/2000.

RAMALHO, J.B.V.S., LECHUGA, F.C., LUCAS, E.F.. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. **Química Nova**, São Paulo, v.33. (8), p.1664–1670, 2010. DOI: 10.1590/S0100-40422010000800009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000800009>. Acesso em: 20 maio 2016.

ROODBARI, N. H., BADIEI, A., SOLEIMANI, E., KHANIANI, Y. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.l.], v.9, p.806–811, 2011. DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.08.009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521100222X>>. Acesso em: 20 maio 2016.

SANTOS, A. F.; HEREDIA, M. F.; MELO, R. **Relatório Bibliográfico estabilidade de emulsões**, ITP – Instituto de tecnologia e pesquisa. Universidade Tiradentes, Aracaju, Brasil, 2006.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X, KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. New York: John Willey e Sons Inc., 2005.

SENA, S. F. M. **Estudo Hidroquímico da Água Produzida de um determinado Campo de Petróleo da Bacia Potiguar**. 2011. 126f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/12950/1/ShirleyFMS_DISS_ERT_parcial.pdf>. Acesso em: 18 set. 2016.

SJOBLOM, J.; ASKEA, N.; AUFLEMA, I.H.; BRANDALA, O.; HAYREA, T. E.; SAETHERA, O.; WESTVIKB, A.; JOHNSEN, E.E.; KALLEVIKB, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high-pressure performance. **Advence of Colloid Interface Science**, [S.l], v. 100, p.399-473,2003. DOI:10.1016/S0001-8686(02)00066-0. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868602000660>>. Acesso em: 18 set 2016.

SJÖBLOM, J., SIMON, S.; XU, Z. Model molecules mimicking asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l], v.218, p.1-16, 2015. DOI: 10.1016/j.cis.2015.01.002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868615000032>>. Acesso em: 18 set. 2016.

SOUZA, V. B., NETO, J. S. G., SPINELLI, L. S., MANSUR, C. R. E. Application of oil/water nanoemulsions as a new alternative to demulsify crude oil. **Separation Science and Technology**, [S.l], v.48 (8), p.1159-1166, 2013. DOI: 10.1080/01496395.2012.733790. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2012.733790>>. Acesso em: 18 set. 2016.

SOUZA, V. B, MANSUR, C. R. E. Oil/water nanoemulsions: activity at the water/oil interface and evaluation on the asphaltenes aggregates. **Energy & Fuels**, [S.l], v. 29 (12), p 7855–7865, 2015. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.5b01996>>. Acesso em: 18 set. 2016.

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Primeira ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

SIMONS, M. J. **Hydrophobically Modified Polyethyleneimines and Ethoxylated Polyethyleneimines**. Thesis. Department of Chemistry, Wright State University, 2007. Disponível em: <https://etd.ohiolink.edu/!etd.send_file?accession=wright1189110519&disposition=inline>. Acesso em 10 jan. 2016.

URDHAL, O.; MØVIK, A. E.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion from Norwegian continental shelf 8. Surfactant and macromolecular destabilization. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l], v. 74, p. 293-302, 1993. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80273-H. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092777579380273H>>. Acesso em: 20 set. 2016.

WANG, C., FANG, S., DUANA, M., XIONG, Y., MA, Y., CHEN, W. Synthesis and evaluation of demulsifiers with polyethyleneimine as acceptor for treating crude oil emulsions. **Polymers for advanced Technologies**, [S.l], v.26 (5), p.442-448, 2015. DOI: 10.1002/pat.3471. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pat.3471/abstract>>. Acesso em 20 jan. 2016.

WANG, H., WANG, Y., YAN, H. Binding of Sodium Dodecyl Sulfate with Linear and Branched Polyethyleneimines in Aqueous Solution at Different pH Values, **Langmuir**, [S.l], v.22, p.1526-1533, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la051988j>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

WINDSOR, R., NEIVANDT, D J., DAVIES P. B. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Poly(ethylenimine) and Sodium Chloride Studied Using Sum Frequency Vibrational Spectroscopy. **Langmuir**, [S.l], v.17, p.7306-7312, 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la010505i>>. Acesso em: 14 mar. 2016.

YANG, X., TAN, W., BU, Y. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method. **Energy Fuels**, [S.l], v. 23, p. 481-486, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800600v>>. Acesso em: 22 set. 2016.

ZADYMOVA, N. M., ZOYA, S. Z. N., TRASKINEA V.Y., KULIKOV-KOSTYUSHKOA F.A., KULICHIKHINB V.G., MALKIN A.Y. Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l], v.149, p.522-530, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410516308841>>. Acesso em: 22 set. 2016.

ZHANG, J., MEIQIN, D.T., ZIHAO, L., DONG, Y.Z. Effect of Resins, Waxes and Asphaltenes on Water-Oil Interfacial Properties and Emulsion Stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, [S.l], v. 507, p. 1-6, 2016.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775716306033>>. Acesso em: 17 set. 2016.

ZHANG, J.L., THRING, R.W., HU, X., SONG, X. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. **Journal of Hazardous Material**, [S.l], v.204, p.195-203, 2012. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411014968>>. Acesso em: 17 set. 2016.

ZHANG, W., XIAO, P., WANG, D. Central treatment of different emulsion wastewaters by an integrated process of physicochemically enhanced ultrafiltration and anaerobicaerobic biofilm reactor. **Bioresource Technology**, [S.l], v.159, p.150-156, 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414002387>>. Acesso em: 14 out. 2016.

ZOLFAGHARI, R., FAKHRU'L-RAZI, A., ABDULLAH, L.C., ELNASHAIE, S.S.E.H., PENDASHTEH, E. A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in- water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, [S.l], v.170, p. 377-407, 2016. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616307195>>. Acesso em: 14 out. 2016.

ZORZENÃO, P.C.S. **Efeito das frações de asfaltenos na estabilização de emulsões de petróleo**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2016.