



ANÁLISE DO POTENCIAL DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ADITIVOS QUÍMICOS PARA *UPGRADE* DE PETRÓLEO PESADO

Raul Silva Dourado¹, Elvio Barreto de Melo Filho¹, Robson Luiz Moura Santos¹, Denisson Santos¹, Elton Franceschi¹

¹ Universidade Tiradentes, Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC/ITP – denis_s_santos@hotmail.com

RESUMO

O petróleo ao ser produzido traz consigo água e sedimentos provenientes do reservatório. Esses elementos ao serem escoados através das tubulações são submetidos a uma tensão de cisalhamento que acaba gerando uma emulsão, estabilizada por emulsificantes naturais que compõem o petróleo. Essa emulsão traz diversos problemas para a indústria petrolífera, principalmente quando se trata de petróleo pesado. O sistema de escoamento, sobremaneira, é gravemente afetado. Deste modo, por razões econômicas e operacionais faz-se necessário separar a água do óleo e reduzir sua viscosidade. Portanto, há uma necessidade crescente em criar mecanismos que facilitem o processo de quebra de emulsões água/óleo pesado, assim como a redução da viscosidade deste petróleo. Para tanto, diversos métodos estão disponíveis atualmente na indústria. Alguns relatos recentes publicados na literatura tem mostrado a eficiência da adição de alguns líquidos iônicos no *upgrade* de petróleo, reduzindo sobretudo sua viscosidade e favorecendo a desestabilização de emulsões. Neste cenário, o presente trabalho se propõe a analisar o efeito da adição de determinados líquidos iônicos na viscosidade de petróleo pesado em concomitância com a prevenção e remediação de emulsões água/óleo, utilizando tolueno como fluido carreador. Os resultados mostram que o bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butilpiridínio - [C₄pyr][NtF₂] foi o líquido iônico que apresentou maior eficiência desemulsificante e de inibição de formação de emulsão. Por outro lado, a interação dos líquidos iônicos estudados com o petróleo pode provocar aumento de sua viscosidade, originado da precipitação dos agregados de asfalteno, a qual ocorre devido à formação do complexo líquido iônico-asfalteno.

Palavras-chave: petróleo, viscosidade, asfaltenos, emulsão, líquido iônico.

1. INTRODUÇÃO

Na indústria petrolífera, emulsões água/petróleo altamente estáveis são formadas como resultado da presença de água durante a produção e a aplicação de alta tensão de cisalhamento nas válvulas e tubulações (BORGES *et al.*, 2009). Por outro lado, o emulsionamento da água em

óleo é utilizado como forma de extrair sais e sólidos finos do petróleo na refinaria (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). A alta estabilidade dessas emulsões é atribuída, sobretudo, aos compostos tensoativos presentes naturalmente no petróleo, tais como asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos e sólidos finos (POINDEXTER *et al.*, 2005; MORADI *et al.*, 2011).



Ao submeter as fases aquosa e oleosa ao íntimo contato, os tensoativos naturais tendem a acumular-se na interface óleo/água. Esse fenômeno proporciona a formação de um filme interfacial rígido e visco-elástico que resiste à coalescência das gotas, dificultando a desestabilização do sistema emulsionado e separação das fases (ALI e ALQAM, 2000).

O processamento primário do petróleo, normalmente realizado no próprio campo produtor, tem como finalidade a separação dos três fluidos produzidos: óleo, água e gás. A etapa de separação da água é certamente a mais complexa e importante do processo, já que sua presença contribui para a ocorrência de corrosão, formação de hidratos e aumento da viscosidade do petróleo, podendo dificultar o escoamento da produção. Portanto, a estabilidade das emulsões de água em petróleo tem figurado como um dos maiores problemas no processamento primário do petróleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003). Esta etapa permanece como um desafio para a indústria sobretudo quando se considera o tratamento de petróleos pesados e ultra-pesados, cuja produção tem sido crescente no cenário nacional.

Atualmente, diversos métodos de desestabilização de emulsão são largamente utilizados na indústria petrolífera. Estes métodos são empregados de forma combinada ou separadamente. Dentre eles destacam-se a adição de desemulsificantes químicos, separação gravitacional, centrifugação, aquecimento, ajuste de pH e tratamento eletrostático (BACHER, 2000; EOW e GHADIRI, 2002). Todavia, o tratamento de determinados petróleos por meio destas técnicas tende a ser trabalhoso e, em alguns casos, ineficiente (FORTUNY *et al.*, 2007)

Assim, em termos de garantia de processamento de toda a produção e ganhos de produtividade, a melhoria dos métodos existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias para o processamento das emulsões de petróleo são de grande importância para a indústria. Nesse aspecto, tem-se desenvolvido o estudo da aplicação de radiação micro-ondas como técnica alternativa para tal, associada à utilização de líquidos iônicos como desemulsificantes químicos (LEMOS *et al.*, 2010; GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013; FLORES *et al.*, 2014).

Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos fundidos à temperatura ambiente ou próxima a esta. Eles possuem pressão de vapor desprezível e alta estabilidade térmica. Através de modificações em seus cátions e ânions é possível alterar quaisquer de suas propriedades (VAN RANTWIJK e SHELDON, 2007; ANOUTI *et al.*, 2008; GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010; HALLET e WELTON, 2011). Esta peculiaridade tem feito crescer exponencialmente o número de publicações e patentes relativas à aplicação desses compostos nas mais diversas áreas.

Na indústria de petróleo, recentemente, diversas aplicações de LIs estão sendo desenvolvidas com sucesso. Alguns líquidos iônicos reduzem a tensão interfacial entre água e óleo. Essa propriedade associada à tolerância a alta salinidade da água produzida contribuiu para o aprimoramento da técnica de recuperação avançada de petróleo por injeção de químicos (HEZAVE *et al.*, 2013 a e b).

O caráter tensoativo dos LIs também contribui para a utilização de líquidos iônicos na desestabilização de emulsões. A combinação da adição de líquidos iônicos com o aquecimento *via* micro-ondas é tratada como uma técnica



promissora para quebra de emulsões de petróleo altamente estáveis. Isso devido à habilidade desses compostos em absorver radiação micro-ondas e se posicionar na interface das gotas emulsionadas (SILVA, *et al.*, 2013)

Outra importante aplicação dos líquidos iônicos tem sido o melhoramento de propriedades de petróleo. A remoção de compostos indesejáveis presentes no petróleo tais como sulfurados, oxigenados, nitrogenados e ácidos naftênicos foi realizada a partir da utilização de LIs (SUN e SHI, 2012). Determinados líquidos iônicos apresentam ainda o potencial de inibir a agregação e precipitação de asfaltenos (BOUKHERISSA *et al.*, 2009). Sobretudo, verificou-se que alguns líquidos iônicos provocam uma considerável redução na viscosidade de petróleos pesados (FAN *et al.*, 2007; FAN *et al.*, 2009). Dessa forma aumentando a sua capacidade de escoamento, o que é de alto interesse para a indústria petrolífera.

Os estudos até então publicados acenam para a possibilidade de superar várias complicações tipicamente verificadas na indústria petrolífera por meio de uma solução comum. Sobretudo, surge ainda uma outra possibilidade, que consiste na inibição da formação de emulsões por três efeitos causados pela ação dos LIs no petróleo: redução na tensão interfacial óleo/água, na viscosidade e no nível de agregação dos asfaltenos. Fatores estes diretamente relacionados à formação e estabilidade das emulsões de petróleo.

Essa possibilidade de superar três problemas com uma solução unificada atenuaria as limitações econômicas e ambientais normalmente inerentes ao tratamento químico. Isso ocorreria devido à redução de custos e concentração dos múltiplos agentes químicos adicionados ao petróleo ao longo da produção. Assim,

aproveitando-se da experiência do grupo no processamento químico de emulsões de petróleo, busca-se neste trabalho expandir e compreender as funcionalidades de determinados líquidos iônicos para a indústria petrolífera.

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi selecionado um petróleo brasileiro, aqui denominado BRA. Como pode ser verificado na Tabela 1, o óleo BRA é classificado como pesado de acordo com o *American Petroleum Institute* [®]. As caracterizações foram realizadas nas dependências do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (Cenpes) e, assim como o petróleo, fornecidas para a realização deste estudo.

Tabela 1: Propriedades do petróleo BRA.

Propriedade	
° API	12,7
Teor de asfaltenos (% m/m)	2,73

2.1 Tratamento do petróleo

Antes de qualquer análise, o petróleo BRA foi dopado com distintos líquidos iônicos (LIs), listados na Tabela 2. Uma vez que a viscosidade elevada do petróleo dificultaria a difusão dos LIs, estes foram dissolvidos inicialmente em tolueno (Sigma-Aldrich, 99,9%) ao invés de serem adicionados diretamente ao petróleo.

Assim, foram preparadas diversas soluções dos distintos líquidos iônicos em tolueno. Essas soluções foram adicionadas ao petróleo de maneira que se obtivesse um óleo dissolvido com 10% de tolueno (m/m). A mistura foi então



sonicada durante 20 minutos a temperatura ambiente e homogeneizada manualmente por 30 segundos. Em seguida ela foi novamente submetida ao banho ultrassônico por 40 minutos a temperatura de 40 °C. Após esse processo a amostra foi resfriada e submetida aos testes seguintes.

Tabela 2: Nomenclatura dos líquidos iônicos utilizados.

Nomenclatura	Abreviação
tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazólio	[C8mim-BF4]
hexafluorofosfato de 1-metil-3-octilimidazólio	[C8mim-PF6]
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazólio	[C8mim-NtF2]
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butilpiridínio	[C4pyr-NtF2]
bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-dodecil-3-metilimidazólio	[C12mim-NtF2]

2.2 Análise de viscosidade

As análises de viscosidade foram realizadas utilizando-se de um reômetro oscilatório Physica MCR301 da Anton-Paar munido de módulo reológico com elemento cilíndrico concêntrico. Os ensaios realizados a temperatura de 25 °C foram do tipo dinâmico baseados na aplicação de tensões de cisalhamento harmônicas variando de 0,1 a 1000 1/s. Realizou-se análises de viscosidade do petróleo puro e diluído com tolueno. Em seguida, desenvolveu-se também análises do petróleo diluído na mistura tolueno-líquido iônico. Por fim, a fase oleosa recuperada do processo de desestabilização de emulsão também foi analisada quanto a sua viscosidade.

2.2 Ensaio de desestabilização de emulsões

Emulsões água/óleo estáveis com teor de água de 30% foram sintetizadas. Utilizou-se duas fases oleosas distintas apresentadas no item 2.1: petróleo diluído com tolueno e petróleo diluído com a mistura tolueno-líquido iônico. A fase aquosa, por sua vez, consistia de água destilada.

Após a pesagem, a mistura óleo/água foi agitada manualmente para incorporação da fase aquosa na fase oleosa, ocorrendo assim a pré-emulsificação. A mistura pré-emulsificada sofreu então agitação mecânica por meio de um dispersor rotor-estator a fim de reduzir o tamanho das gotas de água emulsionada (T-90 IKA Basic). A intensidade de cisalhamento aplicada foi aquela capaz de gerar emulsões com diâmetro e volume de gotas variando de 7 a 10 µm e de 8 a 12 µm, respectivamente.

Após a síntese, as emulsões foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho de gotas (DTG) e teor de água (TA). Na primeira caracterização utilizou-se da técnica de difração a laser por meio do analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000 (Malvern), conforme relatado em Fortuny *et al.* (2007). A segunda, por sua vez, foi desenvolvida através de titulação potenciométrica empregando reagente Karl-Fischer. Para qual utilizou-se do titulador Titrino plus 870 Metrohm equipado com eletrodo duplo de platina, seguindo procedimento ditado pela norma ASTM D4377.

A desestabilização das emulsões foi feita por centrifugação a 2000 rpm, de forma a acelerar a separação das fases emulsionadas. Para o método de centrifugação foi adicionado cerca de 50 mL de emulsão em 4 tubos de centrifuga devidamente identificados. O tempo total da centrifugação foi de 30 minutos, mas o procedimento foi interrompido de 5 em 5 minutos para registro do volume de água



separada até o fim de todo o processo de separação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados até então obtidos serão apresentados a seguir.

Nota-se claramente na Figura 1 que o petróleo BRA apresenta elevada viscosidade e um comportamento não-newtoniano. Essa característica confere ao petróleo maior potencial de geração de problemas de escoamento e processamento. Dentre tais problemas destaca-se a maior propensão à formação de emulsões estáveis.

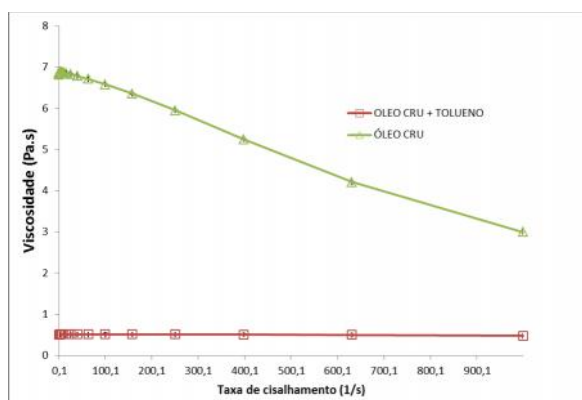


Figura 1: Viscosidade do petróleo BRA puro e diluído com tolueno a 10% (m/m).

Em contraposição, a diluição do óleo com tolueno reduziu consideravelmente sua viscosidade. Ademais, ela proporcionou comportamento newtoniano ao petróleo em uma faixa ampla de cisalhamento.

Para as análises de viscosidade que se seguem selecionou-se a taxa de cisalhamento de $1s^{-1}$. Nesse ponto o petróleo diluído apresentou comportamento newtoniano, característica necessária para os estudos desenvolvidos.

O efeito da adição de líquido iônico no petróleo está apresentado na Figura 2. A

concentração inicial utilizada foi de 100 ppm (m/m – líquido iônico/petróleo), determinada com base no trabalho de FIROOZABADI et al. (2015). Vale ressaltar, porém, que esta concentração condiz com aquela empregada no tratamento químico de petróleo durante a produção e processamento primário.

As medidas de viscosidade apresentadas na Figura 2 comprovam a interação dos líquidos iônicos com o petróleo. Essa interação é verificada através da sensível elevação de viscosidade quando da presença de líquido iônico na mistura petróleo-tolueno.

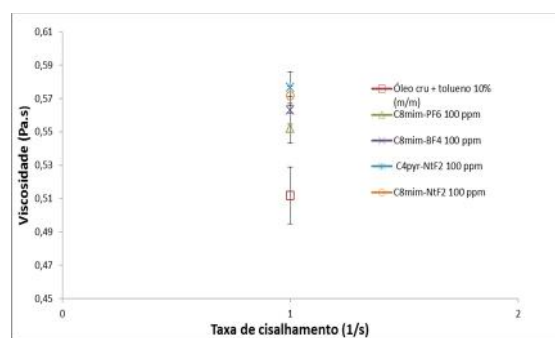


Figura 2: Viscosidade do petróleo BRA diluído com soluções de tolueno e líquido iônico a 10% (m/m).

Selecionou-se os dois IIs que mais apresentaram interação com o petróleo e variou-se sua concentração. Pode ser visto através da Figura 3 que concentrações de [C8mim-NtF2] menores que 100 ppm não provocam alteração na viscosidade do óleo. Isso constatado ao considerar-se o erro experimental.

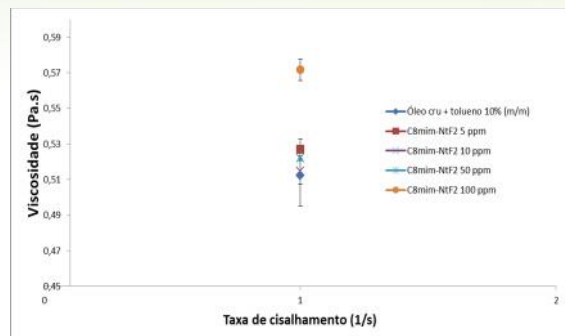


Figura 3: Viscosidade do petróleo BRA diluído a 10% com soluções de tolueno e [C8mim-NtF2] a concentrações de 5, 10, 50 e 100 ppm (m/m – líquido iônico/petróleo).

Assim como observado com o [C8mim-NtF2], a redução da concentração do [C4pyr-NtF2] não causou efeito considerável na viscosidade do petróleo (Figura 4). Seria então razoável propor que abaixo de 100 ppm a interação dos líquidos iônicos estudados com o petróleo seria mínima.

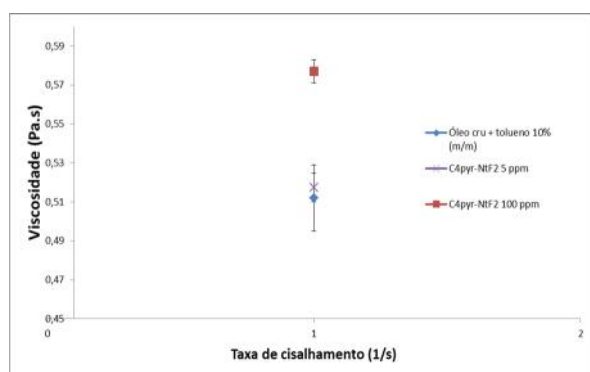


Figura 4: Viscosidade do petróleo BRA diluído a 10% com soluções de tolueno e [C4mim-NtF2] a concentrações de 5 e 100 ppm (m/m – líquido iônico/petróleo).

A alteração da viscosidade do óleo provocada pela adição de líquido iônico se dá principalmente pela formação de um agregado desses compostos com os asfaltenos (BOUKHERISSA et al., 2009; FIROOZABADI et al., 2015).

Contudo, essa interação é mínima quando se adiciona simplesmente o líquido iônico ao petróleo. Neste caso, a probabilidade de ambas as moléculas de asfalto e líquido iônico se encontrarem no complexo sistema químico que é o petróleo é reduzida.

Contudo, assim como os asfaltenos, os líquidos iônicos aqui estudados consistem de moléculas anfífilas. Estas moléculas possuem alta tendência de migrar para a interface óleo-água. Logo, quando há formação de emulsão de petróleo, ambas as moléculas estarão na composição do filme interfacial. Dessa maneira aumentando a probabilidade de interagirem entre si.

Pode-se verificar através das Figura 5 e Figura 6 a viscosidade da óleo cru diluído com tolueno e da fase oleosa recuperada de uma emulsão de petróleo processada. Essa fase oleosa consistia inicialmente de uma diluição do óleo BRA com 10% de tolueno e distintas concentrações de [C8mim-NtF2] e [C4pyr-NtF2], respectivamente.

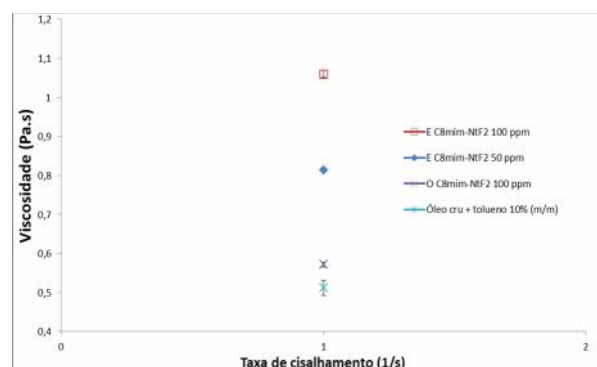


Figura 5: Viscosidade do óleo cru e tratado com 100 ppm de [C8mim-NtF2] (O) e fase oleosa com teor de água inferior a 5% recuperada de uma emulsão processada via centrifugação (E).



Como se verifica na Figura 5, a viscosidade da fase oleosa oriunda de uma emulsão processada (E) é quase o dobro da viscosidade do óleo cru tratado com líquido iônico (O), assim como do óleo diluído. Sobretudo, há ainda um aumento de viscosidade quando a concentração de [C8mim-NtF₂] é duplicada. Esse efeito é provocado pelo aumento da interação asfalteno-líquido iônico ocorrida na interface óleo/água.

Nota-se através da Figura 6 o mesmo efeito para o [C4pyr-NtF₂]. Por propiciar uma maior interação ácido-base com os asfaltenos devido à presença do piridínio no cátion, era de se esperar uma maior elevação da viscosidade quando empregado este LI (FIROOZABADI et al., 2015). Contudo, observou-se uma peculiaridade neste caso.

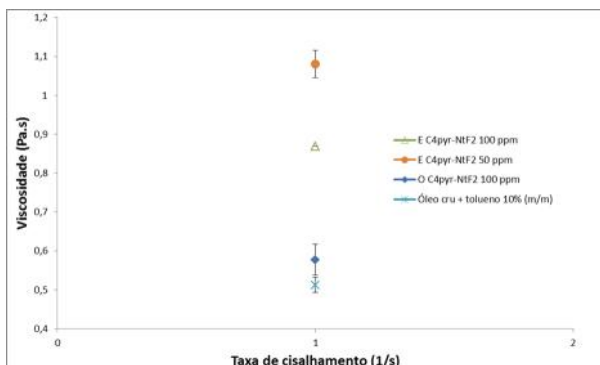


Figura 6: Viscosidade do óleo cru e tratado com 100 ppm de [C4pyr-NtF₂] (O) e fase oleosa com teor de água inferior a 5% recuperada de uma emulsão processada via centrifugação (E).

A menor concentração de [C4pyr-NtF₂] gerou uma maior elevação da viscosidade. Isso ocorreu pela impossibilidade de ser sintetizada uma emulsão estável quando o óleo foi tratado com 100 ppm de [C4pyr-NtF₂]. Assim, uma vez que não houve a formação de

uma região interfacial óleo/água estável naquela concentração, a interação asfalteno-líquido iônico deve ter se dado em menor magnitude.

As análises da eficiência desemulsificante dos LIs são apresentadas a seguir. Observa-se através da Figura 7 a eficiência de separação de emulsão via centrifugação. Como se pode notar, a emulsão isenta de líquido iônico apresentou alta estabilidade, uma vez que não foi verificada separação de água livre mesmo após aplicação de centrifugação. Dessa maneira, pode-se constatar que a eficiência de separação verificada na presença de LI é provocada tão somente pela ação deste aditivo.

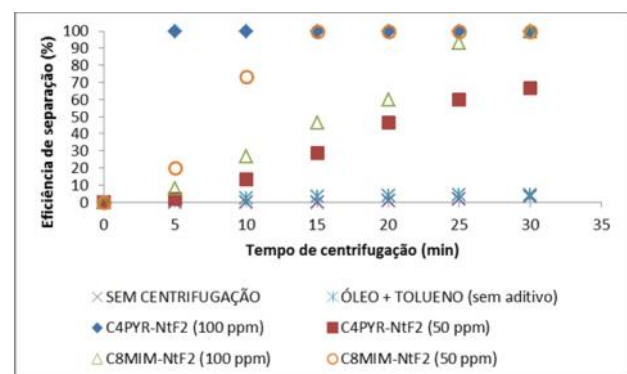


Figura 7: Eficiência do processamento de emulsão via centrifugação com e sem adição de [C₈mim][NtF₂] e [C₄pyr][NtF₂] em duas concentrações (50 e 100 ppm).

Nota-se ainda na Figura 7 que os LIs estudados apresentaram comparativamente efeitos contrários em relação à variação de sua concentração. O [C₈mim][NtF₂] produziu maior separação da emulsão na menor concentração estudada (500 ppm). Por outro lado, com o [C₄pyr][NtF₂] verificou-se maior eficiência de separação na concentração de 100 ppm, a maior utilizada. Sobretudo, o [C₄pyr][NtF₂] foi



aquele que permitiu maior separação em menor tempo de centrifugação.

Mais uma vez, a ação mais efetiva do [C₄pyr][NTf₂] foi observada devido à presença do grupo piridínio no cátion. Sua maior interação com os asfaltenos permite deslocá-los da interface óleo-água e conseqüentemente provocar a desestabilização da emulsão. Esse líquido iônico apresentou ainda o potencial de inibir a formação de emulsão, uma vez que não foi possível sintetizar emulsão estável o óleo dopado com este LI.

4. CONCLUSÕES

O modo de dispersão do líquido iônico no petróleo influencia diretamente a sua eficiência como agente desemulsificante e/ou inibidor da formação de emulsão. Sobretudo, a utilização de um líquido carreador tal como tolueno auxilia na difusão do líquido iônico no petróleo pesado.

Dentre os Lis estudados, o bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butilpiridínio - [C₄pyr][NtF₂] foi aquele que apresentou maior eficiência de desestabilização da emulsão. A grande dificuldade em sintetizar emulsão com o óleo dopado com este líquido iônico evidencia a sua capacidade de também atuar como inibidor de formação de emulsão. Isso acontece devido a grande interação ácido-base entre o LI e os asfaltenos, os quais perdem provavelmente seu caráter emulsificante.

Por outro lado, a interação dos líquidos iônicos estudados com o petróleo pode provocar aumento de sua viscosidade. Embora ainda se encontre em fase de comprovação em laboratório, esse aumento pode ser originado da precipitação dos agregados de asfalto,

a qual ocorre devido à formação do complexo líquido iônico-asfalteno.

Os estudos relacionados a este trabalho continuam sendo desenvolvidos. Eles são de extrema importância para a plena compreensão dos efeitos causados por determinados líquidos iônicos nas propriedades do petróleo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio concedido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, M. F.; ALQAM, M. H. *The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields*. Fuel, 79, p. 1309-1316, 2000.

ANOUTI, M. CAILLON-CARAVANIER, M. LE FLOCH, C. LEMORDANT, D. *Alkylammonium-Based Protic Ionic Liquids. II. Ionic Transport and Heat-Transfer Properties Fragility and Ionicity Rule*. Journal of Physical Chemistry B, 112, p. 9412-9416, 2008.

BACHER, P. *Emulsionstheory and practice*. 3 ed. New York Oxford University Press, Inc, 2000.

BORGES, B.; RONDON, M.; SERENO, O.; ASUAJE, J. *Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ration on Demulsifier Action*. Energy Fuels, 23, p. 1568-1574, 2009.

BOUKHERISSA, M.; MUTELET, F.; MODARESSI, A.; DICKO, A.; DAFRI, D.; ROGALSKI, M. *Ionic Liquids as*



Dispersants of Petroleum Asphaltenes. Energy Fuels, 23, p. 2557-2564, 2009.

EOW, J. S.; GHADIRI, M. **Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology.** Chemical Engineering Journal, 85, p. 357-368, 2002.

FAN, H-F.; LI, Z-B.; LIANG, T. **Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil.** Journal of Fuel Chemistry and Technology, 35, p. 32-35, 2007.

FAN, Z-X; WANG, T-F.; HE, Y-H. **Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIM][AlCl₄] ionic liquid.** Journal of Fuel Chemistry and Technology, 37, p. 690-693, 2009.

SUBRAMANIAN, D.; WU, K.; FIROOZABADI, A. **Ionic liquids as viscosity modifiers for heavy and extra-heavy crude oils.** Fuel, 143, p. 519-526, 2015.

FLORES, C. A.; FLORES, E. A.; HERNÁNDEZ E.; CASTRO, L. V.; GARCA, A.; ALVAREZ, F.; VÁZQUEZ, F. S. **Anion and cation effects of ionic liquids and ammonium salts evaluated as dehydrating agents for super-heavy crude oil: Experimental and theoretical points of view.** Journal of Molecular Liquids, 196, p. 249-257, 2014.

FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. **Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions.** Energy Fuels, 21, p. 1358-1364, 2007.

GUZMÁN-LUCERO, D.; FLORES, P.; ROJO, T.; MARTNEZ-PALOU, R. **Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the**

Microwave Effect. Energy Fuels, 24, p. 3610-3615, 2010.

HALLET, J. P.; WELTON, T. **Room-Temperature Ionic Liquids Solvents for Synthesis and Catalysis.** 2. Chemical Reviews, 111, p. 3508-357, 2011.

HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M; HEMMATEENEJAD, B. **Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride [C₁₂mim][Cl] + distilled or saline water/heavy crude oil) as a new surfactant.** Journal of Molecular Liquids, 187, p. 83-89, 2013.

HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M; HEMMATEENEJAD, B. **Investigating the effect of ionic liquid (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C₁₂mim][Cl])) on the water/oil interfacial tension as a novel surfactant.** Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 421, p. 63-71, 2013.

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

MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. **Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy.** Energy Fuels, 25, p. 260-268, 2011.

POINDEXTER, M. K.; CHUAI, S.; MARBLE, R. A.; MARSH, S. C. **Solid Content Dominates Emulsion Stability**



Predictions. Energy Fuels, 19, p. 1346-1352, 2005.

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

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

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. **The Effects of Inorganic Solid Particles On Water and Crude Oil Emulsion Stability.** Ind. Eng. Chem. Res., 41, p. 3389-3404, 2002.

SUN, Y.; SHI, L. **Basic ionic liquids with imidazole anion New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number.** Fuel, 99, p. 83-87, 2012.

VAN RANTWIJK, F.; SHELDON, R. A. **Biocatalysis in Ionic Liquids.** Chemical Reviews, 107, p. 2757-2785, 2007.