



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0905253-4 B1



(22) Data do Depósito: 28/12/2009

(45) Data de Concessão: 18/02/2020

(54) Título: PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

(51) Int.Cl.: B01D 17/04.

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): REGINA CELIA LOURENÇO GUIMARÃES; BIANCA MACHADO DA SILVA FERREIRA; MARIA DE FATIMA PEREIRA DOS SANTOS; RICARDO ANDRE GUARNIERI; MONTSERRAT FORTUNY HEREDIA; CLÁUDIO DARIVA; ALEXANDRE FERREIRA SANTOS; RITA DE CASSIA BOMFIM LEMOS; LISIANE DOS SANTOS FREITAS.

(57) Resumo: PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO E descrito um processo para o tratamento de emulsões água/óleo (A/O) que compreende a adição de líquido iônico, sob aquecimento, a uma emulsão água/óleo, contendo entre 0,5% e 85% de água v/v como fase dispersa, até que a concentração de líquido iônico na emulsão fique na faixa de 0,01 109>L/g até 100 109>L/g. O líquido iônico empregado é um sal de fórmula geral $C^+ A^-$ na forma líquida a temperaturas abaixo de 150°C, onde A^- é um anion e C^+ é um cátion, o qual possui no mínimo uma cadeia alquílica hidrofóbica ligada a um grupo catiônico a uma emulsão A/O. O modo de aquecimento contempla aquecimento convencional e aquecimento via micro-ondas. No modo de aquecimento via micro-ondas os sais de fórmula geral $C^+ A^-$ apresentam comportamento sinérgico na eficiência de separação em relação ao aquecimento convencional.

PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos processos de tratamento de emulsões água/óleo (A/O), mais especificamente a um
5 processo de tratamento especialmente adequado para emulsões estáveis, com auxílio de líquidos iônicos e aquecimento. O processo da invenção contempla ainda o tratamento destas emulsões água/óleo com auxílio de líquidos iônicos onde o aquecimento é efetuado por micro-ondas.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10 Líquidos iônicos (LIs) constituem uma classe específica de sais fundidos compostos por cátions orgânicos conjugados tanto com ânions orgânicos ou inorgânicos. Possuem forte semelhança química com os sais inorgânicos fundidos, com a diferença primordial de que são líquidos à temperatura ambiente, ou convencionalmente, abaixo de 100°C.

15 A estrutura química dos líquidos iônicos permite muitas combinações de ânions e cátions viabilizando a obtenção de compostos com propriedades variadas e que podem ser projetadas sob medida para uma dada aplicação.

As diversas combinações entre ânions e cátions ainda influenciam
20 as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos. Em geral, o tipo do ânion determina mais fortemente a estabilidade térmica e sua miscibilidade em água. Como exemplos desta última propriedade podem ser citados os ânions hidrofílicos (como cloreto e iodeto), os quais conferem miscibilidade ao LI em qualquer proporção com água ao passo que o ânion PF_6 limita a
25 solubilidade dos LIs em água.

Por outro lado, o cátion influencia principalmente propriedades como viscosidade, ponto de fusão e densidade, entre outras.

Recentemente, o estudo das propriedades interfaciais dos líquidos iônicos tem recebido bastante atenção. Para uma série de líquidos iônicos,
30 observa-se um comportamento interfacial e de agregação semelhante aos

exibidos pelos tensoativos de cadeia catiônica, conforme mencionado nos artigos por Bowlas, C. J., et al. Liquid-crystalline ionic liquids, *Chem. Commun.*, 14, pp. 1625 – 1626, 1996, Holbrey, J. D., Seddon, K. R. J., The Phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 13, pp. 2133-2139, 1999.

Devido à reconhecida capacidade tensoativa de certos líquidos iônicos, pode-se concluir que os líquidos iônicos são fluidos com potencial para agirem como desemulsificantes, que nada mais são do que tensoativos desestabilizantes de emulsões, e que a micelização dos líquidos iônicos é um processo combinado, resultado do comprimento das cadeias de hidrocarbonetos do cátion e da natureza e tamanho do ânion.

Agentes químicos desemulsificantes tem sido empregados na quebra de emulsões de petróleo. A eficiência de tal tratamento depende da viscosidade do meio assim como da estabilidade da emulsão, que por sua vez é influenciada pela composição dos tensoativos naturais, teor de água e concentração em sais, pela distribuição de tamanho das gotas de água, assim como pelas condições experimentais como temperatura, idade da emulsão, etc.

Para emulsões geradas a partir de óleos pesados, estes tratamentos têm sido pouco eficientes sendo necessárias condições mais severas, especialmente de temperatura, para desestabilização das emulsões, incorrendo em alto consumo de insumos e de energia.

Uma tecnologia recente e que tem demonstrado ser promissora no tratamento de emulsões de petróleo estáveis baseia-se na aplicação de radiação na faixa das micro-ondas. Através da irradiação de micro-ondas, é possível efetuar o aquecimento acelerado de emulsões de petróleo, auxiliando a separação das fases água-óleo por efeitos térmicos. Além disso, acredita-se que as micro-ondas interagem com as espécies polares que constituem o filme interfacial que protege as gotas emulsionadas, promovendo assim efeitos não-térmicos capazes de modificar a

conformação dos tensoativos na interface, favorecendo então a desestabilização.

O artigo de Fortuny, M., et al, Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions, *Energy & Fuels*, 21, pp. 1358-1364, 2007 constitui uma das poucas investigações na área de petróleo que buscam compreender os efeitos das características das emulsões água/óleo (A/O) no desempenho do tratamento via irradiação de energia micro-ondas sob condições controladas.

10 O efeito que as micro-ondas ocasionam é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações.

Este tipo de efeito é chamado de aquecimento dielétrico, e pode ser obtido por dois mecanismos clássicos de interação entre micro-ondas e a matéria: a rotação de dipolos e a condução iônica.

Os líquidos iônicos por serem sais fundidos possuem propriedades dielétricas que favorecem a sua interação com as ondas eletromagnéticas. Os LIs possuem uma elevada capacidade em absorver micro-ondas com conseqüente transformação da energia eletromagnética em calor. De fato, a constante dielétrica dos líquidos iônicos quantifica a capacidade do material em armazenar energia eletromagnética. Logo, as substâncias com constantes dielétricas altas tendem a absorver bem as irradiações micro-ondas.

A literatura de patentes registra um pequeno número de documentos relativos a aplicações de micro-ondas e líquidos iônicos no campo de tratamento de emulsões água/óleo.

Assim, na publicação internacional **WO2001/012289** é descrito um método para tratar uma emulsão que compreende gotículas de água em um líquido orgânico a fim de separar a água e o líquido orgânico, onde a emulsão é submetida à radiação de micro-ondas na frequência de 300

MHz a 100GHz, de modo a aquecer as gotículas de modo seletivo. Na frequência escolhida as gotículas tendem a transformar a radiação eletromagnética em calor.

No pedido publicado norte-americano **US 2008/0221226**, da mesma
 5 requerente, é descrito um método para o tratamento de emulsões A/O com auxílio de micro-ondas de modo a sistematizar uma série de etapas de processo destinadas a prover, para um óleo cru, pelo menos 90% de eficiência de tratamento da emulsão.

Na publicação internacional **WO2006/111712** é descrita a aplicação
 10 de líquidos iônicos como surfactantes na estabilização de emulsões e microemulsões água/óleo (A/O) ou óleo/água (O/A). O líquido iônico empregado como surfactante é um sal de fórmula geral (I) $C^+ A^-$, que existe no estado líquido a uma temperatura de 150°C e pelo menos um dentre o cátion C^+ e o ânion A^- compreendem um grupo pendente hidrofóbico
 15 ligado a um grupo cabeça iônico, e A^- representa um ânion contendo fósforo, ou um ânion de sulfato de alquila de fórmula geral $ROSO_3^-$ onde R é um grupo alquila com pelo menos 8 átomos de carbono.

Na publicação internacional **WO2006/131699** é descrito um processo para quebrar uma emulsão de um líquido iônico, que é um sal no
 20 estado líquido a uma temperatura inferior a 150°C, e um óleo, o processo compreendendo as etapas de:

- a) irradiar a emulsão com radiação microonda;
- b) separar a emulsão em uma fase compreendendo líquido iônico e uma fase óleo; e
- 25 c) recuperar pelo menos uma das fases.

Emulsões compreendendo líquidos iônicos podem ser formadas nos processos em que este composto é utilizado como agente extrator de compostos poliaromáticos e sulfurados, ou como catalisador em reações orgânicas. Nestes processos, é de interesse promover a rápida separação
 30 da fase compreendendo o líquido iônico para posterior purificação e reutili-

zação.

A publicação internacional **WO2007/138307** apresenta um processo de extração de espécies ácidas sulfuradas de matrizes de petróleo cru, ou destilados de petróleo, onde líquidos iônicos básicos são utilizados como
5 agentes extratores.

A basicidade do líquido iônico pode ser conferida por grupos funcionais específicos incorporados na porção cátion e/ou ânion da molécula.

Portanto, apesar dos diversos documentos disponíveis na literatura,
10 ainda é necessário um processo para o tratamento de emulsões A/O de forma que a separação seja efetiva e ao mesmo tempo com pequeno gasto de energia.

O processo descrito a seguir descreve o tratamento de emulsões A/O em presença de líquido iônico, que age como desemulsificante, e uma
15 fonte de aquecimento, onde o aquecimento para efetuar a quebra da emulsão é efetuado por meios térmicos convencionais, ou por energia de radiofrequência como micro-ondas. A aplicação de líquidos iônicos como agentes desemulsificantes é particularmente útil quando combinada a irradiação de micro-ondas, permitindo o direcionamento da radiação de
20 micro-ondas para a interface A/O, favorecendo a desestabilização do filme protetor responsável pela estabilidade das emulsões.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De modo amplo, o processo da invenção para o tratamento de emulsões A/O estáveis compreende as etapas de:

- 25 a) Adicionar, sob agitação, uma proporção eficaz de um sal de fórmula geral $C^+ A^-$ existindo na forma líquida a temperaturas abaixo de 150°C, onde A^- é um anion e C^+ é um cátion o qual possui no mínimo uma cadeia alquílica hidrofóbica ligada a um grupo catiônico, a uma emulsão A/O contendo entre 0,5% e 85%
30 v/v de água como fase dispersa em uma fase oleosa, o sal de

fórmula $C^+ A^-$ sendo usado como tal ou dissolvido em água ou em um solvente orgânico, obtendo uma mistura sal de fórmula $C^+ A^-$ e emulsão A/O;

5 b) Aquecer a mistura obtida em a) por um período entre 5 segundos e 120 minutos, sob temperaturas entre 25°C e 270°C, sob pressões entre 0,5 bar e 200 bar para efetuar a desemulsificação; e

10 c) Separar a mistura aquecida em b), por meio do equipamento separador, em duas fases distintas: uma primeira fase contendo predominantemente água e uma segunda fase contendo óleo.

Uma etapa opcional é a recuperação do líquido iônico para reutilização.

15 Assim, a invenção provê um processo de tratamento de emulsões A/O por adição de líquido iônico à dita emulsão, aquecimento da mesma sob condições de desemulsificação, separação em separadores e coleta dos componentes, podendo este processo ocorrer modo batelada ou contínuo.

20 A invenção provê também um processo de tratamento de emulsões A/O por adição de líquido iônico à dita emulsão, onde o aquecimento da emulsão que se deseja separar é efetuado com auxílio de energia de radiofrequência, tal como micro-ondas, de forma que a radiação de micro-ondas seja direcionada para a interface A/O, favorecendo a desestabilização do filme protetor responsável pela estabilidade das emulsões.

25 A invenção provê ainda um processo de tratamento de emulsões A/O por adição de líquido iônico à dita emulsão, o processo sendo aplicável a:

30 a) emulsões contendo sais em proporção de zero até 280.000 mg/L;
 b) emulsões contendo entre 0,5% e 85% v/v de água e
 c) para tamanhos de gota entre 0,01 μm e 1000 μm .

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIGURA 1 anexa mostra as curvas de aquecimento e potência em função do tempo aplicada no Exemplo 1.

5 A FIGURA 2 anexa mostra curvas de distribuição de tamanho de gotas da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento com micro-ondas (sem adição de LI), para o Exemplo 1.

10 A FIGURA 3 anexa mostra uma curva de distribuição de tamanho de gotas (DTG) da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento (sem adição de aditivo químico) no teste do Exemplo 6.

A FIGURA 4 anexa mostra curvas com a distribuição de tamanho de gotas (DTG) da emulsão inicial e emulsão amostrada no topo dos frascos 3 e 7 após tratamento (sem adição de aditivo químico) no teste D942 B do Exemplo 6.

15 A FIGURA 5 anexa mostra curvas de aquecimento da água, LI e D942 para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 1000 W.

20 A FIGURA 6 anexa mostra curvas de aquecimento da água, LI e D942 para ensaios de aquecimento conduzidos sob potência constante de 500 W.

A FIGURA 7 anexa apresenta de forma gráfica a variação da eficiência de tratamento utilizando omimBF4 e omimPF6 sob distintas temperaturas de processo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 A presente invenção trata de um processo de tratamento de emulsões A/O em presença de líquidos iônicos (LIs), onde o líquido iônico é adicionado à emulsão A/O, com posterior aquecimento e separação dos componentes da emulsão, que são então recuperados por qualquer meio conhecido. Opcionalmente o líquido iônico é recuperado para reuso. O
30 processo de acordo com a presente invenção compreende as etapas de:

- 5 A) Adicionar, sob agitação, uma proporção eficaz de um sal de fórmula geral $C^+ A^-$ existindo na forma líquida a temperaturas abaixo de 150°C, onde A^- é um anion e C^+ é um cátion o qual possui no mínimo uma cadeia alquílica hidrofóbica ligada a um grupo catiônico, a uma emulsão A/O contendo entre 0,5% e 85% v/v de água como fase dispersa em uma fase oleosa, o sal de fórmula $C^+ A^-$ sendo usado como tal ou dissolvido em água ou em um solvente orgânico, obtendo uma mistura sal de fórmula $C^+ A^-$ e emulsão A/O;
- 10 B) Aquecer a mistura obtida em a) por um período entre 5 segundos e 120 minutos, sob temperaturas entre 25°C e 270°C, sob pressões entre 0,5 bar e 200 bar para efetuar a desemulsificação; e
- 15 C) Separar a mistura aquecida em b), por meio do equipamento separador, em duas fases distintas: uma primeira fase contendo predominantemente água e uma segunda fase contendo óleo.

Uma etapa opcional é a recuperação do líquido iônico para reutilização.

20 Dada a afinidade simultânea por fases oleosa e aquosa dos LIs, as emulsões abrangidas pelo escopo da invenção são aquelas que compreendem uma fase aquosa dispersa em uma fase oleosa contínua, a emulsão sendo sintética ou natural. Como fase aquosa entende-se conforme a invenção desde água destilada até soluções salinas contendo proporções de sais de até 280.000 mg/L.

25 O processo é especialmente dirigido para emulsões ditas estáveis, com tamanho de gota entre 0,01 μm e 200 μm . A proporção de água nas emulsões varia entre 0,5% e 85 % em volume, com valores típicos entre 30% e 50% em volume.

30 A fase oleosa compreende fases oleosas minerais como óleo cru, petróleo e destilados, óleos sintéticos e óleos de origem vegetais, tal como

óleos comestíveis, seja no estado bruto ou refinado, ou quaisquer outras graxas como óleos de origem animal. No caso de fases oleosas minerais como o petróleo, são passíveis de tratamento pelo presente processo os petróleos com grau API na faixa entre 7 e 30.

5 Os LIs possuem potencial de desemulsificação, sendo considerados úteis para o processo de tratamento de emulsões A/O da invenção os sais com fórmula geral: C^+A^- , que existem na forma líquida em temperaturas abaixo de 150°C, onde A^- é um ânion e C^+ é um cátion o qual possui no mínimo uma cadeia alquílica hidrofóbica ligada a um grupo catiônico.

10 Nestes sais, o caráter anfifílico é dado pelo cátion.

Dentre os LIs úteis para a prática da invenção, embora não limitantes, podemos citar os compostos de cátions heteroaromáticos, tais como n-alquil-piridínio, 1,3-dialquil-imidazólio, 1,2,3-trialquil-imidazólio, 1,1-dialquil-piperidínio, 1,1-dialquil-pirrolidínio e cátions orgânicos como trialquil-sulfônio, tetraalquil-amônio ou fosfônio e ânions inorgânicos e
15 orgânicos como Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, SbF_6^- , $CF_3SO_3^-$, HSO_4^- , $CH_3SO_3^-$, SCN^- . Outros ânions orgânicos de interesse podem ser baseados em sulfatos, sulfonatos, fosfatos, acetatos e nitratos. Os grupos alquila presentes possuem entre 1 e 18 átomos de carbono.

20 Preferencialmente, os líquidos iônicos utilizados são o tetrafluoroborato de 1-n-octil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-n-octil-3-metilimidazólio por apresentarem boa eficiência de separação.

A adição de líquido iônico à emulsão A/O é efetuada até que a concentração de líquido iônico na emulsão atinja valores na faixa de 0,01
25 $\mu L/g$ a 100 $\mu L/g$.

Os LIs úteis para a invenção podem ser aplicados na forma de sistemas mistos, como misturas de LIs e misturas de LI com desemulsificante convencional em qualquer proporção, já que tanto os LIs como os produtos desemulsificantes convencionais possuem mecanismos
30 de atuação semelhantes.

Geralmente os líquidos iônicos são empregados dissolvidos em um solvente, em uma proporção variando de 1:0,01 até 1:100 em volume, sendo o solvente selecionado dentre um solvente orgânico aromático, alifático ou hidroxilado incluindo álcoois e água, onde o solvente aromático preferencialmente utilizado é o benzeno. O líquido iônico pode ainda ser usado em ausência de solvente.

Embora o processo da invenção tenha sido descrito em linhas gerais no modo batelada, é evidente para os especialistas que o mesmo se aplica, sem nenhuma modificação de maior monta, a processos contínuos. Tais processos são conduzidos em escala de bancada ou na indústria com base em adaptações ao alcance dos técnicos da área.

Quando são usadas micro-ondas como fonte de aquecimento do meio emulsionado, o equipamento de micro-ondas é qualquer dispositivo contendo um emissor de micro-ondas emitindo radiação na frequência entre 1000 MHz e 300.000 MHz.

Conforme a invenção, aquecimento convencional significa o uso de dispositivos de troca térmica e resistência elétrica baseados nos mecanismos de condução e convecção, incluindo o aquecimento por ação da eletricidade.

As temperaturas de aplicação do presente processo se estendem desde 25°C até 270°C, este intervalo abrangendo tanto a aplicação no processamento primário como também na dessalgação realizada no petróleo previamente ao refino.

Os tempos de processo vão de desde 5 segundos a 120 minutos. Assim, englobam-se tanto processos em batelada, como processos contínuos que envolvem baixos tempos de residência.

O processo aqui descrito para o tratamento de emulsões A/O com líquidos iônicos pode ser empregado conjuntamente com técnicas de centrifugação, separação gravitacional, ultra-som, hidrociclones, separação eletrostática, filtração, separação por membrana ou combina-

ção dessas técnicas.

Embora os testes se refiram apenas em pressões reduzidas, não é esperado que a pressão tenha grande influência no mecanismo de desemulsificação proposto. Assim, é possível aplicar os LIs mesmo em
5 processos com pressão elevada. Por isso, as condições de pressão absolutas estão compreendidas entre zero e 20 MPa (0 a 200 bar) e são aquelas que incluem valores tipicamente empregados nas unidades de processamento primário de petróleo (nas unidades de produção) e nas unidades de dessalgação (nas refinarias).

10 Assim como os produtos desemulsificantes convencionais são empregados conjuntamente com técnicas de centrifugação, separação gravitacional, ultra-som, etc., a invenção contempla a adição de LIs concomitante ao emprego de processos de separação dotados de equipamentos convencionalmente utilizados.

15 Os procedimentos de laboratório apresentados a seguir descrevem o preparo das emulsões, os testes de desemulsificação e a análise das emulsões, após adição dos líquidos iônicos e/ou exposição à radiação de micro-ondas, empregados nos exemplos descritos.

Preparo das Emulsões

20 As emulsões são preparadas via homogeneização intensa com um dispersor mecânico, empregando um petróleo pesado de grau API 24,6 como fase contínua e água destilada e salmoura (concentração de 50 g/L de NaCl) como fase dispersa.

As emulsões sintetizadas possuem teor de água variando entre
25 aproximadamente 30% - 50% em volume e diâmetro de gota médio entre 3 µm e 4 µm, este diâmetro correspondendo a emulsões muito estáveis. Em consequência da estabilidade elevada das emulsões sintetizadas com a granulometria fixada, a formação de água livre no processo de quebra via micro-ondas unicamente é observada com o auxílio da adição de agentes
30 desemulsificantes. Estes resultados são observados em testes de quebra

via aquecimento dielétrico conduzidos à temperatura constante de 90°C e tempo de processo de 30 minutos. Nestas mesmas condições, emulsões com diâmetro médio entre 10 µm - 30 µm apresentaram separação quase completa de fases (teor de água da emulsão residual < 1,5%) no processo de quebra via micro-ondas sem adição de desemulsificante.

Testes de desemulsificação com micro-ondas

São realizados ensaios de quebra de emulsões em reator micro-ondas em presença e ausência de líquidos iônicos ou desemulsificante tipicamente utilizado pela Requerente.

Os ensaios de quebra via micro-ondas são conduzidos em reator Synthos 3000 da Anton Paar, sob temperatura constante fixada em valores entre 65°C e 120°C e tempo de processo entre 13 e 30 minutos. Em todos os ensaios são empregados 4 frascos de quartzo localizados nas posições 1, 3, 5 e 7 do reator. Todos os frascos são preenchidos com uma massa de emulsão de 30 gramas. Além disso, nos frascos localizados nas posições 1 e 5 é adicionada uma quantidade conhecida de líquido iônico ou desemulsificante comercial segundo metodologia apresentada abaixo. Desta forma e para cada ensaio, em dois dos frascos (1 e 5) é avaliado o efeito sinérgico de agente químico e micro-ondas na eficiência da quebra, ao passo que nos outros dois frascos (posições 3 e 7 do rotor) é avaliado unicamente o efeito das micro-ondas na separação.

Testes de desemulsificação convencional

Os ensaios de quebra conduzidos sob aquecimento convencional são realizados em banho termostático, empregando água como fluido térmico e frascos de quartzo tipicamente utilizados no reator micro-ondas.

As condições experimentais nos ensaios com aquecimento convencional são: temperatura de 90°C e tempo de processo de 45 minutos. Este tempo de processo excede o valor empregado nos testes micro-ondas devido ao processo convencional ser um modo de aquecimento bem mais lento que o aquecimento dielétrico para este tipo

de sistema. Em ensaios de aquecimento de emulsões de petróleo sintetizados com um petróleo de grau API 24,6 verificou-se que tais emulsões quando inseridas nos frascos de quartzo atingem a temperatura de 90°C após 15 minutos do início da troca térmica. Assim o tempo de 45 minutos do processo convencional é estabelecido contemplando 15 minutos para o aquecimento da amostra e 30 minutos durante os quais a amostra se manteria a temperatura fixada.

Adição dos Líquidos Iônicos e Desemulsificante

Nos testes apresentados neste relatório são empregados os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-n-octil-3-metilimidazólio (omimBF₄) e hexafluorofosfato de 1-n-octil-3-metilimidazólio e o desemulsificante comercial Dissolvan 942 (D942) como controle. É evidente para os especialistas que muitos outros diferentes líquidos iônicos e desemulsificantes comerciais são igualmente úteis para as práticas da presente invenção, tais variações estando totalmente compreendidas no escopo da presente invenção, que é limitada unicamente pelo teor das reivindicações anexas.

Para adição de tais produtos químicos nas emulsões sintetizadas são empregadas três metodologias distintas:

a) Homogeneização do LI na emulsão através de mistura manual em frascos de centrifugação (sistema equivalente ao empregado nos testes de garrafa). Neste sistema a mistura consiste em 90 gramas de emulsão e adição de 100 µL de uma solução de LI em benzeno. Esta solução consiste na mistura de 2,01 g de LI e 1 mL de benzeno. Proporções desde 1:0,01 até 1:100 em volume de LI/solvente são aceitáveis.

O solvente é um solvente aromático, alifático ou hidroxilado, incluindo álcoois e água. O uso de solvente facilita a mistura do LI na emulsão.

b) Homogeneização do LI na emulsão através de mistura empregan-

do dispersor mecânico. Neste sistema a mistura consiste em 180 g de emulsão e adição de 200 µL da solução de LI em benzeno, procurando manter a mesma proporção obtida na etapa anterior.

- 5 c) Homogeneização do LI isento de solventes adicionados ou do desemulsificante D942 na forma de solução em tolueno (25% v/v) na emulsão através de mistura empregando dispersor mecânico. Neste sistema a mistura consiste em 90 g de emulsão e adição de volume conhecido do LI ou 90 g de emulsão e 20 µL da solução desemulsificante à base de D942.

10 Análise das Emulsões após os Ensaios

Após os ensaios de quebra as amostras são resfriadas durante 10 min até atingir a temperatura de 60°C. Na seqüência, as amostras são caracterizadas seguindo distintas metodologias em função do grau de avanço do processo de separação:

- 15 a) Amostras que não apresentam formação de água livre: são feitas amostragens da parte superior da emulsão não resolvida e realizadas caracterizações do teor de água (método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer) e distribuição de tamanho de gota (via difração a laser). Estas
- 20 caracterizações informam sobre o grau de avanço da coalescência e/ou da sedimentação gravitacional de gotas de água.
- b) Amostras que apresentam formação de água livre: a fase óleo e/ou emulsão não resolvida é completamente amostrada e
- 25 caracterizada quanto ao teor de água. A partir desta caracterização é calculada a eficiência da separação (EF) a partir da seguinte equação:

$$EF = \frac{TA_0 - TA_f}{TA_0}$$

Onde: TA_0 e TA_f representam respectivamente o teor de água inicial da emulsão sintetizada e o teor de água da emulsão não resolvida.

A seguir são apresentados Exemplos ilustrativos da invenção.

EXEMPLO 1

5 Este Exemplo ilustra o emprego de sistema de aquecimento de micro-ondas, com líquido iônico em duas das amostras inseridas em um reator utilizando o líquido iônico omimBF₄, como desemulsificante, com mistura manual e adição de LI previamente solubilizado em benzeno, tendo água destilada como fase dispersa da emulsão.

10 A emulsão sintetizada neste teste apresenta as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 31,7% e $D(0,5)= 3,5 \mu\text{m}$. O tempo de processo é de 13,5 minutos.

15 A Figura 1 apresenta a potência aplicada e as curvas de aquecimento dadas pelos sensores infravermelho e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo do experimento. Cabe destacar que o sensor a gás está imerso no seio da emulsão do frasco de quartzo localizado na posição 1 e o sensor IR fornece a temperatura do fundo exterior de cada frasco de quartzo. Devido à elevada espessura do frasco de quartzo existem diferenças significativas entre as medidas de ambos os sensores.

20 Quando o sistema não apresenta formação de água livre a temperatura do sensor a gás é cerca de 30°C maior que a temperatura determinada pelo sensor IR.

25 À medida que a formação de água livre acontece no sistema, esta água se acumula no fundo do frasco absorvendo uma quantidade significativa de radiação micro-ondas que será transformada em calor com o consequente aumento da temperatura da água separada. Assim, a formação de água livre neste tipo de ensaios pode ser facilmente identificada através do aumento da temperatura determinada através do sensor IR.

30 A Figura 1 apresenta este tipo de comportamento para os frascos 1

e 5, nos quais foi adicionado o LI. Destaca-se então o distinto comportamento das curvas de aquecimento em função da adição ou não de LI.

O resultado observado nas curvas de aquecimento é verificado no final do experimento através da determinação da eficiência da separação obtida em cada frasco.

Os frascos 3 e 7 não apresentam formação de água livre, nem tampouco é iniciado o processo de sedimentação gravitacional. Já nos frascos 1 e 5, nos quais é adicionado LI, observa-se a formação de água livre e eficiências de pelo menos 30%.

A Tabela 1 a seguir lista o teor de água inicial e final e eficiência da separação (EF%) obtidas no Exemplo 1 para os distintos frascos, designados como FR.

<u>TABELA 1</u>		
	TEOR DE ÁGUA %	EF%
INICIAL	31,7 (t=0)	
FR-1	19,8	37,5
FR-3	31,6	0,0
FR-5	13,8	56,5
FR-7	31,8	0,0

A Figura 2 apresenta a Distribuição de Tamanho de Gota (DTG) da emulsão inicial e das emulsões não resolvidas localizadas nos frascos 3 e 7 após tratamento via micro-ondas. Observa-se nas amostras 3 e 7 o início do processo de coalescência através da evolução da distribuição no sentido de tamanhos de gotas maiores. Porém esta coalescência é relativamente suave não sendo suficiente para resultar na formação de gotas de diâmetros suficientemente elevados para sedimentarem gravitacionalmente durante o processo. Neste sentido, a emulsão pode ser

considerada bastante estável uma vez que mesmo a aplicação de micro-ondas não é efetiva para iniciar a formação de água livre.

Deve-se também notar que a concentração do LI empregada nestes experimentos está no limite inferior da faixa de concentrações citada acima, empregada nas pesquisas que levaram a Requerente ao desenvolvimento do presente processo, tipicamente equivalente à faixa daquela empregada com desemulsificantes. O efeito da adição destas baixas concentrações de LI juntamente com as micro-ondas claramente promove um aumento na eficiência da quebra da emulsão por efeito sinérgico.

EXEMPLO 2

Neste Exemplo é empregado o sistema de aquecimento micro-ondas e convencional assim como o líquido iônico omimBF₄, com mistura manual e adição de LI solubilizado em benzeno, e água destilada como fase dispersa da emulsão.

O líquido iônico é inserido em duas das amostras inseridas no reator micro-ondas, assim como no sistema de aquecimento convencional. A emulsão sintetizada neste teste apresenta as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 32,9% e D(0,5)= 3,1 µm. O tempo de processo é de 30 minutos.

As curvas de aquecimento dadas pelos sensores infravermelho e expansão a gas do reator micro-ondas ao longo deste Exemplo são similares às aquelas ilustradas na Figura 1, com o aumento na temperatura do sensor IR dos frascos 1 e 5 mostrando o início do processo de formação de água livre devido à adição de LI.

Estes resultados são confirmados pelos dados listados na Tabela 2 a seguir onde são apresentados o teor de água inicial e as eficiências determinadas em cada frasco. Para os frascos com adição de LI observa-se a formação de água livre e os frascos contendo emulsão sem adição de LI não apresentam nem formação de água livre nem início da sedimenta-

ção gravitacional.

<u>TABELA 2</u>		
	TEOR DE ÁGUA %	EF %
INICIAL	32,9 (t=0)	
FR-1	22,3	32,4
FR-3	33,0	0,0
FR-5	14,2	57,0
FR-7	32,4	0,0
convencional	4,4	0,0

A Tabela 2 apresenta também os resultados obtidos no teste com aquecimento convencional com adição de LI nas mesmas concentrações que as empregadas nas amostras submetidas ao aquecimento dielétrico.

- 5 No final do ensaio convencional não é observada a formação de água livre porém a emulsão situada no topo do frasco apresenta um teor de água de 4,4% indicando que o processo de sedimentação gravitacional foi iniciado.

A partir dos resultados apresentados aqui pode-se inferir que o líquido iônico empregado atua como um agente desemulsificante (com
10 mecanismo de ação ainda desconhecido) nas emulsões A/O. Notar que este efeito não é trivial, uma vez que a natureza tensoativa do LI poderia induzir a um incremento da estabilidade da emulsão A/O.

Outro aspecto que pode ser concluído a partir dos dados da Tabela 2 é que o efeito desemulsificante do LI é intensificado com a radiação
15 micro-ondas, sugerindo que a aplicação combinada de LI e micro-ondas é aspecto altamente promissor para a quebra de emulsões A/O de petróleo.

EXEMPLO 3

Em vista das diferenças significativas nos valores do teor de água final obtida nos frascos 1 e 5 inseridos no reator micro-ondas nos
20 Exemplos 1 e 2, e considerando que estas poderiam ser atribuídas à metodologia de mistura do LI com a emulsão ser pouco efetiva (sistema de mistura manual), são realizados ensaios onde o líquido iônico é

homogeneizado empregando um dispersor mecânico. Além disso, a fim de minimizar o uso de substâncias tóxicas o LI é adicionado como tal, sem ser misturado ao benzeno. Neste ensaio é empregado o sistema de aquecimento micro-ondas assim como o líquido iônico omimBF₄, onde a

5 mistura é efetuada com a ajuda de um homogeneizador e a adição de LI é efetuada em ausência de solvente, e a água destilada é utilizada como fase dispersa da emulsão. O líquido iônico é adicionado em duas das amostras inseridas no reator micro-ondas. A emulsão sintetizada neste experimento apresenta as seguintes propriedades iniciais: teor de água=

10 33,4% e $D(0,5) = 3,1 \mu\text{m}$. O tempo de processo é de 30 minutos.

A potência aplicada e as curvas de aquecimento dadas pelos sensores infravermelho e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo do experimento do Exemplo 3 são similares às aquelas ilustradas na Figura 1, com aumento na temperatura do sensor IR dos frascos 1 e 5,

15 evidenciando o início do processo de formação de água livre devido à adição de LI.

A Tabela 3 apresenta o teor de água inicial e os resultados de eficiência encontrados nas amostras. Novamente as amostras com adição de LI apresentaram formação de água livre e eficiências de separação de

20 aproximadamente 60%. Observa-se que os dois frascos com adição de LI apresentam resultados bem próximos de eficiência. Além disso, os frascos 3 e 7 não apresentam formação de água livre nem início do processo de sedimentação gravitacional.

<u>TABELA 3</u>		
	TEOR DE ÁGUA %	EF %
INICIAL	33,4	
FR-1	13,0	61,0
FR-3	33,0	0,0
FR-5	12,5	62,6
FR-7	34,0	0,0

EXEMPLO 4

Neste ensaio é empregado o sistema de aquecimento micro-ondas e convencional assim como o líquido iônico omimBF₄, a mistura é efetuada com a ajuda de um homogeneizador e a adição de LI é efetuada em
5 ausência de solvente, sendo a água destilada a fase dispersa.

O líquido iônico é adicionado em duas das amostras inseridas no reator micro-ondas, assim como no sistema de aquecimento convencional. A emulsão sintetizada neste teste apresenta as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 33,3% e D(0,5)= 3,2 µm e tempo de processo de 30
10 minutos.

Os resultados deste ensaio estão de acordo com os encontrados nos testes anteriores.

A adição de LI no sistema micro-ondas resulta na quebra da emulsão com eficiências de cerca de 50% e valores próximos nos dois
15 frascos empregados.

As amostras tratadas sem adição de LI apresentam unicamente uma leve coalescência das gotas de água da fase dispersa.

A distribuição de tamanho de gotas para a emulsão inicial e a emulsão não resolvida dos frascos 3 e 7 é similar àquela ilustrada na
20 Figura 2.

A Tabela 4 abaixo apresenta os dados teor de água inicial e eficiência da separação obtida nestes experimentos.

<u>TABELA 4</u>		
	TEOR DE ÁGUA %	EF %
INICIAL	33,3(t=0)	
FR-1	16,5	50,4
FR-3	33,8	0,0
FR-5	14,8	55,7
FR-7	34,7	0,0
convencional	23,8	0,0

Observa-se que para o sistema submetido ao aquecimento convencional as amostras não apresentam formação de água livre ($EF=0$), porém a emulsão já iniciou o processo de sedimentação gravitacional, apresentando teores de água abaixo do inicial na emulsão residual situada no topo do frasco. Novamente, o LI auxilia na desemulsificação do sistema e o seu efeito é acelerado pela ação das micro-ondas.

EXEMPLO 5

Este Exemplo ilustra o emprego do sistema de aquecimento micro-ondas utilizando o líquido iônico omimBF₄ e o desemulsificante D942 em duas das amostras inseridas no reator segundo a metodologia de adição c) detalhada acima no presente relatório.

A concentração de desemulsificante D942 na emulsão é de 0,056 µL/g. A fase dispersa empregada nestas emulsões é água destilada resultando nas seguintes propriedades iniciais:

- experimento com D942: teor de água= 32,2% e $D(0,5)= 3,2\text{ }\mu\text{m}$.
- experimento com omimBF₄: teor de água= 34,6% e $D(0,5)= 3,5\text{ }\mu\text{m}$.

No ensaio D942 com adição de desemulsificante é realizado um teste em aquecimento convencional com o intuito de comparar o efeito dos modos de aquecimento convencional e micro-ondas no desempenho do desemulsificante.

Como nos outros Exemplos, a potência aplicada e as curvas de aquecimento dadas pelos sensores infravermelho e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo do ensaio com o líquido iônico omimBF₄ A e com D942 A (em que A designa que o experimento é efetuado em ausência de sais adicionados na emulsão) demonstram a formação de água livre nos frascos 1 e 5 onde é adicionado aditivo químico através do aumento da temperatura do sensor IR. A adição do aditivo químico é imprescindível para a formação de água livre nas condições praticadas nestes ensaios. O resultado observado nas curvas de aquecimento é verificado no final do ensaio através da determinação da eficiência da

- separação obtida em cada frasco. Os frascos 3 e 7 não apresentam formação de água livre em ambos os testes, nem tampouco se inicia o processo de sedimentação gravitacional. Já nos frascos 1 e 5, com aditivo químico adicionado, observa-se a formação de água livre e eficiências elevadas para ambos os testes.

A Tabela 5 a seguir lista o teor de água inicial e final e eficiência da separação para os distintos frascos.

<u>TABELA 5</u>				
	D942 A		omimBF4 A	
	Teor de água%	EF%	Teor de água%	EF%
INICIAL	32,2 (t=0)		34,6 (t=0)	
FR-1	1,8	94,3	7,4	78,7
FR-3	33,1	0,0	33,5	0,0
FR-5	1,0	97,0	7,6	77,9
FR-7	32,9	0,0	34,1	0,0
convencional	5,4	83,4		

- Observa-se na Tabela 5 acima que as eficiências atingidas em ambos os testes quando usados aditivos químicos são bastante elevadas principalmente quando o aditivo empregado é o desemulsificante D942. Neste sentido o desempenho do desemulsificante é ligeiramente superior. Elevadas eficiências também são encontradas em teste de aquecimento convencional empregando o desemulsificante D942 a partir da emulsão sintetizada no ensaio com D942 A.

- A eficiência deste teste resultou em valores de 83,4%, portanto levemente inferiores aos encontrados no teste com aquecimento micro-ondas, mostrando o que o modo de aquecimento dielétrico acelera a ação do desemulsificante.

A distribuição de tamanho de gota (DTG) da emulsão inicial e das

emulsões não resolvidas localizadas nos frascos 3 e 7 após tratamento via micro-ondas para ambos os testes, líquido iônico e desmulsificante apresentam formatos muito semelhantes àqueles observados para a Figura 2, com início de coalescência porém insuficiente para resultar na formação de gotas de diâmetros suficientemente elevados para sedimentarem gravitacionalmente durante o processo. Neste sentido, a emulsão pode ser considerada bastante estável uma vez que mesmo a aplicação de micro-ondas não é efetiva para iniciar a formação de água livre.

EXEMPLO 6

Este Exemplo ilustra o emprego do sistema de aquecimento micro-ondas com o líquido iônico omimBF₄ B e o desmulsificante D942 B (em que B designa que o experimento é efetuado com o aditivo em presença de NaCl) em duas das amostras inseridas no reator utilizando a metodologia de adição c) detalhada acima no presente relatório. A fase dispersa empregada nestas emulsões é salmoura com concentração de NaCl de 50 g/L. Em ambos os ensaios é empregada a mesma emulsão com as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 31,5% e D(0,5)= 2,8 µm. A concentração de desmulsificante D942 é de 0,056 µL/g.

A potência aplicada e as curvas de aquecimento obtidas pelos sensores infravermelho e expansão a gás do reator micro-ondas ao longo dos ensaios do Exemplo 6 apresentam formato semelhante àquele da Figura 1 e por isto não são representadas.

Os resultados são confirmados pelos dados da Tabela 6 onde são apresentadas as eficiências determinadas em cada frasco. Para os frascos com adição de LI observa-se a formação de água livre, ao passo que para os frascos contendo emulsão sem adição de LI não são observadas nem formação de água livre nem início da sedimentação gravitacional.

Observa-se na Tabela 6 que ambos os aditivos químicos, o LI e o desmulsificante, produziram resultados de desmulsificação similares nos

ensaios realizados. A utilização de salmoura como fase dispersa nas emulsões resulta na formação de uma emulsão mais estável que as emulsões empregadas em testes anteriores isentas de NaCl na fase dispersa.

<u>TABELA 6</u>				
	D942 B		omimBF4 B	
	Teor de água%	EF%	Teor de água%	EF%
INICIAL	31,5 (t=0)		31,5 (t=0)	
FR-1	7,0	77,7	4,9	84,3
FR-3	31,6	0,0	31,5	0,0
FR-5	10,3	67,0	10,5	66,7
FR-7	31,2	0,0	31,5	0,0

- 5 O aumento de estabilidade pode ser comprovado através das curvas de DTG (Distribuição de Tamanho de Gota) medidas no final do teste de quebra para as amostras inseridas nos frascos 3 e 7 (a este respeito, vide as Figuras 3 e 4). Observa-se que as DTGs mensuradas após testes de quebra via micro-ondas não apresentam mudanças relevantes quando comparadas com a distribuição da emulsão inicial o que significa que o processo de coalescência ainda não foi iniciado. Note-se que nos testes com emulsões isentas de NaCl na fase dispersa observa-se o início do fenômeno de coalescência nas emulsões isentas de aditivo químico. Com o aumento na estabilidade da emulsão o desempenho do desmulsificante D942 B na separação é inferior, resultando em menores eficiências de desmulsificação quando comparadas ao teste D942 A (emulsão isenta de NaCl na fase dispersa). Por outro lado, para estas emulsões mais estáveis, o ensaio realizado com adição de líquido iônico apresenta desempenho equivalente ao observado no teste omimBF4 A (emulsão isenta de NaCl na fase dispersa), resultando inclusive em eficiência
- 10
- 15
- 20

superior no caso específico da amostra adicionada no frasco 1. Estes resultados demonstram desempenho aperfeiçoado do LI em emulsões onde a fase aquosa contém uma proporção de sais.

EXEMPLO 7

5 Este Exemplo ilustra o emprego do sistema de aquecimento micro-ondas convencional, empregando o líquido iônico omimPF6, sendo a mistura efetuada com a ajuda de um homogeneizador e a adição de LI é efetuada em ausência de solvente. O líquido iônico é adicionado em duas das amostras inseridas no reator micro-ondas, assim como no sistema de
10 aquecimento convencional. A fase dispersa empregada nesta emulsão é água destilada. A emulsão sintetizada neste teste apresenta as seguintes propriedades iniciais: teor de água= 50,9 e $D(0,5) = 2,5 \mu\text{m}$. O tempo de processo é de 30 minutos.

 A adição de LI no sistema micro-ondas resulta na quebra da
15 emulsão com eficiências de cerca 78% e valores próximos nos dois frascos empregados.

 As amostras tratadas sem adição de LI não apresentam formação de água livre porém mostram diminuição do teor de água no topo do frasco indicando o início da sedimentação gravitacional.

20 Estes resultados mostram que a emulsão sintetizada é menos estável que as emulsões empregadas nos ensaios anteriores devido ao alto teor de água incorporado na emulsão. O aumento do número de gotas da fase dispersa favorece o contato entre as gotas e sua posterior coalescência. Desta maneira, são formadas gotas de diâmetro maior
25 capazes de sedimentar pela ação de forças gravitacionais.

 A Tabela 7 abaixo apresenta os dados de teor de água inicial e final e a eficiência da separação obtida nestes experimentos.

 Observa-se que para o sistema submetido ao aquecimento convencional as amostras apresentam formação de água livre e a
30 eficiência do processo é de 70,0%, ligeiramente inferior à eficiência

encontrada nos testes onde há irradiação por micro-ondas. Novamente, o LI auxilia na desemulsificação do sistema e o seu efeito é acelerado pela ação das micro-ondas.

<u>TABELA 7</u>		
	Teor de água %	EF %
INICIAL	50,9(t=0)	
FR-1	11,6	77,2
FR-3	42,9 ^(*)	0,0
FR-5	11,0	78,4
FR-7	48,4 ^(*)	0,0
convencional	15,3	70,0
(*) Teor de água do topo da emulsão não resolvida.		

Curvas de aquecimento dielétrico do desemulsificante D942

5 A fim de determinar se os desemulsificantes possuem taxas de aquecimento equivalentes às observadas para os líquidos iônicos são efetuados testes de aquecimento micro-ondas de amostras de desemulsificante D942 e comparadas às curvas levantadas em estudos anteriores para a água e líquidos iônicos.

10 O ensaio de aquecimento consiste na irradiação da cavidade micro-ondas onde se encontra o rotor mantendo a potência constante (1000 W e 500 W).

O rotor é preenchido com uma amostra de 15 mL de desemulsificante na posição 1 e com amostras de 15 mL de água nas posições 3, 5 e 7. As Figuras 5 e 6 mostram as curvas de aquecimento (temperatura vs tempo) para os três compostos de interesse: água, LI e D942.

Observa-se nas Figuras 5 e 6 que o composto que apresenta maiores taxas de aquecimento nas faixas de temperaturas estudadas é o

LI. Este resultado é principalmente evidenciado através das curvas levantadas sob potência constante de 500 W.

5 No que se refere ao aquecimento de desemulsificante, observa-se para ambos os testes uma temperatura limiar de aproximadamente 90°C a partir da qual o sistema atinge taxas de aquecimento nulas. O resultado observado nas amostras do desemulsificante D942 pode ter sido promovido por algum dos solventes empregados na solubilização do desemulsificante.

10 Outra condição experimental que influencia bastante a eficiência da desemulsificação é a temperatura do processo.

A Figura 7 apresenta de forma gráfica os resultados dos ensaios para o omimBF4 e os ensaios para o omimPF6, conduzidos sob distintas temperaturas de processo.

15 As condições empregadas nestes testes são: tempo de processo de 30 minutos, teor de água da emulsão próximo de 30%, fase dispersa água destilada, diâmetro médio das gotas no entorno de 3 µm e perfil de aquecimento rápido. Cabe destacar que o perfil de aquecimento definido permite atingir a temperatura desejada em cada ensaio em até 3 minutos, mesmo para os testes conduzidos à maior temperatura de 120°C.

20 Observa-se a partir da Figura 7 o aumento na eficiência da tratamento com a temperatura do processo. Este efeito é particularmente intensificado para os testes realizados com o omimPF6. A influência da temperatura observada nestes ensaios pode ser explicada pelo fato que as taxas de coalescência e sedimentação das gotas de água assim como a viscosidade da fase óleo e a velocidade de difusão dos líquidos iônicos à
25 interfase devem ser largamente influenciadas pela temperatura, resultando numa cinética de desemulsificação mais rápida quando aplicadas maiores temperaturas.

REIVINDICAÇÕES

1- PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO,

caracterizado por compreender as etapas de:

5 a) Adicionar, sob agitação, um sal de fórmula geral $C^+ A^-$ (líquido iônico), que é líquido a temperaturas abaixo de 150°C, a uma emulsão A/O contendo entre 30% e 50% v/v de água como fase dispersa em uma fase oleosa, o sal de fórmula $C^+ A^-$ sendo usado como tal ou dissolvido em água ou em um solvente orgânico, obtendo uma mistura sal de fórmula $C^+ A^-$ e emulsão A/O;

10 b) Aquecer a mistura obtida em a) por um período entre 10 e 45 minutos, sob temperaturas entre 65°C e 120°C, para efetuar a desemulsificação; e

15 c) Separar a mistura aquecida em b), por meio do equipamento separador, em duas fases distintas: uma primeira fase contendo predominantemente água e uma segunda fase contendo óleo;

onde no sal de fórmula geral $C^+ A^-$, A^- é um ânion e C^+ é um cátion o qual possui no mínimo um cadeia alquílica hidrofóbica ligada a um grupo catiônico.

20 2- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o tamanho de gota da emulsão A/O ser de pelo menos 0,01 µm e até 200 µm.

3- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase oleosa da emulsão A/O ser mineral, incluindo petróleos e destilados.

25 4- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase oleosa da emulsão A/O ser óleo cru.

5- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase oleosa da emulsão A/O ser um óleo sintético.

6- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase aquosa da emulsão A/O conter de zero até 280.000 mg/L de sais.

- 7- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a fase oleosa da emulsão A/O ser um óleo vegetal ou animal.
- 8- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o sal de fórmula geral $C^+ A^-$ compreender líquidos iônicos de cátions heteroaromáticos selecionados dentre n-alkil-piridínio, 1,3-dialquil-imidazólio, 1,2,3-trialquil-imidazólio, 1,1-dialquil-piperidínio, 1,1-dialquil-pirrolidínio, cátions orgânicos selecionados dentre trialquil-sulfônio, tetraalquil-amônio, fosfônio e ânions inorgânicos e orgânicos selecionados dentre Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, SbF_6^- , $CF_3SO_3^-$, HSO_4^- , $CH_3SO_3^-$, SCN^- , e à base de sulfatos, sulfonatos, fosfatos, acetatos e nitratos, tendo o comprimento da cadeia dos grupos alquila entre 1 e 18 átomos de carbono.
- 9- Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o líquido iônico ser tetrafluoroborato de 1-n-octil-3-metilimidazólio e hexafluorofosfato de 1-n-octil-3-metilimidazólio.
- 10- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a concentração do sal de fórmula geral $C^+ A^-$ (líquido iônico) na emulsão ser estar na faixa de 0,01 $\mu L/g$ e até 100 $\mu L/g$.
- 11- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o líquido iônico ser usado em mistura com outro(s) líquido(s) iônico(s) e/ou desemulsificante(s) convencional(ais).
- 12- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o líquido iônico ser usado em ausência de solvente adicionado.
- 13- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o líquido iônico ser usado dissolvido em um solvente selecionado dentre um solvente orgânico aromático, alifático ou hidroxilado incluindo álcoois e água.
- 14- Processo, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o solvente orgânico aromático ser benzeno.
- 15- Processo, de acordo com as reivindicações 12, 13 e 14, caracterizado

por a proporção de líquido iônico para solvente ser de 1:0,01 até 1:10 em volume.

5 **16-** Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o líquido iônico ser recuperado após o processo de separação da emulsão A/O para reutilização.

17- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aquecimento ser aquecimento convencional incluindo eletricidade.

10 **18-** Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o aquecimento ser efetuado por aplicação de micro-ondas através de um dispositivo contendo um emissor de micro-ondas emitindo radiação na frequência entre 1.000 MHz e 300.000 MHz.

19- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser efetuado no modo em batelada.

15 **20-** Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser efetuado de modo contínuo.

20 **21-** Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o tratamento da emulsão A/O com líquidos iônicos ser empregado conjuntamente com técnicas de centrifugação, separação gravitacional, ultra-som, hidrociclones, separação eletrostática, filtração, separação por membrana ou combinação dessas técnicas.

22- Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser utilizável em temperaturas na faixa de temperatura entre 25°C e 270°C, abrangendo a aplicação no processamento primário do petróleo e na dessalgação do petróleo.

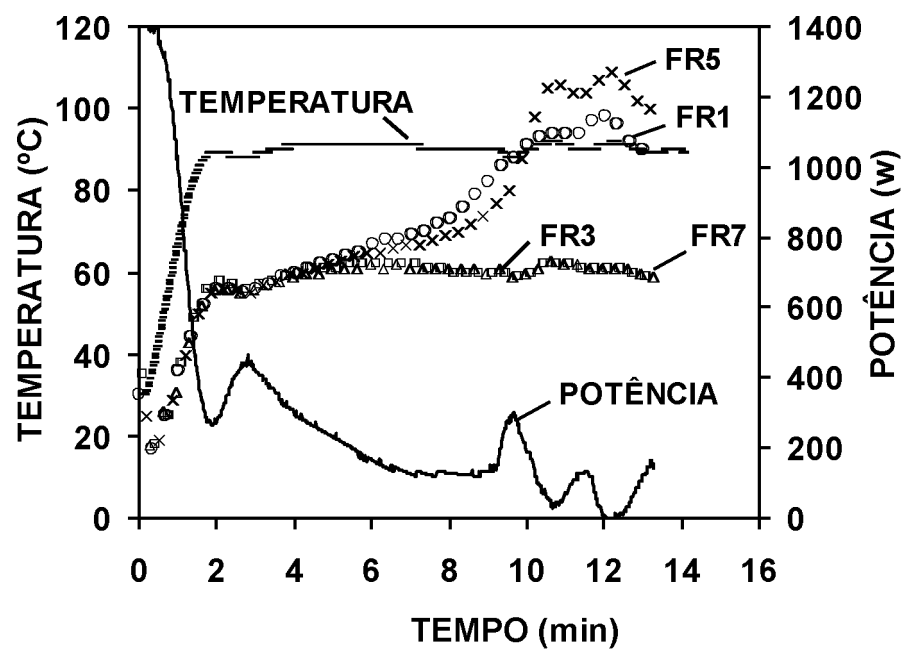


Figura 1

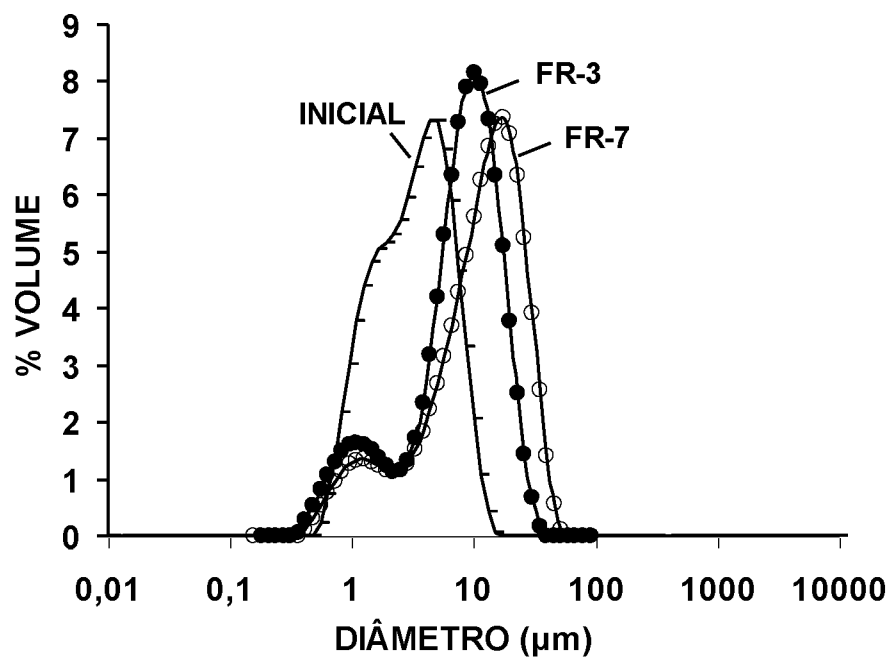


Figura 2

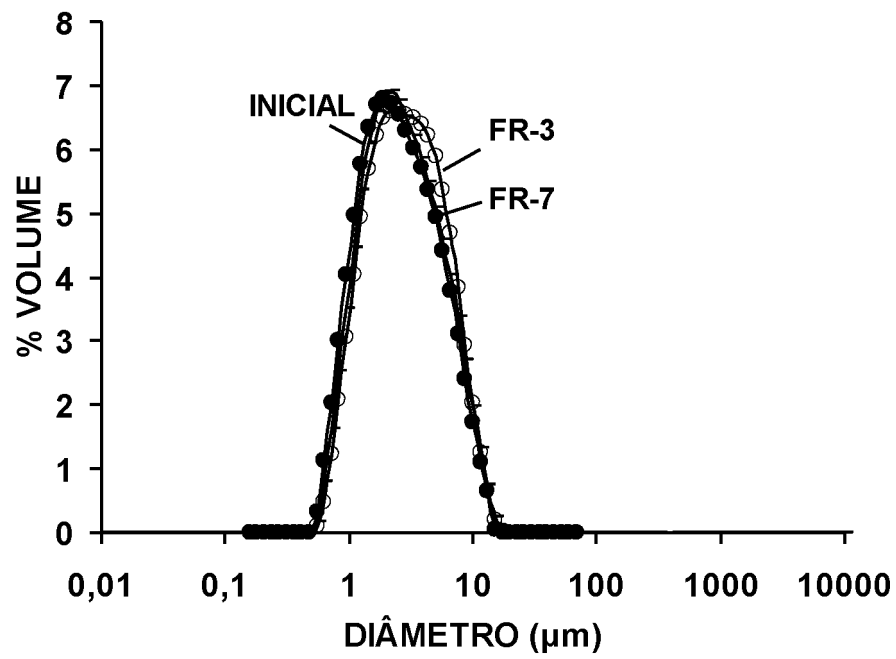


Figura 3

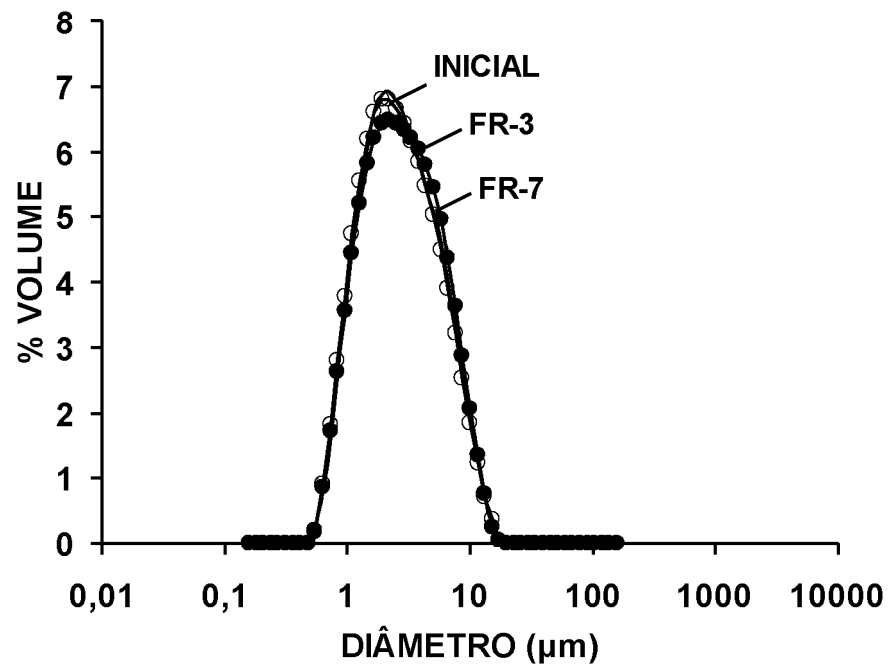


Figura 4

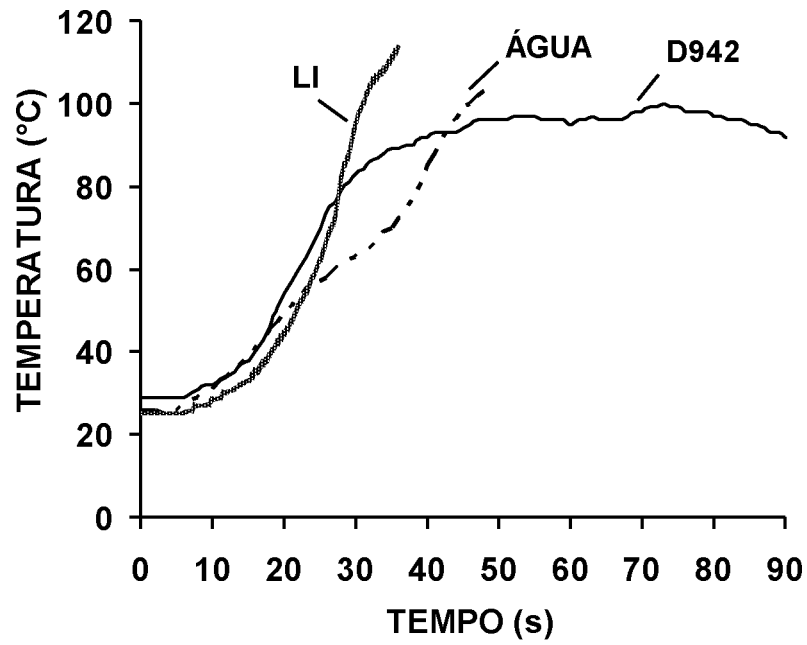


Figura 5

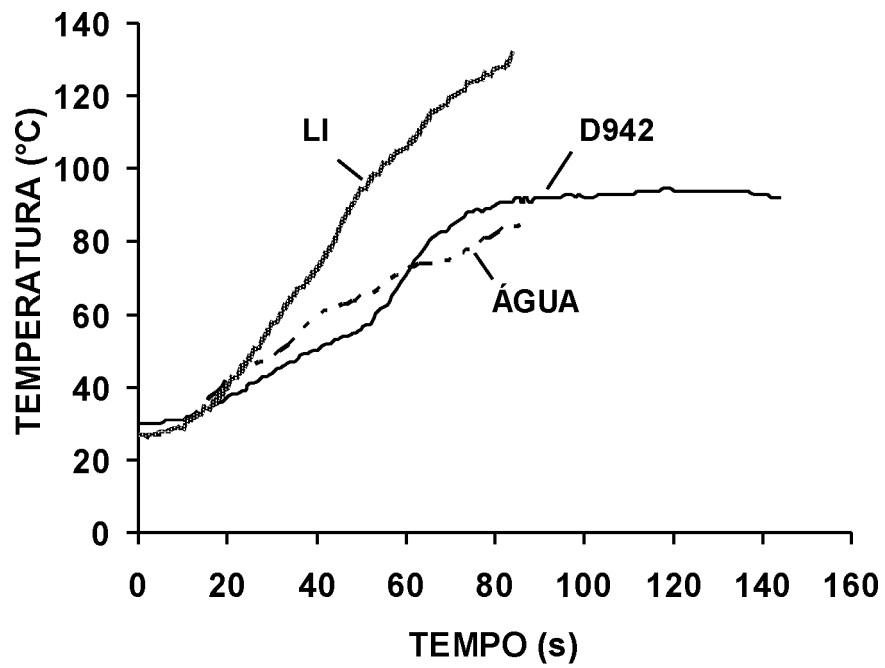
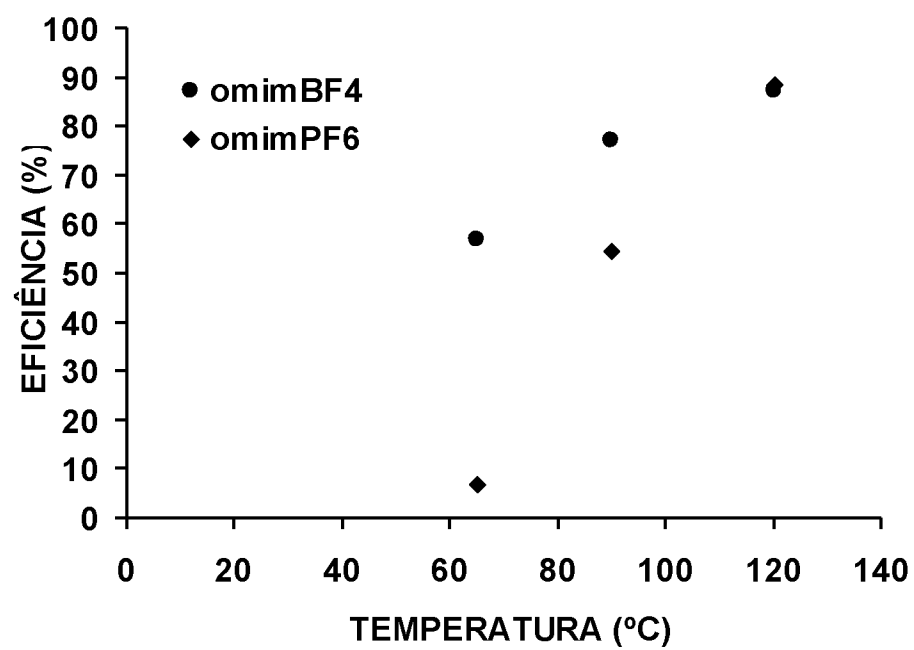


Figura 6

**Figura 7**