



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAÍSSA SALES ALVES

**AVALIAÇÃO DE ADITIVOS BASEADOS EM ÓLEO DE MAMONA COMO
DESEMULSIFICANTES DE EMULSÕES TIPO ÁGUA EM ÓLEO**

FORTALEZA

2020

RAÍSSA SALES ALVES

AVALIAÇÃO DE ADITIVOS BASEADOS EM ÓLEO DE MAMONA COMO
DESEMULSIFICANTES DE EMULSÕES TIPO ÁGUA EM ÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Coorientador: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A482a Alves, Raíssa Sales.
Avaliação de aditivos baseados em óleo de mamona como desemulsificantes de emulsões tipo água em óleo / Raíssa Sales Alves. – 2020.
99 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
Coorientação: Prof. Dr. Filipe Xavier Feitosa.

1. Desemulsificação química. 2. Óleo de mamona. 3. Tensão interfacial. I. Título.

CDD 660

RAÍSSA SALES ALVES

AVALIAÇÃO DE ADITIVOS BASEADOS EM ÓLEO DE MAMONA COMO
DESEMULSIFICANTES DE EMULSÕES TIPO ÁGUA EM ÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 09/03/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

A quem eu mais queria contar que consegui, vó Pretinha (*in memoriam*) e tia Eglantine (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada por toda infraestrutura, suporte intelectual e emocional. A Petrobrás e a Repsol Sinopec Brasil pelo auxílio financeiro que tornou este trabalho possível. Aos Profs. Hosiberto Batista e Filipe Xavier, pela orientação e compreensão nos mais diversos momentos. Ao Prof. Fabiano Fernandes e a doutora Dayanne Maia, por todo conhecimento e paciência para colaborar nessa nova área de pesquisa. E aos amigos de laboratório Regiane, Aline, Ailton, Peterson e José, que foram por muitas vezes idealizadores e apoiadores nessa jornada.

Em especial a minha avó Maria (Pretinha) (*in memoriam*) e minha tia-avó Eglantine (*in memoriam*) que foram fundamentais pra minha formação e fazem muita falta todos os dias.

A toda a minha família, presente das mais diversas maneiras, mas sempre aconselhando e ajudando em todas as horas. A minha mãe Gilvania, maior torcedora de todas as minhas conquistas. As tias que também são mães, Núbia e Jamyle, pelo incentivo em cursar a pós-graduação. Ao meu primo Roberto Bruno e sua esposa Luisa Helena, por serem ouvintes e conselheiros em minhas decisões.

Às amigas para quem corri a cada erro e acerto, Iohana Teixeira e Manuela Sales. Ao Thiago Martins que além de grande amigo foi fotógrafo de inúmeros experimentos dessa pesquisa. A Fernanda Sampaio, Camila Barbosa e Amando Teles que serão sempre meus grandes presentes da engenharia química. Ao Hamilton Freire, quem me deu novas perspectivas, apoio nessa jornada e tornou esse período muito mais feliz.

À todos aqueles que mesmo que de passagem me ensinaram algo e me ajudaram a crescer.

*“Que nada nos limite. Que nada nos defina.
Que nada nos sujeite. Que a liberdade seja a
nossa própria substância.”* (Simone de
Beauvoir)

RESUMO

A indústria petrolífera tem encontrado uma série de dificuldades associadas à garantia de escoamento de fluidos, como por exemplo a formação de emulsões estáveis do tipo água em óleo. Os sistemas emulsionados representam problemas no transporte, manipulação e processamento do petróleo, visto que há um aumento na viscosidade do fluido, uma elevação de gastos energéticos no processamento e a coprodução indesejada de água. Estes problemas podem ser mitigados pelo uso de aditivos sintéticos, compostos interfacialmente ativos e por vezes de natureza polimérica, que favorecem a separação de fases por um processo de desemulsificação química. Neste trabalho, modificações químicas no óleo de mamona foram realizadas com o intuito de desenvolver duas classes de surfactantes de atuação desemulsificante, os maleatos de óleo de mamona (MACO) e os copolímeros de maleato de óleo de mamona e estireno (MACO-St). Todos os aditivos sintetizados foram caracterizados segundo espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, cromatografia de permeação em gel e estabilidade térmica. Cinco MACO e três MACO-St foram avaliados quanto a sua capacidade desemulsificante em concentrações de 100 a 5000 ppm. Para tal, foram selecionadas duas amostras de petróleos nacionais, denominadas P1 e P2. Para a formulação de emulsões água-óleo na proporção 30:70 (% volume), soluções salinas de cloreto de sódio foram utilizadas em concentrações específicas condizentes com a natureza dos óleos, de 60 g/L para P1 e 240 g/L para P2. Emulsões foram formuladas visando sua estabilidade por um período de 2 horas e diâmetro médio de gota fixada em 10 µm. O método *bottle test* avaliou a separabilidade visual de fases por 2 horas à 60 °C e pressão atmosférica. Todas as amostras foram centrifugadas para separação total de água livre. Análises de tensão interfacial ocorreram nas mesmas condições de *bottle test* e seus resultados foram correlacionados a difusividade do aditivo segundo a equação de Ward e Tordai. Os resultados mostram que a classe MACO exibiu melhor comportamento desemulsificante, destacando-se o aditivo MACO 5 com melhor performance para ambos os petróleos (90% de separabilidade). Os copolímeros R2 e R3 apresentaram um processo de inversão na desemulsificação a elevadas concentrações. Todo comportamento visual foi relacionado a atividade interfacial, onde todos os aditivos reduziram a tensão interfacial água-óleo. Coeficientes de transporte por aproximação assintótica em tempos longos foram calculados, e corroboraram com os comportamentos desemulsificantes observados.

Palavras-chave: Desemulsificação química. Óleo de mamona. Tensão interfacial.

ABSTRACT

The petroleum industry has encountered a number of difficulties associated with flow assurance, such as formation of stable water-in-oil emulsions. Emulsified systems represent problems in oil transportation, handling and processing, as there is an increase in fluid viscosity, an elevation of energy expenditure in processing and unwanted water coproduction. These problems could be mitigated by use of synthetic additives, interfacial active compounds and sometimes polymeric in nature, that favor phase separation by a chemical demulsification process. In this work, chemical modifications to castor oil were made in order to develop two classes of demulsifying surfactants, castor oil maleate (MACO) and castor oil maleate and styrene copolymers (MACO-St). All synthesized additives were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography and thermal stability. Five MACO and three MACO-St were evaluated for their demulsifying capacity at concentrations of 100 to 5000 ppm. For this, two samples of national oils, named P1 and P2, were selected. For water-oil emulsions formulation in 30:70 ratio (% by volume), sodium chloride solutions were used at specific concentrations consistent with the nature of oils, from 60 g/L to P1 and 240 g/L to P2. Emulsions were formulated aiming at their stability for a period of 2 hours and average drop diameter set at 10 μm . Bottle test method evaluated the visual phase separability for 2 hours at 60 °C and atmospheric pressure. All samples were centrifuged for total free water separation. Interfacial tension analyzes were performed under the same bottle test conditions and their data were correlated to additive diffusivity by Ward and Tordai equation. The results show that the MACO class exhibited better demulsifying behavior, highlighting the best performing to MACO 5 additive for both oils (90% separability). Copolymers R2 and R3 showed an inversion process in the demulsification at high concentrations. All visual behavior was related to interfacial activity, where all additives reduced water-oil interfacial tension. Long-time asymptotic approximation to transport coefficients were calculated and corroborated the observed demulsifying behaviors.

Keywords: Chemical demulsification. Castor oil. Interfacial tension.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	– Diagrama de separação do agrupamento SARA	20
Figura 02	– Estruturas moleculares básicas de asfaltenos	21
Figura 03	– Representação de emulsões tipo óleo em água (A/O), água em óleo (A/O), água-óleo-água (A/O/A) e óleo-água-óleo (O/A/O)	24
Figura 04	– Representação dos mecanismos de separação de emulsões	25
Figura 05	– Estruturas típicas de desemulsificante aniônico	26
Figura 06	– Mecanismo de atuação dos desemulsificantes proposto por RAMALHO (2009)	28
Figura 07	– Estrutura molecular do triglicerídeo e seus principais sítios reativos: ligação dupla (1) e grupamento éster (2)	29
Figura 08	– Molécula majoritária de óleo de mamona e suas regiões reativas: grupamento éster (A), dupla ligação (B) e hidroxila (C)	31
Figura 09	– Molécula majoritária de óleo de mamona e suas regiões reativas: grupamento éster (A), dupla ligação (B) e hidroxila (C)	32
Figura 10	– Síntese do maleato de óleo de mamona (etapa 1) e do copolímero MACO-St (etapa 2)	33
Figura 11	– Diagrama esquemático para análise composicional SARA segundo procedimentos IP-143 e DBR	35
Figura 12	– Reator químico utilizado na reação de maleinização do óleo de mamona e na polimerização em suspensão	37
Figura 13	– Micrografia de emulsão água em óleo antes (a) e após (b) tratamento de imagem em software Image J	40
Figura 14	– Esquemático da síntese de MACO via radicais livres	46
Figura 15	– Esquemático da síntese de copolímeros MACO-St	46
Figura 16	– Espectro FTIR de óleo de mamona (a), MACO (b) e MACO-St copolímero (c)	47

Figura 17 – Cromatografias de maleatos de óleo de mamona (a) e copolímeros MACO-St (b)	48
Figura 18 – Micrografias de emulsões tipo água em óleo, formuladas em razão 30:70 (% volume) com P1 (a) e P2 (b), após 2 horas a 60 °C	51
Figura 19 – Distribuição do tamanho de gotas para emulsões preparadas com os óleos P1 e P2, após 2 horas a 60 °C. (DMG de 10 µm ± 1,5 µm)	52
Figura 20 – Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P1 contendo MACO 1 (a), MACO 2 (b), R1 (c), R2 (d) e R3 (e). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C	53
Figura 21 – Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P2 contendo MACO 1 (a), MACO 2 (b), R1 (c), R2 (d) e R3 (e). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C	54
Figura 22 – Fotografias das emulsões com óleo P1 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Etapa de triagem	57
Figura 23 – Fotografias das emulsões com óleo P1 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Etapa de triagem	58
Figura 24 – Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P1 contendo MACO 2 (a), MACO 3 (b), MACO 4 (c) e MACO 5 (d). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C	60
Figura 25 – Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P2 contendo MACO 2 (a), MACO 3 (b), MACO 4 (c) e MACO 5 (d). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C	61
Figura 26 – Fotografias das emulsões com óleo P1 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Após aprimoramento das moléculas	62
Figura 27 – Fotografias das emulsões com óleo P2 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Após aprimoramento das moléculas	63
Figura 28 – Dados de tensão interfacial para testes brancos em sistema petróleo/solução salina nas condições óleo P1/60 g/L (a) e óleo P2/240 g/L. Teste à 60 °C por 2 horas	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Classificação de petróleos segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil	19
Tabela 02 – Conteúdo de asfaltenos em vários petróleos	21
Tabela 03 – Características do petróleo brasileiro	23
Tabela 04 – Condições de reação para a produção de MACO via radicais livres	37
Tabela 05 – Condições de reação para a produção de copolímeros MACO-St via polimerização em suspensão	38
Tabela 06 – Caracterização dos petróleos utilizados	45
Tabela 07 – Incorporação média de anidrido maleico por molécula de óleo de mamona (IMA), massa molar média numérica (Mn), massa molar média ponderada (Mw), dispersividade (\bar{D}) e temperaturas de decomposição para 5% de perda de peso (T5%) dos aditivos	50
Tabela 08 – Sequência de testes brancos para formulação de emulsões estáveis por 2 horas e $10 \pm 1,5 \mu\text{m}$ de DMG	52
Tabela 09 – Performance de aditivos relatados na literatura e neste trabalho	57
Tabela 10 – Dados de tensão interfacial de equilíbrio para sistemas contendo os óleos P1 e P2 com diferentes concentrações de aditivos. Testes à 60 °C por 2 horas	66
Tabela 11 – Coeficiente de transporte para os desemulsificantes sintetizados a diferentes concentrações utilizando equação de Ward e Tordai segundo aproximação de tempo longo (DLT)	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O	Água em óleo
A/O/A	Água-óleo-água
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPO	Peróxido de benzoíla
DMA	N,N-dimetilanilina
DMG	Diâmetro médio de gotas
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GE	Gravidade específica
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IMA	Incorporação média de anidrido maleico por molécula de óleo de mamona
IP	<i>Institute of Petroleum</i>
MACO	Maleato de óleo de mamona
MACO-St	Copolímero de maleato de óleo de mamona e estireno
NRR	Nenhum resultado retornado
O/A	Óleo-água
O/A/O	Óleo-água-óleo
ppm	Partes por milhão
PSK	Persulfato de potássio
RMN	Ressonância magnética nuclear
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
St	Estireno
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
TIAC	Temperatura de início do aparecimento de parafina
UOP	<i>Universal Oil Products Collection</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Concentração molar de soluto
c_0	Concentração molar inicial da solução
D	Dispersividade
D	Coefficiente de difusão
D_{LT}	Coefficiente de transporte para aproximação de tempo longo
γ	Tensão interfacial
γ_0	Tensão interfacial sem aditivo
K_L	Constante de adsorção
M_n	Peso molecular médio numérico
M_w	Peso molecular médio ponderado
n	Constante de dissociação do soluto
\emptyset	Teste não foi realizado
R	Constante dos gases ideais
Γ	Excesso superficial
Γ_∞	Excesso superficial de saturação
T	Temperatura
t	Tempo
$T_{5\%}$	Temperatura de decomposição para 5 % de perda de peso

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivo geral.....	16
1.2	Objetivos específicos.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Química de petróleo.....	18
2.1.1	<i>Asfaltenos.....</i>	20
2.1.2	<i>Petróleos brasileiros.....</i>	22
2.2	Emulsões petrolíferas.....	24
2.2.1	<i>Variáveis das emulsões água em óleo.....</i>	26
2.3	Desemulsificação química.....	28
2.4	Oleaginosas como base desemulsificante.....	30
2.4.1	<i>Óleo de mamona.....</i>	31
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	Caracterização dos óleos utilizados.....	35
3.2	Síntese e caracterização dos aditivos.....	36
3.2.1	<i>Síntese de maleato de óleo de mamona (MACO).....</i>	36
3.2.2	<i>Síntese de copolímeros de maleato de óleo de mamona e estireno (MACO-St)....</i>	37
3.2.3	<i>Caracterização de aditivos.....</i>	38
3.3	Caracterização de emulsões e desemulsificação química.....	39
3.3.1	<i>Ensaio de desemulsificação.....</i>	41
3.4	Tensão interfacial.....	41
3.4.1	<i>Modelo de correlação com a difusividade.....</i>	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Caracterização dos óleos utilizados.....	45
4.2	Caracterização dos aditivos.....	46
4.3	Efeito dos aditivos na desemulsificação.....	51
4.3.1	<i>Formulação das emulsões.....</i>	51
4.3.2	<i>Triagem de aditivos.....</i>	53
4.3.3	<i>Aprimoramento de aditivos.....</i>	60
4.4	Atividade interfacial.....	64
5	CONCLUSÃO.....	70

REFERÊNCIAS.....	71
ANEXO A.1 – Densidade, viscosidade e TIAC das amostras de petróleo.....	78
ANEXO A.2 – Dados de tensão interfacial e método de determinação do erro experimental.....	80

1 INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera tradicional tem passado por alterações devido a redução da disponibilidade de óleos leves e de fácil manejo. Atualmente, com óleos de caráter mais pesado, reservas cada vez mais afastadas da costa e em profundidades cada vez maiores, os esquemas de produção exigem maior complexidade (LAKE; FANCHI, 2006). Um dos principais esforços da indústria petrolífera ao lidar com óleos mais pesados é a garantia de escoamento em todos os estágios de produção. Garantir o escoamento de fluidos petrolíferos é uma tarefa difícil, uma vez que estes percorrem longos trajetos sob grandes variações de temperatura e pressão. Além disso, nos reservatórios é comum a presença multifásica de petróleo, água (salmoura) e gás. Portanto, a própria complexidade dos fluidos e dos reservatórios favorece fenômenos de precipitação e deposição de compostos, bem como a formação de emulsões estáveis (FÁVERO et al., 2017; LEITE, 2018).

A formação de sistemas emulsionados representa maior custo energético em processos de bombeamento devido ao aumento da viscosidade do fluido, além de comprometer a produção em consequência da recuperação de água não desejada (KILPATRICK, 2012; PRADILLA et al., 2015). Diversos tipos de emulsões podem ser formadas, mas o principal problema envolvido na indústria de petróleo consiste na estabilidade de emulsões tipo água em óleo (A/O). Estas emulsões são formadas ao longo do percurso de prospecção devido ao turbilhonamento dos fluidos, e estabilizadas pela presença de agentes surfactantes naturais do petróleo (UMAR et al., 2018). O contato íntimo entre a fase aquosa e a oleosa leva ao acúmulo dos agentes surfactantes na interface água-óleo, desencadeando a formação de um filme viscoelástico (HAZRATI et al., 2018). Este filme forte e rígido envolve as gotas de água e impede a sua coalescência, tornando as emulsões estáveis (SUBRAMANIAN et al., 2017). Supõe-se que moléculas mais pesadas, como asfaltenos, cristais de parafinas e ácidos orgânicos solúveis em óleo (por exemplo, ácidos naftênicos e carboxílicos), são possíveis agentes estabilizadores. No entanto, é atribuído ao estado de agregação dos asfaltenos o principal mecanismo de estabilização de emulsões (KOKAL, 2005; YANES et al., 2019).

Nesse contexto, entender a formação de emulsões água em óleo e como mitigá-las são conquistas importantes na indústria de petróleo. Existem vários métodos utilizados para induzir a separação de fases nas emulsões A/O, como: técnicas mecânicas, elétricas e químicas (ZOLFAGHARI et al., 2016). No entanto, o método químico desponta como o mais econômico e industrialmente aplicável, baseado na adição de ativos surfactantes sintéticos (geralmente 10 a 1000 ppm) com uma grande tendência a ocupar a interface água-óleo e aumentar as taxas de

separação de fases (EZZAT et al., 2018; HERNÁNDEZ et al., 2016). Tradicionalmente, a indústria de petróleo utiliza compostos anfífilos não iônicos à base de petróleo como desemulsificantes (KANG et al., 2018). No entanto, nas últimas décadas, a busca por componentes naturais e menos dispendiosos tem sido fomentada. Os desemulsificantes naturais são favoráveis devido ao menor custo de produção, alta eficiência, baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (HUANG et al., 2010; ZHOU et al., 2012). Entre eles destacam-se os líquidos iônicos (ATTA et al., 2018; SANTOS et al., 2019), os polímeros etoxilados e os alquilfenóis à base de óleos vegetais (FEITOSA et al., 2019; MUBOFU, 2016).

Os óleos vegetais destacam-se por serem amplamente disponíveis, biodegradáveis, com menor custo agregado e podem ser modificados facilmente (ALAM et al., 2014; ZHANG et al., 2017). Nesse cenário, o óleo de mamona desponta como um passivo ambiental de baixa aplicabilidade, cuja composição apresenta mais de 90% de ácido ricinoleico, perfil mais homogêneo do que na maioria dos óleos vegetais. O ácido ricinoleico apresenta um grupo hidroxila e uma dupla ligação entre carbonos que possibilita diversas reações químicas, como processos de polimerização e conversão em maleato de óleo de mamona (MACO), fornecendo assim moléculas com capacidade desemulsificante promissora (MAIA; FERNANDES, 2018; VIBHUTE; KARADBHAJANE, 2013).

A indústria petrolífera brasileira não se distancia da realidade problemática internacional, onde maior parte do petróleo brasileiro possui caráter médio/pesado, possui relativas concentrações de asfaltenos e que produzem emulsões estáveis (LEYVA et al., 2013). Nesse contexto, a Petrobrás, líder mundial em tecnologias produção petrolífera em reservatórios de elevada profundidade, tem fomentado projetos focados no estudo de fatores envolvidos na garantia de escoamento. Assim, o presente trabalho pretende investigar o efeito de aditivos químicos baseados em óleo de mamona na estabilidade de emulsões, especialmente para óleos brasileiros. E, portanto, propor novas classes de desemulsificantes elevando o valor agregado de um passivo ambiental através de aplicação industrial. Além disso, busca-se identificar a relação entre os fenômenos de atividade interfacial e a formação de emulsões, baseado na concentração e classe dos aditivos aplicados.

1.1 Objetivo Geral

- Investigar o efeito de aditivos químicos baseados em óleo de mamona na estabilidade de emulsões do tipo água em óleo de petróleos brasileiros.

1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as amostras de petróleo utilizadas e as emulsões formuladas por cada óleo.
- Obter e caracterizar aditivos surfactantes baseados em óleo de mamona.
- Avaliar experimentalmente o efeito dos aditivos sintetizados como desemulsificantes de emulsões tipo água em óleo, determinando o melhor desempenho.
- Correlacionar a atividade interfacial dos aditivos sintetizados à capacidade desemulsificante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os fundamentos teóricos disponíveis na literatura sobre química de petróleo, emulsões petrolíferas e desemulsificação química. Em soma, são exibidos conceitos sobre comportamento interfacial de surfactantes, em principal os asfaltenos, bem como as variáveis de estabilidade para sistemas emulsionados tipo água em óleo.

2.1 Química de petróleo

O petróleo é uma complexa mistura de componentes orgânicos, normalmente em estado líquido, gerado ao longo do tempo sob efeitos de temperatura e pressão. Seus constituintes predominantes são hidrocarbonetos arranjados em diversas estruturas químicas, que conferem ao petróleo suas características e funcionalidades gerais (SPEIGHT, 1997).

Entre os constituintes do petróleo, os hidrocarbonetos mais simples são um grupo de compostos saturados com estruturas alifáticas, denominados de parafinas. Exemplos destes compostos vão de metano e etano (gases combustíveis) até parafinas líquidas ou cristalinas de maiores massas moleculares, como decano e hexadecano. Hidrocarbonetos insaturados, como olefinas e acetilenos, são altamente reativos e raramente estão presentes no petróleo. Hidrocarbonetos cíclicos estão presentes com diferentes níveis de aromaticidade e agregação. Compostos cíclicos saturados são denominados naftenos ou cicloparafinas, representados pela nafta e compostos mais pesados. Os constituintes aromáticos, definidos pela presença de benzeno, estendem-se de estruturas básicas até agregados policíclicos como nos asfaltenos e resinas. Integrantes do petróleo distintos aos hidrocarbonetos são normalmente derivados orgânicos de oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais, como o vanádio e o níquel (LAKE; FANCHI, 2006).

Diversas classificações estão disponíveis na literatura para o petróleo, baseadas nas propriedades do óleo cru, dos destilados, estruturas químicas, dentre outras propriedades. Buscando padronizar a classificação de petróleos internacionalmente, o Instituto Americano de Petróleo criou uma escala arbitrária baseada em dados de densidade do óleo cru, denominada gravidade API ou °API. Operacionalmente, essa é uma classificação direta da leveza do óleo, onde quanto menor o °API mais pesado é considerado o petróleo. A determinação do °API ocorre através da equação 1, onde GE representa a gravidade específica do óleo a 60 °F. A Tabela 01 apresenta a classificação típica dos petróleos segundo a escala de gravidade API (SANTOS et al., 2014).

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

Tabela 01 - Classificação de petróleos segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil

Classificação	$^{\circ}\text{API}$
Leve	$^{\circ}\text{API} \geq 31$
Médio	$22 \leq ^{\circ}\text{API} < 31$
Pesado	$10 \leq ^{\circ}\text{API} < 22$
Extrapesado	$^{\circ}\text{API} \leq 10$

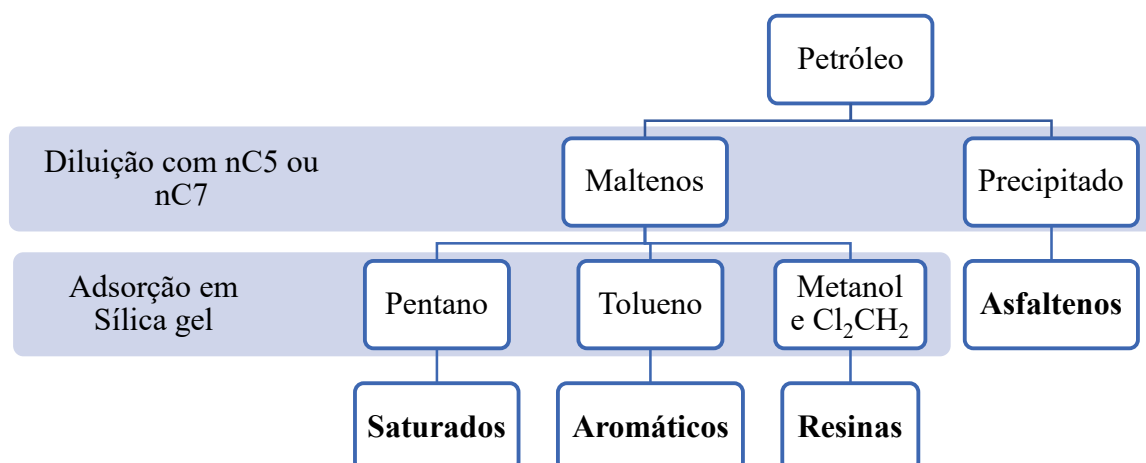
Fonte: Adaptação AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2000).

Devido a quantidade e diversidade de constituintes do petróleo, torna-se pouco prática a identificação individual de cada componente. No entanto, em nível químico, diversos estudos analíticos de fracionamento foram aplicados ao petróleo como meio de avaliar sua composição. Essas técnicas de separação permitem isolar grupos de compostos segundo suas propriedades em comum, e ordenar o óleo segundo a predominância de um grupamento químico. Um método típico de agrupamento químico é o SARA, acrônimo para a separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (LAKE; FANCHI, 2006; SPEIGHT, 1997).

Os grupos saturados e aromáticos possuem estruturas químicas e propriedades físicas bem definidas. Os saturados são compostos não polares que consistem principalmente de parafinas e naftenos. Já os aromáticos, são compostos formados de um ou mais anéis benzênicos, que podem estar atrelados a cadeias alquílicas e/ou naftênicas. Logo, diferenciam-se claramente por sua estrutura molecular, mesmo ambos com a ausência de heteroátomos (POWERS, 2014).

Os demais grupamentos do petróleo, resinas e asfaltenos, são compostos de estrutura química genérica definida. Portanto, sua diferenciação é unicamente procedimental. Os asfaltenos são normalmente associados à fração do petróleo insolúvel em solventes parafínicos leves, como n-pentano ou n-heptano, podendo redissolver-se em tolueno. Enquanto isso, as resinas são solúveis em n-pentano e n-heptano mas insolúveis em propano e em uma solução de metanol e diclorometano (SPEIGHT, 2014). Este procedimento típico é apresentado na Figura 01, onde percebe-se a separação dos constituintes do petróleo segundo a classificação SARA através da solubilidade das classes em determinados compostos de semelhança físico-química.

Figura 01 - Diagrama de separação do agrupamento SARA



Fonte: Adaptação YANES (2018).

Resinas e asfaltenos são compostos de grupamentos aromáticos de maior peso molecular, contudo os asfaltenos são reconhecidos por conter espécies polares, com alto conteúdo de heteroátomos (N, O, S, V, Ni) e formar agregados entre si. Estas características conferem aos asfaltenos propriedades reológicas, superficiais, e comportamento de fases de interesse para o desenvolvimento geral da produção de petróleo (YANES, 2018).

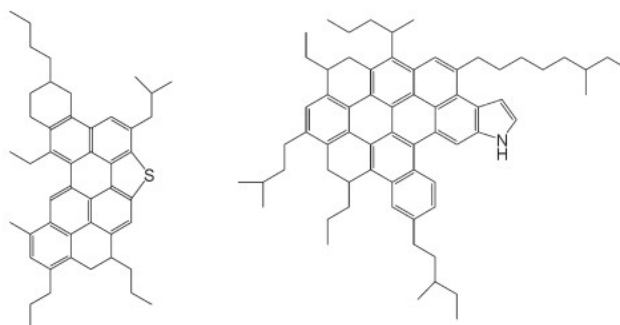
2.1.1 Asfaltenos

Os asfaltenos são identificados como uma classe de solubilidade, uma fração do petróleo insolúvel em parafinas leves como n-pentano e n-heptano e solúvel em compostos aromáticos como benzeno e o tolueno. Representam a fração mais pesada e polar do petróleo, possuindo aspecto sólido, pulverulento, de coloração marrom escuro a preto, sem ponto de fusão definido (LEÓN et al., 2001; SPEIGHT, 2014).

Fração mais complexa do petróleo, os asfaltenos possuem uma estrutura básica formada por um número de anéis benzênicos policondensados, substituídos por grupos alifáticos e/ou naftênicos, contendo heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, e metais pesados (Figura 02) (POWERS, 2014). Normalmente a quantidade de anéis aromáticos presentes em cada sistema varia de seis a quinze, com teores de heteroátomos que vão desde 0,3 até 4,9% (m/m) de oxigênio; 0,3 até 10,3% (m/m) de enxofre; e 0,6 até 3,3% (m/m) de nitrogênio (DEMIRBAS, 2002). O vanádio e o níquel são os metais pesados mais comumente encontrados e, na maioria das vezes, estão presentes como complexos de porfirinas, sendo

responsáveis pelo envenenamento de catalisadores no processo de refino do óleo (ABDEL-RAOUF, 2012; AL-SABAWI et al., 2011).

Figura 02 - Estruturas moleculares básicas de asfaltenos



Fonte: Adaptação MULLINS (2010).

É possível observar na Tabela 02 que óleos mais pesados ($^{\circ}\text{API} < 22$) apresentam maiores concentrações de asfaltenos, comportamento esperado devido ao elevado peso molecular dessa fração de petróleo. São nos petróleos mais pesados que problemas de escoamento são mais pronunciados, comportamento relacionado principalmente a agregação e atividade interfacial dos asfaltenos (FINGAS; FIELDHOUSE, 2014).

Tabela 02 - Conteúdo de asfaltenos em vários petróleos

País	Campo	$^{\circ}\text{API}$	Asfaltenos (% m/m)
Canadá	Atabasca	8,3	15,0
Venezuela	Boscan	10,2	17,2
Canadá	Cold Lake	10,2	13,0
México	Panucon	11,7	12,5
Estados Unidos	Baxterville	16,0	17,2
Rússia	Kaluga	16,7	0,5
Estados Unidos	Hould	19,7	0,5
Brasil	Campos	19,7	2,8
Estados Unidos	Huntington Beach	26,2	4,0
Canadá	Alberta	29,0	5,3
Estados Unidos	Brookhaven	30,6	1,7
Estados Unidos	Tonkawa	40,8	0,2
Estados Unidos	Rodesa	43,8	0,0
Argélia	Hassi Messaoud	45,0	0,2
Estados Unidos	Davenport	46,3	0,0

Fonte: Adaptação DEMIRBAS (2002).

Devido a diferença de cargas pela presença de heteroátomos, os asfaltenos possuem comportamento anfifílico, que além de possibilitar o processo de agregação molecular, contribui para a formação de filmes rígidos interfaciais impedindo a separação de emulsões (SJÖBLOM, 2001). Desta forma, a presença natural de asfaltenos unicamente já constitui um componente de estabilidade de emulsões.

2.1.2 Petróleos brasileiros

O início de pesquisas envolvendo o petróleo brasileiro concretizou-se apenas em 1953 com o estabelecimento do monopólio estatal do petróleo e a criação da Petrobrás. A Petrobrás – Petróleo Brasileiro S/A opera principalmente nas áreas de exploração, produção, refino, comercialização e transporte de petróleo e derivados no Brasil e no exterior. Com descobertas de petróleo em vários estados e principalmente sob o mar, em 2007 anunciou-se a descoberta de uma grande bacia petrolífera denominada pré-sal, devido ao posicionamento abaixo de uma espessa camada de sal cerca de 2000 metros abaixo da superfície. Essa grande bacia estende-se por mais de 800 quilômetros da costa brasileira, a partir do estado do Espírito Santo até Santa Catarina, sendo destacadas as fronteiras de deslocamento e gradientes de pressão e temperatura avançadas. Dado início a prospecção dos campos pré-sal em 2009, o Brasil atingiu uma amplitude internacional ocupando a 15ª posição no ranking mundial de reservas petrolíferas (ABDEL-RAOUF, 2012).

As reservas brasileiras possuem óleos com características diversas, como é possível observar na Tabela 03, composta de alguns campos das principais bacias nacionais. No geral, os óleos nacionais possuem reduzidas concentrações de enxofre e em sua maioria são classificados entre médios ou pesados. O perfil médio/pesado do óleo nacional é um indicativo da presença de asfaltenos, resinas e/ou parafinas mais pesadas (LEYVA et al., 2013). Já a presença reduzida de enxofre em sua composição valoriza o comércio e refino desses óleos (BARBOSA et al., 2016).

Tabela 03 - Características do petróleo brasileiro

Campo	Bacia	°API	Classificação	Teor de enxofre (%)
Fazenda Belém	Potiguar	12,7	Pesado	1,23
Fazenda Alegre	Espírito Santo	13,2	Pesado	0,31
Harpia	Sergipe	13,3	Pesado	0,56
Badejo	Campos	15,2	Pesado	0,78
Jubarte	Campos pré-sal	18,1	Pesado	0,53
Frade	Campos pré-sal	19,4	Pesado	0,75
Marlim	Campos pré-sal	19,6	Pesado	0,67
Albacora Leste	Campos pré-sal	20,0	Pesado	0,59
Cachalote	Campos pré-sal	22,1	Médio	0,48
Espadarte	Campos pré-sal	22,1	Médio	0,45
Rolinha	Potiguar	22,5	Médio	0,04
Roncador	Campos pré-sal	24,1	Médio	0,62
Barracuda	Campos pré-sal	25,0	Médio	0,52
Albacora	Campos pré-sal	28,3	Médio	0,44
Búzios	Santos pré-sal	28,4	Médio	0,03
Cardeal	Potiguar	28,5	Médio	0,27
Golfinho	Espírito Santo	28,8	Médio	0,13
Lula	Santos pré-sal	30,6	Médio	0,34
Trovoada	Recôncavo	33,2	Leve	0,08
Colibri	Potiguar	33,8	Leve	0,16
Tartaruga	Sergipe	40,9	Leve	0,03
Urucu	Solimões	45,6	Leve	0,05
Pescada	Potiguar	49,5	Leve	0,03
Camarupim	Espírito Santo	51,5	Leve	0,01

Fonte: Adaptação AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2016).

Tradicionalmente a indústria de petróleo passa por problemas de garantia de escoamento durante sua produção e refino. Isto acontece devido aos gradientes de temperatura, pressão e/ou composição pelos quais o óleo é submetido durante a prospecção e o transporte, favorecendo transição de fases de determinados componentes e a formação de emulsões estáveis. A indústria petrolífera brasileira não é diferente, onde o problema de estabilidade de emulsões tipo água em-óleo é recorrente, devido atividade interfacial de agentes surfactantes naturais do petróleo (SJÖBLOM, 2001; YANES et al., 2018). Óleos de caráter médio a pesado

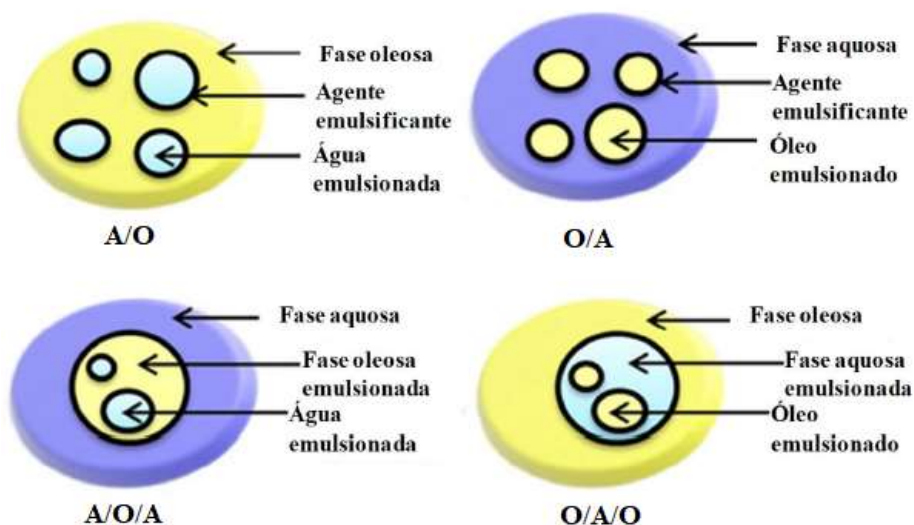
despontam como os mais problemáticos, tornando importante para a indústria nacional avaliar a estabilidade das emulsões e como mitiga-las.

2.2 Emulsões petrolíferas

As emulsões são definidas como sistemas coloidais em que pequenas gotas de um líquido são dispersas em outro, onde ambos normalmente são imiscíveis. Os reservatórios de petróleo são estruturas rochosas constrictas onde é comum a presença multifásica de óleo, água (salmoura) e gás, e, portanto, ocorre uma mistura de componentes em diferentes fases. Durante a prospecção e transporte dos fluidos, o turbilhonamento na rocha, válvulas, entroncamentos e equipamentos possibilita a dispersão de gotas e formação de emulsões. A problemática em torno da formação de emulsões dá-se pela estabilidade obtida e dificuldade de separação de fases relacionada. Uma emulsão estável provoca o aumento da viscosidade dos fluidos e conseqüentemente dos custos de bombeamento, corrosão de tubulações, redução do rendimento de equipamentos, utilização de procedimentos adicionais para tratamento do óleo, além da produção indesejada de água (ABDEL-RAOUF, 2012; JIAN et al., 2016).

Destaca-se a problemática das emulsões de água dispersa em óleo, mas esse não é o único tipo de emulsão possível de ocorrer. Dependendo da natureza da fase dispersa, as emulsões podem ser classificadas como: óleo disperso em água - O/A, água dispersa em óleo – A/O, água-óleo-água – A/O/A e óleo-água-óleo – O/A/O, como apresentado na Figura 03.

Figura 03 - Representação de emulsões tipo óleo em água (A/O), água em óleo (O/A), água-óleo-água (A/O/A) e óleo-água-óleo (O/A/O)

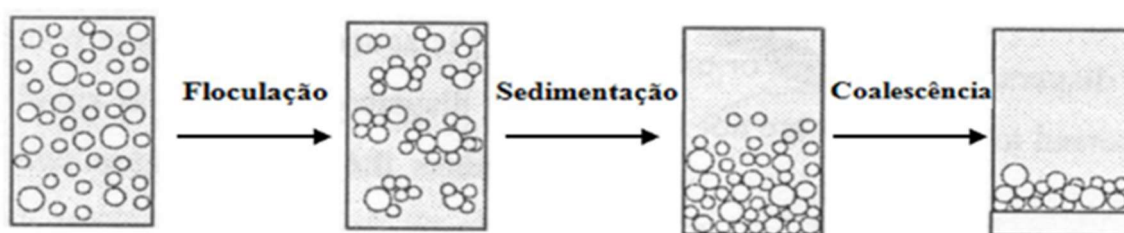


Fonte: Adaptação BAKRY et al. (2016).

Do ponto de vista termodinâmico, as emulsões são sistemas instáveis com tendência de separação. No entanto, a maioria das emulsões apresenta estabilidade cinética, ou seja, o sistema pode permanecer emulsionado por longos períodos de tempo. Quanto maior esse período, maior a estabilidade da emulsão e assim maior o problema causado. Essa estabilidade cinética é consequência da formação de gotas de pequeno tamanho ou da atuação de agentes estabilizantes (SJÖBLOM, 2001).

Em geral, existem três subprocessos acoplados que influenciarão a taxa de decomposição das emulsões. Estes são a floculação, a sedimentação, e a coalescência (Figura 04). A floculação representa o processo de agrupamento das gotas da fase dispersa sem variação na área superficial. A sedimentação envolve o assentamento das gotas por diferença de densidade. E a coalescência implica na fusão das gotas, até finalmente ocorrer a separação de fases (UMAR et al., 2018).

Figura 04 - Representação dos mecanismos de separação de emulsões



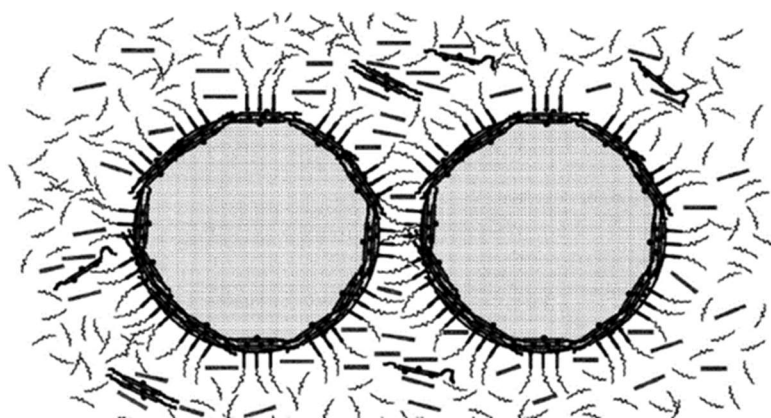
Fonte: Adaptação ABDEL-RAOUF (2012).

Os agentes surfactantes naturais do petróleo atuam sobre esses mecanismos de “quebra” das emulsões. Durante o turbilhonamento das fases um acúmulo dos agentes surfactantes ocorre na interface água-óleo, desencadeando a formação de uma barreira viscoelástica. Esse filme forte e rígido envolve completamente as gotas da fase dispersa e impede a etapa de coalescência, estabilizando assim as emulsões (HAZRATI et al., 2018). Supõe-se que moléculas mais pesadas, como asfaltenos, cristais de parafinas e ácidos orgânicos solúveis em óleo (por exemplo, ácidos naftênicos e carboxílicos), são possíveis agentes estabilizadores (WONG et al., 2015).

A estabilização por parafinas é diretamente relacionada a cristalização e aglomeração dessas moléculas na interface água-óleo, por um mecanismo de repulsão estérica denominando as emulsões como *pickering*. Estudos presentes na literatura não foram conclusivos quanto a atuação efetiva e isolada de compostos ácidos na estabilidade de emulsões

(KILPATRICK, 2012; UMAR et al., 2018). Portanto, é atribuído ao estado anfifílico dos asfaltenos o principal mecanismo de estabilização de emulsões. Moléculas de carácter anfifílico conferem solubilidade parcial tanto na fase aquosa quanto na fase oleosa e, portanto, uma atividade interfacial (FINGAS; FIELDHOUSE, 2014; KOKAL, 2005). Esse fenômeno interfacial atribuído aos asfaltenos é denominado efeito de Gibbs-Mahogani. Partículas de asfaltenos adsorvem então espontaneamente na interface água-óleo impedindo a coalescência por recobrimento interfacial, impondo a cada gota uma película de baixa dissociação de compostos orgânicos polares de alta massa molar (Figura 05) (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; PRADILLA et al., 2015).

Figura 05 - Modelo de estabilização de emulsões por asfaltenos



Fonte: Adaptação MCLEAN; KILPATRICK (1997).

2.2.1 Variáveis das emulsões água em óleo

Na indústria petrolífera uma situação frequente, mas indesejada, é a formação de emulsões do tipo água em óleo (A/O). Essa água, ou mais precisamente uma salmoura, provém do próprio poço petrolífero (água de formação), ou é injetada para estimular a recuperação de óleo pela elevação de pressão. A formação de emulsões acontece quando o petróleo e essa água são postos em contato sob agitação e mistura suficientes para a dispersão de fases, além da presença de agentes emulsificantes naturais. Isto origina tamanhos de gotas emulsionadas que vão desde 1 μm até 1000 μm e podem manter-se estáveis por longos períodos. Geralmente, emulsões com menor diâmetro médio de gotas (DMG) são mais estáveis, onde a literatura reporta problemas comuns em DMG de 10 μm (JIAN et al., 2016; KOKAL, 2005).

As propriedades do recobrimento estabilizante na interfase da emulsão tipo água em óleo, dependem altamente do tipo de óleo cru, composição e pH da água, temperatura,

tempo de contato entre as fases, e a concentração dos compostos estabilizantes. Por exemplo, óleos majoritariamente parafínicos possuem asfaltenos com níveis de agregação maiores e, portanto, interfacialmente inativos. Já em óleos com aromaticidade do meio elevada, os asfaltenos são solubilizados na fase petróleo diminuindo a estabilização da interface. Nesse contexto, óleo com componentes alifáticos e aromáticos médios, de quantidades similares, configuram problemas de estabilidade de emulsões na presença de asfaltenos (SULLIVAN et al., 2007).

Viscosidade e temperatura são fatores físicos influentes e correlacionados na estabilidade de emulsões. Óleos mais viscosos possuem uma resistência a formação de emulsões, devido a maior necessidade de energia de agitação para a dispersão de uma fase na outra. Contudo, formada a emulsão, estes óleos tentem a maior estabilidade devido à baixa mobilidade das gotas de água. Em relação a temperatura, o aumento desta reduz a viscosidade do meio e a discrepância entre as densidades das fases, permitindo maior mobilidade e posterior floculação das gotas. Além disso, mudanças de temperatura proporcionam alteração nas propriedades físicas do óleo, da água, nos filmes interfaciais e na solubilidade de surfactantes em ambas as fases (ZOLFAGHARI et al., 2016).

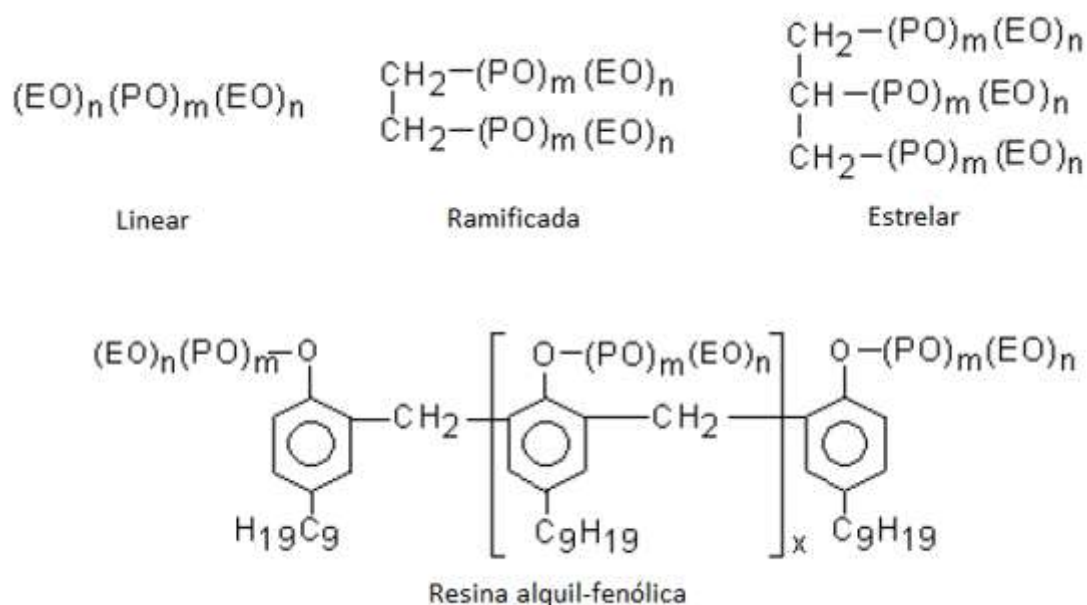
A salmoura envolvida representa grande influência na estabilidade das emulsões A/O. A composição de sais em solução está relacionada principalmente as rochas geradora e/ou reservatório nas quais água e óleo mantiveram-se em contato, e influencia a estabilidade de emulsões através do pH gerado pela dissolução desses sais. Sais de cálcio, magnésio, bário e sódio são mais comuns, despontando a predominância de cloreto de sódio. Porém, a presença de cátions de cálcio e de alta razão cálcio/magnésio, estão associadas à formação de filmes interfaciais mais rígidos (JONES et al., 1978). A presença de sais na água produz um efeito de ionização como resultado da interação/associação de íons presentes na salmoura com as atividades de superfície na interface. Assim, o pH da fase aquosa afeta a rigidez do filme interfacial, pois os agentes estabilizantes normalmente possuem grupamentos ionizantes que dependem do pH do meio (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; OLIVEIRA et al., 2018). Por exemplo, segundo STRASSNER (1968), emulsões formuladas com água destilada são mais estáveis em pH neutro enquanto aquelas formuladas com solução de cloreto de sódio são mais estáveis em pH ácido, para o mesmo petróleo e composição salina.

2.3 Desemulsificação química

Os métodos utilizados para induzir a separação de fases de emulsões água em óleo podem ser classificados em três principais categorias: mecânica, elétrica e química. A desemulsificação química consiste na adição de quantidades mínimas de compostos sintéticos (geralmente 10 a 1000 ppm) para aumentar as taxas de separação de fases. Este é o método mais econômico e aplicado atualmente para a desidratação de óleos brutos, visto que pequenas quantidades de aditivos solucionam problemas sem parada de produção (HERNÁNDEZ et al., 2016).

Os aditivos desemulsificantes são, geralmente, compostos poliméricos, que possuem em suas cadeias uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofílica pode ser composta por grupos oxietilenos, hidroxilas, carboxilas ou aminas. Já as partes hidrofóbicas são compostas por grupos alquilas, alquilfenóis, entre outros. O balanceamento da polaridade da molécula permite que assim como os surfactantes naturais do petróleo, os ativos desemulsificantes migrem espontaneamente para a interface água-óleo (BONETTI, 2017). A estrutura da matéria ativa desemulsificante pode mudar conforme melhor adaptação à aplicação, sendo classificadas como linear, ramificada, estrelar ou tipo resina fenol-formaldeída (Figura 06).

Figura 06 - Estruturas típicas de desemulsificante aniônico

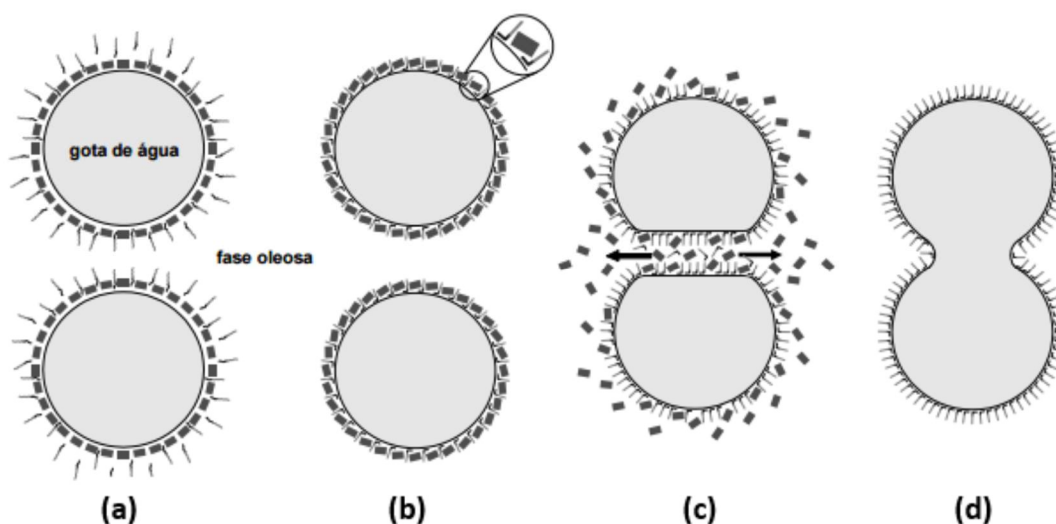


Fonte: Adaptação RAMALHO (2009).

O desemulsificante com grande afinidade pela fase aquosa, tende a migrar para interface água-óleo (ambiente termodinamicamente mais estável), onde passará a competir com os surfactantes naturais, desestabilizando o filme rígido que impede o processo de coalescência. Segundo Kang et al. (2006), a adição de desemulsificantes a uma emulsão A/O sintética (independentemente do tipo de aditivo utilizado) diminuiu a elasticidade interfacial, reduzindo assim a espessura e o tempo de vida do filme viscoelástico. O filme foi quebrado quando a substituição de surfactantes na interface proporcionou o afinamento da espessura do filme até um valor crítico. Portanto, quanto menor a elasticidade interfacial água-óleo, maior será a eficácia desemulsificante (ZOLFAGHARI et al., 2016).

Adicionalmente, RAMALHO (2009) investigou o processo de desemulsificação e propôs um mecanismo. Neste, os desemulsificantes atingem a interface da gota por um processo difusivo, e passam através dos espaços vazios deixados entre os agregados de asfaltenos de tamanhos diferentes (Figura 07.a). As porções hidrofílicas da molécula do desemulsificante possuem maior atração química com a água do que as moléculas de asfalto. Assim, os desemulsificantes penetram entre os espaços vazios das moléculas e se adsorvem mais fortemente na interface, deslocando os asfaltenos (Figuras 07.b e 07.c). À medida que os asfaltenos são deslocados, inicia-se o afinamento do filme interfacial bem como a coalescência entre gotas é facilitada, como apresentado na Figura 07.d (BONETTI, 2017).

Figura 07 - Mecanismo de atuação dos desemulsificantes proposto por RAMALHO (2009)



Fonte: RAMALHO (2009).

A adsorção do desemulsificante em pontos de fragilidade do filme viscoelástico na interface água-óleo reflete diretamente na propriedade de tensão interfacial. Segundo o

mecanismo proposto, a substituição de surfactantes e consequente afinamento de filme reduz a tensão interfacial entre os fluidos, segundo as seguintes etapas. Primeiramente, as moléculas desemulsificantes são transferidas da superfície próxima à interface diminuindo rapidamente a tensão entre as fases. Uma vez que a camada superficial é drenada, as moléculas desemulsificantes precisam se difundir do seio do fluido, ação que ocorre lentamente e, portanto, a tensão diminui de forma gradual. Eventualmente, a interface fica saturada e a tensão de equilíbrio é obtida, onde portanto a substituição completa de surfactantes foi realizada. Acredita-se que a taxa de difusão das moléculas desemulsificantes para a interface é proporcional a temperatura da emulsão, bem como com a concentração e tamanho do desemulsificante (KANG et al., 2006; ZOLFAGHARI et al., 2016).

Resumidamente, um bom desemulsificante deve ser capaz de separar as fases envolvidas de forma rápida e eficiente, com concentração adequada para garantir um fluxo de difusão suficiente para a interface. Já a atividade interfacial do aditivo deve ser suficientemente grande para suprimir o gradiente de tensão interfacial, bem como o efeito estabilizador de Gibbs-Mahogany, acelerando assim a taxa de drenagem e diluição do filme e aumentando a coalescência. Contudo, devido à ausência de um composto isolado que resolva indiscriminadamente a estabilidade de emulsões, os aditivos desemulsificantes utilizados na indústria petrolífera hoje são combinações de dois ou mais compostos químicos (CENDEJAS et al., 2013).

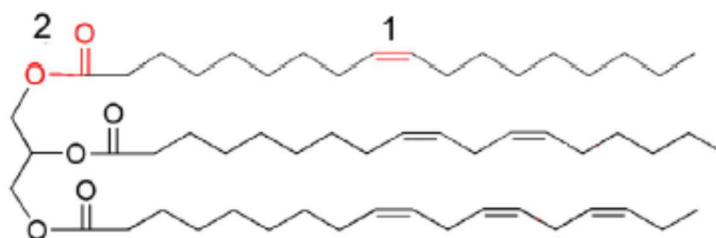
2.4 Oleaginosas como base desemulsificante

A busca por fontes alternativas de recursos renováveis tem intensificado o crescimento da utilização dos óleos vegetais como matérias-primas na indústria química. O baixo custo agregado, a elevada disponibilidade a nível mundial, a produção em grande volume e a capacidade de produzir materiais biodegradáveis a partir de óleos vegetais os tornaram materiais promissores. O uso dos óleos vegetais como matérias-primas para a síntese de novos aditivos desemulsificantes surge como uma alternativa à rota de produção atual, tradicionalmente à base de petróleo (ALAM et al., 2014; FEITOSA et al., 2019; MAIA; FERNANDES, 2018).

Os óleos vegetais contêm uma mistura de triglicerídeos (tri-ésteres de glicerol com ácidos graxos de cadeia longa – Figura 08). A depender da planta, forma de cultivo e/ou da época do ano, diferentes composições de ácidos graxos são apresentadas. A maioria dos óleos vegetais contém ácidos graxos com comprimento de cadeia que variam de 14 a 22 carbonos, e

com 1 a 3 ligações duplas (SHARMA; KUNDU, 2006). Essa estrutura molecular característica, como a estereoquímica das ligações duplas, o grau de insaturação e o comprimento das cadeias de ácidos graxos são parâmetros essenciais que influenciam nas propriedades físicas e químicas, bem como no potencial reativo desses óleos (MAIA; FERNANDES, 2018).

Figura 08 - Estrutura molecular do triglicerídeo e seus principais sítios reativos: ligação dupla (1) e grupamento éster (2)



Fonte: Adaptação MIAO et al. (2014).

Contudo, a competitividade entre indústria química e alimentícia, bem como a disponibilidade sazonal de alguns desses óleos, dificultam sua aplicação como base desemulsificante. Dessa forma, o foco de muitas pesquisas têm sido a aplicação de óleos não comestíveis no desenvolvimento de materiais poliméricos para diversas aplicações, incluindo aditivos para indústria petroquímica (AL-SABAGH et al., 2002; MAMAT et al., 2012; MIAO et al., 2014; ZHANG et al., 2017).

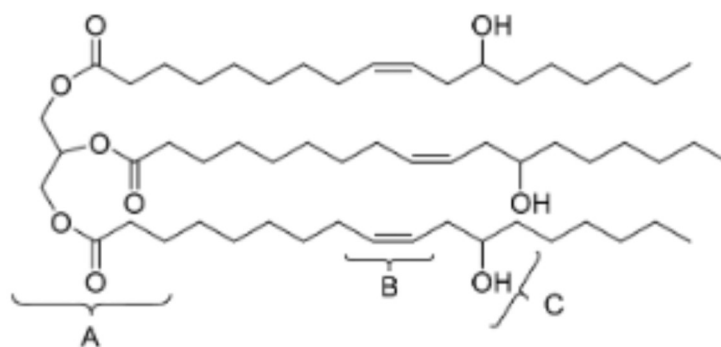
2.4.1 Óleo de mamona

O óleo de mamona é um material viscoso, não-volátil, não comestível e de coloração amarelo pálido. Em comparação a outros óleos vegetais possui boa vida de prateleira e estabilidade térmica (OGUNNIYI, 2006). É obtido a partir da semente de mamona, planta cultivada em diversos tipos de solo, mas geralmente naqueles inadequados para as culturas alimentares e de clima semiárido. Essa semente apresenta uma elevada produção e 46 – 55% de rendimento mássico de óleo (BERMAN et al., 2011).

Cerca de 90% da composição química do óleo de mamona é constituída de ésteres de 12-hidroxi-9-octadecenóico, ou ácido ricinoleico, configuração que o torna único entre os demais óleos. Nesta molécula existem três principais regiões reativas: grupamento éster, as duplas ligações e a presença de hidroxilas, como observado na Figura 09 (KUNDURU et al., 2015). Essa estrutura passível de reação propicia um vasto leque de modificações químicas e aplicações para o óleo de mamona. Nesse contexto, o óleo de mamona vem sendo aplicado na

formulação de lubrificantes, vernizes, ceras, polímeros, espumas, emulsificadores, tintas, desinfetantes, germicidas, fibras sintéticas, resinas e na produção de biodiesel (MUTLU; MEIER, 2010).

Figura 09 - Molécula majoritária de óleo de mamona e suas regiões reativas: grupamento éster (A), dupla ligação (B) e hidroxila (C)



Fonte: Adaptação KUNDURU et al. (2015).

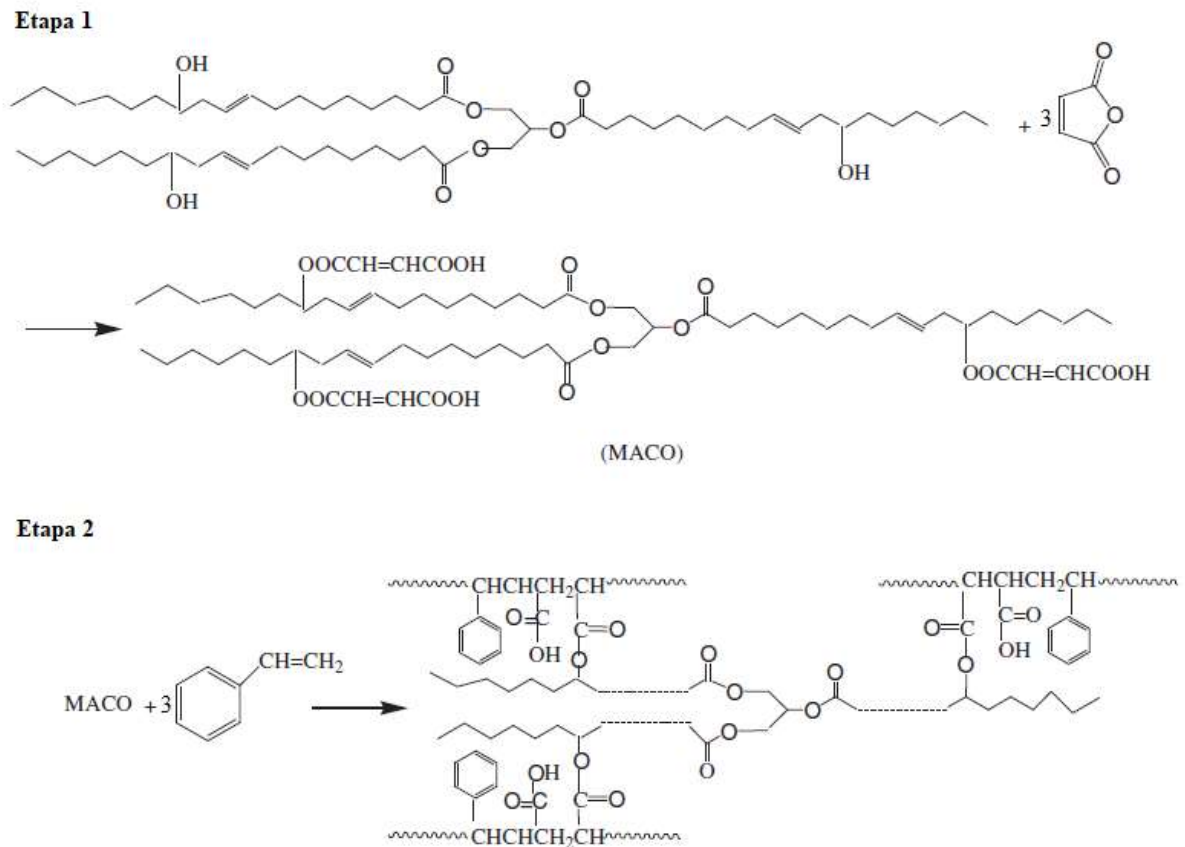
Pela facilidade estrutural de modificações e a não competitividade como matéria-prima para a indústria alimentícia, o óleo de mamona desponta como material promissor para a síntese de desemulsificantes. Cada região reativa da molécula de ácido ricinoleico pode ser convertida em grupamentos mais hidrofílicos e, portanto, agregar um comportamento interfacial ideal para o processo de desemulsificação química. Diversas pesquisas observam a habilidade do óleo de mamona como monômero na síntese de polímeros, assim como a formação de moléculas mais reativas intermediárias da polimerização, como maleatos (MAIA; FERNANDES, 2018; MAMAT et al., 2012).

O maleato de óleo de mamona (MACO) é produzido a partir da adição de anidrido maleico na hidroxila do óleo, reação conhecida como maleinização (Figura 10.a). Essa síntese pode ser realizada por reação térmica ou por reação via radicais livres (MAIA et al., 2018). Independente da via de reação, a maior vantagem dos maleatos é o aumento da hidrofílicidade da molécula bem como da região reativa, tornando-se monômero para processos de polimerização bem como possível surfactante de aplicação direta.

Estudos da produção de copolímeros a partir do maleato de óleo de mamona foram realizados com estireno, divinilbenzeno, vinil tolueno e metacrilato de metila (CAMPANELLA et al., 2015). Estes polímeros podem ser produzidos por polimerização em massa, suspensão e emulsão, utilizando iniciadores de radicais livres (ECHEVERRI et al., 2015). Destacando-se copolímeros com estireno (MACO-St), MAMAT et al. (2012) mostram que um novo material

ambientalmente amigável e termicamente estável pode ser sintetizado eficientemente. Portanto, independente da via de reação, moléculas copoliméricas baseadas em óleo de mamona demonstram-se promissoras para a técnica de desemulsificação química, devido a estrutura anfótera do tipo estrelar, como observado na Figura 10.b (AL-SABAGH et al., 2008).

Figura 10 - Síntese do maleato de óleo de mamona (etapa 1) e do copolímero MACO-St (etapa 2)



Fonte: Adaptação MAMAT et al. (2012).

3 METODOLOGIA

3.1 Caracterização dos óleos utilizados

Duas amostras diferentes de petróleo brasileiro, fornecidas pela Repsol Sinopec Brasil, foram utilizadas para formulação e estudo de emulsões. As amostras foram nomeadas P1 e P2, onde P1 provêm de um campo maduro e P2 da província pré-sal. Análises de caracterização de relevância foram desenvolvidas para óleos estudados, constando: densidade, viscosidade, °API, surgimento e teor de parafinas, composição SARA, número total de acidez, teor de sal e teor de água.

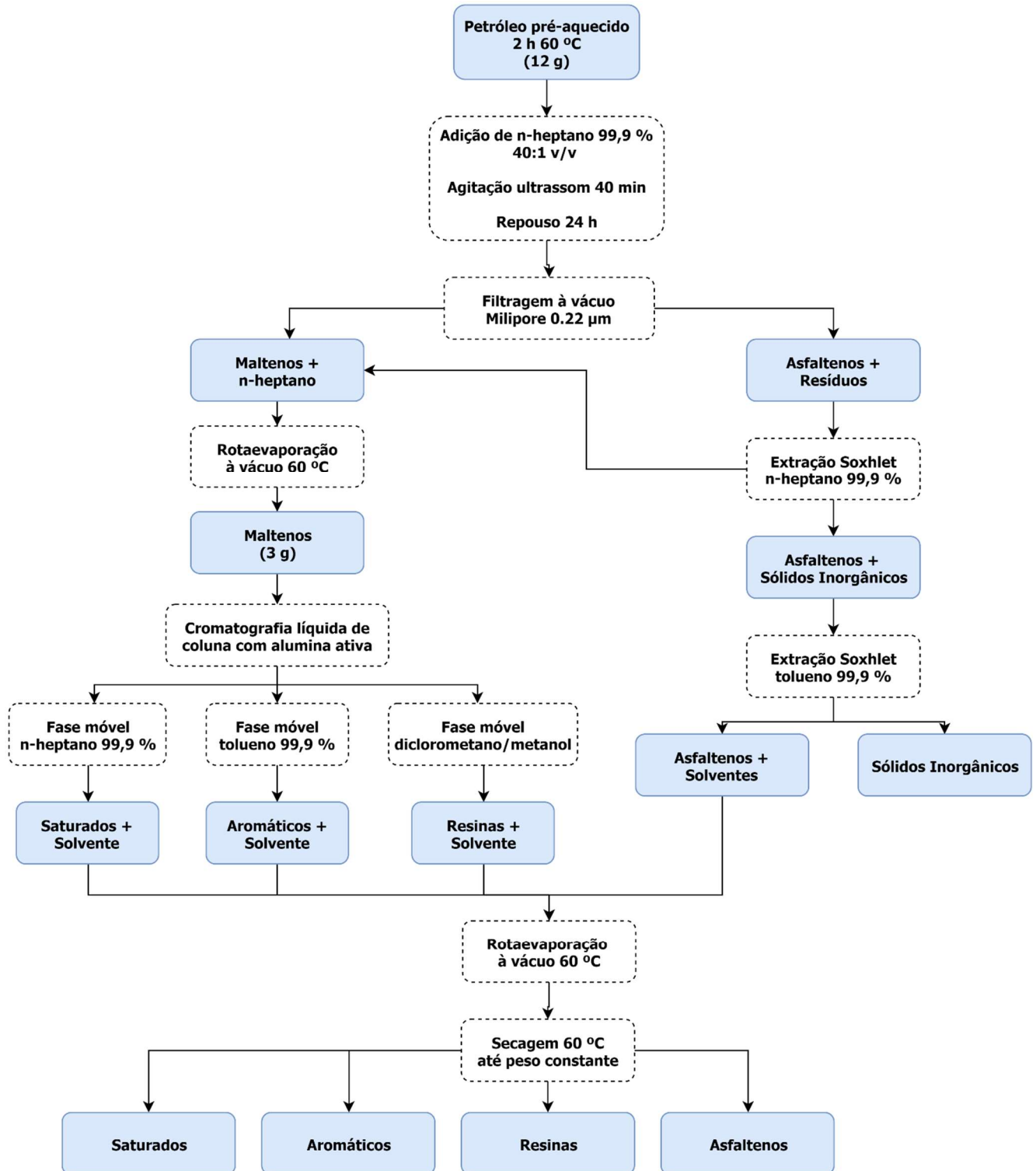
Dados de densidade e viscosidade dinâmica foram obtidos por meio da metodologia D7042 (ASTM, 2016b) em viscodensímetro Anton-Paar Stabinger SVM 3000, na faixa de temperatura de 0 a 70 °C. Nesta metodologia, 5 mL da amostra foram inseridos no equipamento e analisados segundo a faixa de temperatura predefinida em rampas de 10 °C, com precisão de 0,02 °C. As medidas tomadas possuem incerteza de 0,35% para a viscosidade e 0,0005 g/cm³ para a densidade.

A partir dos dados de densidade foi possível obter o parâmetro de classificação internacional do petróleo, °API, como demonstrado na ASTM D1298 (ASTM, 2017a). Por intermédio de análises viscosimétricas, outra propriedade de interesse foi determinada, a temperatura do início de aparecimento de parafina (TIAC). A TIAC foi determinada identificando a temperatura na qual a relação do logaritmo da viscosidade dinâmica perde linearidade em função ao inverso da temperatura, fenômeno associado à cristalização de parafinas e conseqüentemente a mudanças na reologia da amostra de petróleo (PAIVA et al., 2017). A quantidade total de parafinas através da técnica de precipitação com acetona, seguindo o método UOP 46-64 modificado conforme descrito na literatura (ALGHANDURI et al., 2010; BURGER et al., 1981).

As avaliações composicionais SARA foram realizadas segundo o procedimento IP-143 (ASTM, 2017b) para determinação do teor de asfalto seguido do procedimento DBR para fracionamento dos maltenos. No fracionamento de óleo segundo a metodologia DBR, a determinação amostral é feita por meio de gravimetria das frações obtidas em cromatografia de coluna aberta utilizando alumina como fase estacionária e solventes de grau analítico com 99,9% de pureza para separar as diferentes frações. Estima-se desvio médio de múltiplas determinações e operadores de 2% para saturados e para aromáticos, 3% para resinas e 0,05%

para asfaltenos. O esquema completo de análise composicional SARA pode ser observado no diagrama da Figura 11 (FEITOSA, 2018; YANES, 2018).

Figura 11 - Diagrama esquemático para análise composicional SARA segundo procedimentos IP-143 e DBR



Fonte: Elaborada pela autora.

O teor de água para cada amostra foi obtido através da metodologia D6304 (ASTM, 2016a) em Karl Fischer Metrohm 870 KF Titrino plus, utilizando clorofórmio/metanol na razão 3:1 (v/v). A acidez total foi avaliada por titulação de acordo com a metodologia ASTM D974 (ASTM, 2014), capaz de identificar a presença de ácidos orgânicos e inorgânicos. Por fim, o teor de sal de cada amostra foi determinado por titulação segundo o procedimento IP 77 (ENERGY INSTITUTE, 2012), que reflete o teor de cloreto de sódio na amostra.

3.2 Síntese e caracterização dos aditivos

Todos os aditivos aplicados neste trabalho foram sintetizados em parceria com o Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP) da Universidade Federal do Ceará. O óleo de mamona foi utilizado como matéria prima e duas classes de surfactantes foram avaliadas: maleato de óleo de mamona (MACO) e copolímeros de maleato de óleo de mamona e estireno (MACO-St). Dentro de cada classe as condições de reação foram diversificadas, cujos materiais e procedimentos estão descritos abaixo.

O óleo de mamona utilizado foi fornecido pela OLVEQ – Indústria e Comércio de Óleos Vegetais LTDA (Quixadá, Brasil). Anidrido maleico (99%) e fosfato de sódio tribásico anidro (97%) foram adquiridos pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil). Estireno ($\geq 99\%$, St), peróxido de benzoíla (75%, BPO), persulfato de potássio ($\geq 99\%$, PSK), N,N-dimetilanilina (99%, DMA) e tetrahidrofurano (THF) de grau HPLC isento de inibidores ($\geq 99,9\%$) foram obtidos da Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemanha). Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer processo de purificação adicional.

3.2.1 Síntese de maleato de óleo de mamona (MACO)

Cinco maleatos de óleo de mamona (MACO) foram sintetizados pela reação de óleo de mamona e anidrido maleico, variando proporções de reagentes, iniciadores e condições de reação. Com uma massa base de 150 g (0,16 mol) de óleo de mamona, as demais condições de reação para cada MACO estão apresentadas na Tabela 04. Peróxido de benzoíla (BPO) e persulfato de potássio (PSK) foram utilizados como iniciadores da reação, que ocorre via radicais livres. O óleo de mamona e o anidrido maleico, na presença de um iniciador de reação, foram misturados e adicionados em um reator de aço inoxidável de 400 mL (Metalquim, Brasil). As reações foram realizadas sob agitação mecânica constante (600 rpm), a diferentes temperaturas e tempos de agitação. Não houve processo de purificação adicional.

Tabela 04 - Condições de reação para a produção de MACO via radicais livres

Surfactante	Razão Óleo:Anidrido (mol/mol)	Iniciador (m/m)	Temperatura de reação (°C)	Tempo de agitação (h)
<i>Etapa de Triagem</i>				
MACO 1	1:1	BPO 0,01%	140	3
MACO 2	1:1	PSK 0,01%	140	3
<i>Etapa de Aprimoramento</i>				
MACO 3	1:2	BPO 0,01%	80	5,5
MACO 4	1:2	BPO 0,01%	120	5,5
MACO 5	1:3	BPO 0,01%	120	5,5

Fonte: Elaborada pela autora.

As condições experimentais foram escolhidas com base em trabalhos anteriores de avaliação reacional (MAIA, 2016), buscando características moleculares distintas como a dispersão de oligômeros e a maior incorporação de anidrido maleico ao óleo de mamona.

3.2.2 Síntese de copolímeros de maleato de óleo de mamona e estireno (MACO-St)

Três copolímeros MACO-St, denominados R1, R2 e R3, foram produzidos por polimerização em suspensão em um reator químico de aço inoxidável de 400 mL (Metalquim, Brasil) como observado na Figura 12.

Figura 12 - Reator químico utilizado na reação de maleinização do óleo de mamona e na polimerização em suspensão



Fonte: MAIA (2016).

Maleato de óleo de mamona (MACO 1), estireno (St), peróxido de benzoíla (BPO) e N,N-dimetilanilina (DMA) foram misturados à temperatura ambiente e adicionados ao reator em diferentes proporções (Tabela 05). Fosfato de sódio tribásico anidro (0,50 g) e água (50%

m/m) foram adicionados em todas as reações. As reações de polimerização em suspensão foram realizadas durante 3 horas a 100 °C com agitação mecânica constante de 600 rpm (MAIA; FERNANDES, 2018). Não houve processo de purificação adicional.

Tabela 05 - Condições de reação para a produção de copolímeros MACO-St via polimerização em suspensão

Surfactante	Razão St:MACO (mol/mol)	Iniciador (m/m)
R1	2:1	BPO 0,1%
R2	2:1	BPO 0,1% + DMA 0,1%
R3	4:1	BPO 0,2%

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.3 Caracterização de aditivos

As estruturas moleculares dos componentes MACO e dos copolímeros MACO-St foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR, equipado com acessório para medição por ATR com cristal de diamante. Os espectros de infravermelho foram coletados na região entre 400 a 4000 cm^{-1} de comprimento de onda com resolução espectral de 1 cm^{-1} . Todas as amostras foram aplicadas diretamente no equipamento sem qualquer tratamento prévio.

As massas moleculares de todos os aditivos foram determinadas através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), com tetrahydrofurano (THF) como fase móvel (taxa de fluxo de 1 mL/min). As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido Varian de alta eficiência (HPLC), equipado com um detector de índice de refração Pro Star 355 Varian, um injetor Rheodyne automatizado e um aquecedor de coluna (operando a 30 °C). Foi utilizada uma coluna TSK Gel G2500HHR (30 cm x 7,88 mm, 5 μm). As distribuições das massas molares foram determinadas com base em uma curva de calibração obtida usando cinco padrões de poliestireno variando de 266 - 45500 g/mol.

Análises termogravimétricas foram utilizadas para determinar a estabilidade térmica dos aditivos estudados. Essas análises foram realizadas em um analisador térmico Shimadzu DTG 60, utilizando cerca de 20 mg de amostra em cadinho de platina. As amostras foram aquecidas e avaliadas de 30 a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min).

A incorporação de anidrido maleico as moléculas MACO foi determinada através da integração de picos característicos em Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As amostras utilizadas foram preparadas através da dissolução de 18 mg de MACO em 600 μL de DMSO (99,9%). Esta solução foi analisada num espectrômetro Agilent 600 MHz equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F / 15N-31P), de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. Este procedimento está detalhadamente relatado em trabalhos anteriores do grupo parceiro NADP (MAIA, 2016), cujo foco neste trabalho restringe-se a integração dos picos relativos as ligações CO-C12, CO-C12', CO-C12".

3.3 Caracterização de emulsões e desemulsificação química

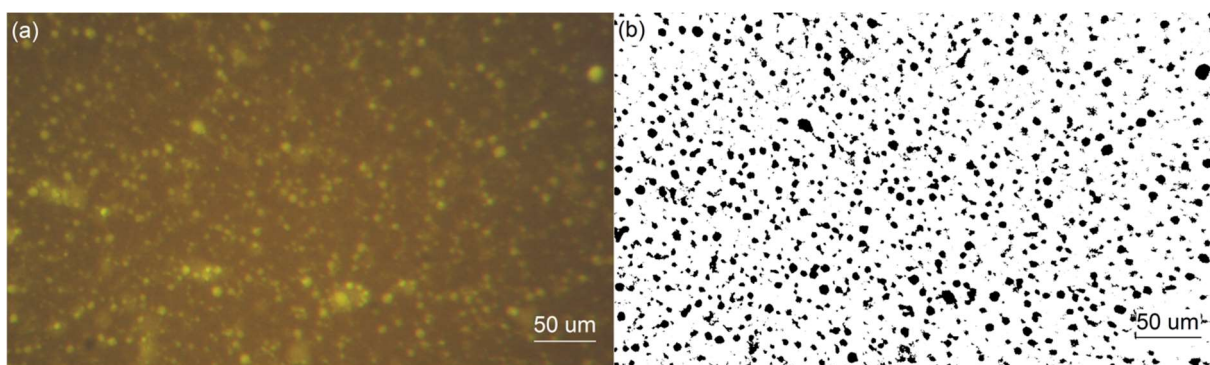
A fase aquosa utilizada na formação de emulsões foi sintetizada a partir de água deionizada (condutividade de $18,2 \pm 0,2 \text{ m}\Omega\text{cm}$, a 298,15 K) e cloreto de sódio (NaCl, Dinâmica Química Contemporânea, São Paulo, Brasil) com concentrações de sal baseadas no reservatório de origem de cada óleo. De maneira generalista optou-se pelo emprego de uma salinidade menor, de 60 g/L, para o óleo proveniente de um campo maduro (óleo P1), e uma salinidade maior, de 240 g/L, para o petróleo oriundo da região pré-sal (óleo P2). Todos os testes foram realizados com fase aquosa em pH neutro, regulado previamente pela adição de soluções com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambos fornecidos pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil). Os petróleos utilizados foram tratados termicamente a 60 °C por 1 hora antes de quaisquer experimentos, visando a homogeneidade de possíveis sólidos presentes. Tolueno ($\geq 99,3\%$, Sigma-Aldrich Darmstadt, Alemanha) foi utilizado como solvente para os aditivos na razão 1:99 (volume %) em todos os testes.

Emulsões petrolíferas problemáticas caracterizam-se por possuir estabilidade superior ao período de processamento primário e conter diâmetro médio de gotas (DMG) próximo a 10 μm . Nesse contexto, testes de controle foram realizados com o objetivo de determinar a menor velocidade possível combinada com o menor tempo de agitação que propiciasse uma emulsão estável por 2 horas e DMG em torno de 10 μm . Na preparação foi utilizado um homogeneizador Digital IKA Turrax T-25, as fases água e óleo (30:70 volume %), com incremento de tolueno, foram emulsionadas em tubos Falcon sob diferentes velocidades e tempos de agitação. Cada emulsão então foi transferida para um tubo ASTM D91 (ASTM, 2019) e mantida sob aquecimento (60 °C) durante 2 horas para avaliação visual de estabilidade. Após 2 horas sem separação de fases visual, uma avaliação de diâmetro de gotas foi realizada por microscopia.

Alíquotas das emulsões formuladas pela metodologia anteriormente descrita foram dispostas em lâminas, cobertas com lamínulas de vidro (20 x 20 mm e espessura de 0,13-0,16 mm) e postas em microscópio Alltion Trinocular LED acoplado com câmera digital de 5 MP. As lentes possuem aumento total de 180x, com objetiva de 30x, auxiliar de 1,5x e regulagem de 0,7 - 4,5x. Fotografias foram feitas para procedimento de contagem de gotas.

A quantificação das gotículas de água foi feita através de um software de processamento de imagens (Image J), que fornece a distribuição de tamanho de gota característica da emulsão formulada. Sob o uso do software as imagens das emulsões foram otimizadas, filtradas, tratadas, e analisadas segundo contagem de objetos (Figura 13). O programa dispõe um conjunto de dados (contagem x diâmetro médio) que pode ser visualizado em planilhas eletrônicas. Nestas planilhas a contagem de objetos foi convertida para frações volumétricas e a distribuição de tamanho de gotas foi apresentada como frequência volumétrica em função do diâmetro médio das elipses ajustadas. Esses dados foram ajustados através de uma curva de distribuição normal segundo Sjoblom (2001), auxiliando a compensação da representatividade das gotas de emulsão não tomadas na microscopia. Para uma determinação representativa do DMG um conjunto mínimo de dados com 1200 gotas deve ser apanhado (PEÇANHA, 2014). De acordo com avaliações interoperador realizadas no grupo de pesquisa, a incerteza dessa metodologia foi avaliada em 1,5 μm .

Figura 13 - Micrografia de emulsão água em óleo antes (a) e após (b) tratamento de imagem em software Image J



Fonte: Elaborada pela autora.

Determinada a estabilidade visual e o diâmetro médio de gota, a velocidade e o tempo de agitação que propiciaram os parâmetros de emulsão desejados passaram a ser utilizados como condições de agitação padrão para cada óleo. Cada teste de controle, após avaliação de estabilidade visual passou por um processo de centrifugação a 5000 rpm por 15 min para garantia de separabilidade apenas por atuação dos aditivos.

3.3.1 Ensaios de desemulsificação

A atividade desemulsificante dos aditivos estudados foi avaliada através de *bottle test* (FEITOSA et al., 2019; LOUFAKIS et al., 2017). As emulsões foram formuladas em tubos Falcon com razão água:óleo de 30:70 (volume %) utilizando um homogeneizador Digital IKA Turrax T-25, sob tempo e velocidade de agitação determinados previamente para cada óleo. Todos os aditivos foram diluídos em tolueno (1:99 volume %) e injetados a diferentes concentrações na fase óleo, percorrendo uma faixa de 100 a 5000 ppm.

As emulsões foram transferidas para tubos graduados ASTM D91 (ASTM, 2019) e mantidas a 60 °C em banho termostático transparente ECO ET 15 G Lauda Alpha, durante 2 horas. O volume de água separado foi mensurado de acordo com a graduação dos tubos utilizados a intervalos de 5 min na primeira meia hora de teste, de 10 min na segunda meia hora e de 20 min na segunda hora de teste. Ao final do *bottle test*, as emulsões foram então transferidas para tubos Falcon e centrifugadas por 15 min a 5000 rpm, em centrífuga Hettich Universal 320 R, para a garantia de separabilidade de toda a água livre.

A princípio, uma etapa de triagem de aditivos foi realizada avaliando a atividade desemulsificante das classes MACO e copolímeros MACO-St. Em seguida, a classe com melhor desempenho foi aprimorada segundo modificações estruturais relevantes no processo de desemulsificação. A sequência de testes foi determinada de acordo com o comportamento inicial para 1000 ppm de cada aditivo. De acordo com a separação visual obtida para 1000 ppm, as concentrações foram acrescidas e/ou decrescidas até ausência de separação de fases visual no *bottle test*.

3.4 Tensão interfacial

Medidas de tensão interfacial foram realizadas com intuito de analisar a ocupação do aditivo na interface água-óleo e sua correlação com a separabilidade de cada desemulsificante (EL-SHARAKY et al., 2019; PRADILLA et al., 2015). O tensiômetro utilizado foi o digital Kruss EasyDine K-20, através da metodologia do anel de Du Nöuy. Esse equipamento possui uma plataforma de medida termicamente controlada por banho termostático (Julabo F25-ED) e sensor de temperatura Pt-100. Para execução da metodologia de Du Nöuy, o equipamento necessita da inserção numérica da diferença de densidade entre as fases, cujos dados foram obtidos em viscodensímetro Stabinger Anton Paar SVM 3000 para

todos os sistemas estudados. As incertezas associadas ao equipamento são de 0,01 mN/m para tensão interfacial e 0,1 °C para a temperatura.

O aparato foi programado para realizar medições sequenciadas, reportando tempo, temperatura e desvio padrão nos quais foram realizadas. Todos os experimentos foram realizados a 60 °C durante 2 horas. Fases água e óleo foram adicionadas na mesma formulação utilizada no *bottle test*, com 20 mL cada. Todavia, concentrações específicas de aditivos foram escolhidas para avaliação de tensão interfacial, de acordo com o processo de desemulsificação de cada óleo. Testes em branco foram realizados para garantir comportamento interfacial exclusivo dos aditivos utilizados.

3.4.1 Modelo de correlação com a difusividade

O comportamento cinético dos surfactantes na interface água-óleo está intrinsecamente ligado ao processo de quebra de emulsões. Os aditivos desemulsificantes migram até a interface por um processo difusivo e adsorvem, deslocando os surfactantes naturais. Nesse contexto, é considerada a correlação de uma isoterma apropriada aos dados de tensão interfacial, a fim de descrever o comportamento interfacial do aditivo (soluto) no seio do óleo (meio solvente) (PRADILLA et al., 2015). A equação de Gibbs descrita para a tensão interfacial está apresentada a seguir:

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (2)$$

Onde Γ representa o excesso superficial de equilíbrio, n uma constante dependente da dissociação do soluto ($n=1$, para surfactantes não iônicos), R a constante dos gases ideais, T a temperatura, γ a tensão interfacial e c a concentração de aditivo. É ao excesso superficial que se credita a causa da tensão interfacial quando um soluto se dissolve. A energia desbalanceada por descontinuidade em uma interface torna-se um ponto favorável para adsorção de componentes. A descrição desse fenômeno não é algo trivial, uma vez que essa concentração na interface é uma medida de elevada dificuldade, para não ser dita como impossível (FEITOSA, 2018).

Langmuir propõe em seu modelo de isoterma uma adsorção monocamada com sítios ativos de igual energia potencial e com moléculas de soluto sem interações entre si. Este modelo descreve o excesso superficial conforme equação 3.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \left(\frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) \quad (3)$$

Unindo as equações 2 e 3 temos a equação de estado de Langmuir-Szyszkowski, apresentada como equação 4.

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln(1 + K_L c) \quad (4)$$

Onde, K_L representa constante de adsorção, Γ_{∞} o excesso superficial na saturação de interface e γ_0 a tensão interfacial sem aditivo. Para este modelo os parâmetros estimados foram K_L e Γ_{∞} . A solução objetivo é, portanto, minimizar a diferença entre a raiz quadrada do desvio quadrático das tensões calculadas e aquelas fornecidas pelos experimentos.

Determinado o modelo de isoterma, um modelo difusivo pode ser utilizado, como o descrito pela teoria de Ward e Tordai (1946). Segundo Ward e Tordai, embora as moléculas individuais se movam randomicamente, o fluxo resultante de moléculas de soluto está direcionado a interface. A região com espessura de alguns diâmetros moleculares, imediatamente próxima a interface, é denominada subsuperfície. No princípio da formação de uma camada adsorvida, as moléculas de soluto se difundem do leito do fluido para a subsuperfície mais lentamente do que passam da subsuperfície para a interface. Visto que é suposto um equilíbrio instantâneo entre interface e subsuperfície.

Nesse contexto, soluções assintóticas foram propostas segundo Eastoe e Dalton (2000) para a aproximação de coeficientes de difusividade na teoria de Ward e Tordai. A aproximação de tempo curto propõe uma solução diluída, onde a isoterma de Henry é aplicada como observado na equação 5. Já para tempos longos de difusão o comportamento da tensão interfacial é descrito pela equação 6.

$$\left(\frac{d\gamma}{dt^{1/2}} \right)_{t \rightarrow 0} = -RTc_0 \sqrt{\frac{4D}{\pi}} \quad (5)$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dt^{1/2}} \right)_{t \rightarrow \infty} = \frac{RT\Gamma^2}{c_0} \sqrt{\frac{\pi}{4D}} \quad (6)$$

Onde, D representa a difusividade do aditivo, c é a concentração do aditivo na interface em um dado tempo, t , com c_0 sendo a concentração da solução posta inicialmente em contato. Por consequência, os valores calculados de D apenas serão equivalentes aos coeficientes de difusão convencionais (Lei de Fick) na ausência de uma condição que invalide a suposição de equilíbrio instantâneo entre a interface e a subsuperfície. Se esta suposição for inválida e uma barreira de ativação for imposta, os valores de D calculados a partir de tensão interfacial serão características complexas dos processos de difusão e adsorção, e portanto, representarão coeficientes de transporte aparentes do soluto até a interface (WARD; TORDAI, 1946).

Em particular, a discussão de tempo longo mostrou-se mais fidedigna, uma vez que as concentrações de aditivo utilizadas não se aproximaram de um sistema diluído. Assim, o ajuste de difusividade foi realizado através da minimização da raiz quadrada do quadrado das diferenças obtidas a cada tempo em cada concentração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos óleos utilizados

As amostras de óleo utilizadas nesse trabalho foram caracterizadas segundo diversas propriedades, cujos principais resultados encontram-se listados na Tabela 06. Dados de densidade e viscosidade encontram-se melhor descritos no Anexo A.1, sendo apresentados aqui apenas dados na temperatura de trabalho (60 °C). De acordo com o parâmetro °API, os petróleos P1 e P2 foram classificados, respectivamente, como óleo pesado e médio. Os resultados de fracionamento SARA corroboram com essa classificação, visto que a amostra P1 apresenta maiores concentrações de componentes pesados, como resinas e asfaltenos.

Tabela 06 - Caracterização dos petróleos utilizados

Propriedades	P1	P2
°API	19,56	29,78
Densidade (60 °C), g.cm ⁻³	0,9083	0,8729
Viscosidade (60 °C), mPa.s	39,580	7,638
Saturados ± 2, % (m/m)	44,30	51,71
Aromáticos ± 2, % (m/m)	30,74	26,62
Resinas ± 3, % (m/m)	22,60	21,09
Asfaltenos ± 0,05, % (m/m)	2,36	0,57
Parafinas, % (m/m)	0,42	2,06
TIAC ± 1, °C	24,46	15,69
Teor de água, % (m/m)	0,63	0,22
Número de acidez total, mg KOH/g	2,52	0,23
Teor de sal, mg of NaCl/dm ³	33,43	28,85

Fonte: Elaborada pela autora.

Cristais de parafinas, ácidos orgânicos solúveis em óleo e asfaltenos são frequentemente associados à estabilidade de emulsões (KILPATRICK, 2012; KOKAL, 2005). Neste trabalho, a hipótese de estabilização por parafinas foi descartada devido à temperatura de trabalho (60 °C) ser superior a TIAC de ambos os óleos (Tabela 06), onde a formação de cristais de parafinas não é esperada. Já a estabilidade das emulsões por ácidos orgânicos ainda é um assunto desconhecido, pois a acidez do petróleo bruto por si só não é um critério suficiente (KILPATRICK, 2012; UMAR et al., 2018). Assim, assumiu-se que a atividade surfactante dos

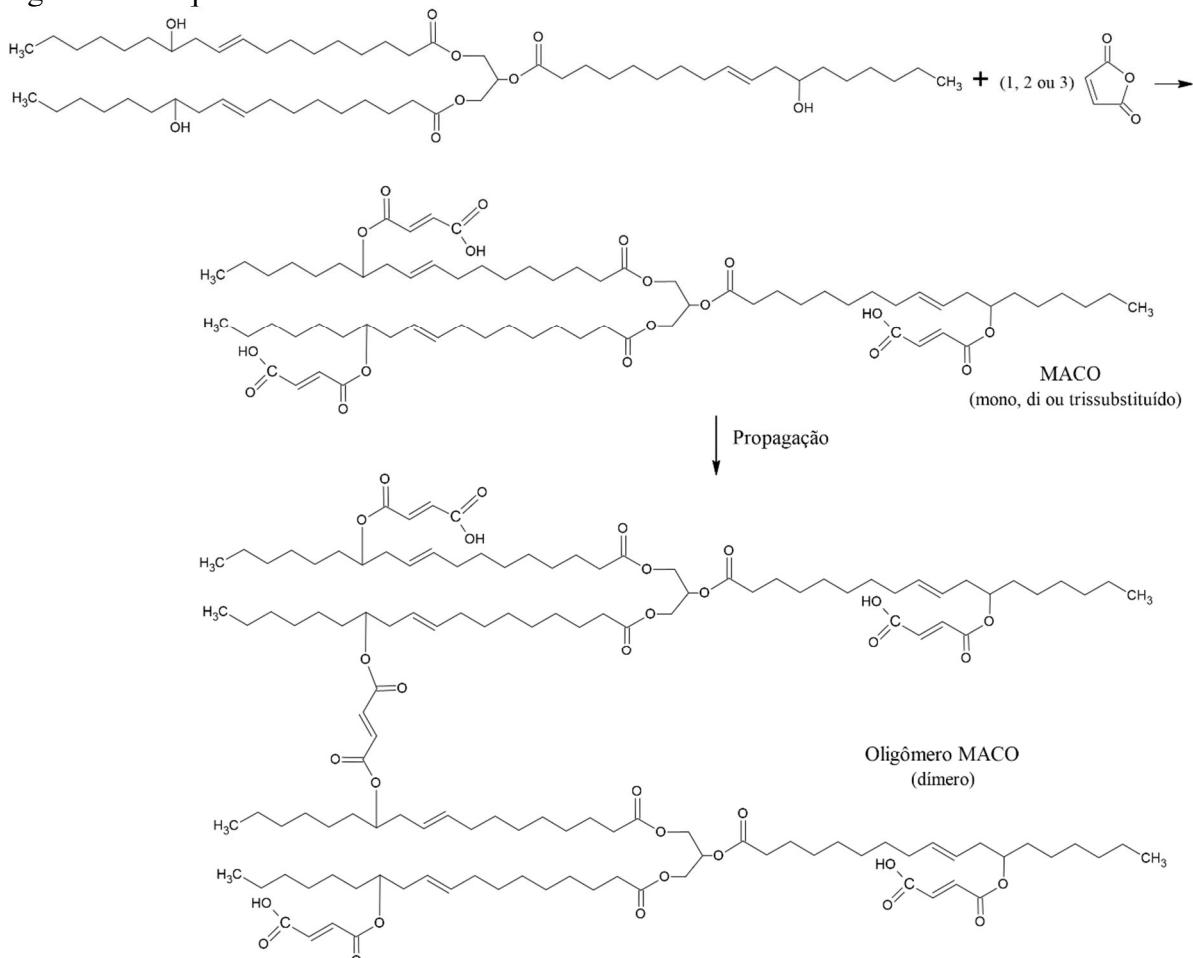
asfaltenos seja a responsável pela estabilidade das emulsões de água em óleo, bem como descrito por vários estudos na literatura (ATTA et al., 2018; FAN et al., 2010; FINGAS; FIELDHOUSE, 2015). Dessa forma, espera-se maior estabilidade de emulsões formadas pelo petróleo P1, que apresenta maior concentração de asfaltenos.

Como observado na Tabela 06, as amostras de óleo estudadas não contêm elevadas quantidades de água e cloreto de sódio. Logo, nenhum tratamento prévio foi necessário para retirada dessas substâncias.

4.2 Caracterização dos aditivos

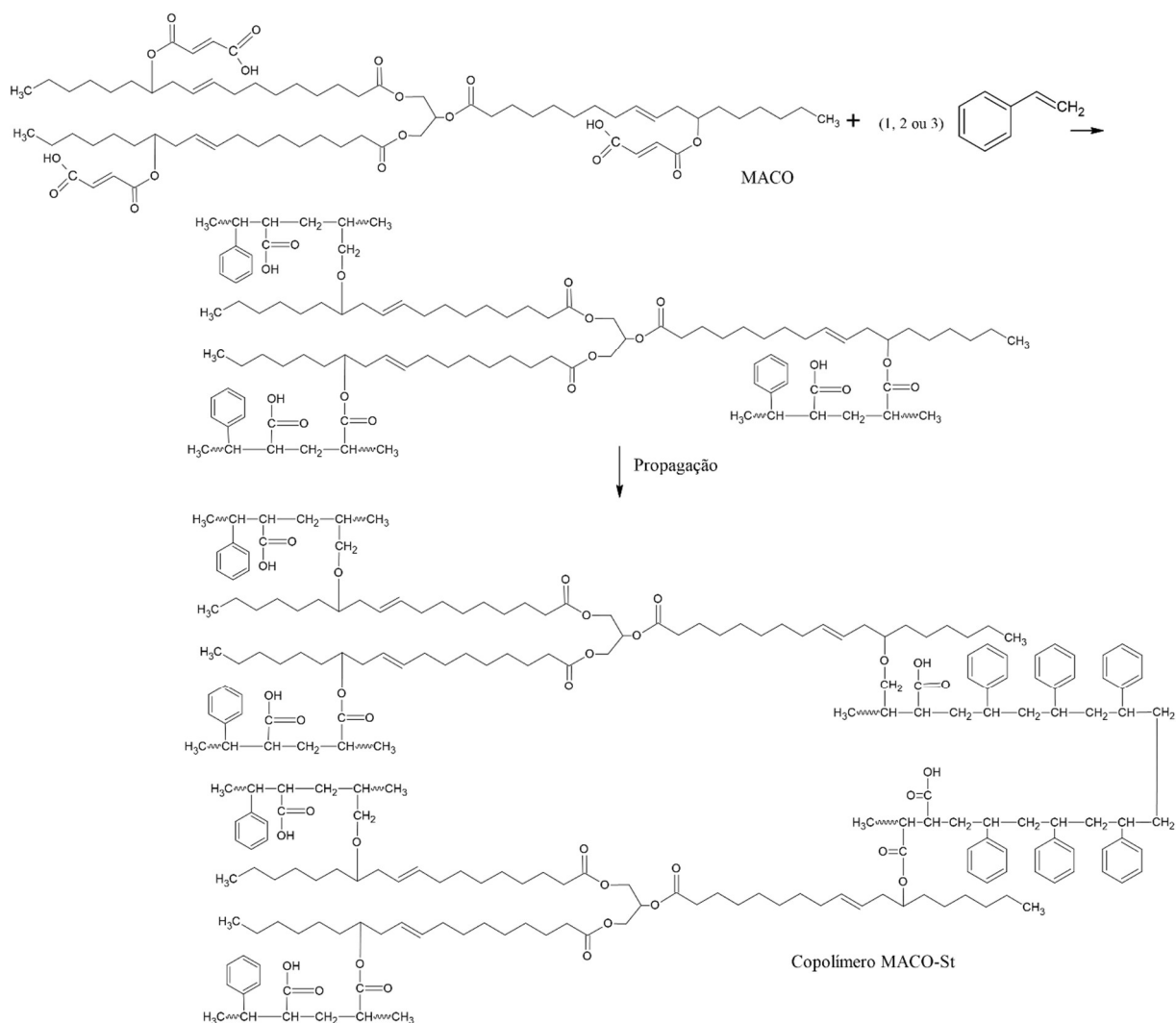
Os principais mecanismos pelos quais os maleatos de óleo de mamona (MACO) e copolímeros MACO-St foram sintetizados são mostrados nas Figuras 14 e 15. Para melhor compreensão estrutural dos aditivos sintetizados foi considerada a molécula majoritária do ácido ricinoleico como estrutura do óleo de mamona para as devidas sínteses e discussões.

Figura 14 - Esquemático da síntese de MACO via radicais livres



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 15 - Esquemático da síntese de copolímeros MACO-St



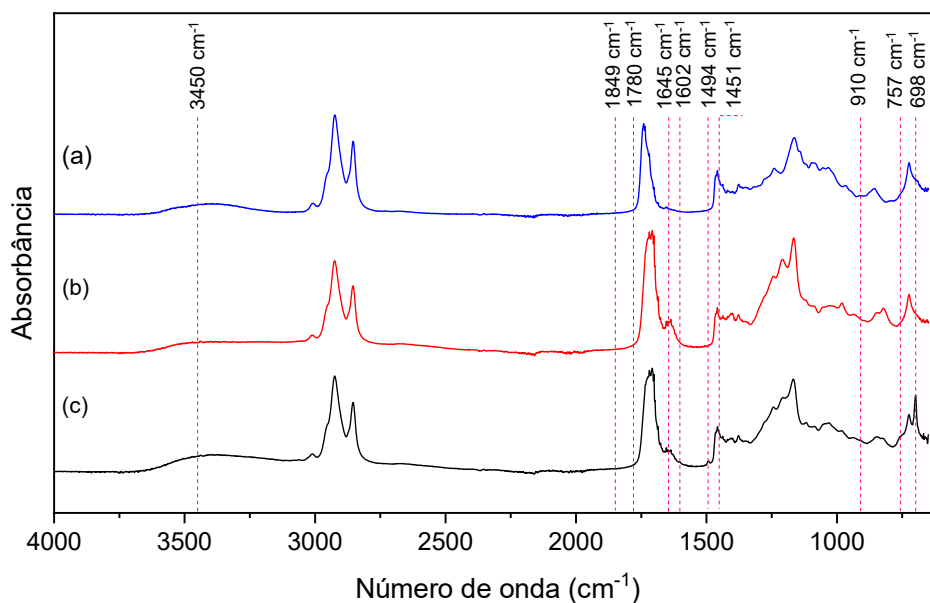
Fonte: Elaborada pela autora.

Os grupos hidroxila nos triglicerídeos do óleo de mamona reagem com anidrido maleico para produzir MACO. A reação de maleinização via radicais livres favorece a maior incorporação de anidrido maleico as moléculas de óleo, que pode ser mono, di ou trissubstituído, bem como a formação de oligômeros, como descrito na Figura 14. Os copolímeros MACO-St foram produzidos através da polimerização em suspensão de estireno com MACO 1, onde o estireno reage com as ligações duplas de carbono do grupo maleato em uma primeira etapa, seguido pela propagação da polimerização no grupamento estireno (Figura 15).

Os espectros FTIR do óleo de mamona, do maleato de óleo de mamona (MACO 1) e do copolímero MACO-St (Resina R3) são mostrados na Figura 16. Observa-se, assim como esperado no espectro do MACO (Figura 16.b), a banda de absorvância referente ao grupo hidroxila em 3450 cm^{-1} e a banda de absorvância referente à dupla ligação entre carbonos em

1645 cm^{-1} . A ausência de bandas de absorção do anidrido cíclico (1780 e 1849 cm^{-1}) indica o consumo total do anidrido maleico na reação com óleo de mamona (MAIA, FERNANDES, 2018; WANG et al., 2008). Indicativos estes da reação de maleinização ocorreu de forma completa.

Figura 16 - Espectro FTIR de óleo de mamona (a), MACO (b) e MACO-St copolímero (c)

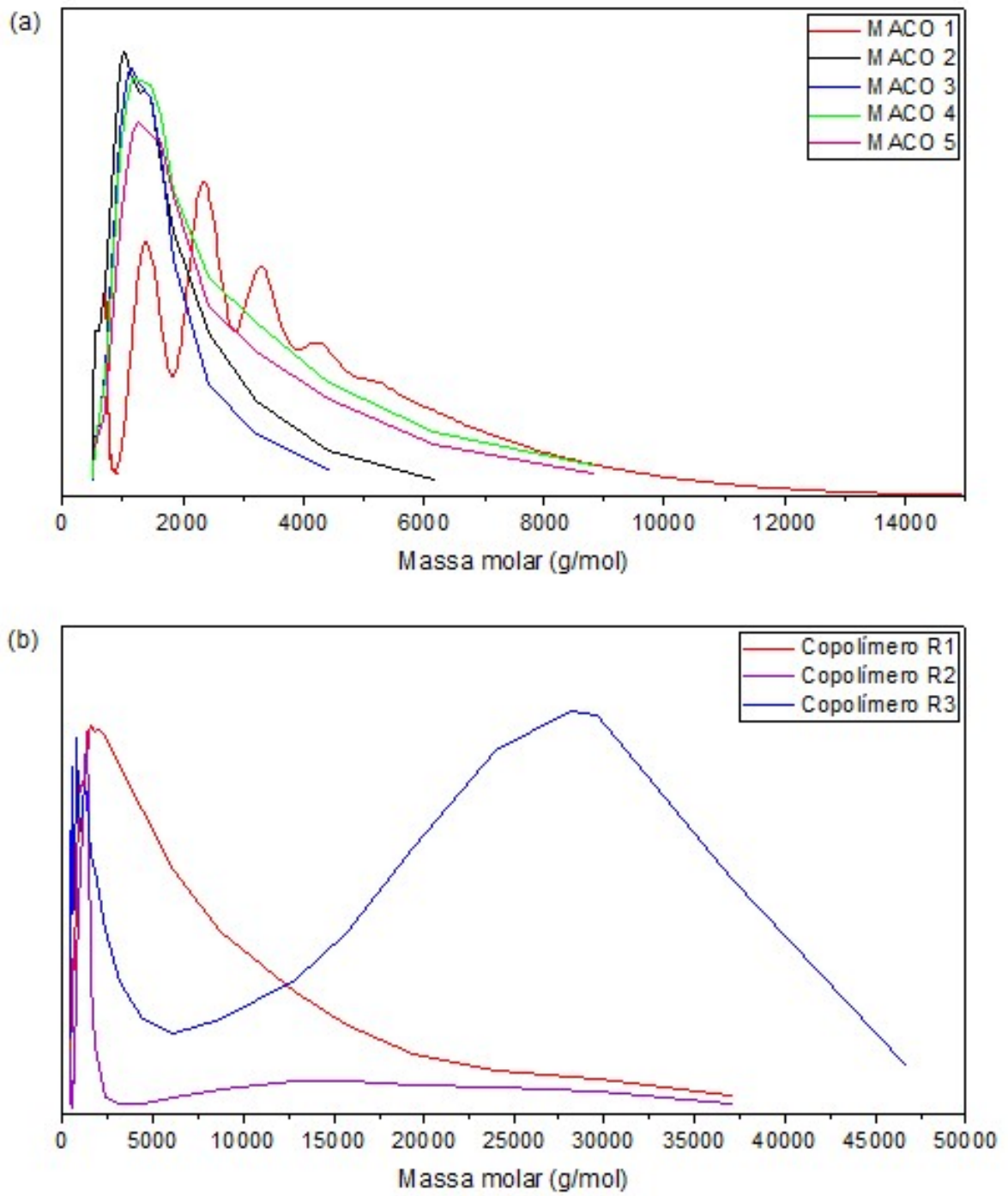


Fonte: Elaborada pela autora.

O copolímero MACO-St (Figura 16.c) foi caracterizado principalmente pelo desaparecimento da banda em 1643 cm^{-1} . Esta corresponde às vibrações de estiramento de ligações duplas alquílicas carbono-carbono tanto do maleato, quanto do estireno, e sua ausência indica que a reação entre MACO e estireno de fato ocorreu (CAN et al., 2006). Já o surgimento das bandas de deformação axial carbono-carbono dos anéis de benzeno, em 1451, 1494 e 1602 cm^{-1} , indica que o estireno foi incorporado na cadeia polimérica. As bandas a 698 e 910 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações CH do anel aromático, já a banda a 757 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular fora do plano do benzeno monossustituído. Desta forma, as bandas de 698 e 910 cm^{-1} confirmaram a presença do grupo benzeno na cadeia do copolímero (MAMAT et al., 2012).

Na Figura 17 estão dispostos os cromatogramas dos aditivos obtidos por cromatografia de permeação em gel (GPC). Os picos dos copolímeros (Figura 17.b) foram mais amplos que dos MACO (Figura 17.a), conforme esperado para os polímeros. O peso molecular médio numérico (M_n), o peso molecular médio ponderado (M_w) e a dispersão (\mathcal{D}) dos compostos estudados são apresentados na Tabela 07.

Figura 17 - Cromatografias de maleatos de óleo de mamona (a) e copolímeros MACO-St (b)



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 07 – Incorporação média de anidrido maleico por molécula de óleo de mamona (IMA), massa molar média numérica (Mn), massa molar média ponderada (Mw), dispersividade (Đ) e temperaturas de decomposição para 5% de perda de peso (T5%) dos aditivos

Aditivos	Razão		Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Đ	T _{5%} (°C)
	Óleo:Anidrido (mol/mol)	IMA				
MACO 1	1:1	0,9	2255	4665	2,1	233
MACO 2	1:1	0,9	1439	1928	1,3	240
MACO 3	1:2	1,6	1013	1469	1,4	-
MACO 4	1:2	1,6	1940	3159	1,6	-
MACO 5	1:3	2,4	1861	3045	1,6	-
R1	-	-	3465	15108	4,4	236
R2	-	-	11565	28817	2,5	244
R3	-	-	12611	26255	2,1	241

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 07 é possível observar um aumento relativo das massas molares dentro de cada classe de surfactantes (MACO e MACO-St). Para os copolímeros MACO-St, denominados de R, o aumento na disponibilidade de estireno e de iniciadores da reação incrementou o grau de polimerização das moléculas, comportamento evidenciado pela discrepância entre as massas molares de R1 e R3. Já para a classe MACO, fatores como temperatura, iniciador da reação e razão óleo de mamona:anidrido maleico foram influentes na estrutura molecular.

A produção de MACO via radicais livres forma oligômeros, com até 10 monômeros por molécula. Determinar um estado ótimo entre a incorporação de anidrido maleico à molécula de óleo de mamona e a formação de oligômeros foi essencial para este trabalho. Para tanto utilizou-se dos picos CO-C12, CO-C12', CO-C12" reportados por RMN. Através da integração destes picos representativos das duplas ligações presentes no óleo, determinou-se a incorporação média de anidrido maleico por molécula de óleo de mamona (IMA). Como descrito na Tabela 07, o aumento da razão reacional de anidrido maleico favoreceu principalmente o processo de incorporação deste à molécula de óleo de mamona. Contudo uma variação de massas molares foi observada mesmo para aqueles produtos de mesma razão óleo:anidrido, comportamento justificado pelos fatores temperatura e iniciador de reação.

Estudos anteriores demonstram maior eficiência do BPO em relação ao PSK como iniciador da reação de maleinização a 140 °C (MAIA, 2016). Em adição, o incremento na temperatura favorece a formação de oligômeros, tornando a distribuição de massas molares

mais dispersa. Nesse contexto, as estruturas dos aditivos sintetizados podem ser avaliadas balanceando a IMA e as massas médias obtidas, visto que as massas dos reagentes são conhecidas.

O aditivo MACO 1 reporta uma mistura mais dispersa de oligômeros do que MACO 2, aditivo sintetizado a mesma temperatura, mas com iniciador de reação menos eficiente. Contudo, uma mesma incorporação de anidrido maleico é relatada para ambos os aditivos. Já MACO 2 e MACO 3 possuem massas molares médias com mesma ordem de grandeza, representativas de monômeros com incorporação de anidrido diferente, fatores balanceados pela redução da temperatura e troca de iniciador. O aumento na temperatura de reação entre MACO 3 e MACO 4, favoreceu a formação de dímeros, como observado na variação da massa molar média. E por fim, de acordo com as massas molares médias, MACO 5 se assemelha aos dímeros de MACO 4, mas com maior incorporação de anidrido maleico.

A estabilidade térmica dos aditivos foi determinada por análise termogravimétrica (TGA), e os resultados obtidos também se encontram dispostos na Tabela 07. Devido a imprevistos relacionados ao aparato experimental, não foi possível a determinação dessa propriedade para todos os aditivos. Mesmo assim, observou-se que as temperaturas de decomposição para 5% de perda de peso ($T_{5\%}$) encontram-se na faixa de 233 a 244 °C. Para atuação como aditivos desemulsificantes, está é uma boa estabilidade térmica, como reportado na literatura (ECHEVERRI et al., 2015).

4.3 Efeitos dos aditivos na desemulsificação

4.3.1 Formulação das emulsões

Na busca das condições ótimas para emulsificação dos óleos estudados, condizentes com os parâmetros de 2 horas de estabilidade e 10 μm de diâmetro médio de gota (DMG), testes de controle foram realizados. Os resultados deste processo encontram-se dispostos na Tabela 08. Os dados destacados na tabela evidenciam as condições de agitação ótimas para os óleos P1 e P2, as quais foram utilizadas para os testes de desemulsificação subsequentes.

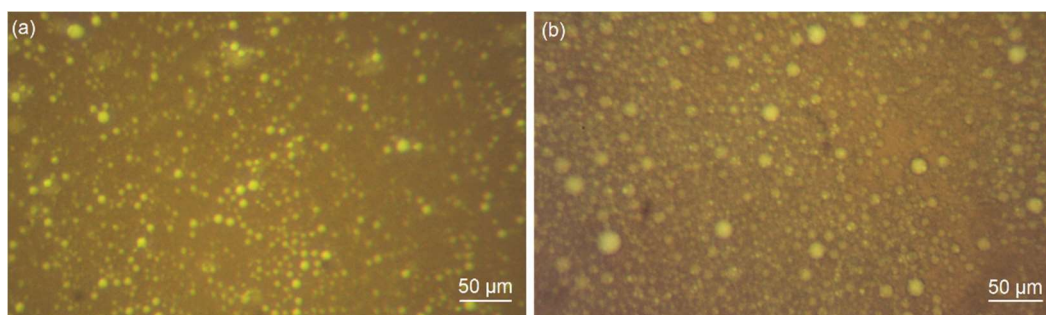
Tabela 08 - Sequência de testes brancos para formulação de emulsões estáveis por 2 horas e $10 \pm 1,5 \mu\text{m}$ de DMG

Petróleo	Velocidade (rpm) – Tempo (min)	Teste visual 2 horas	Centrifugação	DMG (μm)
P1	4000 – 4	instável	-	-
P1	8000 – 4	instável	-	-
P1	12000 – 4	estável	estável	8,544
P1	12000 – 4	estável	estável	9,085
P1	12000 – 4	estável	estável	9,560
P2	8000 – 4	estável	estável	7,737
P2	4000 – 2	estável	instável	-
P2	6000 – 2	estável	estável	10,876
P2	6000 – 2	estável	estável	9,169
P2	6000 – 2	estável	estável	10,684

Fonte: Elaborada pela autora.

As imagens das microscopias de emulsões apresentadas na Figura 18 mostram a formação uniforme de gotículas de água com tamanhos visualmente similares, como confirmado na Figura 19. É possível observar também, que as emulsões formuladas com ambos os petróleos possuem gotas com esfericidade bem definida. No entanto, uma melhor definição de micrografia é claramente observada quando o óleo P1 é utilizado (Figura 17.a), provavelmente devido à translucidez dessa amostra.

Figura 18 - Micrografias de emulsões tipo água em óleo, formuladas em razão 30:70 (% volume) com P1 (a) e P2 (b), após 2 horas a 60°C

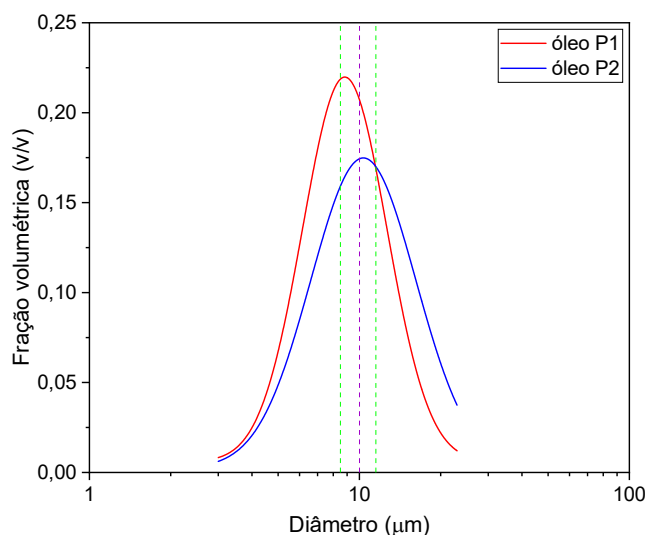


Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 19 exibe a análise de distribuição de tamanho de gota para as emulsões formadas. As emulsões preparadas com os óleos P1 e P2 apresentaram variação de diâmetro na frequência volumétrica de 3 a $25 \mu\text{m}$. Os diâmetros médios baseados no peso da fração

volumétrica foram $9,6 \pm 1,5 \mu\text{m}$ para a emulsão preparada com o óleo P1 e $10,9 \pm 1,5 \mu\text{m}$ para a emulsão preparada com o óleo P2.

Figura 19 - Distribuição do tamanho de gotas para emulsões preparadas com os óleos P1 e P2, após 2 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. (DMG de $10 \mu\text{m} \pm 1,5 \mu\text{m}$)



Fonte: Elaborada pela autora.

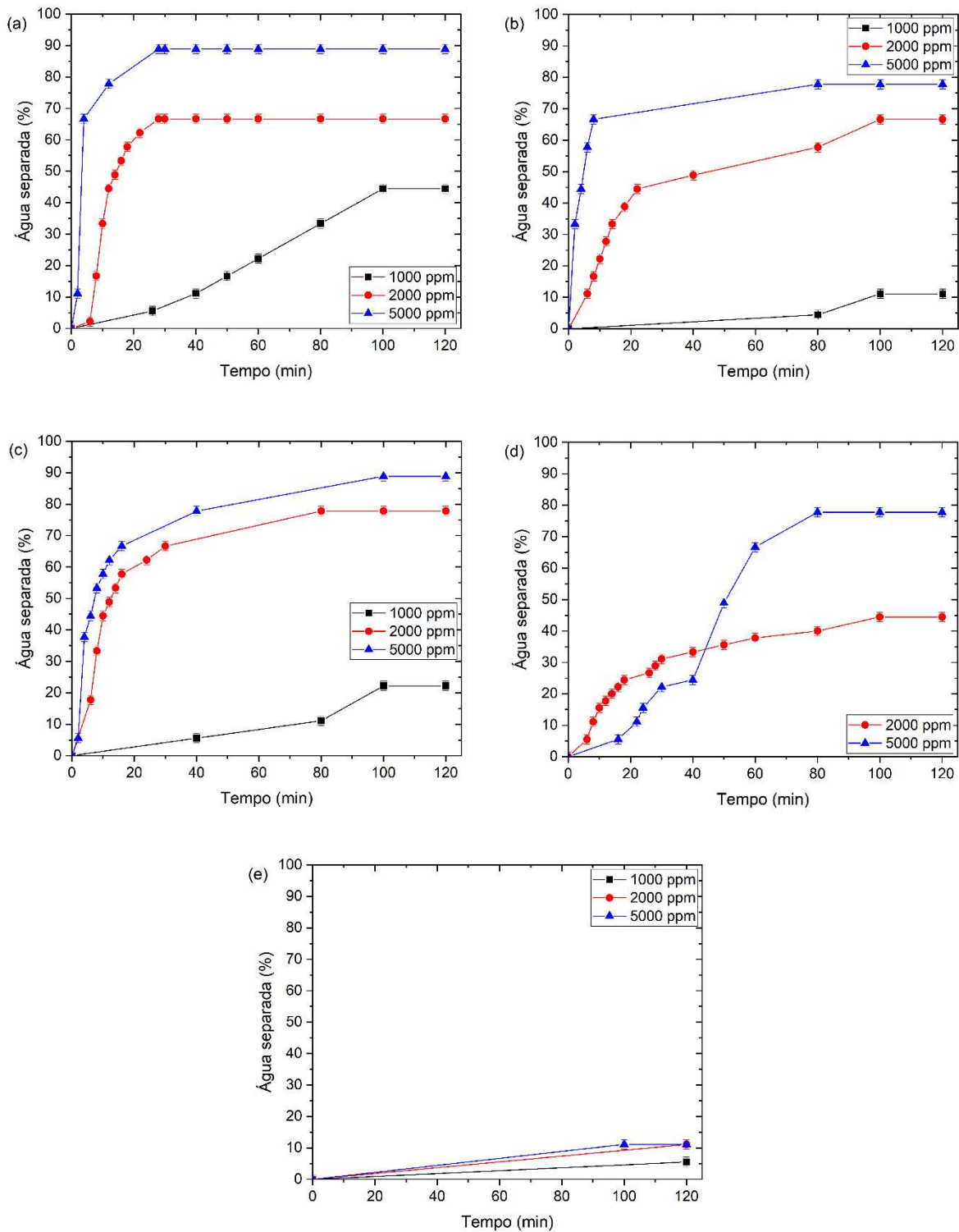
4.3.2 Triagem de aditivos

Determinadas as classes de estudo, MACO e copolímeros MACO-St, testes iniciais para triagem da capacidade desemulsificante foram realizados. Nessa primeira etapa de testes dois maleatos de óleo de mamona (MACO 1 e 2) e os três copolímeros sintetizados foram avaliados.

Segundo a metodologia utilizada, tempos determinados de visualização foram empregados. Contudo, a quebra de emulsões se mostra mais complexa que uma simples separação de fases. Processos internos de floculação e sedimentação ocorrem antes da visualização de água separada. Por isso, para uma avaliação mais fidedigna do processo de desemulsificação, rampas de separação foram assumidas para intervalos de tempo sem separação visual. Além disso, a extensão de concentrações avaliadas refletiu o comportamento desemulsificante dos aditivos até a ausência de separação de fases.

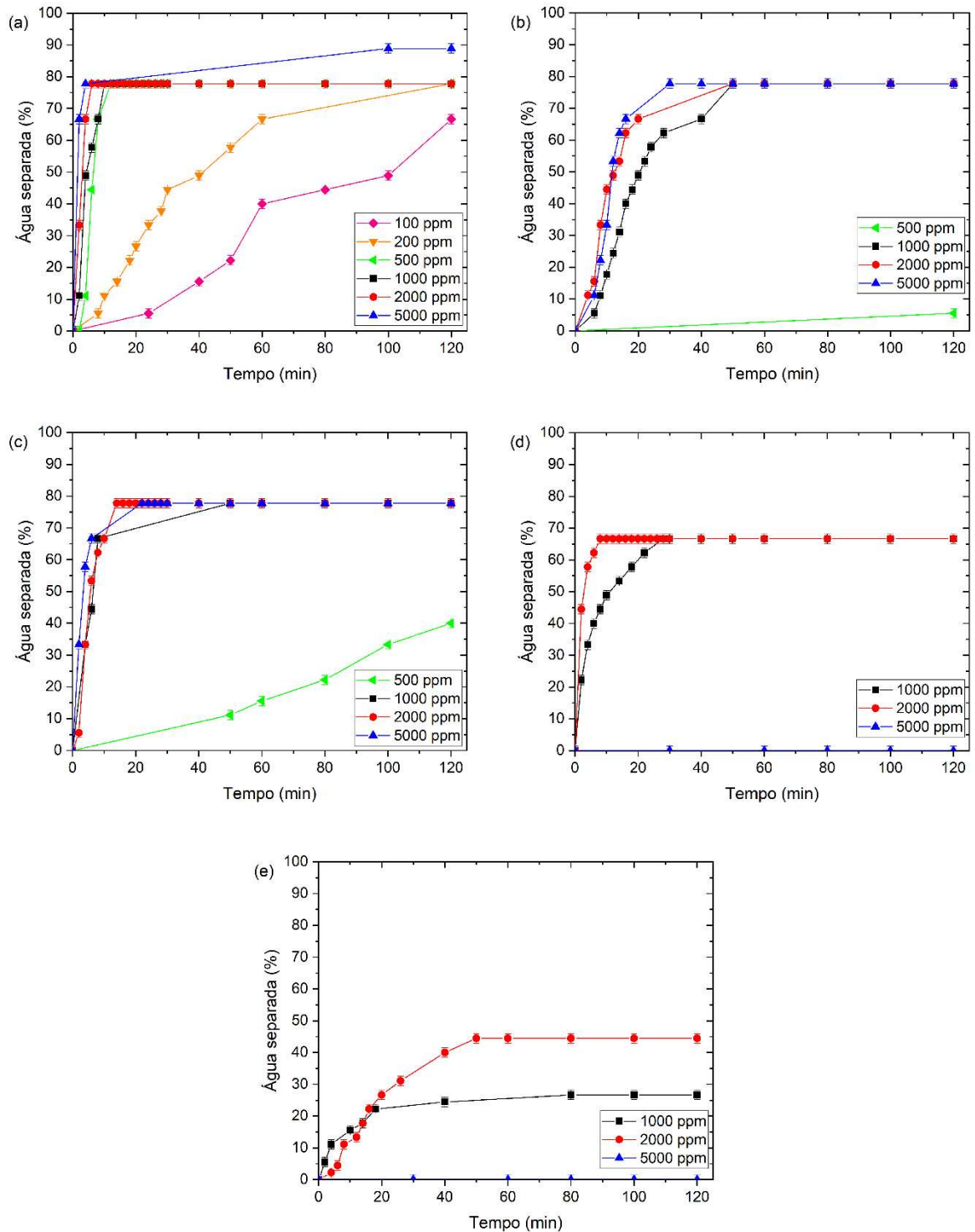
As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados de desemulsificação química e mostram que nenhum dos aditivos avaliados nessa primeira etapa foi capaz de causar 100% de separação de fases. Esse comportamento não é totalmente inesperado, visto que desemulsificantes comerciais que atingem esse escore são baseados em misturas de surfactantes e não em um único componente, como nesse estudo (CENDEJAS et al., 2013).

Figura 20 – Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P1 contendo MACO 1 (a), MACO 2 (b), R1 (c), R2 (d) e R3 (e). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 21 - Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P2 contendo MACO 1 (a), MACO 2 (b), R1 (c), R2 (d) e R3 (e). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao comparar a eficiência de desemulsificação dos cinco aditivos estudados, pode-se observar que a resolução de água separada aumentou com o incremento na concentração de

desemulsificante na maioria dos casos. Para emulsões com óleo P2, a adição de R2 e R3 (Figuras 21.d e 21.e), copolímeros de maior massa molar, inverteu o processo de desemulsificação tornando as emulsões mais estáveis. Essa inversão pode estar relacionada à alteração da interface água-óleo causada pelo excesso de surfactante (KUMARI et al., 2018).

As emulsões formuladas com o óleo P2 exibiram melhores respostas aos aditivos avaliados, requerendo menores concentrações para obter separação de fases (Figura 21). No entanto, todos os surfactantes sintetizados demonstraram algum nível de separação de água para ambos os óleos. Nesse contexto, o MACO 1 apresentou melhor atividade desemulsificante para emulsões tipo água em óleo, com resolução máxima de água de aproximadamente 90% (Figuras 20.a e 21.a). Os copolímeros MACO-St exibiram relativo comportamento desemulsificante, com R1 obtendo a mesma resolução de água que MACO 1 para emulsão P1 (Figura 20.c). Em comparação, o copolímero R3 exibiu pior desempenho, com resolução máxima de água de 11,1% e 44,4% para as emulsões P1 e P2, respectivamente. Esses resultados indicam que os copolímeros MACO-St com maiores massas moleculares (em comparação com R1) possuem menor atividade interfacial, possivelmente relacionada a barreiras de difusão relativas ao tamanho molecular.

A capacidade desemulsificante desses aditivos está intrinsecamente relacionada a hidrofiliabilidade da molécula e, portanto, sua habilidade de interagir com as gotículas de água (SJÖBLOM, 2001). De acordo com os resultados de triagem obtidos, para desenvolvimento de moléculas mais eficientes, a hidrofiliabilidade relativa deve ser balanceada com o tamanho da molécula final, permitindo rápido acesso a interface. Todos os aditivos testados nesta etapa comportam-se como desemulsificantes tipo *dropper*, ou seja, são responsáveis por quebrar sistemas emulsionados em um tempo relativamente curto. Comportamento considerado vantajoso, especialmente para a indústria de petróleo. Todavia, a classe de surfactantes MACO destacou-se com maior habilidade desemulsificante e promissora de melhorias.

Os copolímeros aqui estudados também obtiveram bons resultados quando comparados com estudos disponíveis na literatura nas mesmas condições de teste, como exibido na Tabela 09. Esse tipo de comparação é uma tarefa difícil, principalmente devido à não uniformidade dos óleos brutos estudados em todo o mundo, além da falta de dados experimentais para a classe de aditivos aqui descritos. Mesmo assim, é importante comparar e contrastar o efeito fenomenológico dos aditivos nos processos de desemulsificação. A escolha do aditivo industrial deve ser representada por um efeito equilibrado na relação entre a quantidade utilizada, o tempo de separação necessário e o custo de matéria-prima para a criação desse aditivo. Nesse caso, os componentes com base em um passivo ambiental de baixo custo

como o óleo de mamona, podem ser promissores, mesmo na aplicação de maiores concentrações em comparação com a literatura. Além disso, foi possível observar que copolímeros com maiores estruturas apresentam eficiência reduzida em comparação a copolímeros menores de mesma classe, como observado neste estudo.

Tabela 09 - Performance de aditivos relatados na literatura e neste trabalho

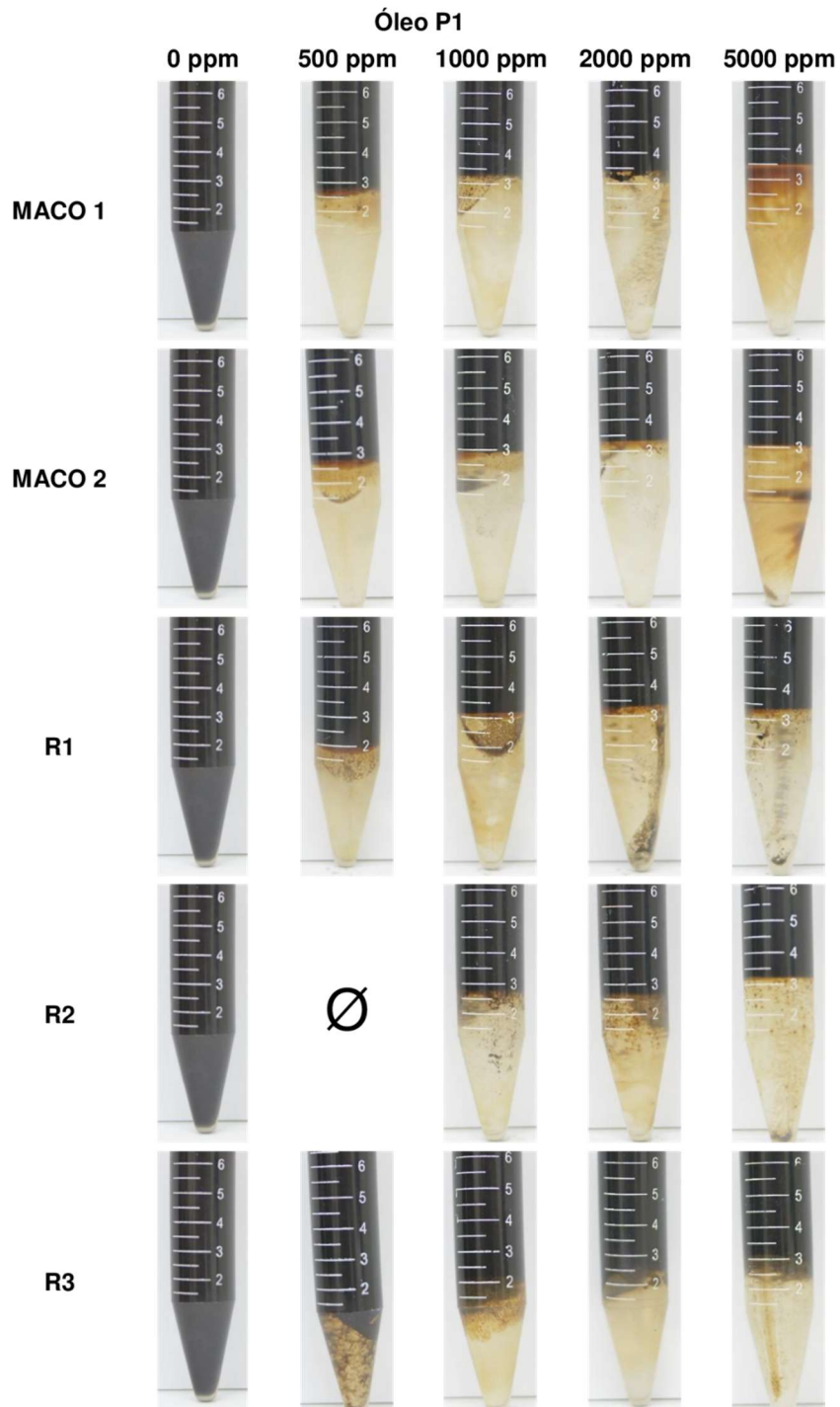
Aditivo	Concentração (ppm)	Separação de água (%)	Tempo (min)
PEG400-PPG1-PEG400 ¹	500	100	120
PEG3000-PPG2-PEG3000 ¹	500	46	300
D1 ²	100	73	150
D4 ²	100	53	300
R1 [neste trabalho]	1000	78	50
R3 [neste trabalho]	1000	27	80

Fonte: ¹ ATTA et al. (2012), ² AL-SABAGH et al. (2008).

PEG400-PPG1-PEG400 – copolímero Poli(óxido de etileno)-Bloco-Poli(óxido de propileno)-Bloco-Poli(óxido de etileno) Mw = 1440 g/mol; PEG3000-PPG2-PEG3000 - copolímero Poli(óxido de etileno)-Bloco-Poli(óxido de propileno)-Bloco-Poli(óxido de etileno) Mw = 9230 g/mol; D1 – copolímero éster Estireno/Anidrido maleico Mw = 2500 g/mol; D4 - copolímero éster Estireno/Anidrido maleico Mw = 8000 g/mol; R1 – copolímero maleato de óleo de mamona/estireno Mw = 15108 g/mol; R3 – copolímero maleato de óleo de mamona/estireno Mw = 26255 g/mol;

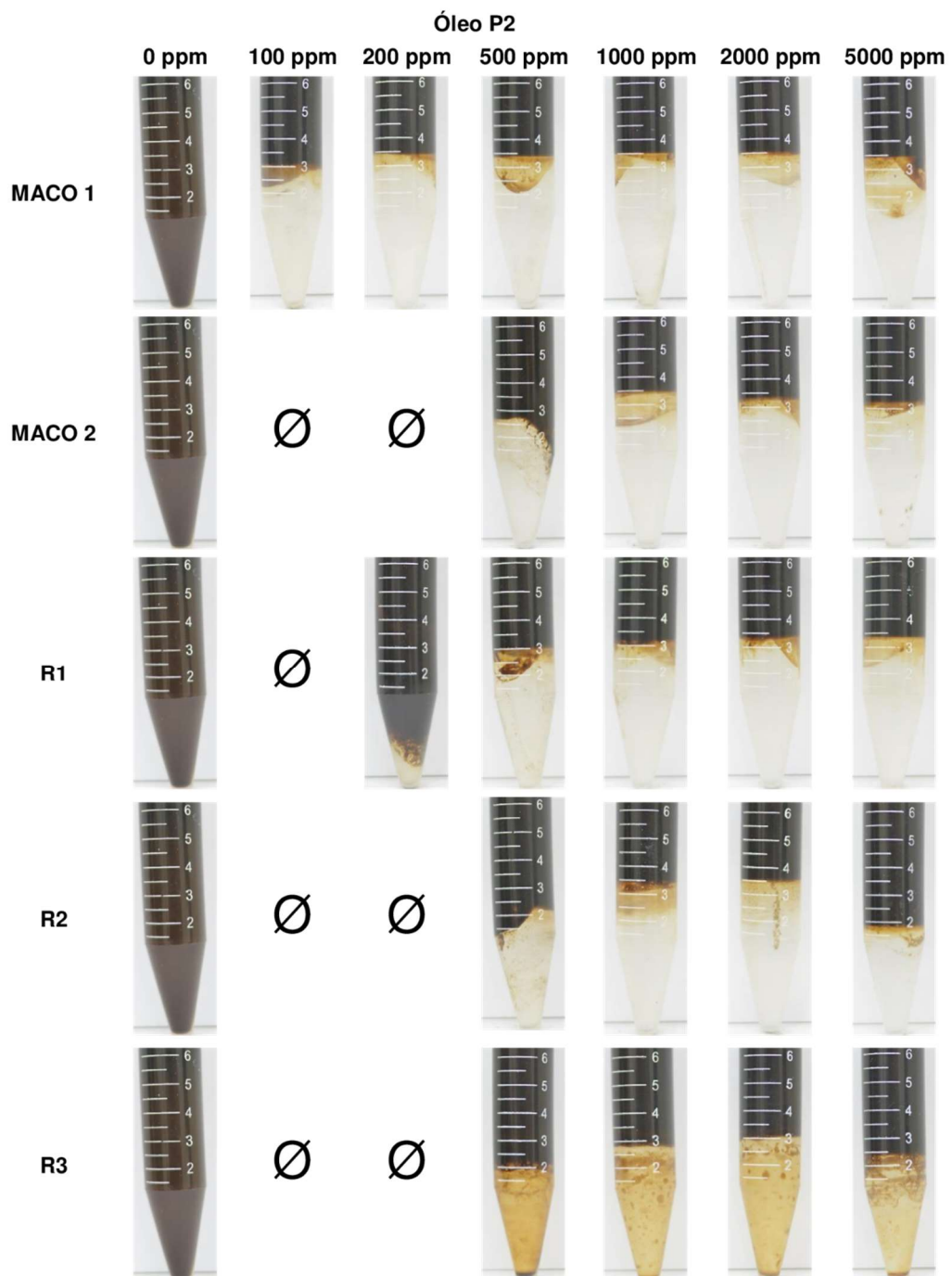
Além da avaliação por *bottle test*, todas as emulsões formuladas foram centrifugadas e analisadas qualitativamente, como observado nas Figuras 22 e 23. Devido ao processo de transferência entre os tubos de teste e de centrifugação, uma parcela de emulsão foi perdida, e por isso considerou-se uma separação máxima de água de 3,5 mL. Os testes de centrifugação revelaram atividade desemulsificante para aditivos e concentrações que não exibiram este comportamento no *bottle test*. Portanto, pode-se afirmar que todos os aditivos estudados neste trabalho possuem ação na interface água-óleo, acarretando um enfraquecimento da emulsão, mas não o suficiente para obter um processo completo de coalescência (HJARTNES et al., 2019). É possível que a resolução de água visual ocorresse para todos os aditivos em períodos de teste mais longos, contudo, o objetivo da indústria de petróleo é conseguir uma separação eficiente e rápida. É interessante notar a baixa turbidez da água separada das emulsões P2, característica interessante do ponto de vista de tratamento de água residual. Acredita-se que as manchas observadas nos testes P1 correspondem apenas ao óleo incrustado no tubo.

Figura 22 - Fotografias das emulsões com óleo P1 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Etapa de triagem



Fonte: Elaborada pela autora.
 ∅ – Este teste não foi realizado.

Figura 23 - Fotografias das emulsões com óleo P2 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Etapa de triagem



Fonte: Elaborada pela autora.
∅ – Este teste não foi realizado.

4.3.3 Aprimoramento de aditivos

Após testes iniciais de triagem, observou-se que a classe de surfactantes MACO possui maior capacidade desemulsificante em comparação aos copolímeros MACO-St estudados. Mesmo assim, os primeiros MACO avaliados (MACO 1 e 2) não atingiram 100% de resolução de água separada. Nesse contexto, buscou-se variar a incorporação de anidrido às moléculas de MACO visando o aumento da hidrofiliicidade e consequentemente da interação do surfactante na interface água-óleo, bem como relacionar a atividade desemulsificante a formação de oligômeros menos dispersos. Nesta etapa foram testados, portanto, três novos aditivos tipo MACO sintetizados: MACO 3, MACO 4 e MACO 5.

As Figuras 24 e 25 comparam o comportamento desemulsificante dos aditivos aperfeiçoados ao teste de triagem para MACO 2, onde apresentam massa molar média pouco dispersa, com variações pontuais de anidrido e dímeros. Mesmo após o incremento de anidrido, nenhum aditivo avaliado foi capaz de causar 100% de separação de fases. Contudo, a mesma resolução de água de 90% foi atingida (Figuras 24.d e 25.d), destacando-se a o efeito positivo da estrutura molecular de aditivos na redução da concentração aplicada e do tempo de separação necessários. O uso da menor quantidade de aditivo possível é fortemente estimulado pela indústria, devido à redução de custos e não alteração de composição do petróleo.

Assim como o esperado, a amostra de óleo P1, com maior quantidade de asfaltenos, apresentou maior resistência a atuação dos aditivos (Figura 24). No entanto, os novos aditivos testados nesta amostra demonstraram níveis de separação de água superior ao MACO 2. A mínima concentração requerida para todos os MACO avaliados em emulsões P1 foi de 1000 ppm, concentração aplicável industrialmente. Os aditivos MACO 3 e MACO 4 obtiveram cerca de 45% de resolução de água nesta concentração (Figuras 24.b e 24.c), e MACO 5 obteve melhor performance com 65% de separabilidade (Figura 24.d).

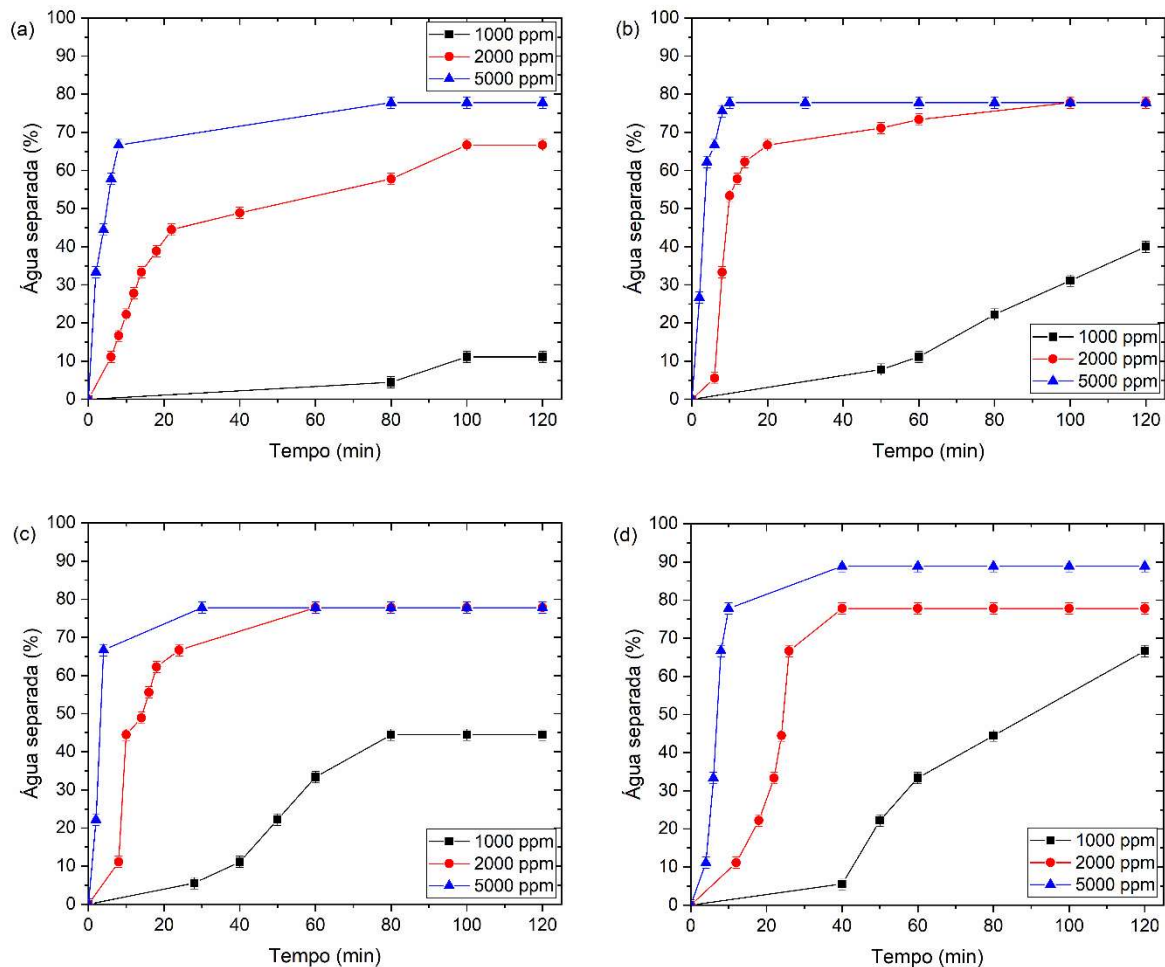
Já nos testes realizados com o óleo P2 observou-se uma redução acentuada na concentração de aditivos necessária para desemulsificação. Todos os aditivos aperfeiçoados obtiveram ação desemulsificante em concentração mínima de 100 ppm, superior a concentração mínima de 500 ppm para MACO 2 (Figura 25). Uma resolução de água próxima de 78% foi apresentada para essa concentração pelos aditivos MACO 4 e MACO 5 (Figuras 25.c e 25.d).

A similaridade de resultados observada entre os aditivos MACO 3 e MACO 4, dos quais as caracterizações apontam mesma incorporação de anidrido com uma formação de dímeros em MACO 4, indica uma reduzida influência da estrutura de oligômeros no processo de desemulsificação. Já o crescimento de resposta entre os aditivos MACO 2, MACO 4 e

MACO 5 indica uma maior influência positiva da incorporação de anidrido maleico na atividade desemulsificante. Logo, a formação de dímeros acresceu uma melhoria na atividade desemulsificante, mas não tão significativa quanto a incorporação de anidrido maleico as estruturas do óleo de mamona.

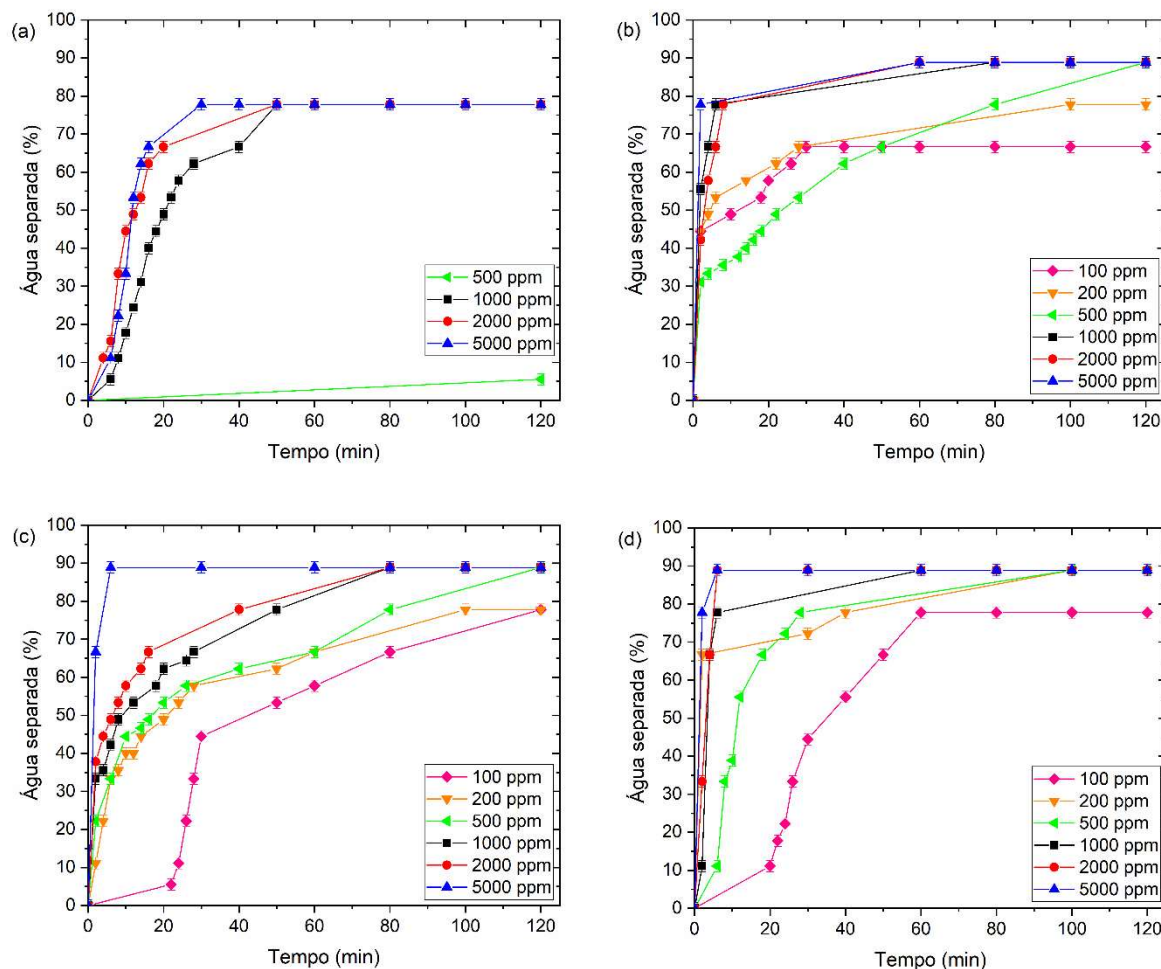
Por fim, o MACO 5 apresentou melhor atividade desemulsificante para emulsões tipo água em óleo para ambos os petróleos estudados. Com resolução máxima de água de aproximadamente 90% para 200 ppm de aditivo (Figura 25.d), quantidade reduzida de aditivo, essa molécula mostra-se promissora para aplicação na indústria petrolífera.

Figura 24 - Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P1 contendo MACO 2 (a), MACO 3 (b), MACO 4 (c) e MACO 5 (d). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

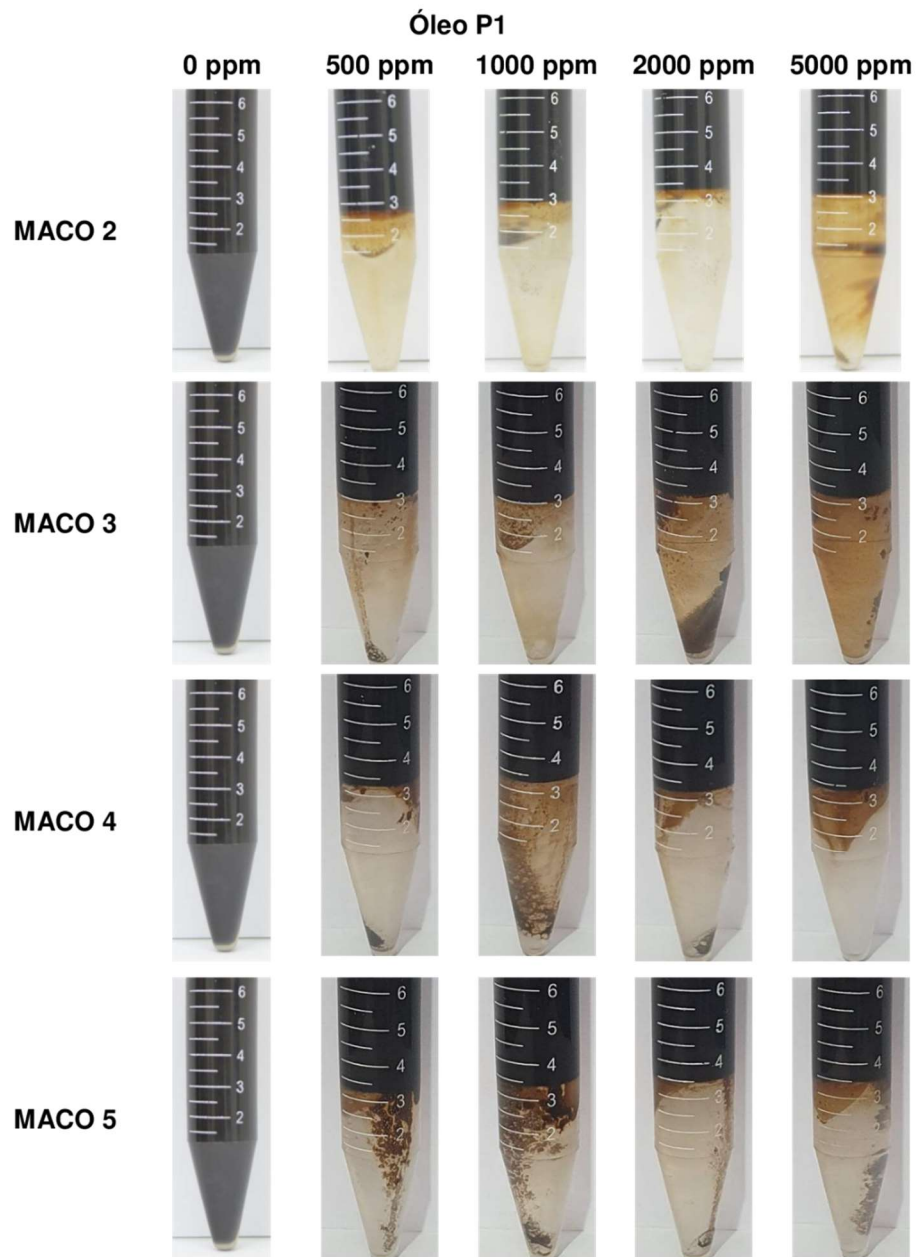
Figura 25 - Resolução de água em função do tempo para emulsões preparadas com óleo P2 contendo MACO 2 (a), MACO 3 (b), MACO 4 (c) e MACO 5 (d). Experimentos realizados a pH 7 e 60 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

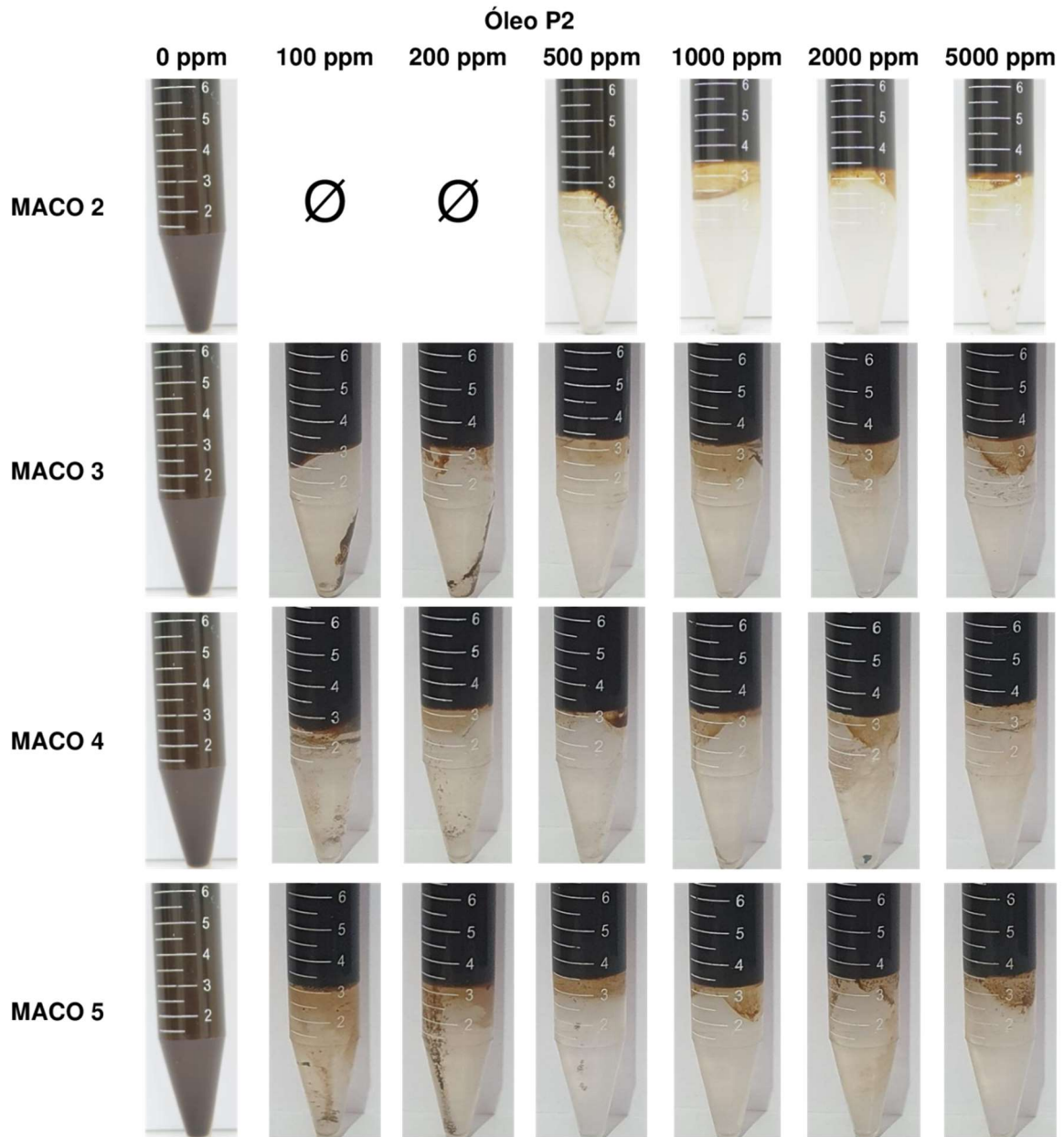
Assim como na etapa de triagem, após o *bottle test* todas as emulsões foram centrifugadas. É possível observar nas Figuras 26 e 27 que após a etapa de centrifugação, praticamente todas as emulsões atingiram 100% de resolução de água (3,5 mL), creditando ao incremento de anidrido maleico nas novas moléculas sintetizadas uma atividade desemulsificante maior. Mesmo sem uma etapa de centrifugação os aditivos demonstraram atividade satisfatória para desemulsificantes de aplicação *dropper*. Contudo, a formação de água livre no interior das emulsões também apresenta um resultado positivo. Pois possibilita o emprego industrial exclusivo das moléculas MACO para uma separação de fases completa, desde que acoplado a um processo de centrifugação.

Figura 26 - Fotografias das emulsões com óleo P1 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Após aprimoramento das moléculas



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 27 - Fotografias das emulsões com óleo P2 após centrifugação de 15 min a 5000 rpm – Após aprimoramento das moléculas



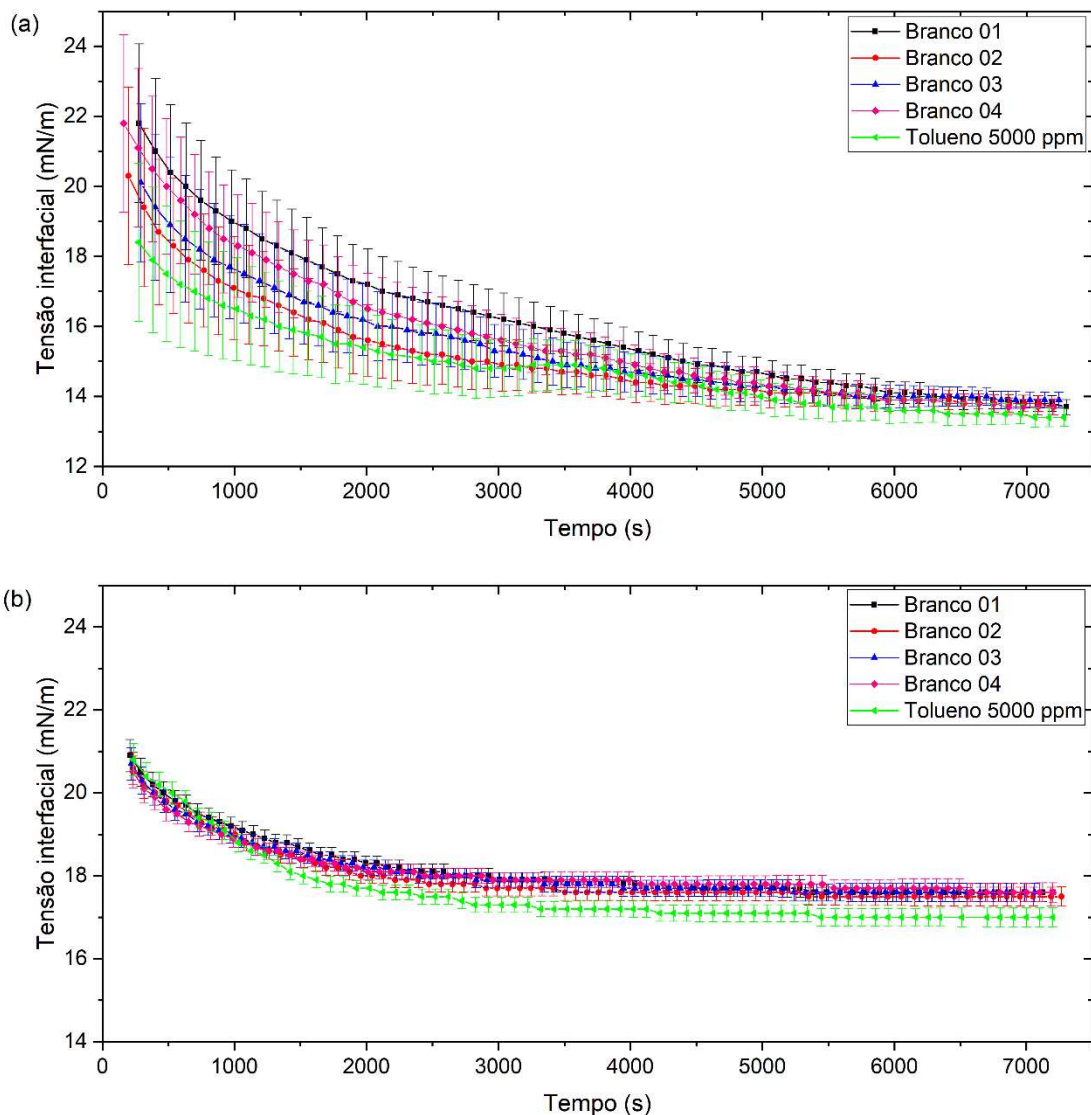
Fonte: Elaborada pela autora.
∅ – Este teste não foi realizado.

4.4 Atividade interfacial

A avaliação da atividade interfacial dos aditivos foi realizada através de medidas da tensão interfacial, e correlacionada a um modelo de difusividade. Testes de controle foram realizados para garantir o comportamento apenas por atuação dos aditivos, e são apresentados na Figura 28. Como descrito na literatura, a redução da tensão é observada ao longo do tempo

devido ao processo de difusão/adsorção dos surfactantes à interface (ZOLFAGHARI et al., 2016), no caso dos testes de controle devido a atuação dos asfaltenos. Segundo a Figura 28, a presença de tolueno como solvente não afeta a tensão interfacial do sistema, confirmando atuação exclusiva dos aditivos desemulsificantes. Os testes brancos também foram utilizados para a determinação do erro experimental da técnica, como apresentado no Anexo A.2.

Figura 28 - Dados de tensão interfacial para testes brancos em sistema petróleo/solução salina nas condições óleo P1/60 g/L (a) e óleo P2/240 g/L. Teste à 60 °C por 2 horas



Fonte: Elaborada pela autora.

Dados da tensão interfacial de equilíbrio para sistemas com os óleos P1 e P2 e suas respectivas soluções salinas, na presença e ausência de desemulsificantes, encontram-se dispostos na Tabela 10. As condições de avaliação foram as mesmas utilizadas para o *bottle test*, 60 °C e 2 horas, onde os dados dinâmicos de tensão para todo o período de teste são

apresentados no Anexo A.2. Quatro concentrações de aditivos foram analisadas para cada óleo, utilizando valores representativos da faixa de ação dos desemulsificantes, para melhor compreensão do comportamento. Devido à limitação imposta pelo aparato e método utilizados, análises com baixos valores de tensão não retornaram resultados numéricos. Adicionado a isso, durante o período de avaliação, imprevistos relacionados ao equipamento impossibilitaram a realização de algumas medidas. Mesmo assim, a influência de cada aditivo na tensão interfacial do sistema água-óleo pôde ser observada.

Tabela 10 - Dados de tensão interfacial de equilíbrio para sistemas contendo os óleos P1 e P2 com diferentes concentrações de aditivos. Testes à 60 °C por 2 horas

Concentração de aditivos (ppm)	Tensão de equilíbrio (mN/m)							
	MACO 1	MACO 2	MACO 3	MACO 4	MACO 5	R1	R2	R3
Óleo P1								
0	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9
500	9,1	12,0	11,6	10,5	9,8	12,5	13,7	13,1
1000	8,1	11,9	10,7	8,4	7,7	11,1	12,0	11,6
2000	5,1	10,0	9,2	7,1	-	8,6	10,3	11,1
5000	3,0	6,5	-	-	-	5,7	7,3	10,5
Óleo P2								
0	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6	17,6
100	15,5	16,4	14,4	12,4	10,8	16,1	16,0	16,0
500	9,6	12,8	7,2	6,6	-	11,4	13,4	14,6
1000	5,1	9,1	6,2	3,8	2,8	8,4	10,5	12,2
5000	NRR	NRR	NRR	NRR	NRR	NRR	14,0	13,3

Fonte: Elaborada pela autora.

NRR – nenhum resultado retornado; - teste não realizado.

Para os dois óleos estudados neste trabalho, foi observada a redução nas tensões interfaciais pela adição dos compostos sintetizados (Tabela 10). Mesmo os testes que não retornaram resultados numéricos validaram o argumento de excessiva redução de tensão por ação dos desemulsificantes. A adsorção do desemulsificante na interface reduz a tensão interfacial ao longo do tempo até que o equilíbrio seja alcançado. Isso é possível devido à atividade superficial superior dos aditivos desemulsificantes em comparação a dos surfactantes naturais, favorecendo uma rápida adsorção e deslocamento do filme viscoelástico. Por esse motivo, a redução da tensão interfacial não é apenas o parâmetro eficaz em termos de ação do

aditivo, mas também pode ser considerada um dos fatores importantes para a quebra de emulsões (EL-SHARAKY et al., 2019).

O aditivo MACO 5 apresentou maior redução na tensão interfacial de equilíbrio para as emulsões com óleos P1 e P2, comportamento que corrobora com sua melhor atuação desemulsificante nos ensaios *bottle test*. Em um contexto geral, a classe MACO alterou a atividade interfacial das emulsões mais fortemente do que a classe MACO-St, desempenho que pode estar principalmente relacionado a diferença de tamanho molecular entre as classes, e conseqüentemente a capacidade difusiva. Mesmo assim, o aumento da concentração dos aditivos estudados favoreceu a redução da tensão interfacial na maioria dos casos. Como pode ser observado na Tabela 10, o aumento na tensão interfacial de equilíbrio para os testes com conteúdo de 5000 ppm de R2 e R3 em óleo P2 comprovou a inversão da ação dos copolímeros nessas condições. Visto que o filme interfacial se mostrou fortalecido. Nesse ponto, os aditivos podem ter parado de substituir o filme de asfaltenos e começaram a se aglomerar na interface, estabilizando assim as emulsões.

O coeficiente de difusão é útil para a melhor compreensão do processo difusivo relacionado à transferência de desemulsificantes para a interface água-óleo. A equação de Ward e Tordai foi utilizada para determinar os coeficientes de difusão dos aditivos estudados de acordo com as aproximações assintóticas (FAINERMAP et al., 1994). Neste trabalho, as concentrações de desemulsificantes utilizadas não permitiram a aplicação de aproximação de tempo curto. A Tabela 11 exhibe os valores do coeficiente de difusão calculados usando a aproximação de tempo longo (D_{LT}). Com valores reportados inferiores a $D \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, concluiu-se que a hipótese do modelo de que um equilíbrio instantâneo entre a subsuperfície e a interface não é válida para esse sistema. Tornando-se evidente a existência de uma barreira na interface, assumindo o papel de controle do processo de desemulsificação. Nesse caso, o processo de difusão pode ser negligenciado em comparação com a adsorção, e o parâmetro D_{LT} portanto representa na realidade um coeficiente de transporte aparente, relativo a ambos os processos de difusão e adsorção (EASTOE; DALTON, 2000; PRADILLA et al., 2015; WARD; TORDAI, 1946). Este comportamento também pode estar relacionado à condição do modelo de ocupação em monocamada da interface. Uma vez que, após longos períodos de tempo, essa ocupação interfacial esteja parcialmente completa e a transferência do desemulsificante para a interface provavelmente será mais dependente da taxa de troca entre os surfactantes naturais interfacialmente ativos e os aditivos.

Pode-se observar que os compostos MACO apresentam os maiores valores de coeficientes de transporte aparente. O composto mais polidisperso dessa classe, MACO 1,

possui alto coeficiente de transporte e desempenho desemulsificante, mas destoa da classe desde composição de massa molar até comportamento interfacial. Já os demais componentes MACO, possuem atuação interfacial proporcional a hidrofiliicidade esperada pela adição de anidrido, onde uma maior incorporação promove o aumento do coeficiente de transporte aparente, como confirmado pelo aumento observado do MACO 2 até o MACO 5. Os compostos MACO-St apresentam menores valores de coeficiente de transporte aparente atribuídos ao maior tamanho molecular, revelando assim uma proporção inversa entre difusividade e massa molar.

Além disso, a Tabela 11 mostra que o incremento na concentração de desemulsificantes reduz o coeficiente de transporte para todos os casos. Esse desempenho pode estar associado à maior disponibilidade de aditivos e, conseqüentemente, à ocupação da interface nos primeiros instantes do teste que não são observados (ZOLFAGHARI et al., 2016). Outra observação relevante trata-se da diferença entre as ordens de grandeza entre os coeficientes de transporte para os óleos P1 e P2. Menores viscosidades facilitam o processo difusivo em líquidos, e uma vez que o óleo P2 caracteriza-se por viscosidade inferior a P1, um processo rápido de difusão pode ocorrer nos primeiros instantes de teste tornando a difusividade a longos períodos menos significativa do que para o óleo P1.

Tabela 11 – Coeficiente de transporte para os desemulsificantes sintetizados a diferentes concentrações utilizando equação de Ward e Tordai segundo aproximação de tempo longo (D_{LT})

Concentração de aditivos (ppm)	D_{LT} (m^2/s)							
	MACO 1	MACO 2	MACO 3	MACO 4	MACO 5	R1	R2	R3
Óleo P1								
500	$1,60 \times 10^{-15}$	$1,50 \times 10^{-15}$	$1,49 \times 10^{-15}$	$2,65 \times 10^{-15}$	$8,11 \times 10^{-15}$	$1,50 \times 10^{-17}$	$1,40 \times 10^{-21}$	$8,03 \times 10^{-21}$
1000	$7,86 \times 10^{-16}$	$6,26 \times 10^{-16}$	$1,39 \times 10^{-15}$	$1,19 \times 10^{-15}$	$2,96 \times 10^{-15}$	$6,68 \times 10^{-18}$	$1,07 \times 10^{-21}$	$1,03 \times 10^{-21}$
2000	$1,87 \times 10^{-16}$	$1,09 \times 10^{-16}$	$3,85 \times 10^{-16}$	$5,71 \times 10^{-16}$	-	$2,37 \times 10^{-18}$	$2,41 \times 10^{-22}$	$3,40 \times 10^{-22}$
5000	$1,22 \times 10^{-17}$	$2,08 \times 10^{-17}$	-	-	-	$9,99 \times 10^{-19}$	$1,11 \times 10^{-22}$	$1,93 \times 10^{-22}$
Óleo P2								
100	$8,99 \times 10^{-19}$	$1,31 \times 10^{-18}$	$8,49 \times 10^{-19}$	$1,81 \times 10^{-18}$	$1,68 \times 10^{-18}$	$3,65 \times 10^{-19}$	$7,44 \times 10^{-21}$	$3,98 \times 10^{-21}$
500	$5,86 \times 10^{-19}$	$3,52 \times 10^{-19}$	$3,99 \times 10^{-19}$	$9,32 \times 10^{-19}$	-	$4,95 \times 10^{-20}$	$2,53 \times 10^{-21}$	$1,79 \times 10^{-21}$
1000	$2,34 \times 10^{-19}$	$1,77 \times 10^{-19}$	$2,08 \times 10^{-19}$	$8,65 \times 10^{-19}$	$1,20 \times 10^{-18}$	$1,60 \times 10^{-20}$	$6,13 \times 10^{-22}$	$4,74 \times 10^{-22}$
5000	NRR	NRR	NRR	NRR	NRR	NRR	$5,44 \times 10^{-22}$	$4,37 \times 10^{-22}$

Fonte: Elaborada pela autora.

NRR– nenhum resultado retornado; - teste não realizado.

5 CONCLUSÃO

Oito aditivos foram avaliados no presente trabalho segundo a habilidade desemulsificante para emulsões água em óleo. A partir de óleo de mamona, duas classes de surfactantes foram comprovadamente sintetizadas: maleatos de óleo de mamona (MACO) e copolímeros de óleo de mamona e estireno (MACO-St). De acordo com as técnicas de caracterização realizadas, observou-se a relação entre a proporção dos reagentes de síntese e a incorporação de anidrido para classe MACO, ou de polimerização para a classe MACO-St. Todos os aditivos apresentaram boa estabilidade térmica, com intervalo de degradação entre 233 e 244 °C.

Conclui-se, que o óleo de mamona é uma boa base reacional para o desenvolvimento de desemulsificantes, visto que ambas as classes de desemulsificantes obtiveram índices de separação de fases. Destaca-se a classe de surfactantes MACO, que segundo a etapa de triagem mostrou-se mais efetiva na desemulsificação química do que a classe de copolímeros. Contudo, mesmo de habilidade inferior a classe MACO, os copolímeros MACO-St, possuem boa atividade desemulsificante em comparação a literatura e podem ser melhor estudados a partir de um balanço entre tamanho molecular e anfifilicidade.

Para a classe MACO mostra-se que a formação de oligômeros, mais precisamente dímeros, favorece a atividade desemulsificante. Todavia, é o aumento na incorporação de anidrido maleico a molécula de óleo de mamona o principal responsável pela habilidade desemulsificante. Nesse contexto, o aditivo MACO 5, dímero com maior incorporação de anidrido maleico, destaca-se com melhor performance, responsável pela separação de fases de 90% para ambos os óleos estudados. Outro fator relevante para MACO 5 é a capacidade de separação de água a reduzidas concentrações quando comparado aos demais desemulsificantes estudados. Pois o uso reduzido de desemulsificante é fomentado pela indústria.

De maneira eficiente, as análises de tensão interfacial exibiram uma redução pela adição dos compostos sintetizados. Esse comportamento fortaleceu a proposta de estabilização das emulsões por filme viscoelástico bem como o mecanismo de atuação dos aditivos na interface. E por fim, a tensão interfacial foi base para a correlação do comportamento desemulsificante ao processo de difusão dos aditivos, constatando a formação de um impedimento por barreira e apresentando a longos períodos um coeficiente de transporte aparente controlado pelo processo de adsorção.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAOUF, M. E. **Crude oil emulsions: Composition stability and characterization**. Rijeka, Croatia: InTechOpen, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Portaria nº 009 de 21 de janeiro de 2000**. Regulamento Técnico de Reservas de Petróleo e Gás Natural Agência Nacional do Petróleo. Brasília, Brasil: [s.n.], 2000.

_____. **Resolução Nº 093 de 18 de Fevereiro de 2016**. Plano de Desenvolvimento Aprovado: Anexo II - Relação de tipos de petróleo nacional. Brasília, Brasil: [s.n.], 2016.

AL-SABAGH, A. M.; EL-DIN, M. R. N.; MORSI, R. E.; ELSABEE, M. Z. Demulsification efficiency of some novel styrene / maleic anhydride ester copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 2301–2311, 2008.

AL-SABAGH, A. M.; BADAWI, A. M.; EL-DEN, M. R. N. Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride-oleic acid adduct. **Petroleum Science and Technology**, v. 20, n. 9–10, p. 887–914, 2002.

AL-SABAWI, M.; SETH, D.; BRUIJN, T. Effect of modifiers in n-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1929–1938, 2011.

ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469–479, 2014.

ALGHANDURI, L. M.; ELGARNNI, M. M.; DARIDON, J.; COUTINHO, J. A. P. Characterization of libyan waxy crude oils. **Energy and Fuels**, n. 24, p. 3101–3107, 2010.

ASTM. D 91 - **Standard Test Method for Precipitation Number of Lubricating Oils**. v. 02, p. 7–9, 2019.

_____. D1298 - **Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method 1**. v. i, n. Reapproved 2017, p. 1–8, 2017a.

_____. D6304 - **Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration 1**. p. 5–10, 2016a.

_____. D6560 - **Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude**. p. 1–6, 2017b.

_____. D7042 - **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity) 1**. p. 1–13, 2016b.

_____. D974 - **Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration 1**. p. 1–7, 2014.

ATTA, A. M.; ABDULLAH, M. M. S.; AL-LOHEDAN, H. A.; GAFFER, A. K. Synthesis and application of amphiphilic poly(ionic liquid) dendron from cashew nut shell oil as a green oilfield chemical for heavy petroleum crude oil emulsion. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 4, p. 4873–4884, 2018.

ATTA, A. M.; FADDA, A. A.; ABDEL-RAHMAN, A. A.; ISMAIL, H. S.; FOUAD, R. R. Application of new modified poly (ethylene oxide) - block-poly (propylene oxide) -block-poly (ethylene oxide) copolymers as demulsifier for petroleum crude oil emulsion application of new modified poly (ethylene oxide) -block-poly (propylene oxide) -block. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, p. 775–785, 2012.

BAKRY, A. M.; ABBAS, S.; ALI, B.; MAJEED, H.; ABOUELWAFI, M. Y.; MOUSA, A.; LIANG, L. Microencapsulation of oils: A comprehensive review of benefits, techniques, and applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, 2016.

BARBOSA, L. L.; SAD, C. M. S.; MORGAN, V. G.; FIGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. R. V. Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. **Fuel**, v. 176, p. 146–152, 2016.

BERMAN, P.; NIZRI, S.; WIESMAN, Z. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 2861–2866, 2011.

BONETTI, D. **Avaliação experimental de um desemulsificante em escoamento de emulsões de água em óleo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) - Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.

BURGER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline. **Society of Petroleum Engineers of AIME**, p. 1075–1086, 1981.

CAMPANELLA, A.; ZHAN, M.; WATT, P.; GROUS, A. T.; SHEN, C.; WOOL, R. P. Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications. **Composites Part A**, v. 72, p. 192–199, 2015.

CAN, E.; WOOL, R. P.; KÜSEFOGLU, S. Soybean and castor oil based monomers: Synthesis and copolymerization with styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 3, p. 2433–2447, 2006.

CENDEJAS, G.; ARREGUÍN, F.; CASTRO, L. V.; FLORES, E. A., VASQUEZ, F. Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers. **Fuel**, v. 103, p. 356–363, 2013.

DEMIRBAS, A. Physical and chemical characterizations of asphaltenes from different sources. **Petroleum Science and Technology**, v. 20, n. 5–6, p. 485–495, 2002.

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

ECHEVERRI, D. A.; RIOS, L. A.; RIVAS, B. L. Synthesis and copolymerization of thermosetting resins obtained from vegetable oils and biodiesel-derived crude glycerol. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 423–438, 2015.

EL-SHARAKY, E. A.; EL-TABEY, A. E.; MISHRIF, M. R. Novel star polymeric nonionic surfactants as crude oil emulsion breakers. **Journal of Surfactants and Detergents**, 2019.

ENERGY INSTITUTE. IP 77. **Determination of Salt Content-Extraction and Volumetric Titration Method**. v. i, n. Reapproved 2012, p. 1–3, 2012a.

EZZAT, A. O.; ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; ABDULLAH, M. M. S.; HASHEM, A. I. Synthesis and application of poly(ionic liquid) based on cardanol as demulsifier for heavy crude oil water emulsions. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 214–225, 2018.

FAINERMAP, V. B.; MAKIEVSKI, A. V.; MILLERB, R. The analysis of dynamic surface tension of sodium alkyl sulphate solutions, based on asymptotic equations of adsorption kinetic theory. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 87, p. 61–75, 1994.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil – water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, p. 120–128, 2010.

FÁVERO, C. V. B.; MAQBOOL, T.; HOEPFNER, M.; HAJI-AKBARI, N.; FOGLER, H. S. Revisiting the flocculation kinetics of destabilized asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 244, p. 267–280, 2017.

FEITOSA, F. X. **Síntese de derivados do cardanol para desemulsificação de petróleo e inibição da precipitação asfáltica**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

FEITOSA, F. X.; ALVES, R. S.; SANT'ANA, H. B. de. Synthesis and application of additives based on cardanol as demulsifier for water-in-oil emulsions. **Fuel**, v. 245, p. 21–28, 2019.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Water-in-oil emulsions: Formation and prediction. **Handbook of Oil Spill Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 225–270, 2014.

HAZRATI, N.; MIRAN BEIGI, A. A.; ABDOUSS, M. Demulsification of water in crude oil emulsion using long chain imidazolium ionic liquids and optimization of parameters. **Fuel**, v. 229, p. 126–134, 2018.

HERNÁNDEZ, E. I.; CASTRO-SOTELO, L. V.; AVENDAÑO-GOMEZ, J. R.; FLORES, C. A.; ALVAREZ-RAMÍREZ, F.; VÁZQUEZ, F. Synthesis, characterization, and evaluation of petroleum demulsifiers of multibranched block copolymers. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5363–5378, 2016.

HJARTNES, T. N.; SORLAND, G. H.; SIMON, S.; SJO, J. Demulsification of crude oil

emulsions tracked by pulsed field gradient (PFG) nuclear magnetic resonance (NMR). Part I: Chemical demulsification. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 58, p. 2310–2323, 2019.

HUANG, Z.; LU, H.; ZHANG, T.; WANG, R.; QING, D. Gemini surfactant as a new “green” demulsifier for treating oilfield emulsions. **Petroleum Science and Technology**, v. 28, n. 16, p. 1621–1631, 2010.

JIAN, C.; POOPARI, M. R.; LIU, Q.; ZERPA, N.; ZENG, H.; TANG, T. Reduction of water/oil interfacial tension by model asphaltenes: The governing role of surface concentration. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 25, p. 5646–5654, 2016.

JONES, T. J.; NEUSTADTER, E. L.; WHITTINGHAM, K. P. Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 17, n. 2, p. 100–108, 1978.

KANG, W.; YIN, X.; YANG, H.; ZHAO, Y.; HUANG, Z.; HOU, X.; SARSENBEKULY, B.; ZHU, Z.; WANG, P.; ZHANG, X.; GENG, J.; AIDAROVA, S. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 545, p. 197–204, 2018.

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**, v. 272, p. 27–31, 2006.

KILPATRICK, P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: review and unanswered questions. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4017–4026, 2012.

KOKAL, S. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. **SPE Production & Facilities**, v. 20, n. 1, p. 5–13, 2005.

KUMARI, R.; KAKATI, A.; NAGARAJAN, R.; SANGWAI, J. S. Synergistic effect of mixed anionic and cationic surfactant systems on the interfacial tension of crude oil-water and enhanced oil recovery. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 969–981, 2018.

KUNDURU, K. R.; BASU, A.; ZADA, M. H.; DOMB, A. J. Castor oil-based biodegradable polyesters. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 2572–2587, 2015.

LAKE, L. W.; FANCHI, J. R. **Petroleum Engineering Handbook. I. General Engineering**. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006.

LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J. F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 233, p. 83–93, 2016.

LEITE, K. M. **Estudo do desempenho de aditivos orgânicos na inibição da precipitação de asfaltenos em petróleos de campos brasileiros**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E. Amphiphile adsorption on asphaltene particles:

adsorption isotherms and asphaltene stabilization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 189, p. 123–130, 2001.

LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 734–738, 2013.

LOUFAKIS, D. N.; SCHMITT, A. K.; NELSON, C.; HOYLES, S.; GOODWIN, J.; WHITE, B.; AYERS, C. A microfluidic technique for the evaluation of demulsifiers. In: SPE INTERNATIONAL CONFERENCE ON OILFIELD CHEMISTRY, 2017, Montgomery, **Proceedings of the SPE International Conference on Oilfield Chemistry**; Montgomery, TX: SPE, 2017, p. 1-9.

MAIA, D. L. H.; FERNANDES, F. A. N. Effect of process conditions on the properties of castor oil maleate and styrene copolymer produced by bulk polymerization. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, n. 2, p. 411–420, 2018.

MAIA, D. L. H.; ALVES FILHO, E. G.; BARROS JUNIOR, A. F.; FERNANDES, F. A. N. Kinetics of the production of castor oil maleate through the autocatalyzed thermal reaction and the free radical reaction. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 50, n. 2, p. 112–121, 2018.

MAIA, D. L. H. **Reações de maleinização do óleo de mamona na presença de iniciadores de radicais livres**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MAMAT, X.; WANG, Y.; ELI, W. New potentially environmentally friendly copolymer of styrene and maleic acid-castor oil monoester. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 23, n. 9, p. 1271–1275, 2012.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. **Colloids and Surfaces Science**, v. 189, p. 242–253, 1997.

MIAO, S.; WANG, P.; SU, Z.; ZHANG, S. Vegetable oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 4, p. 1692–1704, 2014.

MUBOFU, E. B. Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. **Sustainable Chemical Processes**, v. 4, n. 1, p. 11, 2016.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy and Fuels**, n. 6, p. 2179–2207, 2010.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10–30, 2010.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086–1091, 2006.

OLIVEIRA, C. B. Z.; SOUZA, W. J.; SANTANA, C. F.; SANTANA, C. C.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; GUARNIERI, R. A.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F. Rheological properties of water-in-brazilian crude oil emulsions: Effect of water content, salinity, and pH. **Energy and Fuels**, v. 32, p. 8880–8890, 2018.

PAIVA, F. L.; MARCHESINI, F. H.; CALADO, V. M. A.; GALLIEZ, A. P. Wax precipitation temperature measurements revisited: the role of the degree of sample confinement. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 7, p. 6862–6875, 2017.

PEÇANHA, R. P. **Sistemas Particulados # - Operações Unitárias Envolvendo Partículas e Fluidos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

POWERS, D. P. **Characterization and asphaltenes precipitation modeling of native and reacted crude oils**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Petróleo) - Departamento de Química e Engenharia de Petróleo, University of Calgary, Calgary, 2014.

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

RAMALHO, J. B. V. da S. **Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação**. 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C.; TREVISAN, O. V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 03, p. 571–590, 2014.

SANTOS, R. L. M.; MELO FILHO, E. B.; DOURADO, R. S.; FERREIRA, A.; BORGES, G. R.; DARIVA, C.; SANTANA, C. C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, D. Study on the use of aprotic ionic liquids as potential additives for crude oil upgrading, emulsion inhibition, and demulsification. **Fluid Phase Equilibria**, v. 489, p. 8–15, 2019.

SHARMA, V.; KUNDU, P. Addition polymers from natural oils — A review. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 983–1008, 2006.

SJÖBLOM, J. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**. New York: Marcel Dekker, 2001.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum Chemistry and Refining**. 1st. ed. New York: Taylor & Francis, 1997.

_____. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 5th. ed. Boca Ratón, Florida: CRC Press, 2014.

STRASSNER, J. E. Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. **Journal of Petroleum Technology**, v. 243, p. 303–312, 1968.

SUBRAMANIAN, D.; MAY, N.; FIROOZABADI, A. Functional molecules and the stability of water-in-crude oil emulsions. **Energy and Fuels**, v. 31, p. 8967–8977, 2017.

SULLIVAN, A. P.; ZAKI, N. N.; SJÖBLOM, J.; KILPATRICK, P. K. The stability of water-

in-crude and model oil emulsions. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, p. 793–807, 2007.

UMAR, A. A.; BIN, I.; SAAID, M.; SULAIMON, A. A. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673–690, 2018.

VIBHUTE, B. P.; KARADBHAJANE, V. Y. Preparation of maleinized castor oil (MCO) by conventional method and it's application in the formulation of liquid. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 4, p. 1886–1896, 2013.

WANG, H. J.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; HU, J.; CHEN, H. W. Biodegradable foam plastics based on castor oil. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 615–623, 2008.

WARD, A. F. H.; TORDAI, L. Time-dependence of boundary tensions of solutions I. The role of diffusion in time-effects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 14, n. 7, p. 453–461, 1946.

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

YANES, J. F. R.; FEITOSA, F. X.; RIBEIRO, F.; SANT'ANA, H. B. de. Addition of non-endogenous paraffins in Brazilian crude oils and their effects on emulsion stability and interfacial properties. **Energy and Fuels**, v. 33, p. 3673–3680, 2019.

YANES, J. F. R. **Estudo do efeito da incorporação de parafinas na precipitação de asfaltenos e na estabilidade de emulsões de petróleos brasileiros**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

YANES, J. F. R.; FEITOSA, F. X.; RIBEIRO, F.; SANT'ANA, H. B. de. Paraffin effects on the stability and precipitation of crude oil asphaltenes: Experimental onset determination and phase behavior approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 474, p. 116–125, 2018.

ZHANG, C.; GARRISON, T. F.; MADBOULY, S. A.; KESSLER, M. R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. **Progress in Polymer Science**, v. 71, p. 91–143, 2017.

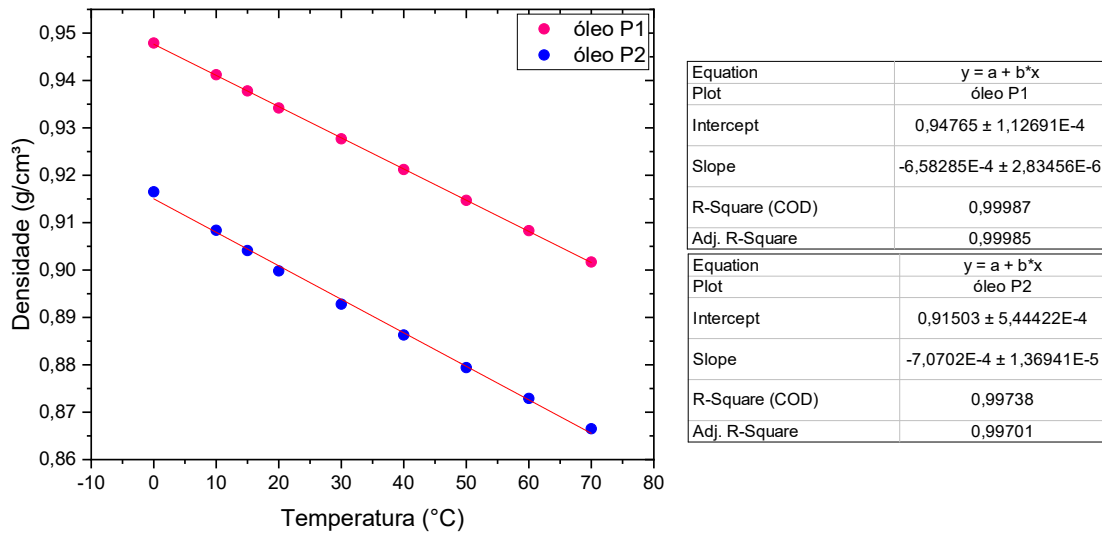
ZHOU, H.; DISMUKE, K.; LETT, N.; PENNY, G. Development of more environmentally friendly demulsifiers. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM AND EXHIBITION ON FORMATION DAMAGE CONTROL, Lafayette, 2012, **Proceedings of the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control**, Lafayette, LA: SPE, p. 15–17, 2012.

ZOLFAGHARI, R.; FAKHRU'L-RAZI, A.; ABDULLAH, L. C.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; PENSASHTEH, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377–407, 2016.

ANEXO A.1 – Densidade, viscosidade e TIAC das amostras de petróleo.

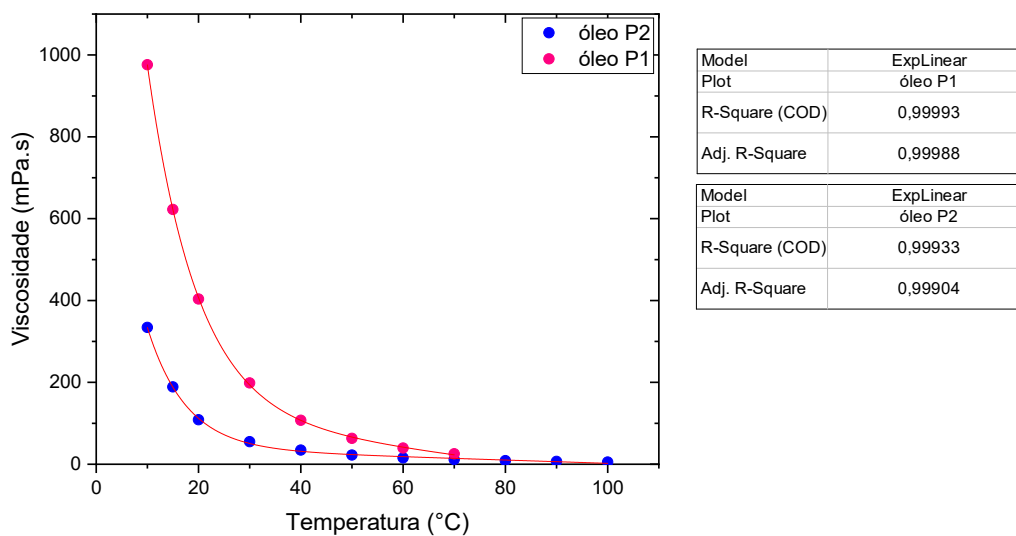
Na seguinte seção são apresentados os gráficos de dados de densidade, viscosidade e determinação de TIAC para os óleos P1 e P2.

Figura A.1 – Dados experimentais de densidade para óleos P1 e P2, adicionados de ajuste linear.



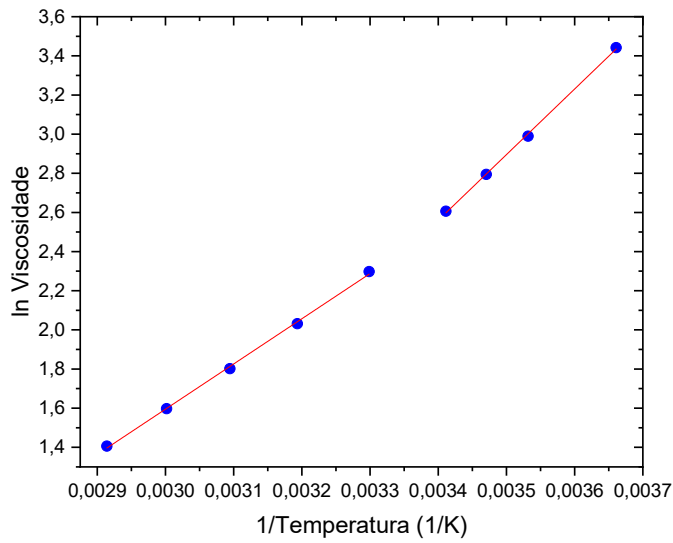
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.2 – Dados experimentais de viscosidade para óleos P1 e P2, adicionados de ajuste exponencial.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.3 – Ajuste para determinação de TIAC para óleo P1.

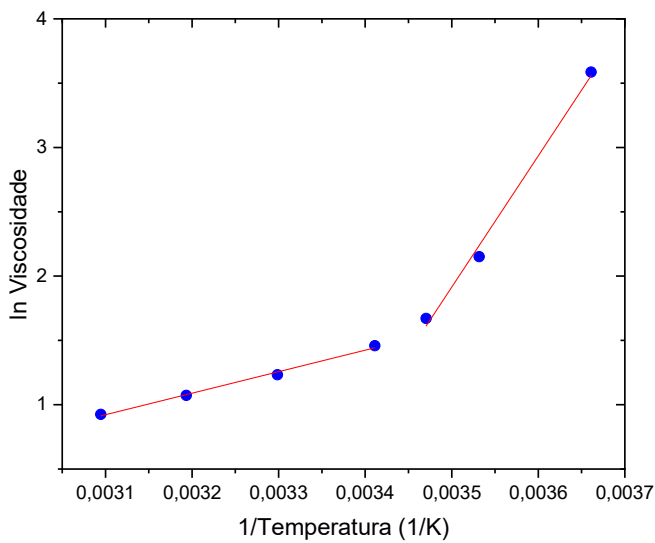


Equation	$y = a + b \cdot x$
Intercept	$-8,83844 \pm 0,21917$
Slope	$3352,55237 \pm 62,26833$
R-Square (COD)	0,99931
Adj. R-Square	0,99897

Equation	$y = a + b \cdot x$
Intercept	$-5,3351 \pm 0,13116$
Slope	$2309,98499 \pm 42,26232$
R-Square (COD)	0,999
Adj. R-Square	0,99866

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura A.4 – Ajuste para determinação de TIAC para óleo P2.



Equation	$y = a + b \cdot x$
Intercept	$-33,8237 \pm 2,79083$
Slope	$10210,80396 \pm 784,98499$
R-Square (COD)	0,99412
Adj. R-Square	0,98825

Equation	$y = a + b \cdot x$
Intercept	$-4,26267 \pm 0,28979$
Slope	$1672,58025 \pm 89,12359$
R-Square (COD)	0,99435
Adj. R-Square	0,99153

Fonte: Elaborada pela autora.

ANEXO A.2 – Dados de tensão interfacial e método de determinação do erro experimental.

Tabela A.1 – Dados de tensão interfacial experimentais (IFT) e ajustados pela aproximação de tempo longo de Ward e Tordai (IFT_{LT}).

Óleo P1 – MACO 1											
500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}
245	14,2	13,4	202	12,4	11,7	219	9,3	8,7	205	4,1	3,6
355	13,6	12,7	304	11,8	11,0	314	8,8	8,1	311	3,5	3,5
459	13,1	12,3	402	11,3	10,7	405	8,5	7,8	412	3,0	3,4
566	12,8	11,9	502	11,0	10,4	495	8,2	7,5	515	3,0	3,4
667	12,5	11,7	600	10,7	10,2	583	8,0	7,3			
769	12,3	11,5	698	10,5	10,0	670	7,8	7,2			
875	12,1	11,4	797	10,3	9,9	760	7,6	7,0			
978	11,9	11,3	897	10,1	9,8	860	7,4	6,9			
1083	11,8	11,2	997	10,0	9,7	960	7,1	6,8			
1289	11,5	11,0	1096	9,9	9,7	1059	7,0	6,7			
1393	11,4	10,9	1195	9,7	9,6	1158	6,8	6,7			
1499	11,2	10,9	1292	9,7	9,5	1255	6,8	6,6			
1601	11,1	10,8	1392	9,6	9,5	1355	6,7	6,6			
1709	11,0	10,7	1494	9,5	9,4	1457	6,6	6,5			
1809	10,9	10,7	1594	9,4	9,4	1557	6,5	6,5			
1913	10,8	10,6	1694	9,4	9,3	1657	6,5	6,4			
2019	10,8	10,6	1793	9,3	9,3	1755	6,4	6,4			
2122	10,7	10,6	1896	9,3	9,3	1858	6,4	6,3			
2226	10,6	10,5	1994	9,2	9,3	1956	6,3	6,3			
2332	10,5	10,5	2095	9,2	9,2	2057	6,2	6,3			
2437	10,4	10,5	2192	9,1	9,2	2153	6,1	6,3			
2537	10,3	10,4	2292	9,1	9,2	2253	6,1	6,2			
2642	10,3	10,4	2391	9,1	9,2	2352	6,1	6,2			
2747	10,2	10,4	2494	9,0	9,1	2455	6,0	6,2			
2850	10,1	10,4	2598	9,0	9,1	2559	6,0	6,2			
2949	10,1	10,3	2695	9,0	9,1	2660	6,0	6,1			
3057	10,0	10,3	2800	9,0	9,1	2760	6,0	6,1			
3160	10,0	10,3	2900	8,9	9,1	2860	5,9	6,1			
3260	9,9	10,3	3000	8,9	9,0	3000	5,9	6,1			
3366	9,9	10,3	3100	8,9	9,0	3101	5,9	6,1			
3465	9,8	10,3	3205	8,8	9,0	3204	5,8	6,0			
3677	9,7	10,2	3306	8,8	9,0	3303	5,8	6,0			
3780	9,7	10,2	3408	8,8	9,0	3408	5,8	6,0			
3883	9,7	10,2	3492	8,7	9,0	3501	5,8	6,0			
3984	9,6	10,2	3583	8,7	9,0	3603	5,7	6,0			
4090	9,6	10,2	3704	8,7	8,9	3700	5,7	6,0			
4192	9,6	10,1	3800	8,7	8,9	3799	5,7	6,0			
4296	9,5	10,1	3900	8,6	8,9	3883	5,7	6,0			
4399	9,5	10,1	4020	8,6	8,9	3984	5,6	5,9			
4505	9,5	10,1	4102	8,6	8,9	4085	5,6	5,9			
4610	9,5	10,1	4215	8,5	8,9	4187	5,6	5,9			
4714	9,5	10,1	4319	8,5	8,9	4291	5,5	5,9			
4818	9,5	10,1	4401	8,5	8,9	4394	5,5	5,9			
4922	9,5	10,1	4587	8,5	8,9	4496	5,5	5,9			
5024	9,4	10,1	4699	8,5	8,9	4594	5,5	5,9			
5127	9,4	10,0	4810	8,5	8,8	4690	5,4	5,9			
5234	9,4	10,0	4918	8,4	8,8	4794	5,4	5,9			
5337	9,4	10,0	5051	8,4	8,8	4898	5,4	5,9			
5439	9,4	10,0	5174	8,4	8,8	5002	5,4	5,9			
5543	9,4	10,0	5273	8,4	8,8	5102	5,4	5,8			
5648	9,3	10,0	5347	8,4	8,8	5204	5,4	5,8			
5732	9,3	10,0	5500	8,3	8,8	5304	5,3	5,8			
5857	9,3	10,0	5601	8,3	8,8	5407	5,3	5,8			
5963	9,3	10,0	5714	8,3	8,8	5506	5,3	5,8			
6065	9,2	10,0	5862	8,3	8,8	5610	5,3	5,8			
6173	9,2	10,0	5956	8,3	8,8	5708	5,3	5,8			
6280	9,2	10,0	6112	8,2	8,8	5809	5,2	5,8			

6385	9,2	9,9	6239	8,2	8,8	5911	5,2	5,8			
6487	9,2	9,9	6324	8,2	8,7	6017	5,2	5,8			
6597	9,2	9,9	6442	8,2	8,7	6120	5,2	5,8			
6698	9,1	9,9	6566	8,2	8,7	6218	5,2	5,8			
6805	9,1	9,9	6654	8,2	8,7	6317	5,2	5,8			
6914	9,1	9,9	6798	8,1	8,7	6619	5,1	5,8			
7002	9,1	9,9	6919	8,1	8,7	6772	5,1	5,8			
7100	9,1	9,9	7147	8,1	8,7	6874	5,1	5,7			
7200	9,1	13,4	7247	8,1	8,7	6976	5,1	5,7			
						7076	5,1	5,7			
						7176	5,1	5,7			
Óleo P1 – MACO 2											
500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
241	16,1	14,9	229	15,2	14,3	203	13,2	13,1	311	9,5	8,7
360	15,6	14,4	334	14,7	13,9	309	12,9	12,5	409	9,1	8,4
464	15,2	14,1	442	14,1	13,7	411	12,7	12,2	507	8,8	8,2
568	14,6	13,9	549	14,1	13,5	511	12,5	12,0	605	8,6	8,1
679	14,4	13,8	653	13,9	13,3	613	12,3	11,8	705	8,4	8,0
785	14,2	13,6	763	13,7	13,2	717	12,1	11,7	805	8,2	7,9
895	14,0	13,5	868	13,6	13,2	817	12,0	11,6	903	8,0	7,8
1001	13,8	13,4	976	13,4	13,1	919	11,8	11,5	1001	7,9	7,7
1112	13,7	13,4	1079	13,3	13,0	1021	11,7	11,4	1097	7,7	7,7
1219	13,5	13,3	1184	13,2	13,0	1123	11,6	11,3	1195	7,6	7,6
1327	13,4	13,3	1292	13,1	12,9	1221	11,5	11,3	1294	7,5	7,6
1457	13,3	13,2	1402	13,0	12,9	1323	11,5	11,2	1392	7,4	7,6
1527	13,2	13,2	1505	13,0	12,9	1421	11,4	11,2	1492	7,4	7,5
1647	13,1	13,1	1613	12,9	12,8	1527	11,3	11,1	1591	7,3	7,5
1757	13,0	13,1	1721	12,8	12,8	1629	11,3	11,1	1689	7,2	7,5
1866	13,0	13,1	1826	12,8	12,8	1728	11,2	11,1	1790	7,2	7,4
1974	12,9	13,0	1934	12,7	12,7	1829	11,2	11,0	1890	7,2	7,4
2078	12,9	13,0	2041	12,7	12,7	1937	11,2	11,0	1990	7,1	7,4
2187	12,8	13,0	2145	12,6	12,7	2039	11,1	11,0	2100	7,1	7,4
2294	12,8	13,0	2255	12,6	12,7	2140	11,1	11,0	2207	7,1	7,3
2402	12,7	12,9	2361	12,5	12,7	2241	11,0	10,9	2316	7,0	7,3
2508	12,7	12,9	2466	12,5	12,6	2344	11,0	10,9	2426	7,0	7,3
2615	12,7	12,9	2574	12,5	12,6	2445	10,9	10,9	2539	6,9	7,3
2725	12,6	12,9	2682	12,4	12,6	2551	10,9	10,9	2653	6,9	7,3
2831	12,6	12,9	2788	12,4	12,6	2650	10,8	10,9	2765	6,8	7,2
2938	12,6	12,8	2897	12,4	12,6	2754	10,8	10,8	2878	6,8	7,2
3046	12,6	12,8	3004	12,3	12,6	2855	10,7	10,8	2989	6,7	7,2
3153	12,5	12,8	3108	12,3	12,6	2957	10,7	10,8	3088	6,7	7,2
3261	12,5	12,8	3214	12,3	12,6	3059	10,7	10,8	3201	6,6	7,2
3366	12,4	12,8	3323	12,3	12,5	3162	10,7	10,8	3311	6,6	7,2
3472	12,4	12,8	3431	12,2	12,5	3263	10,6	10,8	3423	6,6	7,2
3582	12,4	12,8	3535	12,2	12,5	3366	10,6	10,8	3533	6,6	7,2
3691	12,3	12,8	3639	12,2	12,5	3471	10,6	10,8	3644	6,5	7,1
3793	12,3	12,7	3751	12,1	12,5	3575	10,6	10,7			
3905	12,3	12,7	3858	12,1	12,5	3674	10,6	10,7			
4011	12,3	12,7	3964	12,1	12,5	3777	10,6	10,7			
4116	12,3	12,7	4076	12,1	12,5	3879	10,5	10,7			
4224	12,3	12,7	4180	12,1	12,5	3982	10,5	10,7			
4330	12,3	12,7	4289	12,1	12,5	4082	10,5	10,7			
4438	12,2	12,7	4348	12,1	12,5	4183	10,5	10,7			
4546	12,2	12,7	4503	12,1	12,5	4286	10,4	10,7			
4652	12,2	12,7	4612	12,1	12,4	4388	10,4	10,7			
4757	12,2	12,7	4718	12,1	12,4	4492	10,4	10,7			
4867	12,2	12,7	4831	12,1	12,4	4594	10,3	10,7			
4976	12,2	12,6	4940	12,1	12,4	4695	10,3	10,7			
5082	12,1	12,6	5049	12,1	12,4	4798	10,3	10,6			
5187	12,1	12,6	5154	12,1	12,4	4901	10,3	10,6			
5296	12,1	12,6	5263	12,0	12,4	5004	10,2	10,6			
5405	12,1	12,6	5372	12,0	12,4	5108	10,2	10,6			
5511	12,1	12,6	5478	12,0	12,4	5211	10,2	10,6			

5622	12,1	12,6	5589	12,0	12,4	5316	10,2	10,6			
5728	12,0	12,6	5695	12,0	12,4	5419	10,2	10,6			
5840	12,0	12,6	5807	12,0	12,4	5523	10,2	10,6			
5946	12,0	12,6	5913	11,9	12,4	5630	10,1	10,6			
6055	12,0	12,6	6022	11,9	12,4	5715	10,0	10,6			
6162	12,0	12,6	6129	11,9	12,4	5826	10,0	10,6			
6269	12,0	12,6	6236	11,9	12,4	5937	10,0	10,6			
6378	12,0	12,6	6345	11,9	12,4	6044	10,0	10,6			
6486	12,0	12,6	6453	11,9	12,4	6151	10,0	10,6			
6599	12,0	12,6	6566	11,9	12,4	6264	10,0	10,6			
6706	12,0	12,6	6673	11,9	12,4	6372	10,0	10,6			
6814	12,0	12,6	6781	11,9	12,3	6481	10,0	10,6			
6922	12,0	12,6	6889	11,9	12,3	6593	10,0	10,5			
7032	12,0	12,5	6999	11,9	12,3	6704	10,0	10,5			
7141	12,0	12,5	7108	11,9	12,3	6815	10,0	10,5			
			7200	11,9	12,3	6925	10,0	10,5			
Óleo P1 – MACO 3											
500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
247	14,5	14,1	214	12,9	13,7	229	11,6	11,9	-	-	-
349	14,0	13,7	317	12,7	13,1	325	11,4	11,5			
456	13,6	13,4	421	12,5	12,8	423	11,3	11,2			
561	13,4	13,3	519	12,5	12,6	522	11,1	11,0			
670	13,3	13,1	625	12,4	12,4	620	11,0	10,9			
778	13,3	13,0	728	12,4	12,3	719	11,0	10,7			
890	13,2	12,9	829	12,4	12,2	821	10,9	10,6			
996	13,1	12,8	935	12,3	12,1	916	10,8	10,6			
1105	13,0	12,8	1038	12,3	12,0	1018	10,8	10,5			
1211	12,9	12,7	1140	12,3	12,0	1115	10,7	10,4			
1324	12,9	12,7	1245	12,3	11,9	1213	10,7	10,4			
1432	12,8	12,6	1347	12,2	11,9	1316	10,6	10,3			
1538	12,8	12,6	1449	12,2	11,8	1415	10,6	10,3			
1648	12,7	12,6	1556	12,1	11,8	1511	10,6	10,3			
1755	12,7	12,5	1659	12,1	11,8	1612	10,5	10,2			
1861	12,6	12,5	1766	12,1	11,7	1711	10,5	10,2			
1972	12,6	12,5	1869	12,1	11,7	1815	10,5	10,2			
2082	12,5	12,5	1973	12,0	11,7	1916	10,4	10,1			
2188	12,5	12,4	2077	12,0	11,6	2014	10,3	10,1			
2302	12,5	12,4	2183	12,0	11,6	2118	10,3	10,1			
2409	12,4	12,4	2283	12,0	11,6	2218	10,3	10,1			
2521	12,4	12,4	2393	11,9	11,6	2321	10,2	10,1			
2629	12,4	12,4	2495	11,9	11,6	2407	10,2	10,0			
2738	12,4	12,4	2597	11,9	11,5	2515	10,2	10,0			
2852	12,4	12,3	2702	11,9	11,5	2623	10,2	10,0			
2957	12,3	12,3	2808	11,8	11,5	2729	10,1	10,0			
3068	12,3	12,3	2911	11,8	11,5	2838	10,1	10,0			
3175	12,3	12,3	3016	11,8	11,5	2945	10,1	10,0			
3284	12,3	12,3	3119	11,7	11,5	3049	10,1	10,0			
3393	12,3	12,3	3227	11,7	11,5	3155	10,0	9,9			
3505	12,2	12,3	3329	11,7	11,4	3264	10,0	9,9			
3611	12,2	12,3	3433	11,7	11,4	3372	10,0	9,9			
3724	12,2	12,2	3535	11,6	11,4	3476	10,0	9,9			
3832	12,1	12,2	3642	11,6	11,4	3580	10,0	9,9			
3943	12,1	12,2	3749	11,6	11,4	3692	10,0	9,9			
4052	12,1	12,2	3854	11,5	11,4	3799	9,9	9,9			
4160	12,0	12,2	3960	11,5	11,4	3905	9,9	9,9			
4273	12,0	12,2	4064	11,5	11,4	4017	9,9	9,9			
4382	12,0	12,2	4170	11,5	11,4	4121	9,8	9,8			
4491	12,0	12,2	4274	11,4	11,4	4230	9,8	9,8			
4602	12,0	12,2	4380	11,4	11,4	4337	9,7	9,8			
4714	11,9	12,2	4489	11,3	11,3	4444	9,7	9,8			
4827	11,9	12,2	4598	11,3	11,3	4553	9,7	9,8			
4938	11,9	12,2	4709	11,3	11,3	4659	9,6	9,8			
5047	11,9	12,2	4821	11,1	11,3	4772	9,6	9,8			

5160	11,9	12,1	4934	11,1	11,3	4881	9,5	9,8			
5269	11,8	12,1	5045	11,1	11,3	4990	9,5	9,8			
5381	11,8	12,1	5154	11,0	11,3	5095	9,5	9,8			
5488	11,8	12,1	5267	11,0	11,3	5204	9,4	9,8			
5599	11,8	12,1	5376	11,0	11,3	5313	9,4	9,8			
5712	11,8	12,1	5488	11,0	11,3	5419	9,4	9,8			
5826	11,8	12,1	5595	10,9	11,3	5530	9,4	9,8			
5935	11,8	12,1	5706	10,9	11,3	5636	9,4	9,8			
6044	11,7	12,1	5819	10,9	11,3	5748	9,3	9,7			
6157	11,7	12,1	5933	10,9	11,3	5854	9,3	9,7			
6265	11,7	12,1	6042	10,8	11,3	5963	9,3	9,7			
6374	11,7	12,1	6151	10,8	11,3	6070	9,3	9,7			
6486	11,7	12,1	6264	10,8	11,2	6177	9,3	9,7			
6597	11,6	12,1	6372	10,8	11,2	6286	9,2	9,7			
6708	11,6	12,1	6481	10,7	11,2	6394	9,2	9,7			
6818	11,6	12,1	6593	10,7	11,2	6507	9,2	9,7			
6926	11,6	12,1	6704	10,7	11,2	6614	9,2	9,7			
7036	11,6	12,1	6815	10,7	11,2	6722	9,2	9,7			
7140	11,6	12,1	6925	10,7	11,2	6830	9,2	9,7			
7232	11,6	12,1	7033	10,7	11,2	6940	9,2	9,7			
			7136	10,7	11,2	7049	9,2	9,7			
						7141	9,2	9,7			
Óleo P1 – MACO 4											
500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
273	12,9	13,3	219	10,7	10,8	203	8,9	8,9	-	-	-
385	12,7	12,8	319	10,4	10,4	292	8,7	8,6			
496	12,6	12,5	419	10,2	10,2	383	8,6	8,4			
605	12,5	12,4	517	10,1	10,0	470	8,5	8,3			
714	12,5	12,2	617	9,9	9,8	567	8,4	8,2			
824	12,4	12,1	720	9,9	9,7	676	8,3	8,1			
935	12,4	12,0	817	9,8	9,7	776	8,3	8,0			
1045	12,3	11,9	921	9,7	9,6	865	8,2	8,0			
1152	12,3	11,8	1022	9,6	9,5	956	8,2	7,9			
1266	12,3	11,8	1122	9,6	9,5	1043	8,1	7,9			
1373	12,2	11,7	1224	9,7	9,4	1140	8,1	7,9			
1483	12,2	11,7	1328	9,6	9,4	1224	8,1	7,9			
1595	12,0	11,6	1430	9,6	9,4	1321	8,0	7,8			
1706	12,1	11,6	1533	9,5	9,3	1411	8,0	7,8			
1813	12,0	11,6	1636	9,5	9,3	1508	8,0	7,8			
1926	12,0	11,5	1743	9,5	9,3	1602	7,9	7,8			
2034	12,0	11,5	1847	9,4	9,2	1698	7,9	7,7			
2147	11,9	11,5	1950	9,4	9,2	1795	7,9	7,7			
2257	11,9	11,5	2057	9,4	9,2	1894	7,8	7,7			
2367	11,8	11,4	2163	9,4	9,2	1991	7,8	7,7			
2479	11,7	11,4	2264	9,3	9,2	2091	7,8	7,7			
2587	11,7	11,4	2369	9,3	9,1	2193	7,7	7,7			
2698	11,6	11,4	2473	9,3	9,1	2293	7,7	7,6			
2812	11,5	11,4	2577	9,3	9,1	2393	7,7	7,6			
2918	11,4	11,3	2683	9,2	9,1	2491	7,7	7,6			
3035	11,4	11,3	2786	9,2	9,1	2594	7,6	7,6			
3142	11,4	11,3	2889	9,2	9,1	2692	7,6	7,6			
3254	11,3	11,3	2995	9,1	9,1	2783	7,6	7,6			
3364	11,3	11,3	3097	9,1	9,0	2870	7,6	7,6			
3478	11,2	11,3	3202	9,1	9,0	2967	7,6	7,6			
3591	11,2	11,3	3307	9,1	9,0	3051	7,6	7,6			
3700	11,1	11,2	3410	9,1	9,0	3148	7,5	7,6			
3809	11,1	11,2	3516	9,0	9,0	3238	7,5	7,6			
3923	11,0	11,2	3618	9,0	9,0	3335	7,5	7,6			
4035	11,0	11,2	3723	9,0	9,0	3429	7,5	7,5			
4144	11,0	11,2	3827	9,0	9,0	3525	7,5	7,5			
4263	10,9	11,2	3933	8,9	9,0	3622	7,4	7,5			
4373	10,9	11,2	4042	8,9	9,0	3721	7,4	7,5			
4485	10,9	11,2	4150	8,9	9,0	3818	7,4	7,5			

4592	10,9	11,2	4254	8,9	9,0	3918	7,4	7,5			
4705	10,8	11,2	4358	8,9	8,9	4020	7,3	7,5			
4816	10,8	11,2	4470	8,8	8,9	4120	7,3	7,5			
4931	10,8	11,1	4577	8,8	8,9	4220	7,3	7,5			
5045	10,8	11,1	4683	8,8	8,9	4318	7,3	7,5			
5151	10,8	11,1	4795	8,8	8,9	4421	7,3	7,5			
5268	10,7	11,1	4899	8,7	8,9	4519	7,3	7,5			
5382	10,7	11,1	5008	8,7	8,9	4620	7,2	7,5			
5495	10,7	11,1	5067	8,7	8,9	4716	7,2	7,5			
5606	10,7	11,1	5222	8,7	8,9	4816	7,2	7,5			
5710	10,7	11,1	5331	8,6	8,9	4915	7,2	7,5			
5813	10,6	11,1	5437	8,6	8,9	5018	7,2	7,5			
5918	10,6	11,1	5550	8,6	8,9	5121	7,2	7,5			
6021	10,6	11,1	5659	8,6	8,9	5230	7,1	7,5			
6125	10,6	11,1	5768	8,6	8,9	5385	7,1	7,5			
6232	10,6	11,1	5873	8,6	8,9	5494	7,1	7,5			
6317	10,6	11,1	5982	8,5	8,9	5600	7,1	7,5			
6428	10,6	11,1	6091	8,5	8,9	5713	7,1	7,4			
6539	10,5	11,1	6197	8,5	8,9	5822	7,1	7,4			
6646	10,5	11,1	6308	8,5	8,9	5931	7,1	7,4			
6753	10,5	11,1	6414	8,5	8,8	6036	7,1	7,4			
6866	10,5	11,0	6526	8,4	8,8	6145	7,1	7,4			
6974	10,5	11,0	6632	8,4	8,8	6254	7,1	7,4			
7083	10,5	11,0	6741	8,4	8,8	6360	7,1	7,4			
7195	10,5	11,0	6848	8,4	8,8	6471	7,1	7,4			
7306	10,5	11,0	6955	8,4	8,8	6577	7,1	7,4			
			7064	8,4	8,8	6689	7,1	7,4			
Óleo P1 – MACO 5											
500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
235	11,7	11,4	239	9,6	9,1	-	-	-	-	-	-
337	11,6	11,1	335	9,3	8,9						
432	11,4	11,0	434	9,1	8,7						
548	11,2	10,9	529	8,9	8,6						
654	11,1	10,8	629	8,7	8,6						
756	11,0	10,7	728	8,6	8,5						
863	10,9	10,6	831	8,6	8,4						
970	10,8	10,6	929	8,5	8,4						
1073	10,8	10,6	1029,0	8,4	8,4						
1182	10,7	10,5	1128,0	8,4	8,3						
1285	10,6	10,5	1231,0	8,3	8,3						
1394	10,6	10,5	1329,0	8,3	8,3						
1499	10,5	10,4	1429,0	8,3	8,3						
1606	10,5	10,4	1531,0	8,2	8,2						
1713	10,4	10,4	1631,0	8,2	8,2						
1818	10,4	10,4	1731,0	8,3	8,2						
1927	10,4	10,4	1829,0	8,2	8,2						
2033	10,3	10,3	1932,0	8,2	8,2						
2137	10,3	10,3	2030,0	8,2	8,2						
2244	10,3	10,3	2131,0	8,1	8,2						
2354	10,3	10,3	2227,0	8,1	8,2						
2458	10,2	10,3	2327,0	8,1	8,1						
2564	10,2	10,3	2426,0	8,1	8,1						
2669	10,2	10,3	2529,0	8,2	8,1						
2779	10,2	10,3	2633,0	8,1	8,1						
2886	10,2	10,3	2734,0	8,1	8,1						
2994	10,1	10,3	2834,0	8,0	8,1						
3098	10,1	10,2	2934,0	8,0	8,1						
3209	10,1	10,2	3074,0	8,0	8,1						
3314	10,1	10,2	3175,0	8,0	8,1						
3421	10,1	10,2	3278,0	8,0	8,1						
3530	10,1	10,2	3377,0	8,0	8,1						
3638	10,1	10,2	3482,0	8,0	8,1						
3745	10,0	10,2	3575,0	8,0	8,1						

3838	10,0	10,2	3677,0	8,0	8,1						
3942	10,0	10,2	3774,0	7,9	8,0						
4050	10,0	10,2	3873,0	7,9	8,0						
4156	10,0	10,2	3957,0	7,9	8,0						
4256	10,0	10,2	4058,0	7,9	8,0						
4358	10,0	10,2	4159,0	7,9	8,0						
4467	10,0	10,2	4261,0	7,9	8,0						
4567	10,0	10,2	4365,0	7,9	8,0						
4668	10,0	10,2	4468,0	7,9	8,0						
4773	9,9	10,2	4570,0	7,9	8,0						
4881	9,9	10,2	4668,0	7,8	8,0						
4986	9,9	10,1	4772,0	7,8	8,0						
5091	9,9	10,1	4872,0	7,8	8,0						
5196	9,9	10,1	4974,0	7,8	8,0						
5301	9,9	10,1	5076,0	7,8	8,0						
5407	9,9	10,1	5178,0	7,8	8,0						
5511	9,9	10,1	5276,0	7,8	8,0						
5614	9,9	10,1	5378,0	7,8	8,0						
5719	9,9	10,1	5476,0	7,8	8,0						
5827	9,9	10,1	5582,0	7,8	8,0						
5930	9,8	10,1	5684,0	7,8	8,0						
6036	9,8	10,1	5783,0	7,8	8,0						
6142	9,8	10,1	5884,0	7,7	8,0						
6244	9,8	10,1	5992,0	7,7	8,0						
6352	9,8	10,1	6094,0	7,7	8,0						
6455	9,8	10,1	6195,0	7,7	8,0						
6562	9,8	10,1	6296,0	7,7	8,0						
6671	9,8	10,1	6399,0	7,7	8,0						
6777	9,8	10,1	6500,0	7,7	8,0						
6884	9,8	10,1	6606,0	7,7	8,0						
6989	9,8	10,1	6705,0	7,7	8,0						
7094	9,8	10,1	6809,0	7,7	8,0						
7198	9,8	10,1	6910,0	7,7	8,0						
7304	9,8	10,1	7012,0	7,7	8,0						

Óleo P1 – R1

500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
132	17,9	17,0	254	15,3	14,6	209	12,7	12,2	200	8,7	8,1
259	16,5	15,7	362	14,8	14,1	307	12,3	11,6	284	8,4	7,7
375	16,0	15,2	473	14,4	13,7	405	12,0	11,2	368	8,1	7,4
485	15,6	14,8	583	14,2	13,4	503	11,7	10,9	452	7,8	7,3
593	15,2	14,6	697	14,0	13,2	603	11,5	10,7	538	7,5	7,1
703	15,0	14,4	808	13,8	13,1	703	11,3	10,6	624	7,3	7,0
814	14,8	14,3	923	13,6	13,0	801	11,1	10,5	708	7,1	7,0
922	14,6	14,2	1041	13,4	12,8	899	10,9	10,3	792	6,9	6,9
1029	14,4	14,1	1157	13,3	12,8	995	10,8	10,3	874	6,8	6,8
1141	14,3	14,0	1279	13,1	12,7	1093	10,6	10,2	958	6,6	6,8
1251	14,2	14,0	1401	13,0	12,6	1192	10,5	10,1	1043	6,5	6,7
1363	14,1	13,9	1524	12,9	12,5	1290	10,4	10,1	1129	6,4	6,7
1472	14,0	13,8	1645	12,8	12,5	1390	10,3	10,0	1214	6,3	6,7
1578	13,9	13,8	1771	12,7	12,4	1489	10,2	10,0	1301	6,2	6,6
1688	13,8	13,8	1893	12,6	12,4	1587	10,1	9,9	1387	6,1	6,6
1799	13,7	13,7	2028	12,5	12,3	1688	10,0	9,9	1472	6,0	6,6
1910	13,7	13,7	2157	12,4	12,3	1888	9,9	9,8	1560	6,0	6,5
2017	13,6	13,6	2283	12,3	12,3	1998	9,9	9,8	1657	5,9	6,5
2124	13,5	13,6	2415	12,2	12,2	2105	9,8	9,7	1747	5,9	6,5
2233	13,5	13,6	2546	12,1	12,2	2214	9,7	9,7	1844	5,8	6,5
2343	13,4	13,6	2671	12,1	12,2	2324	9,6	9,7	1938	5,7	6,5
2454	13,4	13,5	2794	12,0	12,2	2437	9,6	9,7	2034	5,7	6,4
2562	13,3	13,5	2918	11,9	12,1	2551	9,5	9,6	2131	5,7	6,4
2670	13,3	13,5	3038	11,8	12,1	2663	9,4	9,6			
2779	13,2	13,5	3161	11,8	12,1	2776	9,4	9,6			
2886	13,2	13,5	3279	11,7	12,1	2887	9,3	9,6			
2999	13,2	13,4	3404	11,7	12,1	2986	9,3	9,6			

3109	13,1	13,4	3514	11,7	12,0	3099	9,3	9,5			
3220	13,1	13,4	3625	11,6	12,0	3209	9,2	9,5			
3327	13,0	13,4	3732	11,6	12,0	3321	9,2	9,5			
3437	13,0	13,4	3841	11,6	12,0	3431	9,1	9,5			
3546	13,0	13,4	3952	11,5	12,0	3542	9,1	9,5			
3653	12,9	13,4	4060	11,5	12,0	3653	9,1	9,5			
3764	12,9	13,3	4165	11,5	12,0	3766	9,0	9,5			
3872	12,9	13,3	4279	11,5	12,0	3876	9,0	9,4			
3977	12,8	13,3	4390	11,5	11,9	3975	9,0	9,4			
4091	12,8	13,3	4499	11,4	11,9	4081	9,0	9,4			
4202	12,8	13,3	4612	11,4	11,9	4184	8,9	9,4			
4311	12,8	13,3	4726	11,4	11,9	4290	8,9	9,4			
4424	12,7	13,3	4841	11,3	11,9	4394	8,9	9,4			
4538	12,7	13,3	4952	11,3	11,9	4499	8,8	9,4			
4653	12,7	13,3	5062	11,3	11,9	4604	8,8	9,4			
4764	12,7	13,2	5175	11,3	11,9	4708	8,8	9,4			
4877	12,6	13,2	5285	11,3	11,9	4811	8,7	9,4			
4987	12,6	13,2	5395	11,3	11,9	4927	8,7	9,3			
5097	12,6	13,2	5506	11,2	11,9	5042	8,7	9,3			
5208	12,6	13,2	5618	11,2	11,9	5157	8,6	9,3			
5320	12,6	13,2	5729	11,1	11,8	5270	8,6	9,3			
5431	12,5	13,2	5843	11,1	11,8	5387	8,6	9,3			
5653	12,5	13,2	5953	11,1	11,8	5500	8,6	9,3			
5767	12,5	13,2	6175	11,1	11,8	5618	8,6	9,3			
5877	12,5	13,2	6284	11,1	11,8	5734	8,6	9,3			
5988	12,5	13,2	6394	11,1	11,8	5846	8,6	9,3			
6097	12,5	13,2	6509	11,1	11,8	5963	8,6	9,3			
6212	12,5	13,2	6626	11,1	11,8	6074	8,6	9,3			
6321	12,5	13,1	6740	11,1	11,8	6190	8,6	9,3			
6438	12,5	13,1	6856	11,1	11,8	6305	8,6	9,3			
6552	12,5	13,1	6970	11,1	11,8	6424	8,6	9,3			
6668	12,5	13,1	7088	11,1	11,8	6539	8,6	9,2			
6782	12,5	13,1	7184	11,1	11,8	6650	8,6	9,2			
6896	12,5	13,1	7284	11,1	11,8	6766	8,6	9,2			
7014	12,5	13,1				6881	8,6	9,2			
7100	12,5	13,1				6996	8,6	9,2			
7200	12,5	13,1				7100	8,6	9,2			
						7200	8,6	9,2			
Óleo P1 – R2											
500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
229	18,0	17,0	200	16,3	15,8	224	14,9	14,9	220	11,0	10,2
346	17,3	16,4	304	15,7	15,1	324	14,4	14,2	310	10,6	9,8
453	16,8	16,1	411	15,3	14,7	427	14,1	13,7	400	10,3	9,5
565	16,5	15,8	516	15,0	14,4	529	13,9	13,3	490	10,0	9,3
676	16,2	15,6	614	14,8	14,2	634	13,7	13,1	578	9,7	9,1
785	16,0	15,5	718	14,6	14,0	736	13,5	12,9	670	9,5	9,0
895	15,8	15,4	826	14,4	13,9	837	13,4	12,7	751	9,2	8,9
1006	15,6	15,3	932	14,2	13,8	940	13,3	12,6	853	9,0	8,8
1119	15,5	15,2	1032	14,0	13,7	1042	13,1	12,4	954	8,8	8,7
1230	15,3	15,1	1134	13,9	13,6	1146	13,0	12,3	1057	8,6	8,6
1335	15,2	15,1	1243	13,8	13,5	1249	12,9	12,3	1159	8,5	8,6
1449	15,1	15,0	1343	13,7	13,5	1350	12,8	12,2	1263	8,4	8,5
1561	15,0	15,0	1444	13,6	13,4	1451	12,7	12,1	1366	8,3	8,5
1669	14,9	14,9	1549	13,5	13,4	1554	12,6	12,1	1467	8,2	8,4
1780	14,9	14,9	1657	13,4	13,3	1660	12,5	12,0	1568	8,1	8,4
1890	14,8	14,9	1762	13,4	13,3	1763	12,4	12,0	1671	8,0	8,4
2001	14,7	14,8	1867	13,3	13,3	1867	12,3	11,9	1777	7,9	8,3
2112	14,7	14,8	1972	13,3	13,2	1969	12,2	11,9	1880	7,8	8,3
2223	14,6	14,8	2077	13,2	13,2	2072	12,1	11,8	1984	7,8	8,3
2335	14,6	14,7	2183	13,2	13,2	2175	12,0	11,8	2086	7,7	8,2
2447	14,5	14,7	2287	13,1	13,1	2280	11,9	11,8	2189	7,7	8,2
2557	14,5	14,7	2390	13,1	13,1	2382	11,8	11,7	2292	7,6	8,2
2669	14,5	14,7	2495	13,0	13,1	2482	11,8	11,7	2397	7,6	8,2

2780	14,4	14,7	2603	13,0	13,1	2587	11,7	11,7	2499	7,5	8,2
2891	14,4	14,6	2706	13,0	13,0	2688	11,6	11,6	2599	7,5	8,1
3004	14,4	14,6	2812	12,9	13,0	2790	11,6	11,6	2704	7,5	8,1
3114	14,4	14,6	2918	12,9	13,0	2892	11,5	11,6	2805	7,4	8,1
3224	14,3	14,6	3020	12,9	13,0	2998	11,4	11,6	2907	7,4	8,1
3337	14,3	14,6	3128	12,8	13,0	3104	11,3	11,5	3009	7,4	8,1
3449	14,3	14,6	3231	12,8	13,0	3206	11,3	11,5	3115	7,3	8,1
3560	14,3	14,5	3338	12,8	12,9	3314	11,2	11,5	3221	7,3	8,1
3673	14,2	14,5	3447	12,8	12,9	3417	11,2	11,5	3323	7,3	8,1
3785	14,2	14,5	3553	12,7	12,9	3524	11,1	11,5	3431	7,3	8,0
3895	14,2	14,5	3660	12,7	12,9	3633	11,1	11,5			
4007	14,2	14,5	3765	12,7	12,9	3739	11,1	11,4			
4121	14,2	14,5	3870	12,6	12,9	3846	11,0	11,4			
4231	14,1	14,5	3974	12,6	12,9	3951	11,0	11,4			
4345	14,1	14,5	4080	12,6	12,8	4056	11,0	11,4			
4459	14,1	14,5	4187	12,5	12,8	4160	10,9	11,4			
4569	14,1	14,4	4292	12,4	12,8	4266	10,9	11,4			
4681	14,0	14,4	4396	12,4	12,8	4373	10,8	11,3			
4794	14,0	14,4	4504	12,4	12,8	4478	10,8	11,3			
4906	14,0	14,4	4605	12,3	12,8	4582	10,8	11,3			
5020	14,0	14,4	4717	12,3	12,8	4690	10,7	11,3			
5132	13,9	14,4	4830	12,3	12,8	4791	10,7	11,3			
5242	13,9	14,4	4942	12,3	12,8	4903	10,7	11,3			
5355	13,9	14,4	5056	12,2	12,8	5016	10,7	11,3			
5467	13,9	14,4	5168	12,2	12,8	5128	10,6	11,3			
5583	13,9	14,4	5278	12,2	12,7	5242	10,6	11,3			
5694	13,9	14,4	5391	12,2	12,7	5354	10,6	11,2			
5809	13,9	14,4	5503	12,1	12,7	5464	10,5	11,2			
5924	13,9	14,4	5619	12,1	12,7	5577	10,5	11,2			
6035	13,9	14,3	5730	12,1	12,7	5689	10,5	11,2			
6149	13,8	14,3	5845	12,1	12,7	5805	10,5	11,2			
6262	13,8	14,3	5960	12,1	12,7	5916	10,5	11,2			
6374	13,8	14,3	6071	12,1	12,7	6031	10,5	11,2			
6488	13,8	14,3	6185	12,1	12,7	6146	10,5	11,2			
6603	13,8	14,3	6298	12,0	12,7	6257	10,4	11,2			
6715	13,7	14,3	6410	12,0	12,7	6371	10,4	11,2			
6828	13,7	14,3	6524	12,0	12,7	6484	10,4	11,2			
6940	13,7	14,3	6639	12,0	12,7	6596	10,3	11,2			
7052	13,7	14,3	6751	12,0	12,7	6710	10,3	11,1			
7169	13,7	14,3	6864	12,0	12,7	6825	10,3	11,1			
			6976	12,0	12,6	6937	10,3	11,1			
			7088	12,0	12,6	7100	10,3	11,1			
			7205	12,0	12,6						

Óleo P1 – R3

500 ppm			1000 ppm			2000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}
190	18,4	17,8	229	15,9	15,0	200	15,4	14,8	171	13,7	12,8
299	17,6	16,8	335	15,3	14,4	310	14,9	14,1	273	13,0	12,3
411	17,0	16,3	443	14,9	14,0	417	14,5	13,7	368	12,6	12,0
525	16,6	15,9	546	14,6	13,8	529	14,1	13,4	468	12,3	11,9
636	16,3	15,7	652	14,3	13,6	634	13,7	13,2	564	12,0	11,7
745	16,1	15,5	753	14,1	13,5	740	13,5	13,0	661	11,9	11,7
863	15,9	15,3	857	13,9	13,3	845	13,3	12,9	760	11,7	11,6
973	15,7	15,2	961	13,7	13,2	954	13,2	12,8	857	11,6	11,5
1090	15,5	15,1	1063	13,5	13,2	1060	13,1	12,7	955	11,4	11,5
1202	15,4	15,0	1165	13,4	13,1	1165	13,0	12,7	1057	11,3	11,4
1312	15,2	14,9	1270	13,3	13,0	1272	12,9	12,6	1153	11,2	11,4
1427	15,1	14,8	1374	13,2	13,0	1379	12,8	12,5	1249	11,1	11,3
1535	15,0	14,7	1479	13,1	12,9	1486	12,7	12,5	1344	11,0	11,3
1647	14,9	14,7	1582	13,0	12,9	1595	12,6	12,4	1444	10,9	11,3
1756	14,8	14,6	1684	12,9	12,8	1704	12,5	12,4	1545	10,9	11,3
1869	14,7	14,6	1788	12,8	12,8	1812	12,5	12,3	1643	10,8	11,2
1982	14,6	14,5	1891	12,8	12,8	1916	12,4	12,3	1744	10,7	11,2
2091	14,5	14,5	2000	12,7	12,7	2029	12,4	12,3	1843	10,7	11,2

2205	14,5	14,5	2101	12,6	12,7	2137	12,3	12,2	1943	10,7	11,2
2316	14,4	14,4	2206	12,6	12,7	2243	12,2	12,2	2042	10,6	11,2
2426	14,4	14,4	2305	12,5	12,7	2348	12,1	12,2	2138	10,6	11,1
2538	14,3	14,4	2413	12,5	12,6	2455	12,1	12,2	2234	10,6	11,1
2645	14,3	14,4	2516	12,4	12,6	2557	12,0	12,1	2329	10,6	11,1
2759	14,3	14,3	2621	12,4	12,6	2666	12,0	12,1	2429	10,5	11,1
2865	14,2	14,3	2727	12,3	12,6	2767	11,9	12,1	2530	10,5	11,1
2979	14,1	14,3	2831	12,3	12,6	2876	11,9	12,1	2628	10,5	11,1
3085	14,1	14,3	2934	12,3	12,5	2977	11,9	12,1	2729	10,5	11,1
3196	14,1	14,2	3038	12,2	12,5	3083	11,8	12,1	2828	10,5	11,1
3308	14,0	14,2	3141	12,2	12,5	3190	11,8	12,0			
3417	14,0	14,2	3246	12,2	12,5	3294	11,7	12,0			
3524	14,0	14,2	3352	12,1	12,5	3396	11,7	12,0			
3635	13,9	14,2	3458	12,1	12,5	3502	11,7	12,0			
3743	13,9	14,2	3564	12,1	12,5	3605	11,7	12,0			
3854	13,8	14,1	3668	12,1	12,4	3711	11,6	12,0			
3962	13,8	14,1	3772	12,1	12,4	3814	11,6	12,0			
4071	13,7	14,1	3877	12,1	12,4	3918	11,6	11,9			
4182	13,6	14,1	3983	12,0	12,4	4024	11,6	11,9			
4295	13,5	14,1	4074	11,9	12,4	4132	11,5	11,9			
4404	13,5	14,1	4175	11,9	12,4	4236	11,5	11,9			
4513	13,5	14,1	4279	11,9	12,4	4340	11,5	11,9			
4621	13,5	14,0	4383	11,9	12,4	4443	11,5	11,9			
4735	13,4	14,0	4485	11,9	12,4	4552	11,5	11,9			
4842	13,4	14,0	4587	11,9	12,4	4654	11,5	11,9			
4953	13,4	14,0	4692	11,9	12,3	4760	11,4	11,9			
5063	13,4	14,0	4796	11,8	12,3	4865	11,4	11,9			
5170	13,4	14,0	4901	11,8	12,3	4967	11,4	11,9			
5280	13,3	14,0	5004	11,8	12,3	5072	11,4	11,8			
5388	13,3	14,0	5106	11,8	12,3	5175	11,4	11,8			
5498	13,3	14,0	5210	11,8	12,3	5280	11,3	11,8			
5608	13,3	14,0	5313	11,8	12,3	5385	11,3	11,8			
5719	13,3	14,0	5422	11,8	12,3	5491	11,3	11,8			
5830	13,2	13,9	5523	11,8	12,3	5597	11,3	11,8			
5937	13,2	13,9	5628	11,7	12,3	5699	11,3	11,8			
6044	13,2	13,9	5727	11,7	12,3	5801	11,3	11,8			
6157	13,2	13,9	5835	11,7	12,3	5909	11,2	11,8			
6265	13,2	13,9	5938	11,7	12,3	6012	11,2	11,8			
6374	13,2	13,9	6043	11,7	12,3	6116	11,2	11,8			
6486	13,2	13,9	6149	11,7	12,2	6223	11,2	11,8			
6597	13,1	13,9	6253	11,7	12,2	6329	11,2	11,8			
6708	13,1	13,9	6356	11,6	12,2	6435	11,2	11,8			
6818	13,1	13,9	6460	11,6	12,2	6540	11,1	11,8			
6926	13,1	13,9	6563	11,6	12,2	6643	11,1	11,7			
7036	13,1	13,9	6668	11,6	12,2	6748	11,1	11,7			
7200	13,1	13,9	6774	11,6	12,2	6907	11,1	11,7			
			6880	11,6	12,2	7000	11,1	11,7			
			7000	11,6	12,2	7100	11,1	11,7			

Óleo P2 – MACO 1

100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}
146	19,3	18,5	220	12,8	12,0	189	7,9	7,3	NRR		
244	18,9	17,8	340	12,4	11,5	281	7,5	6,9			
323	18,4	17,5	423	12,0	11,3	362	7,2	6,7			
406	18,1	17,3	524	11,7	11,1	459	6,9	6,5			
487	17,8	17,1	621	11,5	11,0	555	6,7	6,4			
567	17,6	17,0	737	11,3	10,9	639	6,6	6,3			
652	17,5	16,9	858	11,2	10,8	721	6,5	6,2			
732	17,3	16,8	978	11,1	10,7	807	6,4	6,1			
810	17,2	16,8	1074	11,0	10,7	891	6,3	6,1			
892	17,0	16,7	1158	10,9	10,6	977	6,2	6,1			
978	16,9	16,7	1240	10,8	10,6	1059	6,1	6,0			
1057	16,8	16,6	1326	10,8	10,6	1145	6,0	6,0			
1141	16,7	16,6	1410	10,7	10,5	1230	6,0	6,0			

1223	16,6	16,5	1496	10,6	10,5	1314	6,0	5,9			
1309	16,5	16,5	1578	10,6	10,5	1396	5,9	5,9			
1393	16,4	16,5	1664	10,5	10,5	1482	5,9	5,9			
1479	16,4	16,4	1749	10,5	10,4	1566	5,8	5,9			
1561	16,3	16,4	1835	10,5	10,4	1652	5,8	5,8			
1647	16,3	16,4	1920	10,4	10,4	1734	5,8	5,8			
1732	16,2	16,4	2006	10,4	10,4	1820	5,7	5,8			
1818	16,2	16,4	2091	10,4	10,4	1905	5,7	5,8			
1903	16,1	16,3	2175	10,4	10,4	1991	5,7	5,8			
1989	16,1	16,3	2261	10,3	10,3	2076	5,7	5,8			
2074	16,1	16,3	2344	10,3	10,3	2162	5,7	5,7			
2158	16,0	16,3	2432	10,2	10,3	2247	5,6	5,7			
2244	16,0	16,3	2517	10,2	10,3	2331	5,6	5,7			
2327	16,0	16,3	2603	10,2	10,3	2417	5,6	5,7			
2415	16,0	16,2	2685	10,1	10,3	2500	5,6	5,7			
2500	15,9	16,2	2772	10,1	10,3	2588	5,6	5,7			
2586	15,9	16,2	2860	10,1	10,3	2673	5,6	5,7			
2668	15,9	16,2	2945	10,0	10,3	2759	5,6	5,7			
2755	15,9	16,2	3032	10,0	10,2	2841	5,5	5,7			
2843	15,9	16,2	3117	10,0	10,2	2928	5,5	5,7			
2928	15,9	16,2	3203	10,0	10,2	3016	5,5	5,6			
3015	15,9	16,2	3290	10,0	10,2	3101	5,5	5,6			
3100	15,9	16,2	3374	9,9	10,2	3188	5,5	5,6			
3186	15,8	16,1	3462	9,9	10,2	3273	5,5	5,6			
3273	15,8	16,1	3546	9,9	10,2	3359	5,5	5,6			
3357	15,8	16,1	3633	9,9	10,2	3446	5,4	5,6			
3445	15,8	16,1	3718	9,9	10,2	3530	5,4	5,6			
3529	15,8	16,1	3805	9,9	10,2	3618	5,4	5,6			
3616	15,8	16,1	3892	9,9	10,2	3702	5,4	5,6			
3701	15,8	16,1	3978	9,9	10,2	3789	5,4	5,6			
3788	15,8	16,1	4063	9,9	10,2	3874	5,4	5,6			
3875	15,7	16,1	4150	9,9	10,2	3961	5,4	5,6			
3961	15,7	16,1	4235	9,8	10,1	4048	5,4	5,6			
4046	15,7	16,1	4321	9,8	10,1	4134	5,4	5,6			
4133	15,7	16,1	4407	9,8	10,1	4219	5,3	5,6			
4218	15,7	16,1	4493	9,8	10,1	4306	5,3	5,6			
4304	15,7	16,1	4578	9,8	10,1	4391	5,3	5,6			
4390	15,7	16,0	4664	9,8	10,1	4477	5,3	5,5			
4476	15,7	16,0	4751	9,8	10,1	4563	5,3	5,5			
4561	15,7	16,0	4837	9,8	10,1	4649	5,3	5,5			
4647	15,6	16,0	4923	9,8	10,1	4734	5,3	5,5			
4734	15,6	16,0	5008	9,8	10,1	4820	5,3	5,5			
4820	15,6	16,0	5094	9,7	10,1	4907	5,3	5,5			
4906	15,6	16,0	5180	9,7	10,1	4993	5,2	5,5			
4991	15,6	16,0	5268	9,7	10,1	5079	5,2	5,5			
5077	15,6	16,0	5353	9,7	10,1	5164	5,2	5,5			
5163	15,6	16,0	5439	9,7	10,1	5250	5,2	5,5			
5251	15,6	16,0	5526	9,7	10,1	5336	5,2	5,5			
5336	15,6	16,0	5610	9,7	10,1	5424	5,2	5,5			
5422	15,6	16,0	5698	9,7	10,1	5509	5,2	5,5			
5509	15,6	16,0	5783	9,7	10,1	5595	5,2	5,5			
5593	15,5	16,0	5868	9,7	10,1	5682	5,2	5,5			
5681	15,5	16,0	5954	9,7	10,1	5766	5,2	5,5			
5766	15,5	16,0	6042	9,7	10,1	5854	5,1	5,5			
5851	15,5	16,0	6128	9,7	10,1	5939	5,1	5,5			
5937	15,5	16,0	6216	9,6	10,0	6024	5,1	5,5			
6025	15,5	16,0	6301	9,6	10,0	6110	5,1	5,5			
6111	15,5	16,0	6388	9,6	10,0	6198	5,1	5,5			
6199	15,5	16,0	6474	9,6	10,0	6284	5,1	5,5			
6284	15,5	16,0	6561	9,6	10,0	6372	5,1	5,5			
6371	15,5	16,0	6646	9,6	10,0	6457	5,1	5,5			
6457	15,5	16,0	6733	9,6	10,0	6544	5,1	5,5			
6544	15,5	15,9	6820	9,6	10,0	6630	5,1	5,5			
6629	15,5	15,9	6907	9,6	10,0	6717	5,1	5,5			

6716	15,5	15,9	7017	9,6	10,0						
6803	15,5	15,9	7117	9,6	10,0						
6890	15,5	15,9	7217	9,6	10,0						
7000	15,5	15,9									
7100	15,5	15,9									
Óleo P2 – MACO 2											
100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
178	20,2	18,6	174	16,4	15,1	131	12,4	11,7	NRR		
259	19,7	18,3	255	16,0	14,7	212	12,0	11,2			
342	19,2	18,0	338	15,7	14,4	295	11,7	10,8			
419	18,9	17,9	415	15,5	14,3	372	11,4	10,7			
500	18,7	17,7	496	15,2	14,1	453	11,2	10,5			
583	18,5	17,6	579	14,9	14,0	536	11,0	10,4			
665	18,3	17,6	661	14,7	14,0	618	10,9	10,3			
750	18,2	17,5	746	14,6	13,9	703	10,8	10,2			
832	18,1	17,4	828	14,5	13,8	785	10,7	10,2			
914	18,0	17,4	910	14,4	13,8	867	10,6	10,1			
996	17,9	17,4	992	14,4	13,8	949	10,5	10,1			
1079	17,9	17,3	1075	14,3	13,7	1032	10,4	10,0			
1163	17,8	17,3	1159	14,2	13,7	1116	10,2	10,0			
1245	17,7	17,3	1241	14,1	13,7	1198	10,2	10,0			
1329	17,6	17,2	1325	14,0	13,6	1282	10,1	9,9			
1413	17,6	17,2	1409	13,9	13,6	1366	10,0	9,9			
1519	17,5	17,2	1515	13,8	13,6	1472	10,0	9,9			
1622	17,5	17,1	1618	13,7	13,5	1575	9,9	9,9			
1724	17,4	17,1	1720	13,7	13,5	1677	9,9	9,8			
1806	17,3	17,1	1802	13,6	13,5	1759	9,8	9,8			
1886	17,2	17,1	1882	13,6	13,5	1839	9,8	9,8			
1969	17,1	17,1	1965	13,5	13,5	1922	9,8	9,8			
2051	17,1	17,1	2047	13,5	13,5	2004	9,7	9,8			
2132	17,1	17,0	2128	13,5	13,5	2085	9,7	9,8			
2212	17,0	17,0	2208	13,4	13,4	2165	9,7	9,7			
2295	17,0	17,0	2291	13,4	13,4	2248	9,6	9,7			
2377	17,0	17,0	2373	13,4	13,4	2330	9,6	9,7			
2457	17,0	17,0	2453	13,3	13,4	2410	9,6	9,7			
2540	16,9	17,0	2536	13,3	13,4	2493	9,5	9,7			
2620	16,9	17,0	2616	13,3	13,4	2573	9,5	9,7			
2701	16,9	17,0	2697	13,3	13,4	2654	9,5	9,7			
2784	16,9	17,0	2780	13,3	13,4	2737	9,5	9,7			
2861	16,8	17,0	2857	13,2	13,4	2814	9,5	9,7			
2942	16,8	17,0	2938	13,2	13,4	2895	9,4	9,7			
3025	16,8	16,9	3021	13,2	13,3	2978	9,4	9,6			
3107	16,8	16,9	3103	13,2	13,3	3060	9,4	9,6			
3192	16,8	16,9	3188	13,2	13,3	3145	9,4	9,6			
3274	16,7	16,9	3270	13,2	13,3	3227	9,4	9,6			
3356	16,7	16,9	3352	13,1	13,3	3309	9,4	9,6			
3438	16,7	16,9	3434	13,1	13,3	3391	9,3	9,6			
3521	16,7	16,9	3517	13,1	13,3	3474	9,3	9,6			
3605	16,7	16,9	3601	13,1	13,3	3558	9,3	9,6			
3687	16,7	16,9	3683	13,1	13,3	3640	9,3	9,6			
3771	16,7	16,9	3767	13,1	13,3	3724	9,3	9,6			
3855	16,6	16,9	3851	13,1	13,3	3808	9,3	9,6			
3961	16,6	16,9	3957	13,0	13,3	3914	9,3	9,6			
4064	16,6	16,9	4060	13,0	13,3	4017	9,2	9,6			
4166	16,6	16,9	4162	13,0	13,3	4119	9,2	9,6			
4248	16,6	16,9	4244	13,0	13,3	4201	9,2	9,6			
4328	16,6	16,9	4324	13,0	13,3	4281	9,2	9,6			
4411	16,6	16,9	4407	13,0	13,3	4364	9,2	9,6			
4493	16,6	16,8	4489	13,0	13,2	4446	9,2	9,5			
4574	16,6	16,8	4570	13,0	13,2	4527	9,2	9,5			
4654	16,6	16,8	4650	13,0	13,2	4607	9,2	9,5			
4737	16,6	16,8	4733	12,9	13,2	4690	9,2	9,5			
4819	16,6	16,8	4815	12,9	13,2	4772	9,2	9,5			

4899	16,5	16,8	4895	12,9	13,2	4852	9,2	9,5			
4982	16,5	16,8	4978	12,9	13,2	4935	9,2	9,5			
5062	16,5	16,8	5058	12,9	13,2	5015	9,2	9,5			
5145	16,5	16,8	5141	12,9	13,2	5098	9,2	9,5			
5227	16,5	16,8	5223	12,9	13,2	5180	9,1	9,5			
5312	16,5	16,8	5308	12,9	13,2	5265	9,1	9,5			
5394	16,5	16,8	5390	12,9	13,2	5347	9,1	9,5			
5476	16,5	16,8	5472	12,9	13,2	5429	9,1	9,5			
5558	16,5	16,8	5554	12,9	13,2	5511	9,1	9,5			
5641	16,5	16,8	5637	12,8	13,2	5594	9,1	9,5			
5725	16,5	16,8	5721	12,8	13,2	5678	9,1	9,5			
5807	16,4	16,8	5803	12,8	13,2	5760	9,1	9,5			
5891	16,4	16,8	5887	12,8	13,2	5844	9,1	9,5			
5975	16,4	16,8	5971	12,8	13,2	5928	9,1	9,5			
6081	16,4	16,8	6077	12,8	13,2	6024	9,1	9,5			
6184	16,4	16,8	6180	12,8	13,2	6127	9,1	9,5			
6286	16,4	16,8	6282	12,8	13,2	6229	9,1	9,5			
6368	16,4	16,8	6364	12,8	13,2	6321	9,1	9,5			
6448	16,4	16,8	6444	12,8	13,2	6401	9,1	9,5			
6531	16,4	16,8	6527	12,8	13,2	6484	9,1	9,5			
6613	16,4	16,8	6609	12,8	13,2	6566	9,1	9,5			
6694	16,4	16,8	6690	12,8	13,2	6647	9,1	9,5			
6774	16,4	16,8	6770	12,8	13,2	6727	9,1	9,5			
6857	16,4	16,8	6853	12,8	13,2	6810	9,1	9,5			
6939	16,4	16,8	6935	12,8	13,2	6892	9,1	9,5			
7019	16,4	16,8	7015	12,8	13,2						
7102	16,4	16,8	7098	12,8	13,2						
7182	16,4	16,8	7178	12,8	13,2						

Óleo P2 – MACO 3

100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}
198	18,3	17,0	193	11,4	10,1	166	8,1	7,4	NRR		
269	17,6	16,6	267	11,0	9,7	233	7,5	7,2			
348	17,1	16,4	341	10,5	9,4	303	6,8	7,1			
427	16,9	16,2	418	10,1	9,2	397	6,5	7,0			
512	16,8	16,0	518	9,9	9,0	464	6,2	6,9			
599	16,8	15,9	618	9,7	8,8						
674	16,7	15,8	704	9,4	8,7						
752	16,4	15,7	784	9,2	8,7						
825	15,9	15,7	868	9,0	8,6						
904	15,8	15,6	951	8,9	8,5						
984	15,7	15,6	1038	8,8	8,5						
1061	15,7	15,5	1119	8,7	8,4						
1146	15,7	15,5	1202	8,6	8,4						
1227	15,7	15,4	1288	8,4	8,3						
1308	15,6	15,4	1373	8,4	8,3						
1388	15,6	15,4	1460	8,3	8,3						
1461	15,3	15,4	1547	8,2	8,2						
1537	15,3	15,3	1638	8,1	8,2						
1608	15,3	15,3	1724	8,1	8,2						
1691	15,3	15,3	1813	8,0	8,2						
1778	15,2	15,3	1904	7,9	8,1						
1850	15,2	15,2	1990	7,9	8,1						
1926	15,2	15,2	2070	7,8	8,1						
2008	15,1	15,2	2154	7,8	8,1						
2083	15,1	15,2	2237	7,8	8,1						
2152	15,1	15,2	2324	7,7	8,1						
2260	15,2	15,2	2405	7,8	8,0						
2368	15,1	15,1	2488	7,8	8,0						
2448	15,0	15,1	2574	7,7	8,0						
2526	14,9	15,1	2659	7,7	8,0						
2604	14,8	15,1	2746	7,6	8,0						
2684	14,8	15,1	2833	7,6	8,0						
2764	14,7	15,1	2924	7,5	8,0						

2840	14,7	15,1	3010	7,5	7,9						
2922	14,6	15,1	3099	7,5	7,9						
3002	14,6	15,1	3190	7,4	7,9						
3081	14,6	15,1	3272	7,4	7,9						
3163	14,6	15,0	3358	7,4	7,9						
3241	14,6	15,0	3437	7,4	7,9						
3319	14,6	15,0	3521	7,4	7,9						
3398	14,5	15,0	3603	7,4	7,9						
3478	14,5	15,0	3689	7,4	7,9						
3557	14,5	15,0	3773	7,3	7,9						
3640	14,5	15,0	3859	7,3	7,9						
3719	14,5	15,0	3941	7,3	7,9						
3798	14,5	15,0	4027	7,3	7,8						
3877	14,5	15,0	4112	7,3	7,8						
3957	14,5	15,0	4198	7,3	7,8						
4036	14,5	15,0	4283	7,3	7,8						
4116	14,4	15,0	4369	7,3	7,8						
4195	14,4	15,0	4451	7,3	7,8						
4276	14,5	15,0	4536	7,3	7,8						
4358	14,5	15,0	4618	7,3	7,8						
4437	14,5	14,9	4700	7,3	7,8						
4516	14,5	14,9	4782	7,3	7,8						
4594	14,5	14,9	4865	7,3	7,8						
4675	14,5	14,9	4949	7,3	7,8						
4754	14,5	14,9	5031	7,3	7,8						
4836	14,5	14,9	5115	7,3	7,8						
4916	14,5	14,9	5199	7,3	7,8						
5002	14,5	14,9	5283	7,3	7,8						
5079	14,5	14,9	5368	7,3	7,8						
5160	14,5	14,9	5453	7,3	7,8						
5240	14,5	14,9	5536	7,3	7,8						
5318	14,5	14,9	5622	7,3	7,7						
5397	14,4	14,9	5707	7,2	7,7						
5477	14,4	14,9	5789	7,2	7,7						
5557	14,4	14,9	5877	7,2	7,7						
5636	14,4	14,9	5957	7,2	7,7						
5717	14,4	14,9	6041	7,2	7,7						
5799	14,4	14,9	6127	7,2	7,7						
5878	14,4	14,9	6210	7,2	7,7						
5957	14,4	14,9	6295	7,2	7,7						
6035	14,4	14,9	6379	7,2	7,7						
6116	14,4	14,9	6463	7,2	7,7						
6195	14,4	14,9	6546	7,2	7,7						
6277	14,4	14,9	6632	7,2	7,7						
6357	14,4	14,9	6715	7,2	7,7						
6443	14,4	14,9	6797	7,2	7,7						
6520	14,4	14,9	6881	7,2	7,7						
6601	14,4	14,8	6963	7,2	7,7						
6681	14,4	14,8	7047	7,2	7,7						
6759	14,4	14,8									
6835	14,4	14,8									
6917	14,4	14,8									
6992	14,4	14,8									
7061	14,4	14,8									
7141	14,4	14,8									
7219	14,4	14,8									
Óleo P2 – MACO 4											
100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
198	17,0	15,9	176	9,4	8,4	145	5,5	4,9	NRR		
272	16,2	15,4	241	8,8	8,2	203	4,9	4,7			
347	15,7	15,1	305	8,1	8,0	269	4,2	4,6			
424	15,3	14,8	378	7,6	7,9	375	3,8	4,5			
498	15,0	14,6	476	7,3	7,7						

3131	11,1	11,3									
3234	11,1	11,3									
3314	11,1	11,3									
3393	11,1	11,3									
3472	11,1	11,2									
3551	11,1	11,2									
3631	11,1	11,2									
3710	11,1	11,2									
3790	11,0	11,2									
3869	11,0	11,2									
3950	11,0	11,2									
4032	11,0	11,2									
4111	11,0	11,2									
4190	11,0	11,2									
4268	11,0	11,2									
4349	11,0	11,2									
4428	11,0	11,2									
4510	11,0	11,2									
4590	11,0	11,2									
4676	11,0	11,2									
4756	11,0	11,2									
4836	11,0	11,2									
4915	11,0	11,2									
4996	11,0	11,2									
5078	11,0	11,2									
5157	10,9	11,2									
5236	10,9	11,2									
5314	10,9	11,2									
5395	10,9	11,2									
5474	10,9	11,2									
5556	10,9	11,2									
5636	10,9	11,2									
5722	10,9	11,1									
5799	10,9	11,1									
5880	10,9	11,1									
5960	10,9	11,1									
6038	10,9	11,1									
6116	10,9	11,1									
6196	10,9	11,1									
6276	10,9	11,1									
6352	10,8	11,1									
6434	10,8	11,1									
6514	10,8	11,1									
6593	10,8	11,1									
6675	10,8	11,1									
6753	10,8	11,1									
6831	10,8	11,1									
6910	10,8	11,1									
6990	10,8	11,1									
7069	10,8	11,1									
7152	10,8	11,1									

Óleo P2 – R1

100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}
192	21,8	20,9	194	16,8	16,3	193	13,9	13,1	NRR		
280	21,2	20,1	275	16,3	15,5	276	13,4	12,4			
364	20,8	19,6	358	15,9	15,0	361	13,0	11,9			
447	20,5	19,3	443	15,7	14,6	445	12,8	11,5			
533	20,2	19,0	525	15,4	14,4	529	12,4	11,3			
615	19,9	18,8	611	15,1	14,1	613	12,1	11,1			
699	19,7	18,6	695	14,9	14,0	697	11,8	10,9			
784	19,5	18,5	781	14,7	13,8	781	11,6	10,8			
869	19,3	18,4	863	14,5	13,7	867	11,4	10,6			
952	19,1	18,3	949	14,3	13,6	951	11,2	10,5			

1038	18,9	18,2	1034	14,1	13,5	1036	11,0	10,4			
1123	18,8	18,1	1120	14,0	13,4	1122	10,9	10,4			
1205	18,6	18,0	1205	13,9	13,4	1208	10,8	10,3			
1293	18,5	18,0	1291	13,8	13,3	1292	10,7	10,2			
1373	18,3	17,9	1376	13,7	13,2	1379	10,6	10,2			
1457	18,2	17,9	1460	13,6	13,2	1462	10,5	10,1			
1543	18,1	17,8	1546	13,5	13,1	1546	10,4	10,1			
1626	18,0	17,8	1629	13,4	13,1	1632	10,3	10,0			
1711	17,9	17,7	1717	13,3	13,0	1715	10,3	10,0			
1795	17,7	17,7	1802	13,2	13,0	1802	10,2	9,9			
1879	17,6	17,6	1888	13,1	13,0	1887	10,1	9,9			
1962	17,5	17,6	1970	13,0	12,9	1972	10,0	9,9			
2048	17,4	17,6	2057	12,9	12,9	2055	9,9	9,9			
2131	17,3	17,5	2145	12,8	12,9	2142	9,8	9,8			
2213	17,2	17,5	2230	12,7	12,8	2228	9,7	9,8			
2299	17,1	17,5	2317	12,6	12,8	2312	9,6	9,8			
2382	17,0	17,5	2402	12,5	12,8	2399	9,5	9,7			
2466	17,0	17,4	2488	12,4	12,8	2483	9,4	9,7			
2549	16,9	17,4	2575	12,4	12,7	2568	9,4	9,7			
2635	16,9	17,4	2659	12,3	12,7	2653	9,3	9,7			
2717	16,9	17,4	2747	12,3	12,7	2738	9,2	9,7			
2801	16,8	17,4	2831	12,2	12,7	2823	9,2	9,6			
2886	16,8	17,3	2918	12,2	12,7	2907	9,1	9,6			
2971	16,8	17,3	3003	12,2	12,6	2993	9,1	9,6			
3054	16,8	17,3	3090	12,1	12,6	3078	9,1	9,6			
3140	16,7	17,3	3177	12,1	12,6	3163	9,0	9,6			
3225	16,7	17,3	3263	12,1	12,6	3250	9,0	9,6			
3307	16,7	17,3	3348	12,1	12,6	3336	9,0	9,5			
3395	16,6	17,2	3435	12,0	12,6	3420	8,9	9,5			
3475	16,6	17,2	3520	12,0	12,5	3508	8,9	9,5			
3559	16,6	17,2	3606	12,0	12,5	3591	8,9	9,5			
3645	16,6	17,2	3692	12,0	12,5	3676	8,9	9,5			
3728	16,6	17,2	3778	11,9	12,5	3762	8,8	9,5			
3813	16,5	17,2	3863	11,9	12,5	3846	8,8	9,5			
3897	16,5	17,2	3949	11,9	12,5	3931	8,8	9,4			
3981	16,5	17,2	4036	11,9	12,5	4016	8,8	9,4			
4064	16,5	17,1	4122	11,9	12,5	4101	8,8	9,4			
4150	16,5	17,1	4208	11,9	12,4	4185	8,7	9,4			
4233	16,5	17,1	4293	11,8	12,4	4271	8,7	9,4			
4315	16,5	17,1	4379	11,8	12,4	4355	8,7	9,4			
4401	16,4	17,1	4465	11,8	12,4	4439	8,7	9,4			
4484	16,4	17,1	4553	11,8	12,4	4525	8,7	9,4			
4572	16,4	17,1	4638	11,8	12,4	4610	8,6	9,4			
4656	16,4	17,1	4724	11,8	12,4	4696	8,6	9,4			
4739	16,4	17,1	4811	11,8	12,4	4781	8,6	9,4			
4825	16,4	17,1	4895	11,7	12,4	4866	8,6	9,3			
4907	16,4	17,1	4983	11,7	12,4	4951	8,6	9,3			
4991	16,4	17,0	5068	11,7	12,4	5036	8,6	9,3			
5076	16,4	17,0	5153	11,7	12,3	5120	8,6	9,3			
5161	16,3	17,0	5239	11,7	12,3	5205	8,6	9,3			
5244	16,3	17,0	5327	11,7	12,3	5291	8,6	9,3			
5330	16,3	17,0	5413	11,7	12,3	5375	8,5	9,3			
5415	16,3	17,0	5501	11,6	12,3	5461	8,5	9,3			
5497	16,3	17,0	5586	11,6	12,3	5548	8,5	9,3			
5585	16,3	17,0	5673	11,6	12,3	5632	8,5	9,3			
5665	16,3	17,0	5759	11,6	12,3	5720	8,5	9,3			
5749	16,3	17,0	5846	11,6	12,3	5803	8,5	9,3			
5835	16,3	17,0	5931	11,6	12,3	5889	8,5	9,3			
5918	16,2	17,0	6018	11,6	12,3	5973	8,5	9,3			
6003	16,2	17,0	6105	11,6	12,3	6058	8,5	9,2			
6087	16,2	17,0	6192	11,5	12,3	6144	8,5	9,2			
6171	16,2	17,0	6278	11,5	12,3	6230	8,4	9,2			
6254	16,2	16,9	6365	11,5	12,3	6315	8,4	9,2			
6340	16,2	16,9	6452	11,5	12,2	6400	8,4	9,2			

6423	16,2	16,9	6538	11,5	12,2	6486	8,4	9,2			
6505	16,2	16,9	6660	11,5	12,2	6571	8,4	9,2			
6591	16,1	16,9	6746	11,5	12,2	6658	8,4	9,2			
6674	16,1	16,9	6834	11,4	12,2	6744	8,4	9,2			
6761	16,1	16,9	6919	11,4	12,2	6829	8,4	9,2			
6848	16,1	16,9	7006	11,4	12,2	6915	8,4	9,2			
6935	16,1	16,9	7092	11,4	12,2	7002	8,4	9,2			
7021	16,1	16,9	7179	11,4	12,2	7088	8,4	9,2			
7108	16,1	16,9				7175	8,4	9,2			
7195	16,1	16,9									
Óleo P2 – R2											
100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}	t (s)	IFT	IFT_{LT}
191	21,6	19,9	173	19,3	17,5	226	15,7	13,7	168	17,3	16,2
270	20,7	19,2	248	18,3	16,8	294	14,5	13,3	242	16,8	15,8
350	20,2	18,8	321	17,6	16,4	362	13,9	13,0	316	16,4	15,6
424	19,5	18,6	399	17,0	16,1	425	13,4	12,8	388	16,1	15,4
502	19,1	18,4	476	16,5	15,9	502	13,0	12,6	465	15,6	15,3
582	18,8	18,2	554	16,1	15,7	578	12,7	12,5	543	15,3	15,2
652	18,6	18,1	629	15,8	15,5	654	12,6	12,4	617	15,2	15,1
731	18,4	18,0	702	15,6	15,4	731	12,5	12,3	693	15,1	15,1
811	18,2	17,9	780	15,4	15,3	810	12,4	12,2	772	15,0	15,0
885	18,0	17,8	857	15,3	15,2	882	12,3	12,1	846	14,9	15,0
963	17,9	17,7	935	15,2	15,2	958	12,2	12,1	923	14,9	14,9
1043	17,8	17,6	1012	15,1	15,1	1037	12,1	12,0	1002	14,8	14,9
1113	17,7	17,6	1091	15,0	15,0	1112	12,0	11,9	1077	14,8	14,9
1196	17,6	17,5	1169	14,9	15,0	1190	12,0	11,9	1157	14,8	14,8
1281	17,5	17,5	1248	14,8	14,9	1268	11,9	11,9	1238	14,7	14,8
1365	17,4	17,4	1328	14,8	14,9	1342	11,8	11,8	1317	14,7	14,8
1447	17,4	17,4	1406	14,7	14,8	1422	11,8	11,8	1397	14,7	14,8
1530	17,3	17,4	1485	14,7	14,8	1504	11,7	11,7	1478	14,6	14,7
1611	17,3	17,3	1565	14,6	14,8	1586	11,7	11,7	1559	14,6	14,7
1691	17,2	17,3	1646	14,6	14,7	1666	11,6	11,7	1639	14,6	14,7
1770	17,2	17,3	1725	14,6	14,7	1747	11,6	11,7	1719	14,6	14,7
1855	17,1	17,2	1804	14,5	14,7	1827	11,6	11,6	1800	14,6	14,7
1937	17,0	17,2	1882	14,5	14,6	1907	11,5	11,6	1880	14,6	14,6
2020	17,0	17,2	1961	14,4	14,6	1986	11,5	11,6	1960	14,5	14,6
2104	16,9	17,2	2042	14,4	14,6	2068	11,5	11,6	2042	14,5	14,6
2186	16,9	17,1	2122	14,4	14,6	2148	11,4	11,5	2123	14,5	14,6
2267	16,9	17,1	2202	14,3	14,5	2229	11,4	11,5	2204	14,5	14,6
2352	16,8	17,1	2281	14,3	14,5	2311	11,4	11,5	2286	14,5	14,6
2434	16,8	17,1	2362	14,3	14,5	2392	11,4	11,5	2367	14,5	14,6
2517	16,8	17,1	2440	14,3	14,5	2472	11,3	11,5	2447	14,4	14,6
2597	16,8	17,0	2519	14,2	14,5	2554	11,3	11,5	2527	14,4	14,6
2678	16,7	17,0	2598	14,2	14,5	2635	11,3	11,4	2607	14,4	14,6
2760	16,7	17,0	2676	14,2	14,4	2715	11,3	11,4	2687	14,4	14,5
2843	16,7	17,0	2756	14,2	14,4	2794	11,2	11,4	2768	14,4	14,5
2927	16,6	17,0	2837	14,2	14,4	2874	11,2	11,4	2850	14,4	14,5
3009	16,6	17,0	2919	14,1	14,4	2954	11,2	11,4	2931	14,4	14,5
3092	16,6	17,0	3002	14,1	14,4	3035	11,2	11,4	3013	14,4	14,5
3173	16,6	16,9	3083	14,1	14,4	3117	11,2	11,4	3094	14,3	14,5
3255	16,6	16,9	3165	14,1	14,4	3199	11,1	11,4	3176	14,3	14,5
3336	16,5	16,9	3249	14,1	14,3	3282	11,1	11,3	3259	14,3	14,5
3417	16,5	16,9	3332	14,0	14,3	3363	11,1	11,3	3341	14,3	14,5
3500	16,5	16,9	3415	14,0	14,3	3445	11,1	11,3	3424	14,3	14,5
3580	16,5	16,9	3498	14,0	14,3	3527	11,1	11,3	3506	14,3	14,5
3661	16,5	16,9	3580	14,0	14,3	3609	11,0	11,3	3588	14,3	14,5
3743	16,5	16,9	3660	14,0	14,3	3692	11,0	11,3	3670	14,3	14,5
3827	16,5	16,9	3741	14,0	14,3	3773	11,0	11,3	3752	14,3	14,5
3910	16,4	16,9	3823	14,0	14,3	3854	11,0	11,3	3834	14,2	14,5
3991	16,4	16,8	3906	13,9	14,3	3935	11,0	11,3	3916	14,2	14,4
4073	16,4	16,8	3987	13,9	14,3	4017	10,9	11,3	3998	14,2	14,4
4156	16,4	16,8	4070	13,9	14,2	4099	10,9	11,3	4081	14,2	14,4
4238	16,4	16,8	4149	13,9	14,2	4181	10,9	11,2	4162	14,2	14,4

4321	16,4	16,8	4231	13,9	14,2	4262	10,9	11,2	4244	14,2	14,4
4402	16,4	16,8	4314	13,8	14,2	4345	10,9	11,2	4326	14,2	14,4
4484	16,3	16,8	4395	13,8	14,2	4425	10,9	11,2	4407	14,2	14,4
4564	16,3	16,8	4477	13,8	14,2	4507	10,8	11,2	4488	14,2	14,4
4646	16,3	16,8	4558	13,8	14,2	4589	10,8	11,2	4570	14,2	14,4
4729	16,3	16,8	4641	13,8	14,2	4670	10,8	11,2	4652	14,2	14,4
4809	16,3	16,8	4722	13,8	14,2	4751	10,8	11,2	4733	14,2	14,4
4891	16,3	16,8	4802	13,8	14,2	4832	10,8	11,2	4814	14,2	14,4
4973	16,3	16,8	4884	13,7	14,2	4915	10,8	11,2	4896	14,2	14,4
5054	16,3	16,7	4967	13,7	14,2	4995	10,7	11,2	4977	14,1	14,4
5136	16,2	16,7	5047	13,7	14,2	5076	10,7	11,2	5058	14,1	14,4
5217	16,2	16,7	5128	13,7	14,2	5158	10,7	11,2	5139	14,1	14,4
5298	16,2	16,7	5208	13,7	14,1	5240	10,7	11,2	5220	14,1	14,4
5377	16,2	16,7	5291	13,7	14,1	5321	10,7	11,2	5301	14,1	14,4
5462	16,2	16,7	5372	13,7	14,1	5402	10,7	11,2	5383	14,1	14,4
5544	16,2	16,7	5455	13,7	14,1	5482	10,7	11,1	5465	14,1	14,4
5627	16,2	16,7	5536	13,7	14,1	5563	10,6	11,1	5547	14,1	14,4
5711	16,2	16,7	5618	13,6	14,1	5646	10,6	11,1	5630	14,1	14,4
5793	16,1	16,7	5699	13,6	14,1	5728	10,6	11,1	5712	14,1	14,4
5874	16,1	16,7	5779	13,6	14,1	5810	10,6	11,1	5793	14,1	14,4
5959	16,1	16,7	5859	13,6	14,1	5893	10,6	11,1	5876	14,1	14,4
6041	16,1	16,7	5939	13,6	14,1	5974	10,6	11,1	5957	14,0	14,4
6124	16,1	16,7	6018	13,6	14,1	6055	10,6	11,1	6038	14,0	14,4
6204	16,1	16,7	6100	13,5	14,1	6137	10,6	11,1	6119	14,0	14,4
6285	16,1	16,7	6181	13,5	14,1	6218	10,5	11,1	6200	14,0	14,4
6367	16,1	16,7	6262	13,5	14,1	6299	10,5	11,1	6281	14,0	14,4
6450	16,1	16,7	6342	13,5	14,1	6380	10,5	11,1	6362	14,0	14,4
6534	16,1	16,7	6421	13,5	14,1	6461	10,5	11,1	6443	14,0	14,3
6616	16,1	16,7	6504	13,5	14,1	6542	10,5	11,1	6525	14,0	14,3
6699	16,0	16,7	6587	13,5	14,1	6623	10,5	11,1	6607	14,0	14,3
6780	16,0	16,6	6671	13,5	14,1	6704	10,5	11,1	6689	14,0	14,3
6862	16,0	16,6	6753	13,4	14,1	6786	10,5	11,1	6771	14,0	14,3
6943	16,0	16,6	6834	13,4	14,1	6869	10,5	11,1	6853	14,0	14,3
7024	16,0	16,6	6917	13,4	14,0	6951	10,5	11,1	6935	14,0	14,3
7107	16,0	16,6	6999	13,4	14,0	7033	10,5	11,1	7000	14,0	14,3
7187	16,0	16,6	7083	13,4	14,0	7114	10,5	11,1			
7268	16,0	16,6	7165	13,4	14,0						

Óleo P2 – R3

100 ppm			500 ppm			1000 ppm			5000 ppm		
t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}	t (s)	IFT	IFT _{LT}
186	22,5	21,8	181	20,2	19,2	138	18,0	17,2	147	16,6	15,6
267	21,7	20,9	259	19,2	18,5	218	17,5	16,2	227	16,1	15,2
348	21,2	20,3	336	18,6	18,0	297	16,8	15,6	306	15,7	14,9
430	20,8	19,8	416	18,3	17,6	378	16,2	15,2	387	15,4	14,7
511	20,4	19,5	495	18,0	17,4	458	15,7	14,9	467	14,9	14,6
591	20,1	19,3	574	17,6	17,2	538	15,3	14,7	547	14,6	14,5
674	19,9	19,1	653	17,3	17,0	619	15,0	14,6	628	14,5	14,4
757	19,7	18,9	731	17,2	16,9	700	14,7	14,4	709	14,4	14,4
841	19,5	18,7	812	17,1	16,8	782	14,6	14,3	791	14,3	14,3
921	19,4	18,6	891	17,0	16,7	862	14,5	14,2	871	14,2	14,3
1003	19,2	18,5	971	16,9	16,6	943	14,4	14,1	952	14,2	14,2
1086	19,1	18,4	1051	16,8	16,5	1025	14,3	14,0	1034	14,1	14,2
1167	19,0	18,3	1131	16,7	16,4	1106	14,2	14,0	1115	14,1	14,1
1252	18,9	18,3	1212	16,6	16,4	1189	14,1	13,9	1198	14,1	14,1
1331	18,8	18,2	1291	16,6	16,3	1268	14,0	13,8	1277	14,0	14,1
1415	18,7	18,1	1373	16,5	16,3	1351	13,9	13,8	1360	14,0	14,1
1494	18,6	18,1	1452	16,4	16,2	1430	13,8	13,7	1439	14,0	14,0
1576	18,5	18,0	1532	16,4	16,2	1511	13,7	13,7	1520	13,9	14,0
1656	18,3	18,0	1612	16,3	16,1	1591	13,6	13,7	1600	13,9	14,0
1738	18,2	17,9	1693	16,3	16,1	1673	13,6	13,6	1682	13,9	14,0
1816	18,2	17,9	1772	16,2	16,1	1752	13,5	13,6	1761	13,9	14,0
1900	18,1	17,8	1853	16,2	16,0	1834	13,5	13,6	1843	13,9	14,0
1978	18,0	17,8	1931	16,2	16,0	1912	13,4	13,5	1921	13,9	13,9
2059	17,9	17,8	2011	16,1	16,0	1992	13,4	13,5	2001	13,8	13,9

2142	17,8	17,7	2093	16,1	16,0	2074	13,3	13,5	2083	13,8	13,9
2225	17,8	17,7	2174	16,1	15,9	2156	13,3	13,5	2165	13,8	13,9
2300	17,7	17,7	2252	16,0	15,9	2235	13,3	13,4	2245	13,8	13,9
2384	17,6	17,6	2333	16,0	15,9	2317	13,2	13,4	2327	13,8	13,9
2464	17,6	17,6	2413	15,9	15,9	2397	13,2	13,4	2407	13,8	13,9
2546	17,5	17,6	2493	15,9	15,8	2478	13,2	13,4	2488	13,7	13,9
2626	17,4	17,6	2573	15,8	15,8	2558	13,2	13,4	2568	13,7	13,9
2708	17,4	17,5	2653	15,8	15,8	2639	13,1	13,3	2649	13,7	13,8
2790	17,3	17,5	2733	15,8	15,8	2720	13,1	13,3	2730	13,7	13,8
2872	17,2	17,5	2814	15,7	15,8	2801	13,1	13,3	2811	13,7	13,8
2952	17,1	17,5	2894	15,7	15,8	2881	13,0	13,3	2891	13,7	13,8
3034	17,1	17,4	2976	15,6	15,7	2963	13,0	13,3	2973	13,7	13,8
3115	17,0	17,4	3058	15,6	15,7	3044	13,0	13,3	3054	13,7	13,8
3196	17,0	17,4	3139	15,5	15,7	3125	13,0	13,2	3135	13,6	13,8
3278	16,9	17,4	3221	15,5	15,7	3207	12,9	13,2	3217	13,6	13,8
3359	16,9	17,4	3303	15,5	15,7	3288	12,9	13,2	3298	13,6	13,8
3439	16,9	17,4	3385	15,4	15,7	3369	12,9	13,2	3379	13,6	13,8
3522	16,8	17,3	3468	15,4	15,7	3451	12,9	13,2	3461	13,6	13,8
3605	16,8	17,3	3551	15,4	15,6	3534	12,9	13,2	3544	13,6	13,8
3689	16,8	17,3	3634	15,3	15,6	3616	12,8	13,2	3627	13,6	13,8
3769	16,7	17,3	3714	15,3	15,6	3696	12,8	13,2	3707	13,6	13,8
3851	16,7	17,3	3795	15,3	15,6	3777	12,8	13,2	3788	13,6	13,8
3934	16,7	17,3	3877	15,3	15,6	3859	12,8	13,1	3870	13,5	13,8
4015	16,7	17,3	3959	15,2	15,6	3940	12,8	13,1	3951	13,5	13,7
4100	16,6	17,2	4042	15,2	15,6	4022	12,7	13,1	4034	13,5	13,7
4179	16,6	17,2	4123	15,2	15,6	4102	12,7	13,1	4114	13,5	13,7
4263	16,6	17,2	4204	15,2	15,6	4184	12,7	13,1	4196	13,5	13,7
4342	16,6	17,2	4284	15,1	15,5	4264	12,7	13,1	4276	13,5	13,7
4424	16,5	17,2	4366	15,1	15,5	4346	12,6	13,1	4358	13,5	13,7
4504	16,5	17,2	4446	15,1	15,5	4426	12,6	13,1	4438	13,5	13,7
4586	16,5	17,2	4528	15,1	15,5	4508	12,6	13,1	4520	13,5	13,7
4664	16,5	17,2	4608	15,0	15,5	4587	12,6	13,1	4599	13,5	13,7
4748	16,4	17,2	4690	15,0	15,5	4668	12,6	13,1	4681	13,5	13,7
4826	16,4	17,1	4770	15,0	15,5	4747	12,5	13,0	4760	13,5	13,7
4907	16,4	17,1	4850	15,0	15,5	4828	12,5	13,0	4841	13,5	13,7
4990	16,4	17,1	4932	15,0	15,5	4910	12,5	13,0	4923	13,5	13,7
5073	16,4	17,1	5015	14,9	15,5	4993	12,5	13,0	5006	13,4	13,7
5148	16,3	17,1	5093	14,9	15,5	5073	12,5	13,0	5086	13,4	13,7
5232	16,3	17,1	5174	14,9	15,5	5155	12,5	13,0	5168	13,4	13,7
5312	16,3	17,1	5254	14,9	15,5	5235	12,4	13,0	5248	13,4	13,7
5394	16,3	17,1	5336	14,9	15,4	5317	12,4	13,0	5330	13,4	13,7
5474	16,3	17,1	5416	14,9	15,4	5397	12,4	13,0	5410	13,4	13,7
5556	16,2	17,1	5498	14,8	15,4	5479	12,4	13,0	5492	13,4	13,7
5639	16,2	17,1	5580	14,8	15,4	5561	12,4	13,0	5574	13,4	13,7
5721	16,2	17,1	5662	14,8	15,4	5643	12,4	13,0	5656	13,4	13,7
5801	16,2	17,0	5743	14,8	15,4	5724	12,3	13,0	5737	13,4	13,7
5883	16,2	17,0	5824	14,8	15,4	5805	12,3	13,0	5818	13,4	13,7
5964	16,2	17,0	5904	14,8	15,4	5885	12,3	13,0	5898	13,4	13,7
6045	16,1	17,0	5984	14,7	15,4	5965	12,3	13,0	5978	13,3	13,7
6127	16,1	17,0	6064	14,7	15,4	6046	12,3	13,0	6059	13,3	13,7
6208	16,1	17,0	6145	14,7	15,4	6127	12,3	12,9	6140	13,3	13,7
6288	16,1	17,0	6226	14,7	15,4	6208	12,3	12,9	6221	13,3	13,7
6371	16,1	17,0	6308	14,7	15,4	6290	12,3	12,9	6303	13,3	13,7
6454	16,1	17,0	6389	14,7	15,4	6372	12,2	12,9	6385	13,3	13,7
6538	16,1	17,0	6470	14,7	15,4	6454	12,2	12,9	6467	13,3	13,7
6618	16,1	17,0	6551	14,6	15,4	6535	12,2	12,9	6548	13,3	13,6
6700	16,0	17,0	6633	14,6	15,4	6617	12,2	12,9	6630	13,3	13,6
6783	16,0	17,0	6715	14,6	15,4	6699	12,2	12,9	6712	13,3	13,6
6864	16,0	17,0	6796	14,6	15,4	6780	12,2	12,9	6793	13,3	13,6
6949	16,0	17,0	6879	14,6	15,3	6862	12,2	12,9	6876	13,3	13,6
7028	16,0	17,0	6960	14,6	15,3	6942	12,2	12,9	6956	13,3	13,6
7112	16,0	16,9	7043	14,6	15,3	7024	12,2	12,9	7039	13,3	13,6
7191	16,0	16,9	7125	14,6	15,3	7100	12,2	12,9			