

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**COMPORTAMENTO INTERFACIAL DE ASFALTENOS
EM SISTEMAS ÓLEO/ÁGUA VIA TENSIOMETRIA DE
GOTA PENDENTE: ESTUDOS CINÉTICOS E DE
EQUILÍBRIO.**

Autor: Walisson de Jesus Souza Morais

Orientadores: Prof. Cesar Costapinto Santana, D. Sc.

Prof. Cláudio Dariva, D. Sc.

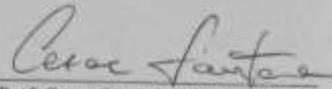
ARACAJU, SE-BRASIL.
NOVEMBRO DE 2017

COMPORTAMENTO INTERFACIAL DE ASFALTENOS EM SISTEMAS
ÓLEO/ÁGUA VIA TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE: ESTUDOS
CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO.

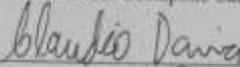
Walisson de Jesus Souza Morais

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

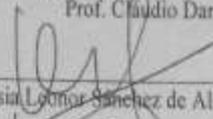
Aprovada por:



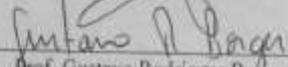
Prof. Cesar Costapinto Santana, D. Sc.



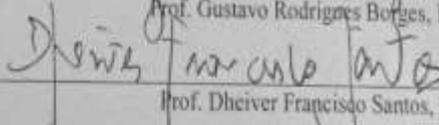
Prof. Claudio Dariva, D. Sc.



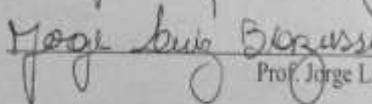
Prof.^a Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, D.Sc.



Prof. Gustavo Rodrigues Borges, D. Sc.



Prof. Dheiver Francisco Santos, D. Sc.



Prof. Jorge Luiz Biazussi, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL,
NOVEMBRO DE 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

M827c Morais, Walisson de Jesus Souza
Comportamento interfacial de asfaltamento em sistema óleo/água via
tensiometria de gota pendente: estudo cinético e de equilíbrio / Walisson de
Jesus Souza Morais ; orientação [de] Prof. Cesar Costapinto Santana,
Prof. Dr. Cláudio Dariva – Aracaju: UNIT, 2017.

106 f. il ; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade
Tiradentes, 2017
Inclui bibliografia.

1. Asfalto. 2. IFT. 3. Módulo de elasticidade. 4. Adsorção em interfaces
fluídos-fluido. I. Morais, Walisson de Jesus Souza. II. Santana, Cesar
Costapinto (orient.). III. Dariva, Cláudio (orient.) IV. Universidade
Tiradentes. V. Título.

CDU: 665.637.3.081.2

Aos meus avós
Ao meu Pai e minha Mãe
Aos meus irmãos
À minha família

Agradecimentos

Neste grande momento gostaria de agradecer, primeiramente a DEUS pela benção, coragem, disposição, proteção, saúde, companheirismo, grande amigo e pai, e por permitir a realização e conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais Antônio Carlos e Maria Mônica, aos meus avós Antônio Manuel e Maria Barreto, aos meus irmãos Antônio Carlos e Flávia Bianca, aos tios e aos primos pelo incentivo/apoio, por acreditar e apostar na minha capacidade e por estarem sempre dispostos a ajudar e superar os momentos difíceis e também pela alegria de ser tio e padrinho.

Aos professores e orientadores: Cesar Costapinto Santana, Cláudio Dariva e ao Alexandre Ferreira Santos pela grande amizade, apoio, confiança, paciência e pela excelente orientação durante todas as fases do doutorado.

Ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes pelo conhecimento repassado. Em especial aos professores Gustavo Rodrigues, Silvia Egues Dariva e Elton Franceschi pela amizade, disposição e atenção e principalmente pelas contribuições construtivas na realização deste estudo. A professora Ester Fraga Vilas-Bôas Carvalho do Nascimento pela atenção e amizade e as secretárias do programa PEP pelo ótimo atendimento e atenção.

Aos meus colegas e amigos do NUESC, em especial Aline, Leila, Fabiane, Denisson, Robson, Técio, Reginaldo, Ana Luiza, Leonardo, Marcela Meneses, Milson, João Henrique, Alexandre, Elisângela, Adélia, Juliana de Conto, Cliff e entre outros que convive durante todos esses anos.

Aos grandes amigos da graduação, em especial Kelmer Palma Pinto, Victor Souza Goulart, Tarcísio Cerdeira, Monique, Saulo, Ytalo, André, Wendell, Athos, Allan, Roberto Rodrigues, Willams, Tales, Bruno, Valdson, Rodrigo, Bruna, Aírlisson, Nilson, Thiago, Paulo, Said, Américo, Pierre e Yuri. E também as coordenadoras e amigas professoras Elayne Emilia Santos Souza (pelo incentivo na pesquisa, quando ainda era participante da iniciação científica) e Marcela Hardmam.

Aos grandes amigos e irmãos do coração, em especial Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira e a esposa Fabiane e seus filhos, Anderson Alles de Jesus, Leandro Rafael, Joanna, Aline, Wilson Linhares, Alexander Junges e a esposa Katia, Dheiver Francisco, Fábio Rocha, Camila Santana, Douglas Rafael, Arley Alles Cruz, Katilla Monique Costa Santos, Marcus, Leonardo, Marcela Meneses, Gilderlan e Cleiton José.

A Universidade Tiradentes pela estrutura e seus funcionários e a FAPITEC pelo apoio financeiro e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) – ITP.

Resumo da tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

COMPORTAMENTO INTERFACIAL DE ASFALTENOS EM SISTEMAS ÓLEO/ÁGUA VIA TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO.

Walisson de Jesus Souza Morais

As propriedades interfaciais reológicas dilatacionais são de suma importância em sistemas coloidais, por causa da possibilidade de estudar as mudanças na tensão interfacial como uma consequência dos processos de relaxação e difusão na interface, podendo ainda analisar a atividade interfacial e o comportamento mecânico dos tensoativos nas interfaces em diferentes sistemas coloidais a exemplo das emulsões de petróleo. A determinação do módulo de elasticidade é crucial para a caracterização do comportamento interfacial de filmes contendo asfaltenos em interfaces. No presente estudo, a técnica de tensiometria de gota pendente foi usada para uma melhor descrição das propriedades interfaciais reológicas de asfaltenos, extraídos de dois petróleos brasileiros, em interfaces tolueno/água e heptol (heptano+tolueno)/água, variando-se as proporções de solventes orgânicos em 1:1 e 1,5:1 e a concentração de asfaltenos. Aplicabilidade das isotermas de adsorção e equações de estado de Gibbs e Langmuir foram investigadas para os sistemas estudados. Para sistemas contendo um bom solvente (tolueno), a atração entre as moléculas do solvente e moléculas de asfalto é forte devido a sua alta solubilidade, reduzindo assim a atividade interfacial de moléculas de asfalto. Enquanto para sistemas contendo um mau solvente (heptol, 1:1 e 1,5:1) a interação entre a molécula de asfalto e as moléculas do solvente é fraca, resultando em um incremento na atividade interfacial das moléculas de asfaltenos. As propriedades interfaciais reológicas dilatacionais dos sistemas estudados (IFT, pressão de superfície e módulo de elasticidade) dependem exclusivamente da cobertura interfacial. Tais resultados são úteis para entender como ocorrem os processos de adsorção de asfaltenos em interfaces fluido/fluido à nível microscópico.

Palavras-chave: Asfaltenos, IFT, módulo de elasticidade, adsorção em interfaces fluido-fluido.

Abstract of Thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc).

COMPORTAMENTO INTERFACIAL DE ASFALTENOS EM SISTEMAS ÓLEO/ÁGUA VIA TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO.

Walisson de Jesus Souza Morais

The dilatational rheological interfacial properties are important in colloidal systems due to the possibility of studying changes in the interfacial tension because of interface relaxation and diffusion. Information on these properties enables analyses on the interfacial activity and mechanical behavior of surfactants in the interfaces for different colloidal systems such as petroleum emulsions. The determination of elastic modulus is crucial for characterizing the interfacial behavior of films containing asphaltenes at interfaces. In this study, the pendant drop tensiometry technique was used to describe the rheological interfacial properties of asphaltenes extracted from two Brazilian oils at toluene/water and heptol (heptane + toluene)/water interfaces under varying proportions of organic solvents (1:1 and 1.5:1) and asphaltene concentrations. The applicability of adsorption isotherms models for involving Gibbs theory and Langmuir equation was investigated for the systems studied. For systems containing a good solvent (toluene), the attraction between the solvent and asphaltene molecules was stronger due to their high solubility, thereby reducing the interfacial activity of asphaltene molecules. For systems containing poor solvents (heptol 1:1 and 1.5:1), the interaction between the asphaltene and solvent molecules was weak, resulting in an increase in the interfacial activity of asphaltenes. The dilatational rheological interfacial properties of the systems studied (IFT, surface pressure, and elastic modulus) depend exclusively on the interfacial coverage. These results are useful to understand how asphaltene adsorption processes occur at fluid/fluid interfaces at the microscopic level.

Keywords: Asphaltenes, IFT, modulus of elasticity, fluid/fluid interface adsorption.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS.....	18
	2.1 Geral.....	18
	2.2 Específicos.....	18
3	REVISÃO DA LITERATURA	19
	3.1 Petróleo	19
	3.2 Asfaltenos.....	20
	3.3 Emulsão.....	21
	3.3.1 Aspectos gerais.....	21
	3.3.1.1 Formação	23
	3.3.1.2 Estabilização	23
	3.3.1.3 Desestabilização.....	24
	3.4 Fenômenos Interfaciais: Adsorção e Dessorção.....	26
	3.4.1 Interface	27
	3.4.2 Tensão Superficial e Interfacial	28
	3.4.3 Tensão Superficial Dinâmica.....	30
	3.4.4 Medidas de Tensão Interfacial.....	32
	3.4.5 Concentração de superfície em excesso	41
	3.4.5.1 Isoterma de Adsorção de Henry	43
	3.4.5.2 Isoterma de Adsorção de Langmuir.....	44
	3.4.5.3 Isoterma de Adsorção de Frumkin.....	44
	3.4.5.4 Isoterma de Adsorção de Freundlich	45
	3.4.5.5 Isoterma de Adsorção de Volmer	45
	3.4.6 Efeito do Tempo sobre a Tensão Interfacial	46
	3.4.6.1 Modelos de Adsorção Dinâmica	46
	3.4.6.1.1 Aproximação por difusão controlada em curto tempo.....	47
	3.4.6.1.2 Aproximação por difusão controlada em longo tempo	48
	3.4.6.2 Modelo de Decaimento Exponencial.....	48
	3.4.6.3 Modelo Empírico.....	49
	3.4.7 Módulo Dilatacional Interfacial.....	49
4	ESTADO DA ARTE	51
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
	5.1 Características dos Petróleos	55
	5.2 Preparação dos Asfaltenos.....	56
	5.3 Solventes.....	59

5.4	Aferições de Densidades.....	59
5.5	Medidas de Tensão Interfacial e Reologia Dilatacional.....	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
6.1	Aferições de Densidades.....	64
6.2	Testes de Tensão Interfacial	65
6.3	Módulo de elasticidade como função da pressão de superfície.....	81
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	87
7.1	Conclusões.....	87
7.2	Sugestões para Futuros Trabalhos	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
9	ANEXOS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas moleculares: a) asfaltenos; b) resinas e c) ácidos naftênicos (<i>adaptado de LANGEVIN et al., 2004</i>).....	20
Figura 2: Modelo de Yen-Mullins que incorpora a estrutura da molécula, o nano agregado e o <i>cluster</i> de moléculas de asfaltenos (<i>adaptado de MULLINS, 2010</i>).....	21
Figura 3: Tipos de Emulsões presentes num sistema composto de água e óleo (<i>adaptado de BOUYER et al., 2012</i>).....	22
Figura 4: Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo (<i>adaptado de KHAN et al., 2011</i>).....	23
Figura 5: Três diferentes maneiras de alteração da tensão superficial de um sistema dependendo do tipo de composto utilizado (<i>adaptado de HOLMBERG et al., 2002</i>).....	30
Figura 6: Etapas de migração do tensoativo para a superfície da solução até o equilíbrio (<i>adaptado de HOLMBERG et al., 2002</i>).....	31
Figura 7: Método da placa de Wilhelmy (<i>adaptado de DALTIM, 2011</i>).....	33
Figura 8: Método do anel de Du Nouy (<i>adaptado de DALTIM, 2011</i>).....	33
Figura 9: Seção de uma superfície arbitrária (<i>adaptado de ADAMSON E GAST, 1997</i>).....	34
Figura 10: Método da ascensão capilar (à esquerda); (a-c) Método do peso ou volume da gota (à direita); (a) Aproximação ao balanço de forças; (b) Medição da tensão superficial; (c) Medição da tensão interfacial (à direita) (<i>adaptado de DRELICH et al, 2002; TROPEA et al, 2007</i>).....	36
Figura 11: Método da gota pendente (à esquerda); Método da gota séssil (à direita) (<i>adaptado de TROPEA et al., 2007; DRELICH et al, 2002</i>).....	37
Figura 12: Gota pendente formada (esquerda) e o princípio de ajuste do perfil calculado da gota ..esféricas (<i>adaptado de MILLER et al., 2010</i>).....	38
Figura 13: Método da gota giratória (à esquerda); (a, b) Método da micropipeta (à direita); (a) Baseado na diferença de pressão; (b) Baseado na força de deformação (<i>adaptado de TROPEA et al, 2007; DRELICH et al, 2002</i>).....	39
Figura 14: Geometria de uma gota girante (<i>adaptado de DEMARQUETTE e KAMAL, 1997</i>).....	40
Figura 15: Representação esquemática do processo de adsorção de espécies tensoativas (<i>adaptado de WANG, 1997</i>).....	47
Figura 16: Visão geral do procedimento adotado para a etapa de extração de asfaltenos.....	57
Figura 17: (a) Solução de heptano+petróleo; (b) as partículas sólidas presentes no filtro e (c) quantificação das partículas sólidas.....	57
Figura 18: Visão geral do preparo das fases oleosas e aquosas e aferição de suas densidades.....	58
Figura 19: Equipamento do tipo sonicador utilizado para homogeneizar as amostras.....	59
Figura 20: Densímetro digital DMA-4500 (Anton Paar).....	59
Figura 21: Partes cruciais do tensiômetro de gota pendente IT Concept: 1. Computador pessoal para o controle dos experimentos e a determinação das propriedades interfaciais; 2. Controle do motor; 3. Uma câmera CCD; 4. Motor de corrente contínua para o controle do volume de queda ou ascensão; 5. Seringa de vidro; 6. Agulha com forma ascendente; 7. Uma cubeta contendo a gota de óleo na fase aquosa; 8. Uma lâmpada de halogéneo como fonte de luz; 9. Bancada Óptica.....	60

Figura 22: Visão real do tensiômetro e dos seus componentes disponível no laboratório do NUESC. a) sistema tensiômetro/computador. b) imagem do conjunto completo do tensiômetro; c) imagem do conjunto cubeta/seringa e da câmera CCD. d) seringa, cubeta e agulha em formato U.....	61
Figura 23: Visão geral do procedimento do tensiômetro de gota pendente IT Concept.....	62
Figura 24: Visão geral dos dados experimentais das DIFTs dos sistemas estudados foram modelados usando os modelos cinéticos (adsorção dinâmica - aproximações por difusão controlada em curto e longo tempo, decaimento exponencial e empírico.) e de equilíbrio (equações de estado e isoterma de adsorção- Gibbs e Langmuir).....	62
Figura 25: Visão geral sobre comportamento das IFTs ao longo do tempo dos sistemas estudados associado às etapas de migração das moléculas de asfaltenos para as interfaces óleo-água.....	66
Figura 26: DIFTs dos sistemas modelo óleo/água para o petróleo A para diferentes concentrações de asfaltenos, em interfaces: a) tolueno/água; b) heptol 1:1/água; c) heptol 1,5:1/água.....	68
Figura 27: DIFTs dos sistemas modelo óleo/água para o petróleo B para diferentes concentrações de asfaltenos, em interfaces: a) tolueno/água; b) heptol 1:1/água; c) heptol 1,5:1/água.....	69
Figura 28: Os tempos característicos da DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos/água na concentração de 500ppm versus $\gamma_0 - \gamma_{tyt} - \gamma_e$ baseada na equação empírica (Eq.43) para asfaltenos extraídos do petróleo A.....	73
Figura 29: DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos, heptol 1:1+asfaltenos e heptol 1,5:1+asfaltenos/água na concentração de 500ppm versus $\gamma_0 - \gamma_{tyt} - \gamma_e$ baseada na equação empírica (Eq. 43). a) Asfaltenos extraído do petróleo A. b) Asfaltenos extraído do petróleo B.	74
Figura 30: DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos, heptol 1:1+asfaltenos e heptol 1,5:1+asfaltenos/água extraído do petróleo A na concentração de 200ppm baseada nos modelos empírico (Eq.43) e decaimento exponencial (Eq.42).....	75
Figura 31: O comportamento da isoterma de adsorção associado ao processo de migração das moléculas de asfaltenos para interface óleo-água.....	76
Figura 32: Os gráficos Γ versus C das moléculas de asfaltenos, extraídos do Petróleo A, em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1 com o ajuste do modelo de Langmuir (Eq. 31).....	77
Figura 33: Os gráficos Γ versus C das moléculas de asfaltenos, extraídos do Petróleo B, em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1 com o ajuste do modelo de Langmuir (Eq. 31).....	77
Figura 34: Tensão interfacial de equilíbrio (IFT _{eq}) como função da concentração de asfaltenos extraídos dos petróleos A (a) e B (b) nos sistemas contendo tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1. A linha sólida representa a isoterma de adsorção de Langmuir (Eqs 31 e 32).....	80
Figura 35: Perfis dos módulos de elasticidade como função da concentração de asfaltenos (extraídos do petróleo A) nos tempos de envelhecimento de 30, 60, 90 e 120 minutos nos sistemas contendo: a) Tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1.....	82
Figura 36: Perfis dos módulos de elasticidade como função da concentração de asfaltenos (extraídos do petróleo B) nos tempos de envelhecimento de 30, 60, 90 e 120 minutos nos sistemas contendo: a) Tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1.....	83
Figura 37: Módulo de elasticidade versus pressão de superfície dos asfaltenos extraídos dos petróleos A para todas as medidas, incluindo diferentes tempos e concentrações (25 até 500 ppm) na frequência de 0,1 Hz em sistemas contendo: a) tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1, aplicando-se a isoterma de adsorção de Langmuir (Eq. 46).....	84
Figura 38: Módulo de elasticidade versus pressão de superfície dos asfaltenos extraídos dos petróleos B para todas as medidas, incluindo diferentes tempos e concentrações (25 até 500 ppm) na frequência de 0,1 Hz em sistemas contendo: a) tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1, aplicando-se a isoterma de adsorção de Langmuir (Eq. 46).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da superfície dinâmica e os métodos da tensão interfacial (<i>adaptado</i> de DRELICH <i>et al.</i> , 2002).	41
Tabela 2: Os módulos de elasticidade combinados com as isotermas de adsorção e equações de estados mais usadas (<i>adaptado</i> de BROZE, 1999).	50
Tabela 3: Propriedades dos petróleos A e B.	55
Tabela 4: Densidades da Fase Óleo do Petróleo A e B com diferentes concentrações de asfaltenos.	64
Tabela 5: Dados experimentais de tensão interfacial de equilíbrio (IFTeq) como uma função da concentração de asfaltenos extraídos dos petróleos A e B em sistemas 1 (tolueno/água), 2 (heptol 1:1/água), e 3 (heptol 1,5:1/água).	69
Tabela 6: Os parâmetros de adsorção da isoterma de Langmuir obtidos a partir nos sistemas modelos de asfaltenos extraídos dos petróleos A e B contendo tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1.	79
Tabela 7: A área de seção transversal ocupada pelas moléculas de asfaltenos (extraídos do petróleo A e B) adsorvidas em diferentes interfaces óleo-água.	79
Tabela A1: Coeficiente de difusão para soluções de asfaltenos em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1 usando os modelos de dinâmica de adsorção de difusão-controlada para aproximação de tempos curtos e longos.	98
Tabela A2: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo tolueno+asfaltenos/água do petróleo A.	99
Tabela A3: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1:1+asfaltenos/água do petróleo A.	100
Tabela A4: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1,5:1+asfaltenos/água do petróleo A.	101
Tabela A5: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo tolueno+asfaltenos/água do petróleo B.	102
Tabela A6: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1:1+asfaltenos/água do petróleo B.	103
Tabela A7: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1,5:1+asfaltenos/água do petróleo A.	104
Tabela A8: Os tempos característicos da fração asfáltica do petróleo A usando o modelo empírico.	105
Tabela A9: Os tempos característicos da fração asfáltica do petróleo B usando o modelo empírico.	106

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é utilizado para compor parte da demanda energética mundial. Durante a fase de exploração e produção de petróleo, é comum a produção de petróleos leves, pesados e extrapesados com um percentual de água associada (natural do reservatório ou injetada mediante a aplicação dos métodos de recuperação) e, na maioria das vezes, com a presença de gás no reservatório. As emulsões são formadas a partir do cisalhamento da mistura (água/óleo/gás) durante a elevação natural e artificial do petróleo em reservatórios, em que tal mistura é encaminhada para a etapa de processamento primário do petróleo. Tal etapa é constituída por vasos separadores gravitacionais ou centrífugos e tem como objetivo separar os fluidos produzidos e tratá-los individualmente, quando for necessário. A estabilidade e a separação de sistemas coloidais de sistemas líquido-líquido tal como as emulsões água-óleo ou óleo-água é um dos problemas mais complexos no âmbito da ciência coloidal.

As propriedades do filme interfacial formado por tensoativos naturais do petróleo adsorvidos sobre as gotículas de água emulsionadas no óleo estão inteiramente ligadas à estabilidades destas emulsões, e sua compreensão reflete no desenvolvimento de processos de separação mais eficientes entre a água e o óleo. Os asfaltenos juntamente com as resinas são apontados como os principais responsáveis pelos fenômenos envolvidos durante o processo de adsorção em interfaces. Tais tensoativos apresentam a capacidade de reduzir a tensão interfacial (IFT) em sistemas diluídos devido ao seu caráter anfifílico (afinidade com ambas as fases) adsorvendo-se sobre a interface óleo-água.

Em geral, os componentes polares contidos nas estruturas dos asfaltenos são facilmente adsorvidos na superfície da rocha reservatória, ocasionando sérios problemas de recuperação avançada de petróleo (EOR) a exemplo da limitação na extração de petróleo e depleção do reservatório. Além disso, o efeito da solubilidade no processo da adsorção de asfaltenos em interfaces é fundamental para a indústria petrolífera, pelo fato de representar um papel importante na predição de problemas durante o desenvolvimento de campos petrolíferos (LEONTARITIS e MANSOORI, 1987; WOLCOTT *et al.*, 1993; BRANCO *et al.*, 2001; MASLIYAH *et al.*, 2004).

Por outro lado, a IFT desempenha um papel importante no *design* e operação dos processos de transferência de massa tais como destilação, adsorção, absorção e extração (JIMENEZ *et al.*, 2001; SHAHBAZ *et al.*, 2012). As medidas experimentais quantitativas das IFTs em interfaces óleo-água podem ajudar no entendimento do comportamento interfacial e na estabilidade de emulsões (YAN *et al.*, 1999; POTEAU *et al.*, 2005). Normalmente, a IFT de interfaces óleo-água diminui com o aumento da variação da concentração de asfaltenos, indicando a adsorção de asfaltenos na interface e, portanto, dificultando o fenômeno de coalescência entre as gotas (POTEAU *et al.*, 2005; GAO *et al.*, 2010). Desta maneira, os dados experimentais de IFT podem ser explicados a partir da aplicação isotermas de adsorção e equações de estado. As mais comuns são as isotermas de Gibbs, Henry, Langmuir, Frumkin e Freundlich, em que são usadas para descrever o processo de adsorção de tensoativos em interfaces do tipo líquido-ar, líquido-líquido e líquido-sólido (EASTOE E DALTON, 2000).

As propriedades interfaciais reológicas dilatacionais são de suma importância em sistemas coloidais, por causa da possibilidade de estudar as mudanças na IFT como uma consequência dos processos de relaxação e difusão na interface (TURGMAN-COHEN *et al.*, 2009; RAVERA *et al.*, 2010). Além disso, pode-se analisar a atividade interfacial e o comportamento mecânico dos tensoativos nas interfaces em diferentes sistemas coloidais a exemplo das emulsões de petróleo (ERNI, 2011; ANGLE e HUA, 2012; NENNINGSLAND *et al.*, 2014). Contudo, a determinação do módulo de elasticidade (módulo dilatacional interfacial) é crucial para a caracterização do comportamento interfacial de filmes contendo asfaltenos em interfaces (YARRANTON *et al.*, 2007).

RANE *et al.*, (2012) apresentaram uma metodologia para avaliar a cinética de adsorção de asfaltenos em interfaces óleo-água, aplicando a técnica de tensiometria de gota pendente. Esses experimentos foram feitos para diferentes concentrações de asfaltenos (10-500ppm) e viscosidades de solventes. RANE *et al.*, (2013) estudaram o comportamento das propriedades interfaciais reológicas dilatacionais de asfaltenos em interfaces óleo-água com o intuito de elucidar o seu estado médio e composicional em solução, aplicando o modelo de isoterma de Langmuir tanto para os dados experimentais de IFT quanto nos valores do módulo de elasticidade instantânea. Os autores demonstraram a interpretação e uma correlação entre o modelo e os dados experimentais.

PRADILLA *et al.*, (2015) estudaram as interações presentes em uma interface mista contendo asfaltenos e desemulsificante (nomeado de Brij-93). Os autores investigaram a adsorção de compostos individuais em interfaces do tipo líquido-líquido a partir da obtenção de parâmetros de equilíbrio, utilizando um equipamento que analisa o formato da gota por assimetria de eixos (ADSA - Axisymmetric Drop Shape Analysis) e o método do anel Du Nouy. Além disso, os autores usaram as equações de estados e as isotermas de adsorção (Langmuir e Frunkim) para descrever os dados experimentais da tensão interfacial em função do tempo. Os autores concluíram que estes resultados fornecem uma visão geral de processos de coalescência e desestabilização de emulsões a partir dos dados de tensão interfacial, onde a isoterma de adsorção de Langmuir mostrou-se adequada.

Recentemente, LASHKARBOLOOKI *et al.*, (2016) fizeram um estudo dos mecanismos envolvidos na tensão interfacial dinâmica de dois petróleos com características distintas em função da variação de pressão (500 até 4000psi), e temperatura entre 30 a 80°C utilizando a técnica de tensiometria de gota pendente. DIFTs foram modeladas utilizando modelo empírico, modelo de dinâmica de adsorção e modelo de decaimento exponencial. Os autores revelaram a possibilidade de estudar os mecanismos envolvidos em sistemas modelos e reais.

Dentro deste contexto, a adsorção de tensoativos em interfaces líquido-líquido é fortemente encontrada na formação e na estabilidade de emulsões de petróleo. Por exemplo, o processo de adsorção em interfaces líquido-líquido é um parâmetro importante na escolha do tratamento com emulsões de petróleo. Contudo, o processo de adsorção de asfaltenos em interfaces do tipo líquido-líquido normalmente é estudado a partir de um processo em batelada, em que os asfaltenos são extraídos de um petróleo e resolubilizados em um solvente modelo tal como tolueno ou Heptol (Heptano+Tolueno). Alguns fenômenos são atribuídos à atividade interfacial dos asfaltenos, a exemplo da capacidade de formar partículas em suspensão durante a produção e operações de refino, a adsorção sobre sólidos na rocha reservatória e a formação de emulsões estáveis entre óleo e água. A formação de emulsões estáveis entre óleo e água acontece devido à queda de pressão durante a produção ou pelo turbilhonamento e cisalhamento nos equipamentos de superfície. Assim, os gastos excessivos são dispensados em operações de desidratação, e manutenção/reposição de equipamentos.

Contudo, a técnica de tensiometria de gota pendente será utilizada como ferramenta fundamental para analisar os processos de cinética e adsorção de asfaltenos em interfaces óleo-água. Desta forma, o presente estudo contribui no entendimento dos processos de cinética e adsorção de asfaltenos em interfaces fluido/fluido à nível microscópico, possibilitando quantificar dados experimentais das propriedades reológicas dilatacionais em função do efeito do solvente (tolueno e heptol), tempo e concentração de asfalto.

Além deste capítulo introdutório, esta tese está organizada sob a forma de mais 8 capítulos:

- ✓ Capítulo 2 – Aponta os objetivos geral e específicos deste trabalho.
- ✓ Capítulo 3 – Aborda uma revisão bibliográfica sobre os tópicos pontuais do petróleo a exemplo dos tensoativos naturais presentes, dos aspectos gerais das emulsões (formação, estabilização e desestabilização), dos fenômenos interfaciais envolvidos, das propriedades reológicas dilatacionais, dos processos de adsorção e dessorção e os tipos de equações de estado e isothermas de adsorção.
- ✓ Capítulo 4 – Apresenta o “estado da arte” relacionado ao presente trabalho.
- ✓ Capítulo 5 – Apresenta os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento desse estudo.
- ✓ Capítulo 6 – São apresentados os resultados e as discussões referentes às propriedades reológicas dilatacionais sob diferentes condições de adsorção (tempo, concentração e tipo de solvente) e as equações de estado e isothermas de adsorção usadas.
- ✓ Capítulo 7 – Reporta as conclusões do presente trabalho e as sugestões para futuros trabalhos.
- ✓ Capítulo 8 – Apresenta as referências bibliográficas utilizadas nesse estudo.
- ✓ Capítulo 9 – Exibe os apêndices referentes ao presente estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Avaliar o comportamento interfacial de asfaltenos em interfaces óleo/água via tensiometria de gota pendente.

2.2 Específicos

- Realizar o processo de extração dos asfaltenos de dois petróleos brasileiros distintos através de uma adaptação da norma ASTM 6560-00 (2000);
- Preparar sistemas modelos de óleo (tolueno, heptol 1:1 e 1,5:1)/água com concentração de asfaltenos de 0 até 500 ppm;
- Obter dados experimentais das propriedades interfaciais reológicas dilatacionais dos sistemas modelos óleo (heptano-tolueno/asfaltenos)/água, empregando a técnica de tensiometria de gota pendente como função do tempo e da variação da concentração de asfaltenos para razões de heptol de 1:1 e 1,5:1;
- Aplicar os modelos de Tensão Interfacial Dinâmica (DIFT) tais como modelo de adsorção dinâmica, modelo de decaimento exponencial e o modelo empírico, a partir dos dados experimentais dos sistemas modelos óleo/água obtidos.
- Correlacionar os dados experimentais das propriedades interfaciais reológicas dilatacionais obtidos com as equações de estado e isotermas de adsorção de Gibbs e Langmuir.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre os tópicos mais pontuais do petróleo a exemplo dos tensoativos naturais presentes, dos aspectos gerais das emulsões (formação, estabilização e desestabilização) e dos fenômenos interfaciais envolvidos.

3.1 Petróleo

O petróleo pode ser definido quanto à sua composição química como uma mistura complexa de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos (podendo chegar a mais de 90 % de sua composição) e não-hidrocarbonetos compostos por derivados orgânicos sulfurados (presentes como mercaptans, sulfetos, ácido sulfídrico, etc.) nitrogenados (presentes como piridina, pirrol, quinolina, porfirinas, etc.), oxigenados (presentes como ácidos carboxílicos e naftênicos, fenol, cresol) e organometálicos. Em geral o petróleo é inflamável à temperatura ambiente, e suas propriedades físicas apresentam grandes variações como, densidades relativas entre 0,80 a 1,0, pode-se ter petróleos muito fluidos e claros, com grandes quantidades de destilados leves, até petróleos muito viscosos e escuros com grandes quantidades de destilados pesados (THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2014). Normalmente o petróleo apresenta-se como um líquido escuro, oleoso, onde micelas e ou outros agregados moleculares de diferentes tamanhos e composição são encontrados (MURGICH *et al.*, 1996).

Os componentes presentes no petróleo também podem ser agrupados em quatro classes principais, sendo este critério baseado em solubilidades, conhecido como análise SARA, que é um método de fracionamento no qual o petróleo é separado em saturados (alcanos e cicloparafinas), aromáticos (hidrocarbonetos mono, di e poliaromáticos), resinas (fração constituídas de moléculas polares contendo heteroátomos nitrogênio, oxigênio e enxofre e também pelos ácidos naftênicos) e asfaltenos (são moléculas similares às resinas, porém possuindo maior massa molecular e núcleo poliaromático). As resinas e os asfaltenos possuem espécies não voláteis, de difícil quantificação. A

Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos asfaltenos, das resinas e dos ácidos naftênicos (SJÖBLOM *et al.*, 2003; SPEIGHT, 2014).

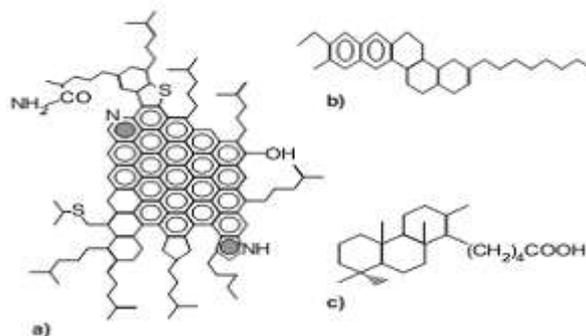


Figura 1: Estruturas moleculares: a) asfaltenos; b) resinas e c) ácidos naftênicos (*adaptado de LANGEVIN et al.*, 2004).

3.2 Asfaltenos

Os asfaltenos são comumente definidos como a fração do petróleo insolúvel em n-alcenos (a exemplo de n-pentano e n-heptano) e solúveis em componentes aromáticos (como o caso do tolueno ou xileno). Eles destacam-se como os principais componentes polares do petróleo e representam a maior porção de compostos interfacialmente ativos do petróleo. Além disso, são apontados como principal responsável pelos fenômenos de adsorção em interfaces, conhecidos comumente como tensoativo natural presente no petróleo. Esses tensoativos apresentam como principal característica a habilidade de reduzir a tensão interfacial (IFT) em sistemas diluídos. Devido a sua característica anfifílica onde sua parte hidrofílica tem uma afinidade pela água e sua parte hidrofóbica apresenta afinidade com o óleo, adsorvendo sobre a interface óleo-água (LOW *et al.*, 2007; SPEIGHT, 2007). Dentro deste contexto, os principais tópicos dos asfaltenos incluem as estruturas de asfaltenos, comportamento de asfaltenos em interfaces, precipitação, deposição e dissolução (CADENA-NAVA *et al.*, 2007; MULLINS, 2007; HOEPFNER *et al.*, 2013).

Em geral, os componentes polares contidos nas estruturas dos asfaltenos são facilmente adsorvidos na superfície da rocha reservatória, ocasionando sérios problemas de recuperação avançada de petróleo pesado (EOR) a exemplo da limitação na extração de petróleo e depleção do reservatório (MARCZEWSKI e SZYMULA, 2003; MOUSAVI-DEHGHANI *et al.*, 2004; MENDOZA *et al.*, 2009). Os asfaltenos geralmente podem se adsorver em superfícies na forma de agregados coloidais com

diferentes tamanhos ou como moléculas individuais (ACEVEDO *et al.*, 2000; CHIANELLI *et al.*, 2007). No trabalho de MOHAMMED *et al.* (1993) foi observado que os asfaltenos apresentam a capacidade em formar uma monocamada em interface ar-água. Alguns trabalhos indicam que as moléculas de asfaltenos adsorvidas e partículas coloidais são coletivamente responsáveis pela estabilização de emulsões água-em-óleo, dependendo fortemente das razões das misturas heptano e tolueno em soluções de heptol (ELEY *et al.*, 1988; LEBLANC *et al.*, 1989; MCCLEAN e KILPATRICK, 1997 a; MCCLEAN e KILPATRICK, 1997 b; ZHANG *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2005). A Figura 2 ilustra o diagrama do modelo de Yen-Mullins que incorpora a estrutura da molécula, o nano agregado e o *cluster* de moléculas de asfaltenos.



Figura 2: Modelo de Yen-Mullins que incorpora a estrutura da molécula, o nano agregado e o *cluster* de moléculas de asfaltenos (*adaptado* de MULLINS, 2010).

Desta maneira, por definição, os asfaltenos são formados por compostos aromáticos com π ligações, sofrem interações do tipo ácido-base e associam-se através de ligações hidrogênio e formam grandes partículas não dissolvidas que, numa fase posterior, tendem a formar aglomerados e/ou *clusters* e a precipitar formando depósitos indesejados (MULLINS, 2010).

3.3 Emulsão

3.3.1 Aspectos gerais

As emulsões são misturas heterogêneas de pelo menos um líquido imiscível, disperso em outro na forma de gotículas (ARNOLD e SMITH, 1992; CAMBIELLA *et al.*, 2006; TANSEL e SEVIMOGLU, 2006; CHEN *et al.*, 2011). Em geral o tamanho dessas partículas se situa numa faixa de 1 a 10 μm , podendo assim exceder os limites usuais de colóides em tamanho (maiores do que 1 μm) (GAO *et al.*, 2010). Esta definição comumente é aceita para uma microemulsão em uma emulsão termodinamicamente

estável (ISRAELACHVILI, 1994). Além da vasta importância na indústria do petróleo, as emulsões são importantes também em uma larga faixa de aplicações industriais, como cosmética, farmacêutica, alimentícias e tintas (GEORGIEVA *et al.*, 2009; KILPATRICK, 2012). A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões de petróleo, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas (AUFLEM, 2002). Os agentes emulsificantes apresentam em suas moléculas regiões polares e apolares que lhes conferem um caráter anfifílico (hidrofóbico e hidrofílico), isto é dupla afinidade, tanto pela fase polar como pela fase apolar. (ARDITTY *et al.*, 2004). Na indústria de petróleo, as emulsões podem ser encontradas em quase todas as etapas da cadeia produtiva, desde a exploração até o refino.

De acordo com SCHRAMM (2005), na maioria das emulsões, um dos líquidos é aquoso, enquanto o outro é composto por hidrocarbonetos, denominado geralmente de óleo. Existem dois tipos de emulsões, sendo classificadas, dependendo do líquido que forma a fase contínua (Figura 3):

- Óleo em água (O/A): são emulsões que apresentam gotas de óleo dispersas em água. Sendo conhecidas como emulsões inversas (a);
- Água em óleo (A/O): são emulsões que apresentam gotas de água dispersas em óleo. Sendo conhecidas como emulsões normais (b);
- Múltipla ou multiestágio (A/O/A): são emulsões em que as gotas de óleo dispersas em água possuem em seu interior gotículas de água (c);
- Múltipla ou multiestágio (O/A/O): são emulsões em que gotas de água dispersas em óleo possuem em seu interior gotículas de óleo (d).

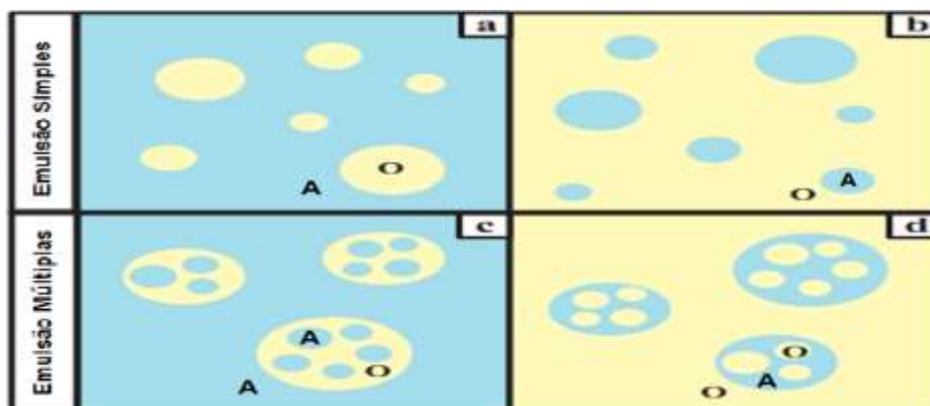


Figura 3: Tipos de Emulsões presentes num sistema composto de água e óleo (*adaptado de BOUYER et al., 2012*).

3.3.1.1 Formação

Para formar uma emulsão são necessárias três condições fundamentais: a existência de dois líquidos imiscíveis, agitação suficiente para que haja uma dispersão de um líquido em outro e um agente emulsificante para estabilizar as gotas (ARNOLD e SMITH, 1992; CHEN e TAO, 2005).

A Figura 4 ilustra o arranjo dos tensoativos na emulsão água em óleo, apresentando um caráter anfifílico, isto é, onde a sua estrutura está em contato com o óleo e a outra região, em contato com a água.

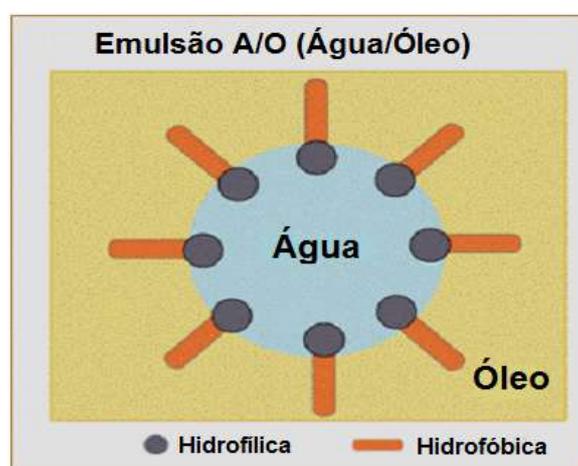


Figura 4: Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo (*adaptado de KHAN et al., 2011*).

3.3.1.2 Estabilização

Os principais mecanismos de estabilização das emulsões podem ser agrupados em três modalidades: a Repulsão Eletrostática, Estabilização Estérica, efeito de Gibbs-Marangoni e Estabilização por Filme.

Repulsão eletrostática: é resultante da aproximação das gotas que pode formar emulsões estáveis, devido à presença dos tensoativos iônicos na interface. Esta repulsão ocorre por causa da presença de grupos polares nos emulsificantes, os quais são capazes de interagir eletricamente com a água, formando uma camada elétrica superficial, que gera uma repulsão eletrostática entre as gotas e impede o contato entre elas. Segundo SULLIVAN e KILPATRICK (2002), as forças eletrostáticas não desempenham um papel significativo na estabilidade de emulsões A/O, devido à baixa constante dielétrica do óleo, mas pode ocorrer nas emulsões do tipo O/A.

Estabilização estérica: é definido por uma resistência à adsorção de espécies presentes nas interfaces das gotas, apresentando-se como espécies adsorvidas em outras gotas. Nesse sentido, ela ocorre quando o material adsorvido se encontra energeticamente mais favorável (como consequência das forças de interação do tipo Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) em interagir com a fase contínua, quando comparada com a energia gerada pelo material adsorvido em torno das gotas. Em emulsões A/O, as energias de solvatação desta magnitude são provavelmente incomuns para estes sistemas, por causa da influência da adsorção de resinas e asfaltenos nas gotas de água formando uma barreira física entre elas conhecida como película ou filme interfacial (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Efeito de Gibbs-Marangoni: ocorre pela variação do gradiente de tensão interfacial devido ao comportamento elástico da interface com a presença de moléculas adsorvidas. A principal função das moléculas adsorvidas na interface não é a redução da tensão interfacial, mas a sua presença pode levar a gradientes de tensão interfacial capazes de resistir às tensões tangenciais. Na prática, as gotículas de uma emulsão podem ser esticadas, mas terá uma resistência a coalescência devido à película elástica presente (VERRUTO, *et al.*, 2009).

Estabilização por Filme: nas emulsões de petróleo estão presentes os filmes interfaciais sendo formados a partir da auto organização dos tensoativos naturais do petróleo (principalmente as resinas, asfaltenos e os ácidos naftênicos), que se adsorvem espontaneamente na interface água-petróleo (LEÓN *et al.*, 2001). Para SPIECKER e KILPATRICK (2004), a migração dos asfaltenos para a interface depende da composição química dos asfaltenos e de seu grau de solvatação, além disso dos fenômenos de difusão e adsorção na fase óleo e na interfaces, consecutivamente.

3.3.1.3 Desestabilização

A separação de sistemas contendo duas fases, incluindo líquidos (dispersos e contínuo) é um grande desafio em tecnologias avançadas, necessitando de equipamentos mais sofisticados, os quais possam melhorar a eficiência do processo, apresentando uma distribuição do tamanho de gota (DTG) em uma faixa de 1-50 µm (ORCIUCH *et al.*, 2012). Tipicamente, esse processo é subdividido em três etapas, sedimentação, agregação e coalescência (KOKAL, 2002; SOUZA, 2014).

Sedimentação: A sedimentação pode ocorrer antes da floculação ou após a coalescência. De acordo com a literatura, a força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes (STOKES, 1851), referente a um sistema sólido-líquido, no qual considera-se uma partícula sólida em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{STOKES}) de sedimentação é dada pela equação 1:

$$V_{STOKES} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde d é o diâmetro da gota (m), $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua (kg/m^3), g a aceleração da gravidade (m/s^2) e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua (Pa.s) (NOÏK, 2006; FRISING *et al.*, 2006; FRISING *et al.*, 2008; SOUZA, 2014). A literatura apresenta uma correção à lei de Stokes, chamada de equação de Hadamard e Rybczynski (HADAMARD, 1911; RYBCZYNSKI, 1911), referente a um sistema líquido-líquido, no qual se considera a sedimentação de uma gota em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{HR}) de sedimentação é dada pela equação 2:

$$V_{HR} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \frac{1+k}{1+\frac{2}{3}k} \quad \text{Eq.(2)}$$

onde k é a razão da viscosidade da fase contínua pela viscosidade da fase dispersa. Considerando situações limites, $k = \infty$ representaria bolhas de gás dispersas em um líquido e para $k = 0$ (acontece quando a viscosidade da fase dispersa é muito maior que a viscosidade da fase contínua) tem-se uma partícula sólida dispersa em um líquido (FRISING *et al.*, 2008; SOUZA, 2014).

A literatura também destaca a aplicação da equação de Richardson e Zaki (RICHARDSON e ZAKI, 1954), considerando ainda a concentração do sistema, onde a velocidade terminal (V_{RZ}) de sedimentação é dada pela equação 3 a seguir:

$$V_{RZ} = V_{STOKES}(1 - \phi)^n \quad \text{Eq.(3)}$$

onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa e n é uma constante experimental num intervalo entre 2,3 e 5. O aspecto fluidodinâmico da sedimentação das gotas é uma parte importante da separação, porém é influenciada também por fenômenos físico-químicos do sistema (FRISING *et al.*, 2008). Por exemplo, a correção de Hadamard e Rybczynski em relação à Stokes não leva em conta camadas de tensoativos adsorvidos na superfície da gota, o que faz com a interface se torne mais rígida ou elástica, além do fenômeno de coalescência que altera o tamanho das gotas (HUNTER, 1986; SOUZA, 2014).

Agregação: acontece quando duas ou mais gotas se agregam mediante ao contato entre as mesmas, e virtualmente não modificam a área interfacial. Tal fenômeno pode estar relacionado aos mecanismos de floculação e de coagulação. O processo de coagulação tem por intuito desestabilizar uma suspensão coloidal estável, enquanto a floculação entre as gotas ocorre através da agregação das partículas desestabilizadas (KOKAL, 2002; SOUZA, 2014).

Coalescência: ocorre quando duas ou mais gotas coalescem em uma única gota para gerar uma única gota, com maior peso e menor área superficial total. O aumento da taxa de floculação presentes no sistema pode influenciar no fenômeno de coalescência entre as gotas (KOKAL, 2002; SOUZA, 2014).

3.4 Fenômenos Interfaciais: Adsorção e Dessorção

A adsorção é um processo pelo qual um átomo ou uma molécula de uma substância se adere à superfície de um sólido ou em uma interface entre dois fluidos. A espécie que se adsorve se chamada “adsorvato” e a fase sobre a qual ocorre o fenômeno se denomina “adsorvente” (CASTELLAN, 1987).

O processo de adsorção termina quando a energia livre interfacial atinge um mínimo. Dessa forma, quando todos os sítios estão ocupados, ou quando o empacotamento das moléculas adsorvidas produz forças opostas, a adsorção atinge o equilíbrio. Na verdade, estamos nos referindo a um equilíbrio dinâmico entre o processo de adsorção e o processo oposto chamado de dessorção, em que uma molécula adsorvida retorna para o fluido (CASTELLAN, 1987; LEVINE, 1999; ATKINS, 2006).

Dependendo da magnitude da energia envolvida no processo, existem dois tipos de adsorção: adsorção física (Fisissorção) ou adsorção química (Quimissorção). Adsorção física é causada por fracas interações de polarização do tipo Van der Waals, em que a energia envolvida no processo não é grande o suficiente para quebrar as ligações e, portanto, a molécula mantém a sua identidade química. Já adsorção química é causada por fortes interações de polarização, em que a energia liberada no processo é capaz de dissociar ligações, de modo que a molécula adsorvida perde a sua identidade química. (CASTELLAN, 1987; LEVINE, 1999; ATKINS, 2006).

Os vários sistemas heterogêneos, em que a adsorção pode ocorrer são: sólido-líquido, sólido-gás, líquido-líquido e líquido-gás. É importante a natureza mais ou menos polar de moléculas do adsorvato, assim como o tamanho das mesmas. O soluto é mais fácil se adsorver, quando afinidade para a superfície é maior que a sua afinidade pelo dissolvente. A energia de ligação entre a superfície e a substância considerada, depende da própria natureza do soluto a ser adsorvido. Da mesma forma, a quantidade de substância adsorvida varia com a temperatura e a concentração de adsorvato na dissolução (CASTELLAN, 1987).

Uma maneira relativamente simples do ponto de vista experimental para distinguir entre os diferentes tipos de adsorção, é obter uma isoterma de adsorção, que é meramente uma representação gráfica da quantidade de soluto adsorvido em massa do adsorvente frente a concentração de soluto em equilíbrio (CASTELLAN, 1987; ATKINS, 2006).

3.4.1 Interface

A região de transição entre duas fases imiscíveis pode ser dita como interface, superfície ou interfase. Interfase é utilizada para enfatizar que as moléculas situadas na superfície apresentam algumas características distintas daquelas localizadas no meio da fase. Utilizaremos o termo superfície para a transição de uma fase condensada (líquida ou sólida) para uma fase gás ou vácuo. Enquanto que o termo interface será utilizado para a transição entre duas fases condensadas (líquido-líquido, sólido-líquido) em que a presença de uma fase interfere na organização vizinha à superfície da outra fase (DALVIN, 2011).

Em outras palavras, a área entre duas fases que está em contato é denominada interface. É nela que acontecem os fenômenos físico-químicos de interação entre as fases, sendo os principais fenômenos envolvidos na interface são a tensão superficial e a tensão interfacial para os casos de sistemas gás-líquido/fluido-sólido e líquido-líquido, respectivamente (ROSEN, 2004).

3.4.2 Tensão Superficial e Interfacial

A tensão superficial é resultado da assimetria das forças de coesão entre as moléculas da superfície e do interior do líquido. Forças de coesão entre moléculas no interior de um líquido são compartilhadas com os átomos vizinhos. O aumento das forças atrativas intermoleculares na superfície é chamado tensão interfacial (ROSEN, 2004). Ela é responsável pela geração de gotas de geometria próxima à esférica e que está relacionada às forças de Van der Waals, forças dipolo forte e pontes de hidrogênio, quando existirem, atuando pela atração entre as moléculas. Em um líquido, uma molécula é normalmente submetida às mesmas forças de atração em todas as direções. Porém as moléculas da superfície apresentam deficiência de atração na direção da superfície. Essa assimetria é a origem da energia superficial manifestada como uma tensão superficial. Para incrementar essa superfície, deve ser aplicada uma força maior que a força resultante sobre as moléculas da superfície, já que moléculas estabilizadas no interior do líquido (moléculas de somatório vetorial de forças igual a zero) teriam de migrar para a superfície para o seu incremento de área. Essa migração acontece contra o sentido das forças resultantes, que tendem a minimizar a área do líquido (DALVIN, 2011).

A tensão superficial é dada em unidades de dinas por centímetro (dyn.cm^{-1}), ou preferencialmente no Sistema Internacional de Unidades, em mNm^{-1} . A quantidade de energia necessária para criar uma superfície por unidade de área é comumente conhecida de energia livre superficial (equivalente à tensão superficial) e pode ser correlacionada com a energia livre de Gibbs da seguinte forma:

$$dG = \gamma dA \quad (T, P \text{ constante}) \quad \text{Eq. (4)}$$

onde γ é a energia livre de superfície por unidade de área ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), T é a temperatura e P é a pressão. A tensão interfacial pode estar relacionada com a composição do sistema mediante das análises de isotermas de adsorção de Gibbs (DALTON, 2011).

A tensão superficial de sistemas aquosos pode ser afetada pela adição de um segundo componente solúvel de três maneiras distintas (Figura 5):

- Compostos orgânicos solúveis em água, como o etanol, normalmente provocam a redução da tensão superficial com o incremento de sua concentração. Isso pode ser explicado pela concentração preferencial das moléculas orgânicas solúveis na superfície líquido-ar.
- Os tensoativos promovem grande diminuição da tensão superficial mesmo quando em baixas concentrações. A taxa de redução é maior com o incremento da concentração do tensoativo até a sua concentração micelar crítica (CMC), a partir da qual passa a ser praticamente constante com o incremento da concentração. A grande redução da tensão superficial se deve à forte concentração dos tensoativos na superfície líquido-ar. Acima da CMC, o tensoativo tende a formar micela no interior da solução, as quais praticamente não provocam mais variações na tensão superficial.
- Eletrólitos normalmente aumentam os valores de tensão superficial de suas soluções. A principal razão é que os íons apresentam forças de atração com as moléculas de água ainda menores que as forças de dipolo forte, indicando que as moléculas de água se deslocam de sua estrutura para solvatar os íons. Devido às novas forças de atração entre os componentes da solução são adicionadas ao sistema, a tensão superficial também tende a aumentar com a concentração de um eletrólito em solução aquosa.

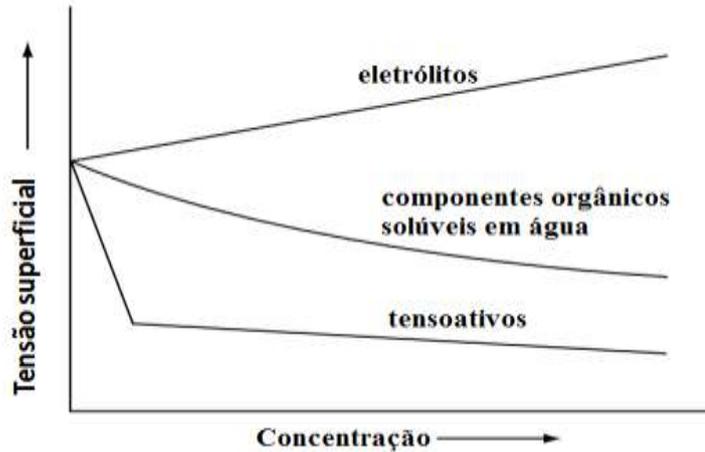


Figura 5: Três diferentes maneiras de alteração da tensão superficial de um sistema dependendo do tipo de composto utilizado (*adaptado de HOLMBERG et al., 2002*).

A tensão interfacial é uma tensão superficial entre dois condensados não miscíveis, como dois líquidos. Essa não miscibilidade, normalmente, acontece em virtude das grandes diferenças entre os valores das forças de coesão entre as moléculas desses líquidos. Na interface haverá uma força similar àquela que dá origem à tensão superficial. Quando uma camada de óleo se encontra sobre a água, as moléculas da superfície da água estão com suas forças de atração desbalanceadas em relação às moléculas do meio da água. Essa diferença é atenuada pela leve atração das moléculas de água da superfície pelas moléculas de óleo acima delas. A tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis normalmente está entre os valores da tensão superficial desses líquidos. A tensão interfacial aumenta à medida que ocorre um aumento nas diferenças de coesão entre os líquidos (DALTIM, 2011).

3.4.3 Tensão Superficial Dinâmica

A tensão superficial dinâmica (DIFT) é a tensão superficial/interfacial do sistema antes que as condições de equilíbrio sejam alcançadas. Para uma solução de tensoativo, no instante em que uma nova superfície é gerada, a composição da superfície é a mesma do meio do líquido e a tensão superficial é próxima daquela do componente principal da mistura ou solução. No equilíbrio, as moléculas do tensoativo tendem a se acumular na superfície, fazendo com que a tensão superficial da mistura diminua. Esse processo é dependente do tempo, pois acontece pela difusão do tensoativo na mistura (DALTIM, 2011).

Figura 6 ilustra as fases de migração do tensoativo para a superfície aquosa até o equilíbrio. 1) a solução está em equilíbrio e sua tensão superficial é mínima, devido à alta concentração de tensoativos na superfície. À medida que a solução é agitada (2), a movimentação torna a solução novamente homogênea, fazendo com que o tensoativo apresente a mesma concentração em toda a solução (3), e que a tensão superficial instantânea seja similar à da água (componente em maior volume na solução). Ao passar o tempo, o tensoativo começa a se direcionar novamente para a superfície (4), diminuindo a tensão superficial, até atingir o equilíbrio, minimizando a tensão superficial e tornando-se mínima (5) (DALTIM, 2011).

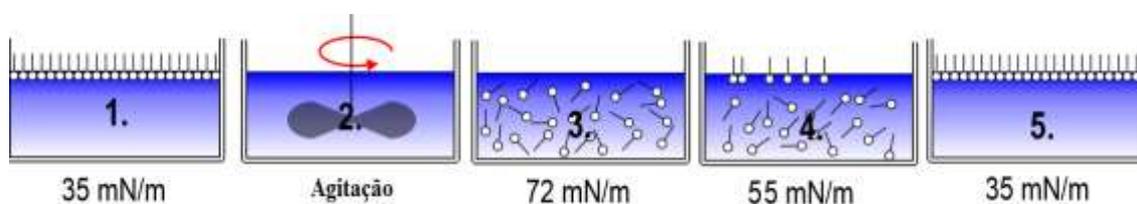


Figura 6: Etapas de migração do tensoativo para a superfície da solução até o equilíbrio (adaptado de HOLMBERG *et al.*, 2002).

O tempo necessário para a migração do tensoativo em solução (3) para o equilíbrio de mínima tensão superficial (5) pode ser milésimos de segundo ou muito longo. A velocidade dessa migração reduz com o incremento de solubilidade do tensoativo em água, com a redução de sua concentração, com a redução da temperatura, com o aumento de tamanho, complexidade e ramificações da estrutura do tensoativo, com incremento da viscosidade da solução, entre outros fatores (DALTIM, 2011).

É devido a esse tempo para alcançar o equilíbrio que as medidas de tensão superficial podem ser distintas com tempos diferentes entre a colocação da amostra no equipamento e sua medida experimental. Métodos de medidas de tensão superficial que impliquem o incremento da superfície durante a medida podem também ser influenciados, enquanto que o sistema poderá ainda não estar em equilíbrio para tensoativos de baixa velocidade de migração da solução para a superfície. Tensoativos que reduzam muito a tensão superficial, mas apresentem tempo de migração longo, mas podem não ser adequados em situações em que a criação de superfícies é imediata (DALTIM, 2011).

3.4.4 Medidas de Tensão Interfacial

A tensão interfacial (ou superficial) é o parâmetro mais acessível que descreve as condições termodinâmicas e estruturais das interfaces das misturas (DEMARQUETTE e KAMAL, 1997). Nos processos de adsorção, pode-se determinar a tensão interfacial dinâmica em função do tempo com o objetivo de obter informações sobre o tensoativo, a interface e suas interações. As tensões interfaciais são consequências diretas das forças de interação intramoleculares. As tensões superficiais ou interfaciais de líquidos podem ser medidas diretamente por métodos tensiométricos (DUKHIN *et al.*, 1995).

Nesse sentido, podemos dizer que as tensões superficiais ou interfaciais estão diretamente relacionadas à interação entre as fases. Para o caso da água, é observada uma elevada tensão interfacial quando em contato com líquidos imiscíveis e reduzidas tensões interfaciais para líquidos miscíveis (ROSEN, 2004). A tensão interfacial pode ser medida através de métodos diretos ou por métodos de deformações harmônicas (MILLER *et al.*, 2010).

Na literatura, existem diversos métodos que podem ser empregados para a determinação da tensão interfacial (ou superficial), estes são classificados em estáticos, dinâmicos e de desprendimento (ou separação) (DRELICH *et al.*, 2002). DRELICH *et al.* (2002) classificaram os métodos de medidas de tensão interfacial em cinco grupos:

- Grupo I - Métodos de medição direta utilizando uma microbalança;

Na interface entre um líquido e um gás é comum estudar o processo de adsorção de moléculas de tensoativos utilizando o método da placa de Wilhelmy, bem como as propriedades reológicas de monocamadas e camadas adsorvidas tais como: efeito Marangoni, viscosidade dilatacional, etc. Por esse método, mede-se a força requerida para a retirada de uma placa de platina, normalmente perpendicular, à superfície líquida, como mostra a Figura 7. Essa força é proporcional à tensão superficial do líquido e ao ângulo de contato entre a superfície da placa e o líquido, sendo medida por uma balança analítica. Pode-se também avaliar a molhabilidade ou umectação de superfícies. É um método de difícil reprodutibilidade e de precisão apenas moderada (DRELICH *et al.*, 2002).

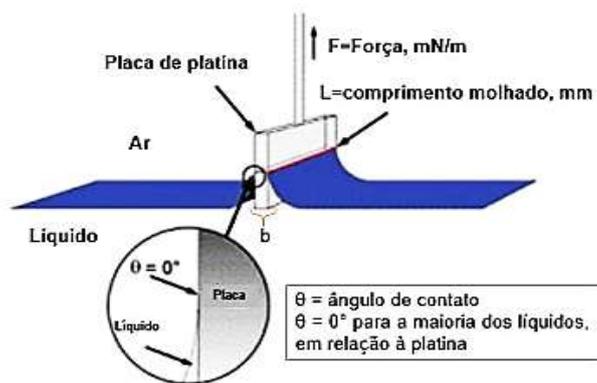


Figura 7: Método da placa de Wilhelmy (*adaptado* de DALTIN, 2011).

O método do anel de Du Nouy utiliza um anel que permite uma simplificação matemática da avaliação dos resultados obtidos, pois o anel apenas se molha totalmente em um ângulo de contato perfeitamente perpendicular à superfície. Apresenta melhor reprodutibilidade e precisão que o método da placa de Wilhelmy. Na aplicação desse método, um anel é ligado a uma balança e é submerso na amostra líquida sob controle de temperatura. Essa amostra é suavemente baixada por um sistema mecânico e a força necessária para a inserção desse anel de sua superfície é aferida pela variação da força pela balança. Assim, a força de adesão do anel à superfície é medida, e sendo proporcional à tensão superficial do líquido analisado (Figura 8) (DRELICH *et al.*, 2002).

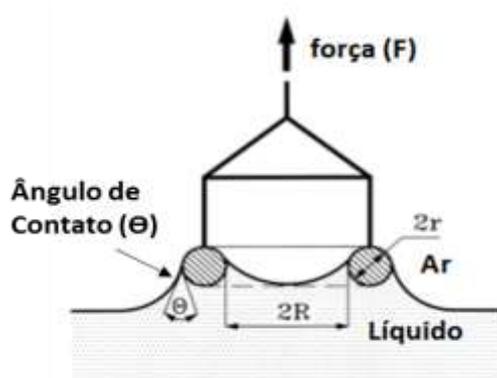


Figura 8: Método do anel de Du Nouy (*adaptado* de DALTIN, 2011).

- Grupo II - Métodos de medição da pressão capilar;

A tensão interfacial é comumente definida como o trabalho necessário para criar uma unidade de área de interface à temperatura, pressão e potencial químico constantes.

Por ser sempre positiva para as interfaces entre fases imiscíveis, a tensão interfacial tende a reduzir a área de interface. Essa tendência dá origem a uma diferença de pressão entre os fluidos de ambos os lados de interfaces curvas, sendo a pressão mais elevada no lado côncavo da interface. A medida da tensão interfacial pela ascensão de líquidos nos tubos capilares se baseia em uma relação matemática fundamental: (caso especial da equação de Young-Laplace).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde ΔP é a diferença de pressão, γ é a tensão interfacial e r é o raio interno do capilar. Sendo reconhecida como o primeiro princípio fundamental da termodinâmica de superfície (ADAMSON e GAST, 1997). A expressão geral da equação Young-Laplace se dá a partir da Equação (5), considerando uma pequena seção de uma superfície curva arbitrária (Figura 9). Os raios de curvatura R_1 e R_2 são mostrados na Figura 9 e a seção da superfície é suficientemente pequena, de forma a considerar que estes raios sejam constantes (ADAMSON e GAST, 1997).

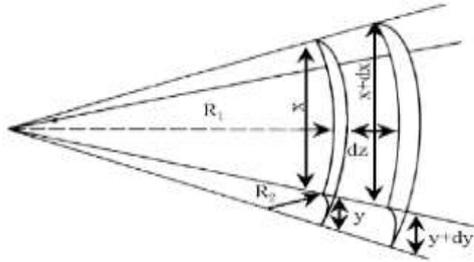


Figura 9: Seção de uma superfície arbitrária (adaptado de ADAMSON E GAST, 1997).

A partir do momento que a superfície sofre uma deslocação, a variação da área é definida por (desprezando o termo $dx dy$):

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad \text{Eq. (6)}$$

Dessa forma, o trabalho realizado para gerar a quantidade adicional de superfície é dado por:

$$W = \gamma(xdy + ydx) \quad \text{Eq. (7)}$$

Como a diferença de pressão (ΔP) que ocorre na superfície tem uma área xy e distância dx , o trabalho pode também ser escrito mediante a seguinte expressão:

$$W = (\Delta P)xy dz \quad \text{Eq. (8)}$$

Comparando os triângulos semelhantes, obtém-se:

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad \text{Eq. (9)}$$

ou

$$dx = \frac{xdz}{R_1} \quad \text{Eq. (10)}$$

e

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad \text{Eq. (11)}$$

ou

$$dy = \frac{ydz}{R_2} \quad \text{Eq. (12)}$$

Para que a superfície esteja em equilíbrio mecânico é necessário que os dois termos de trabalho sejam iguais. Assim, igualando as Equações (7) e (8) e substituindo as expressões de dx e dy , representadas nas Equações (10) e (12), nesta igualdade, obtém-se a seguinte relação:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. (13)}$$

onde R_1 e R_2 são os dois principais raios da interface curva. Esta equação é uma das equações fundamentais no âmbito dos fenômenos interfaciais e é conhecida como a equação de Young-Laplace (ADAMSON e GAST, 1997; HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997). Quando os raios de curvatura são conhecidos, a diferença de pressão através de uma interface curva pode ser medida de várias formas (como por exemplo, usando um sensor de pressão ou observando uma ascensão capilar) e, em seguida, ser utilizada para calcular a tensão interfacial do sistema. Dentro do grupo de medidas de tensão interfacial, o mais comum, é o método da pressão máxima da bolha (DRELICH *et al.* 2002). Uma extensão deste método se dá numa medição contínua da variação de pressão durante o crescimento da bolha, ou gota (Growing Drop or Bubble), sendo, atualmente, uma técnica básica na análise da tensão interfacial dinâmica (DRELICH *et al.* 2002).

- Grupo III - Métodos baseados na análise do equilíbrio entre as forças capilares e de gravidade;

Métodos baseados na análise dos efeitos de capilar, exceto a forma de gota ou meniscos, como a ascensão capilar e o volume ou peso da gota, estão entre os mais antigos métodos de medição da tensão superficial (DRELICH *et al.* 2002).



Figura 10: Método da ascensão capilar (à esquerda); (a-c) Método do peso ou volume da gota (à direita); (a) Aproximação ao balanço de forças; (b) Medição da tensão superficial; (c) Medição da tensão interfacial (à direita) (*adaptado de DRELICH et al, 2002; TROPEA et al, 2007*).

Segundo a equação de Young-Laplace, a pressão de um líquido sob um menisco é menor do que a do líquido sob uma superfície plana do lado de fora do tubo (h). O líquido sobe no tubo até que o peso da coluna fluida contrabalance essa diferença de pressão. Supondo que o tubo cilíndrico tenha o raio, r , suficiente pequeno, então a superfície do menisco pode ser considerada como uma seção de uma esfera de raio (R), assim como mostra a Figura 10. Sabendo-se a densidade do líquido (d) usado, a tensão superficial do líquido pode ser dada pela relação (DALTIM, 2011):

$$\gamma = \frac{d \cdot g \cdot h \cdot r}{2} \quad \text{Eq. (14)}$$

onde g é aceleração da gravidade.

Já o método peso da gota consiste na determinação da massa de gotas de líquidos geradas nas extremidades de um capilar de raio conhecido. Esse método depende da suposição de que a área de contato da gota com a ponta de um capilar multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém a gota aderida ao restante do líquido dentro do capilar. Quando essa força se equilibra com a força peso da gota, esta se desprende. A tensão superficial é calculada pela equação:

$$2\pi r\gamma = mg \quad \text{Eq. (15)}$$

onde m é a massa de uma gota ideal, r é o raio capilar, g é aceleração da gravidade e γ é a tensão superficial. Esta equação é conhecida como a lei de Tate (DALTIM, 2011).

- Grupo IV - Métodos baseados na análise da distorção da gota devido à força de gravidade;

A tensão interfacial faz com que as interfaces se comportem como membranas elásticas, que tendem sempre a comprimir os líquidos. As superfícies têm uma tendência natural a apresentar formas que minimizem a sua área interfacial por unidade de volume, e que, portanto, minimizem o excesso de energia da interface. A forma de uma interface num campo gravitacional (Figura 11) vai depender da competição entre as forças capilares e gravitacionais (DRELICH *et al.*, 2002).

As técnicas de análise da forma de interfaces curvas é particularmente atraente para os investigadores, porque não requerem instrumentação muito avançada. A configuração experimental. A tensão interfacial pode ser facilmente calculada a partir das dimensões de uma gota pendente, gota séssil, ou menisco líquido retiradas da imagem fotográfica, e usando soluções numéricas para a resolução das equações características de cada técnica (DRELICH *et al.*, 2002).

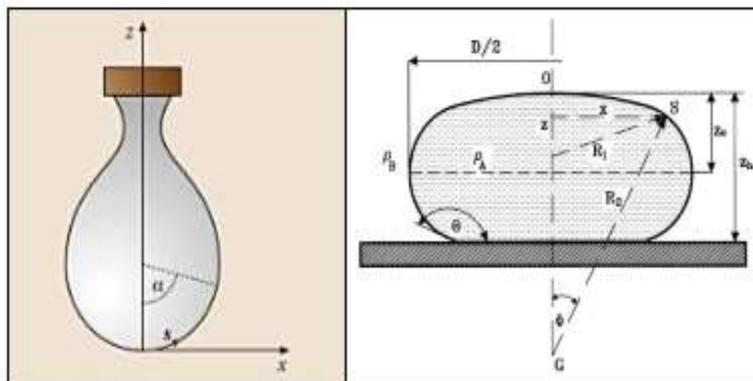


Figura 11: Método da gota pendente (à esquerda); Método da gota séssil (à direita) (*adaptado de TROPEA et al.*, 2007; DRELICH *et al.*, 2002).

Os equipamentos modernos utilizam um software para a análise de imagens, cujo papel é o de igualar o perfil da gota inteira, o que se traduz num melhor ajuste da curva teórica que descreve a forma da gota. Estes avanços melhoraram significativamente a precisão das técnicas e reduziram o tempo de medição, proporcionando também uma oportunidade para a análise do processo de envelhecimento da interface. Um dos

softwares utilizados para a análise de forma da gota simétrica foi introduzido por Neumann e colaboradores (DRELICH *et al.*, 2002).

O método de gota pendente, bem como o método séssil, permite analisar a variação da tensão superficial com o tempo de formação da gota. Tensioativos de moléculas volumosas ou muito solúveis em água normalmente apresentam uma baixa velocidade de migração do meio da solução para superfície, fazendo com que a tensão superficial varie com o aumento de excesso superficial, o que somente acontece depois de um determinado tempo. A Figura 12 ilustra o princípio deste método (MILLER *et al.*, 2010).

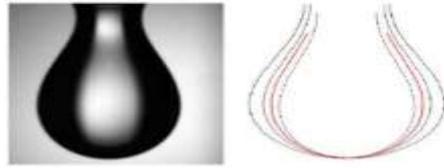


Figura 12: Gota pendente formada (esquerda) e o princípio de ajuste do perfil calculado da gota (direita) de gotas teóricas (perfil preto) e através da equação de Laplace para coordenadas esféricas (*adaptado* de MILLER *et al.*, 2010).

A partir de uma imagem da gota, a forma do perfil da gota é retirada via software e então comparados com a equação de Gauss-Laplace da capilaridade:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_0 + \Delta \rho g z \quad \text{Eq. (16)}$$

onde ΔP_0 é a diferença de pressão no plano de referência, $\Delta \rho$ é a diferença de densidades das fases e z a altura vertical medida a partir do plano de referência (MILLER *et al.*, 2010).

A resolução da Equação 16 é dada a partir de um sistema de equações diferenciais de primeira ordem expressos pelos parâmetros geométricos do perfil da gota, o comprimento do arco s e o ângulo normal ϕ entre o raio da gota e o plano vertical z .

$$\frac{dx}{ds} = \cos(\phi) \quad \text{Eq. (17)}$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin(\phi) \quad \text{Eq. (18)}$$

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{1}{R} = \pm \beta z + \frac{2}{b} - \frac{\sin(\phi)}{x} \quad \text{Eq. (19)}$$

O vértice da gota é localizado no ponto (0,0), logo o ponto x é a abcissa do perfil, z é a ordenada do perfil, R é o raio de curvatura no ponto (x,z), b é o raio no vértice $\beta = \Delta\rho g/\gamma$. O sinal \pm da Equação (19) assume o valor negativo (-) quando se trabalha com sistemas de gotas pendentes ou ascendentes e positivos (+) para o caso de gota séssil (MILLER *et al.*, 2010).

Já o método da gota séssil é uma técnica especialmente adequada quando o envelhecimento da superfície ocorre e tensões interfaciais mudam com o tempo. Essencialmente consiste na medida cuidadosa das dimensões da gota em comparação ao perfil experimental aquele obtido da solução da equação diferencial não-linear, derivada primeiramente por Laplace (LAPLACE, 1806).

- Grupo V - Métodos baseados da distorção forçada da gota.

Os grupos apresentados anteriormente são conhecidos como métodos clássicos de medição da tensão interfacial. Quando se trata de aferir tensões interfaciais ultrabaixas e de partículas extremamente pequenas, estes métodos não são muito precisos. Este último grupo se caracteriza por ser composto por métodos mais precisos, para tal condição. Onde a medição de tensões interfaciais é muito baixa (na ordem dos 10^{-6} mN/m), o método mais adequado é o método da gota giratória (Figura 13: à esquerda). Enquanto que para medir a tensão interfacial de gotas de diâmetro da ordem dos micrômetros, a técnica mais aconselhada é o método de micropipeta (Figura 13: à direita) (DRELICH *et al.*, 2002).

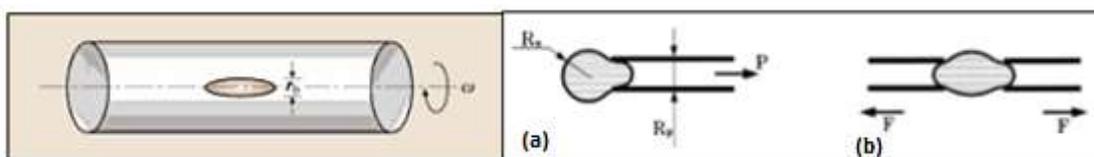


Figura 13: Método da gota giratória (à esquerda); (a, b) Método da micropipeta (à direita); (a) Baseado na diferença de pressão; (b) Baseado na força de deformação (*adaptado* de TROPEA *et al.*, 2007; DRELICH *et al.*, 2002).

No método de gota giratória, as medições são realizadas submetendo-se um cilindro horizontal de vidro, com um líquido, a uma rotação. Este método consiste na introdução de uma gota de um líquido de densidade baixa num outro líquido de densidade mais alta. O tubo gira em torno de um eixo, em uma velocidade constante. Com a ação

da aceleração centrífuga, a gota sofre deformações, tomando forma de uma elipse alongada (Figura 14) (DEMARQUETTE e KAMAL, 1997).

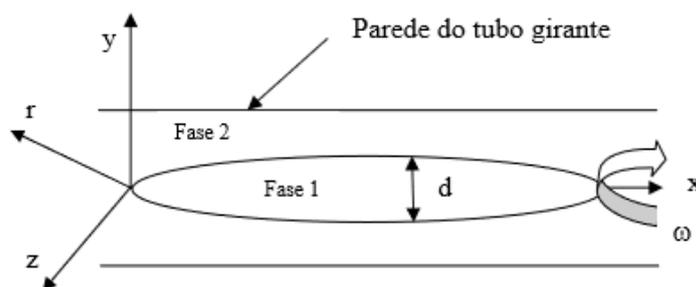


Figura 14: Geometria de uma gota girante (*adaptado* de DEMARQUETTE e KAMAL, 1997).

As dimensões finais da gota dependem essencialmente da velocidade do tubo, das diferenças de densidade entre as duas fases, e da tensão interfacial entre os líquidos. O valor da velocidade do tubo e da diferença de densidade entre os dois líquidos permite a determinação da tensão interfacial. Para velocidades elevadas, quando o comprimento da gota é maior do que quatro vezes o seu diâmetro, uma relação simples entre o diâmetro da gota, d , a diferença entre as densidades dos líquidos, $\Delta\rho$, a velocidade angular do tubo, ω , e a tensão interfacial, γ , como pode ser observada na Equação 20.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho\omega^2 d^3}{32} \quad \text{Eq. (20)}$$

Enquanto que no método da micropipeta, a tensão interfacial pode ser calculada de duas maneiras. Na primeira técnica (técnica convencional), a gota é capturada na ponta de uma micropipeta de vidro e, em seguida, sugada para o seu interior (Figura 13-a). A tensão interfacial é calculada a partir da diferença de pressão mínima necessária para sugar a gota. Porém, esta técnica é limitada quando a gota não adere bem à superfície da micropipeta, pois é necessária uma diferença de pressão elevada. Devido a essa limitação, é que a segunda técnica, onde se utilizam duas micropipetas, com uma força de separação entre elas para deformar a gota (Figura 13-b). Nesta técnica, a tensão interfacial é calculada mediante da relação entre a força de separação das pipetas e a deformação da gota (DEMARQUETTE e KAMAL, 1997).

O método da gota girante é mais complicado do que os métodos da gota pendente ou sésil por causa do mecanismo rotativo. Entretanto, esse método envolve cálculos

muito menos complexos e tempos muito menores para chegar ao equilíbrio mecânico do que o da gota pendente (DEMARQUETTE e KAMAL, 1997).

Por fim, estes métodos podem ser aplicados nas interfaces líquido-líquido e líquido-gás. A Tabela 1 ilustra uma visão geral de algumas características dos métodos de tensão interfacial que foram apresentados nesta seção (DRELICH *et al.*, 2002).

Tabela 1: Características da superfície dinâmica e os métodos da tensão interfacial (*adaptado de DRELICH et al.*, 2002).

Grupo	Método	Precisão para sistemas gás-líquido (mN/m)	Adequação a soluções de surfactantes	Adequação a sistemas líquido-líquido	Adequação a líquidos viscosos	Adequação a metais fundidos	Disponibilidade comercial
I	Placa de Wilhelmy	~0,1	Limitada	Boa	Muito boa	Não Recomendada	Sim
I	Anel de du Noüy	~0,1	Limitada	Precisão baixa	Não Recomendada	Não Recomendada	Sim
II	Pressão máxima da bolha	0,1 - 0,3	Muito boa	Muito boa	Não Recomendada	Sim	Sim
III	Ascensão capilar	<< 0,1	Muito boa	Muito boa, mas experimentalmente difícil	Não Recomendada	Não Recomendada	Não
III	Volume da gota	0,1 - 0,2	Limitada	Boa	Não Recomendada	Sim	Sim
IV	Gota pendente	~0,1	Muito boa	Muito boa	Não Recomendada	Sim	Sim
IV	Gota séssil	~0,1	Boa	Muito boa	Muito boa	Sim	Não

Nesta tese, o método que será utilizado para determinação da tensão interfacial dos sistemas modelos será o método da gota pendente (tensiômetro Tracker TECLIS-IT Concept) onde o aparato experimental será apresentado no Capítulo 5.

3.4.5 Concentração de superfície em excesso

A concentração de superfície em excesso é a diferença entre a concentração do composto na superfície e a sua concentração na solução, sendo nomeada pela letra grega Γ . Em soluções de tensoativos, quanto maior for o excesso superficial, menor será a tensão superficial dessas soluções até a concentração micelar crítica (CMC). Quanto maior o número de moléculas de tensoativos na superfície, separando as moléculas de água entre si, menor será a atração entre elas. GIBBS estudou a relação entre a concentração de superfície em excesso e a tensão superficial para os tensoativos não iônicos, e chegou à conclusão que a sua relação se dá pela seguinte equação:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a} \quad \text{Eq. (21)}$$

onde γ é a tensão superficial da solução, em mN.m^{-1} , e a é a atividade do tensoativo na solução. Se a concentração da superfície em excesso de um tensoativo for positiva, a Eq. (21) mostra que a adição de um tensoativo reduz a tensão interfacial de uma solução (DALVIN, 2011).

Para um sistema binário, a superfície em excesso de um dos componentes (o soluto) é zero e a equação da isoterma de adsorção de Gibbs pode ser escrita do seguinte modo:

$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_2 d \ln a_2 \quad \text{Eq. (22)}$$

onde Γ_2 e a_2 são a concentração da superfície em excesso e a atividade do soluto, respectivamente (KUMAR, 2012).

Como os estudos de variação de tensão superficial com a concentração ocorrem abaixo da CMC (acima da CMC a variação é muito pequena) e as CMCs de tensoativos são valores normalmente muito baixos, pode-se substituir a atividade a pela concentração C em mol.L:

$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln C_i \quad \text{Eq. (23)}$$

onde $d\gamma$ é uma alteração na tensão interfacial da solução, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, Γ_i e C_i são a concentração da superfície em excesso e a concentração do componente i na solução, respectivamente. O somatório é realizado sobre todas as espécies presentes na solução (DALVIN, 2011).

Se a concentração de superfície em excesso for expresso por $\mu\text{mol.m}^{-2}$, pode-se determinar a área ocupada da superfície por cada molécula de tensoativo por:

$$A \left(\frac{\text{angstrom}^2}{\text{molécula}} \right) = \frac{1000}{6,023\Gamma} \quad \text{Eq. (24)}$$

A concentração da superfície em excesso de um componente pode também ser escrita da seguinte maneira:

$$\Gamma_i = \theta_i \Gamma_{mi} \quad \text{Eq. (25)}$$

onde θ_i e Γ_{mi} são o grau de cobertura (fração da superfície do adsorvente recoberta pelo adsorvato) e a concentração da superfície em excesso da monocamada do componente i , respectivamente. O grau de cobertura pode ser relacionado para a concentração da fase “bulk” utilizando a isoterma de adsorção de Langmuir dada por:

$$\theta_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{mi}} = \frac{k_{Li} C_i}{1 + k_{Li} C_i} \quad \text{Eq. (26)}$$

onde k_{Li} e C_i são a constante da isoterma de adsorção de Langmuir e concentração do componente i , respectivamente. A Equação 36 é substituída na isoterma de adsorção de Gibbs (Eq.30), para obter a seguinte equação:

$$d\gamma = -RT\Gamma_m \ln(1 + k_L C) \quad \text{Eq. (27)}$$

A constante da adsorção e a concentração da superfície em excesso da monocamada podem ser encontradas pelo ajuste da Eq. (37) para os dados experimentais. A Equação 37 é conhecida como isoterma de Gibbs-Langmuir ou Equação de Szyszkowski (KUMAR, 2012).

Como a constante dos gases (R) é definida como o produto do número de Avogadro ($N_A=6,0225 \times 10^{23}$ moléculas/mole) e a constante de Boltzmann, ou seja, $R=N_A k$. Temos, portanto, que a Equação (33) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$d\gamma = -kT \sum \Gamma_i d\ln C_i \quad \text{Eq. (28)}$$

3.4.5.1 Isoterma de Adsorção de Henry

A isoterma de adsorção de Henry é somente válida em baixas concentrações por não assumir as possíveis interações entre os manômetros adsorvidos e também ela não define uma valor máximo de Γ . Tal isoterma é dada por:

$$\Gamma = k_H C \quad \text{Eq. (29)}$$

em que k_H é a constante de adsorção de equilíbrio de Henry, que é uma medida empírica da atividade interfacial do tensoativo (EASTOE e DALTON, 2000). A isoterma de adsorção de Henry correlacionada com equação de estado adequada resultará na seguinte expressão:

$$\gamma = \gamma_0 - kT\Gamma \quad \text{Eq. (30)}$$

3.4.5.2 Isoterma de Adsorção de Langmuir

Em 1917, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície, como uma função da pressão do fluido. Este modelo assume que: não há interações entre as partículas adsorvidas; a superfície do adsorvente é uniforme e regular; as moléculas adsorvidas não têm movimentos sobre a superfície; ocorre a formação de uma única monocamada. Desta forma, a isoterma de Langmuir é dada por:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \left(\frac{k_L C}{1 + k_L C} \right) \quad \text{Eq. (31)}$$

onde Γ_∞ é a concentração máxima de superfície em excesso e k_L é a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir que representa o quociente entre a constante de adsorção pela constante de dessorção, isto é, $k_L = k_{ads}/k_{des}$ (EASTOE e DALTON, 2000). Cabe ressaltar que a isoterma de Langmuir é uma equação que contém sempre dois parâmetros ajustáveis. (EASTOE e DALTON, 2000; PRADILLA *et al.*, 2015). A equação de Szyszkowski representa um tipo da extensão da isoterma de Langmuir sendo dada pela seguinte equação:

$$\pi_s \equiv \gamma_0 - \gamma = nRT\Gamma_\infty \ln(1 + k_L C) \quad \text{Eq. (32)}$$

sendo π_s é a pressão de superfície e γ_0 é a tensão do solvente puro (EASTOE e DALTON, 2000).

3.4.5.3 Isoterma de Adsorção de Frumkin

A isoterma de Frumkin representa as interações entre o soluto e o solvente, bem como as interações que podem ocorrer a uma estrutura não-ideal. Esta equação é

contemplada por três parâmetros de ajuste, onde o terceiro parâmetro corresponde a estas interações. A isoterma de adsorção de Frumkin associada a uma equação de estado é dada por:

$$\pi_S = -kT\Gamma_\infty \left[\ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right) + \frac{A}{2} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. (33)}$$

onde A é o parâmetro de interação. Quando não há interações entre as espécies adsorvidas (isto é A=0), a isoterma de Frumkin se reduz à isoterma de Langmuir (BROZE, 1999; PRADILLA *et al.*, 2015). Já a concentração (C) é dada por:

$$C = \frac{1}{k_F} \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \exp \left[-A \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right] \quad \text{Eq. (34)}$$

onde k_F é a constante da isoterma de adsorção de Frumkin (PRADILLA *et al.*, 2015).

3.4.5.4 *Isoterma de Adsorção de Freundlich*

Tal isoterma é originada como uma equação empírica, mas pode ser teoricamente derivada a partir de modelos que consideram a entalpia de adsorção variando exponencialmente com a concentração de superfície em excesso. Geralmente, é aplicada em sistemas com a formação de multicamadas na interface estudada. A isoterma de adsorção de Freundlich é dada por:

$$\Gamma = kC^n \quad \text{Eq. (35)}$$

onde k e n ambas são constantes (EASTOE e DALTON, 2000). A combinação da isoterma de adsorção de Freundlich com uma equação de estado adequada resultará na seguinte equação:

$$\gamma = \gamma_0 - kT\Gamma/n \quad \text{Eq. (36)}$$

3.4.5.5 *Isoterma de Adsorção de Volmer*

Este modelo conta com a adsorção não ideal e não localizado e também para tamanho finitos de moléculas, em que suas interações podem ser calculadas a partir dos

conceitos da mecânica estatística. A expressão abaixo representa a isoterma de adsorção de Volmer:

$$C = k_V \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \right) \exp \left[\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma} \right] \quad \text{Eq. (37)}$$

em que k_V é a constante de adsorção de equilíbrio de Volmer e têm a mesma unidade de concentração (EASTOE e DALTON, 2000). A equação abaixo representa o resultado da combinação de equação de estado adequada com a isoterma de adsorção de Volmer:

$$\gamma = \gamma_0 - kT\Gamma_\infty\Gamma/(\Gamma_\infty - \Gamma) \quad \text{Eq. (38)}$$

3.4.6 Efeito do Tempo sobre a Tensão Interfacial

A variação da tensão interfacial correlacionada com o tempo é definida com tensão interfacial dinâmica. Quando uma solução de tensoativo (fase aquosa) é colocada em contato com uma fase oposta (fase de hidrocarbonetos ou óleo), é necessário que o tempo tenda ao infinito para que os tensoativos possam se difundir, adsorvendo na interface, e atingindo o equilíbrio. Em processos interfaciais, em que as condições de equilíbrio não são obtidas, tais como os agentes molhantes ou a alta velocidade de formação de espuma, os processos dinâmicos desempenham um papel importante no sistema. A tensão interfacial dinâmica, também deve ser considerada, quando se está aferindo a tensão interfacial no sistema, para assegurar que os valores de equilíbrio possam ser obtidos (DUKHIN *et al.*, 1995).

3.4.6.1 Modelos de Adsorção Dinâmica

A adsorção dinâmica é controlada por dois processos: 1) a transferência de moléculas entre a camada superficial e a camada de subsuperfície, o qual se encontra abaixo da superfície a uma espessura de alguns diâmetros moleculares; 2) a troca de moléculas entre o subsuperfície e a solução “bulk”. A Figura 15 mostra uma representação esquemática do processo de adsorção de espécies tensoativas.

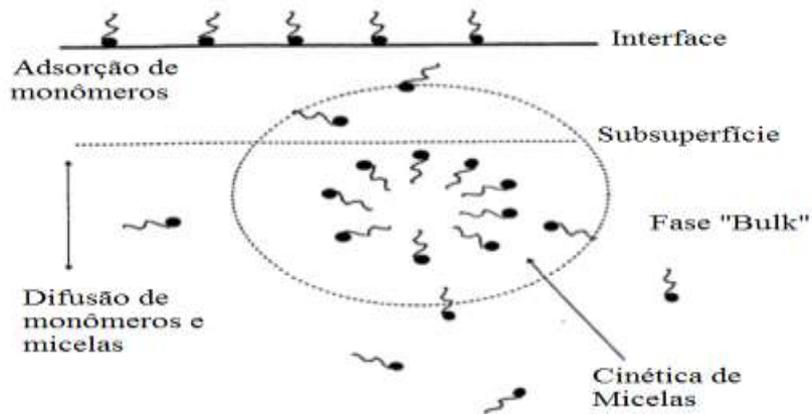


Figura 15: Representação esquemática do processo de adsorção de espécies tensoativas (adaptado de WANG, 1997).

O primeiro passo é caracterizado pelo processo de adsorção e o segundo passo é essencialmente caracterizado pelo processo de difusão, decorrida por convecção. Em geral, a duas maneiras de descrever a adsorção de tensoativos em uma interface líquida (DUKHIN *et al*, 1995; DIAMANT *et al*, 1996). Em primeiro momento, pode ser analisado pelo modelo de difusão-controlada, onde se assume que o transporte difusivo das moléculas ocorre a partir da fase “bulk” para a subsuperfície, enquanto que, o modelo de cinética-controlada é baseado na ligação entre as moléculas presente na interface devido à alta adsorção nas barreiras da energia de ativação (MILLER e KRETZSCHMAR, 1991). A forma clássica em modelos de adsorção da difusão-controlada foi derivada por Ward e Tordai (1946).

$$\Gamma(t_a) = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \left(C_0 \sqrt{t_a} - \int_0^{\sqrt{t_a}} C_s(0, t_a - \lambda) d\sqrt{\lambda} \right) \quad \text{Eq. (39)}$$

onde $\Gamma(t_a)$ é a concentração interfacial dinâmica do tensoativo, C_0 é a concentração “bulk” do tensoativo, C_s é a concentração da subsuperfície do tensoativo, D é o coeficiente da difusão, λ é a variável do modelo para uma área interfacial constante, e t_a é o tempo de adsorção.

3.4.6.1.1 Aproximação por difusão controlada em curto tempo

No início do processo de adsorção, a concentração de subsuperfície é baixa e temos a seguinte expressão para os tensoativos:

$$\gamma_t - \gamma_0 = -2RTC \sqrt{\frac{3Dt}{7\pi}} \quad \text{Eq. (40)}$$

sendo: γ_t é a tensão interfacial ao longo do tempo, γ_0 é a tensão interfacial do solvente puro, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, t é o tempo, D é coeficiente de difusão dos tensoativos, C é a concentração dos tensoativos e π é a pressão de superfície que refere-se a diferença entre a tensão do solvente puro e a tensão da mistura (EASTOE e DALTON, 2000).

3.4.6.1.2 Aproximação por difusão controlada em longo tempo

Acontece quando o processo de adsorção está próximo do equilíbrio. Uma expressão é dada para a seguinte situação:

$$\gamma = \gamma_e + \frac{R\Gamma^2}{C_0} \sqrt{\frac{7\pi}{12Dt}} \quad \text{Eq. (41)}$$

onde γ_e é a tensão interfacial no equilíbrio. A Equação (41) mostra que após um longo período de tempo uma relação linear é esperada para γ e $t^{-1/2}$. A adsorção da superfície pode ser calculada a partir da inclinação desta linha, se a difusividade for conhecida (WANG, 1997). Esta equação foi deduzida e nela está contido o conceito da equação de adsorção de GIBBS. As aproximações por difusão controlada para tempos curtos e longos são soluções assintóticas que dependem da equação de estado e isoterma de adsorção selecionadas (EASTOE e DALTON, 2000).

3.4.6.2 Modelo de Decaimento Exponencial

Visto anteriormente, os modelos de dinâmica de adsorção podem descrever o comportamento de soluções contendo tensoativos. Porém alguns casos, não foram possíveis atingir esse objetivo, devido ao efeito do rearranjo das moléculas dos agentes tensoativos na superfície, afetando assim, a dinâmica de adsorção do tensoativo (DUKHIN *et al.*, 1995; VAN HUNSEL *et al.*, 1988). Segundo VAN HUNSEL (1988), esse processo é controlado por uma barreira de energia livre situado na interface. Para isto, o autor apresentou a seguinte relação:

$$\gamma = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Eq. (42)}$$

sendo: τ é um parâmetro com a mesma unidade do tempo, o qual representa o tempo de relaxação/adsorção do tensoativo (EASTOE e DALTON, 2000). Esse modelo foi aplicado para encontrar a IFT em estado de equilíbrio para sistemas contendo asfaltenos (JERIBI *et al.*, 2002) e petróleo (BUCKLEY *et al.*, 2007; KELESOGLU *et al.*, 2012).

3.4.6.3 Modelo Empírico

HUA e ROSEN (1988) propuseram um modelo de tensão interfacial dinâmica generalizada, onde os autores classificavam o sistema em quatro regiões: (I) região de indução; (II) região de queda rápida; (III) região de meso equilíbrio e (IV) região de equilíbrio. Essa classificação foi feita a partir de um gráfico de γ_t versus $\log((\gamma_0 - \gamma_t)|(\gamma_t - \gamma_e))$ a partir seguinte equação:

$$\frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{(\gamma_t - \gamma_e)} = \left(\frac{t}{t^*}\right)^n \quad \text{Eq. (43)}$$

onde t^* e n são constantes, t^* tem a mesma unidade de t que corresponde o tempo (s) e n é um parâmetro adimensional (EASTOE e DALTON, 2000).

3.4.7 Módulo Dilatacional Interfacial

O módulo de elasticidade (ou módulo dilatacional interfacial) de Gibbs representa os valores das resistências as mudanças de área da interface sob temperatura constante. Representando a variação da tensão interfacial por variação da superfície da área (BROZE, 1999):

$$E_G = A \frac{d\gamma}{dA} \quad \text{Eq. (44)}$$

onde γ é a tensão interfacial (mN/m) e A é a área interfacial (mm²). Se o produto da concentração de superfície em excesso pela área interfacial, em um mesmo tempo, for constante, isto é, $\Gamma(t).A(t) = \text{constante}$, o módulo de elasticidade de Gibbs pode ser escrito como função de Γ :

$$E_G = -\Gamma \frac{d\pi_S}{d\Gamma} \quad \text{Eq. (45)}$$

A Tabela 2 a seguir sumariza o conjunto de equações para o cálculo do módulo de elasticidade correlacionado com as equações de estado e isoterma de adsorção de Henry, Langmuir, Frumkin, Freundlich e Volmer.

Tabela 2: Os módulos de elasticidade combinados com as isotermas de adsorção e equações de estados mais usadas (*adaptado* de BROZE, 1999).

	Módulo de Elasticidade ($E_G = -\partial\gamma/\partial\Gamma$)
Henry	$kT\Gamma$
Langmuir	$kT\Gamma/(1 - \Gamma/\Gamma_\infty)$
Frumkin	$kT\Gamma/\left(\frac{\Gamma_\infty}{(\Gamma_\infty - \Gamma)} - \frac{2\beta\Gamma}{kT}\right)$
Freundlich	$kT\Gamma/n$
Volmer	$kT\Gamma/\left(\frac{\Gamma_\infty}{(\Gamma_\infty - \Gamma)} - \frac{2\beta\Gamma}{kT}\right)$

4 ESTADO DA ARTE

O estudo do processo de adsorção de asfaltenos em distintas interfaces é fundamental para a indústria petrolífera. A seguir, são descritos de forma resumida, alguns trabalhos sobre tal fundamento.

COLLINS e MELROSE (1983) obtiveram dados acerca da adsorção de asfaltenos sobre vários minerais. Além disso, os autores caracterizaram os asfaltenos através de análise elementar e determinação de pesos moleculares. Em todos os casos, se evidenciou uma adsorção do tipo Langmuir com a formação de uma monocamada. Por outro lado, se determinou o efeito da água sobre a adsorção de asfaltenos em superfície de Caolinita, encontrando-se uma diminuição da quantidade de asfaltenos adsorvidos produzida pela pré-adsorção das moléculas de água.

ANDERSEN e BIRDI (1991) salientaram que os trabalhos sobre agregados dos asfaltenos em óleo com em solventes aromáticos, em geral, têm sido conduzidos em concentrações que já existem agregados em soluções, e mais informações devem ser projetadas para concentrações menores, em que se inicia o primeiro processo de agregação dos asfaltenos.

ACEVEDO e colaboradores (1995) analisaram o comportamento de asfaltenos e resinas sobre superfícies orgânicas e inorgânicas empregando a espectrometria UV-Visível. Foram geradas isotermas de adsorção para asfaltenos proveniente de petróleo instável para precipitação (Furrial e Ceuta) e asfaltenos proveniente de petróleo estável por precipitação (Cerro Negro). As isotermas correspondentes aos asfaltenos de petróleos instáveis, evidenciaram-se a formação de multicamadas, devido à fortes interações entre as moléculas de asfaltenos presente na solução e o resultado da formação de agregados adsorvidos na superfície. Já os asfaltenos de petróleos estáveis a precipitação, se comportaram como uma adsorção do tipo Langmuir em todo intervalo de concentrações estudadas.

ACEVEDO e colaboradores (1998) estudaram a adsorção de asfaltenos (Furrial, Jobo e Hamaca) dissolvidos em tolueno sobre superfícies de vidro mediante a técnica de

deformação fototérmica superficial. Esta técnica permite medir diretamente a quantidade de asfaltenos adsorvidas na superfície do sólido. Depois de um longo período de contato, as isotermas de adsorção indicaram a formação de multicamadas em todos os casos examinados. Os autores indicaram que este comportamento da adsorção poderia estar relacionado com o aumento da concentração de agregados asfálticos.

ASKE e colaboradores (2004) efetuaram estudos de sistemas emulsionados utilizando como parâmetro de processo a concentração de tensoativos e suas respectivas áreas interfaciais. Este estudo consistiu em diluições de petróleos em uma mistura de tolueno:heptano na proporção de 1:1, sendo que a mistura de tolueno:heptano foi investigada em diferentes proporções visando obter aromaticidades distintas. A diluição foi realizada com o intuito de minimizar a quantidade de tensoativos dispersos no óleo. Os autores relatam que a redução da aromaticidade da fase óleo implica no incremento do estado de agregação dos tensoativos naturais do petróleo.

SPIECKER e KILPATRICK (2004) realizaram um estudo do comportamento mecânico de filmes asfálticos na interface óleo/água a partir de quatro petróleos distintos através de um reômetro de tensão controlada com elemento bicônico. Os asfaltenos usados possuíam diferentes níveis de aromaticidade. Observaram um aumento de ambos os módulos (durante as 24h de envelhecimento, indicando dois possíveis fenômenos: adsorção de asfaltenos na interface óleo/água, nas primeiras horas de contato (2h a 8h de contato) e consolidação e, posteriormente, rearranjo molecular dos asfaltenos na interface (8h a 24h de contato). Para os distintos níveis de aromaticidade, os autores identificaram que um filme mais rígido é formado por solventes mais polares e de menor aromaticidade. Em contrapartida, solventes com maior aromaticidade tendem a gerar filmes com menor resistência mecânica e, conseqüentemente, emulsões menos estáveis.

No estudo experimental realizados por YARRANTON e seus colaboradores (2007), foi observado que a compressibilidade não é uma propriedade termodinâmica, isto porque ocorre migração de moléculas de tensoativos para interface durante os testes de compressão. Porém, a compressibilidade pode ser usada para analisar a estabilidade de emulsões, já que as moléculas tensoativas não estão necessariamente contidas na interface de uma emulsão. Os autores concluíram que os tensoativos podem ser reversivelmente adsorvidos e outros podem estar associados em agregado de asfaltenos. Além disso, foi verificado os efeitos dos valores de compressibilidade com o tempo de

envelhecimento e a relação com a estabilidade em sistemas envolvendo tolueno:heptano com asfaltenos como tensoativos. Os resultados indicaram que a compressibilidade diminui em função do tempo de envelhecimento, ilustrando assim a dinâmica dos tensoativos.

GEOGIEVA e seus colaboradores (2009) utilizaram diferentes tipos de tensoativos para obter uma relação entre os valores dos módulos dilatacionais com a estabilidade dos sistemas contendo estes tensoativos. Os autores mostraram que os tensoativos que possuem um maior valor do módulo dilatacional elástico apresentaram maior estabilidade.

VERRUTO e seus colaboradores (2009) analisaram a influência da aromaticidade da fase óleo (heptano:tolueno), do pH e a concentração de eletrólitos da fase aquosa. Os autores informaram que houve uma redução da tensão interfacial a baixos e elevados valores de pH (3 e 10), favorecendo assim a adsorção de asfaltenos na interface. Com a adição de eletrólitos (NaCl), identificaram uma redução da tensão interfacial para a mesma região de pH encontrada na ausência de eletrólitos (pH 3 e pH 10), criando uma superfície carregada (pH-dependente) que possibilita a adsorção de agregados de asfaltenos na interface. Os agregados possuíram carga positiva e negativa em pH 3 e 10, respectivamente. Porém, a interação das forças eletrostáticas repulsivas a baixas forças iônicas limita-se pelo empacotamento dos agregados na interface, de modo que o filme interfacial demora a se consolidar na presença de eletrólitos.

FAN e colaboradores (2010) avaliaram as propriedades do filme interfacial de asfaltenos na interface de óleo/água de acordo com a concentração de asfaltenos e aromaticidade dos solventes. Os asfaltenos estudados neste trabalho foram extraídos de um petróleo brasileiro. A faixa de concentração utilizada foi de 2-10g/L. Os autores concluíram que tanto a aromaticidade do solvente quanto a concentração de asfaltenos pode influenciar o estado de agregação dos mesmos.

Recentemente, RANE *et al.*, (2013) propuseram um mecanismo de adsorção de asfaltenos em tempos curto baseado na cinética, e mais tarde, PAUCHARD *et al.*, (2014) estenderam esta concepção para a adsorção para longos tempos, considerando uma transição entre a adsorção de difusão controlada em tempos curtos, para uma cinética de difusão não-controlada em longos tempos. Em tempos curtos apenas foram encontrados monômeros e não os nano-agregados (os autores reportaram uma concentração crítica de

nano-agregados, CNAC, de 200 ppm), os quais foram adsorvidos na forma de uma monocamada. Os autores utilizaram modelos cinéticos e isoterma de adsorção de Langmuir para descrever os dados experimentais de tensão interfacial dos sistemas estudados.

Em 2015, o grupo do professor Johan Sjöblom publicou um trabalho intitulado por “Mixed interfaces of asphaltenes and model desemulsifiers part. I: Adsorption and desorption of single componentes”, onde o foco deste trabalho foi elucidar uma nova visão do processo de coalescência através do estudo das presentes interações em uma interface mista entre asfaltenos e um desemulsificante (nomeado de Brij®-93). Este trabalho contribuiu para um melhor entendimento da estabilidade de emulsões a nível molecular. Os autores investigaram a adsorção de composto individuais em interfaces do tipo líquido-líquido a partir da obtenção de parâmetros de equilíbrio, utilizando um equipamento que analisa o formato da gota por assimetria de eixos (ADSA - Axisymmetric Drop Shape Analysis) e o método do anel Du Nouy. Já o processo de dessorção, a partir de solvente puro (xileno), foi realizado para acompanhar a cinética dos mesmos compostos (ou seja, asfaltenos e o Brij®-93), utilizando um sistema de capilaridade coaxial. Além disso, os autores usaram as equações de estados e as isotermas de adsorção (Langmuir e Frunkim) para descrever os dados experimentais da tensão interfacial em função do tempo. Os autores concluíram que estes resultados fornecem uma visão geral de processos de coalescência e desestabilização de emulsões a partir dos dados de tensão interfacial.

Já, em 2016, LASHKARBOLOOKI e seus colaboradores fizeram um estudo dos mecanismos envolvidos na tensão interfacial dinâmica de dois petróleos com características distintas em função da variação de pressão (500 até 4000psi), e temperatura entre 30 a 80°C utilizando a técnica de tensiometria de gota pendente. DIFTs foram modeladas utilizando modelo de empírico, modelo de dinâmica de adsorção e modelo de decaimento exponencial. Os autores revelaram a possibilidade de estudar os mecanismos envolvidos em sistemas modelos e reais.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o intuito de ilustrar a etapa experimental realizada neste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campos Aracaju-Falorândia da Universidade Tiradentes (UNIT).

5.1 Características dos Petróleos

A caracterização composicional dos petróleos A e B selecionados disposta na Tabela 3 foi realizada pelo Cenpes/Petrobras. Verifica-se que o petróleo A é classificado como petróleo pesado com °API menor que 20°, enquanto o petróleo B é apontado como petróleo leve, pois apresenta um °API superior a 20° (SOUZA, 2014). Os compostos das frações Saturados e Aromáticos da análise SARA representam quase que 70% da composição dos petróleos estudados.

Tabela 3: Propriedades dos petróleos A e B.

Propriedade	Petróleo A	Petróleo B
°API	13,5	21
Densidade relativa (20/4°C)	0,9723	0,9242
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) em 20°C	5811	523,5
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) em 30°C	2041	262,6
Viscosidade cinemática (mm ² s ⁻¹) em 50°C	436,1	86,54
Número de acidez total (mg KOH g ⁻¹)	4,73	0,89
Nitrogênio total (% m/m)	0,48	0,52
Níquel (µg g ⁻¹)	18	23
Vanádio (µg g ⁻¹)	29	21
Enxofre % m/m	0,91	0,496
Saturados (% m/m)	37,1	38,2
Aromáticos (% m/m)	29,7	27,4
Resinas (% m/m)	29,1	29,66
Asfaltenos (% m/m)	4,1	4,74

Observa-se uma alteração significativa na viscosidade como função do percentual das famílias de compostos presentes em cada petróleo estudado, cujos hidrocarbonetos do tipo asfaltenos e resinas representam as famílias que podem influenciar diretamente na viscosidade. Tais influências são geralmente explicadas pela elevada massa molar e pelo tamanho que estas moléculas possuem (SZTUKOWSKI e YARRANTON, 2005).

Além disso, estas moléculas possuem grande atividade interfacial, dificultando o escoamento do fluido, apresentando um grande potencial em formar aglomerados e até *clusters*, os quais dão maior resistência ao escoamento. Observa-se também que o petróleo A apresentam um caráter bastante ácido, onde a acidez total diminui do petróleo pesado para o mais leve, comportamento similar foi observado para o nitrogênio total. (SCHRAMM, 2006). Quanto ao teor de enxofre, o petróleo A é enquadrado como um óleo ácido (*sour*) (com o percentual de enxofre superior a 0,5% m/m), enquanto o petróleo B é classificado como um óleo doce (*sweet*) (com o percentual de enxofre inferior a 0,5% m/m). O petróleo A tem teor de enxofre 2 vezes maior e Acidez 5 vezes maior que o petróleo B. Por mais que estas funções se manifestem fortemente nas resinas, geralmente os asfaltenos também carregam estes grupamentos (SPEIGHT, 2006).

5.2 Preparação dos Asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos de dois petróleos brasileiros designados de A e B. As extrações foram adaptadas da norma ASTM 6560-00 (2000), usando como solvente precipitante o n-heptano. A vantagem da metodologia adotada é uma possível reprodução de um sistema modelo para um sistema real (petróleo), onde o petróleo é representado pela caracterização SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Assim, o processo de adsorção de asfaltenos em interfaces do tipo líquido-líquido normalmente é estudado a partir de um processo em batelada, em que os asfaltenos são extraídos de um petróleo e resolubilizado em um solvente modelo tal como tolueno ou Heptol (Heptano+Tolueno). A desvantagem da metodologia adotada é a possibilidade de existir algumas impurezas, como por exemplo, a presença de possíveis parafinas de cadeias longas (em frações menores) e algumas resinas, já que essa extração de asfaltenos pode não garantir a remoção total dessas impurezas. O solvente n-heptano foi adicionado em um Becker envolvido com papel alumínio para impedir o contato com a luz, obedecendo à proporção 40:1 v/v (heptano:petróleo), em seguida foi submetida à uma agitação magnética por um período de quatro horas para ser homogeneizada (Figura 17 (a)). Após essa etapa, a amostra foi mantida em repouso durante 24 h em um ambiente atmosférico inerte e devidamente protegido da luz. Procedendo-se em seguida o repouso da mistura durante 24 horas para então ser filtrada em papel de Filtro Whatman, circles, 125 mm ϕ . Em seguida realizou-se a secagem do filtro em estufa para remoção de solventes até obter o peso constante; o filtro foi pesado de trinta em trinta minutos, considerando um tempo

médio de secagem de 120 min. As partículas presentes no filtro são representadas como uma fração asfáltica (asfaltenos+algumas resinas) (Figura 17 (b)). O precipitado de fração asfáltica retido no papel filtro foi coletado com cuidado e armazenado em frascos âmbar para evitar a exposição do asfaltenos a luz (Figura 17(c)). A Figura 16 apresenta todo esse procedimento.

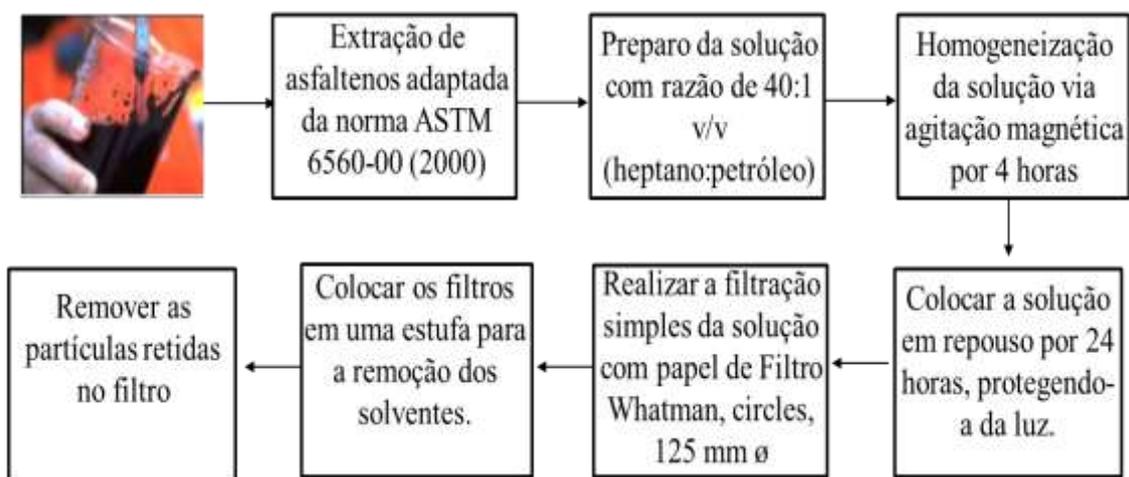


Figura 16: Visão geral do procedimento adotado para a etapa de extração de asfaltenos.

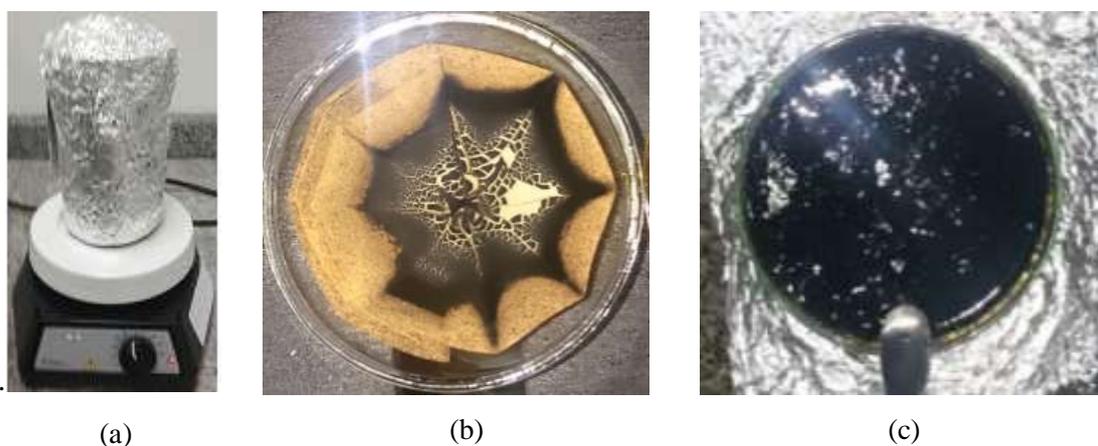


Figura 17: (a) Solução de heptano+petróleo; (b) as partículas sólidas presentes no filtro e (c) quantificação das partículas sólidas.

As fases oleosas foram contidas por soluções de tolueno+fração asfáltica e heptol (heptano+tolueno, com razões de 1:1 e 1,5:1 v/v) + fração asfáltica em concentrações de 0, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 ppm (Figura 18). A concentração de heptano e tolueno pode ser estudada a partir da razão do volume dos solventes. O uso desta representação para sistema heptol é amplamente usada na área de estudo e estas razões de volume de solventes são mais representativas para o presente estudo, ao invés da concentração individual do solvente. Tais amostras foram submetidas a uma agitação

do tipo sônico (sonicador modelo USC-1880A) por 20 min à temperatura constante e ambiente (27°C), e agitação manual de 30 s. Logo após, com o intuito de garantir a homogeneidade das amostras foram novamente sujeitos a sonicação de 40 min em temperatura de 40°C. A Figura 19 apresenta o sonicador usado neste trabalho (SUBRAMANIAN *et al.*, 2015). BUCH *et al.* (2003) e GROENZIN e MULLINS (1999) mostraram em seus estudos experimentais que o peso molecular médio de asfaltenos é igual a 750 g/mol, utilizando o solvente n-heptano para sua extração e, desta forma, utilizamos esse valor médio em nossos cálculos (PRADILLA *et al.*, 2015).

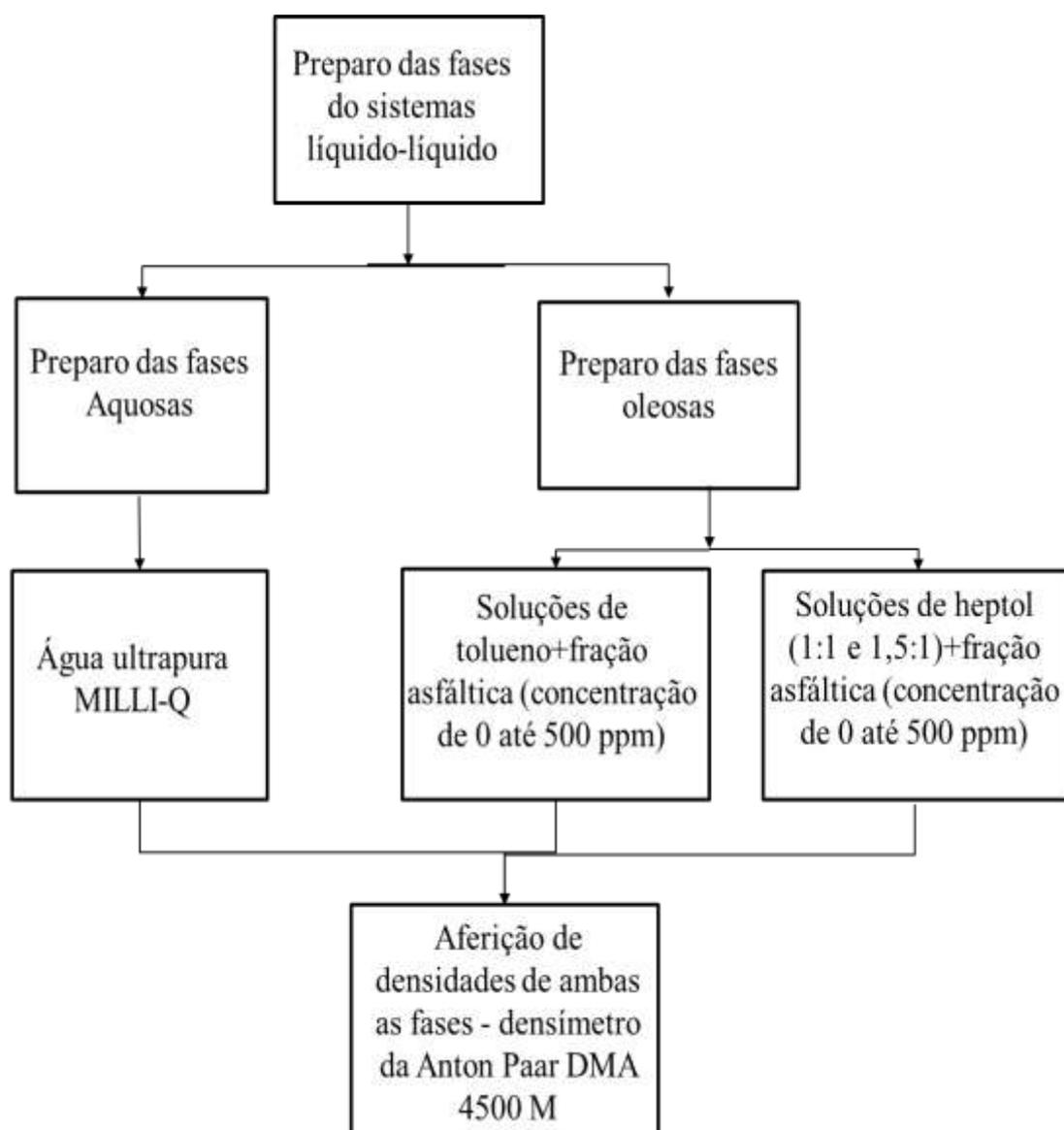


Figura 18: Visão geral do preparo das fases oleosas e aquosas e aferição de suas densidades.



Figura 19: Equipamento do tipo sonicador utilizado para homogeneizar as amostras.

5.3 Solventes

Neste estudo, usamos a água ultrapura MILLI-Q como a fase aquosa com uma condutividade de aproximadamente $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$. Os solventes usados foram tolueno e heptano da marca Sigma-Aldrich com pureza de 99,9% e 99,5%, respectivamente. Selecionamos dois petróleos brasileiros designados de A e B para a extração de asfaltenos. A pureza destes solventes foram checadas a partir dos dados de tensão interfacial do sistema tolueno/água e heptano/água com a literatura.

5.4 Aferições de Densidades

As medidas das densidades das fases oleosas (petróleo A e B) foram feitas mediante ao equipamento conhecido como densímetro da Anton Paar DMA 4500 M (Figura 20) na temperatura ambiente de 27°C .



Figura 20: Densímetro digital DMA-4500 (Anton Paar).

5.5 Medidas de Tensão Interfacial e Reologia Dilatacional

O equipamento usado no estudo das propriedades interfaciais reológicas dilatacionais dos sistemas modelos estudados foi o tensiômetro Tracker (TECLIS-IT Concept) montado e em funcionamento no laboratório do NUESC/ITP situado em Aracaju/Brasil, sendo composto por nove partes (Figura 21).

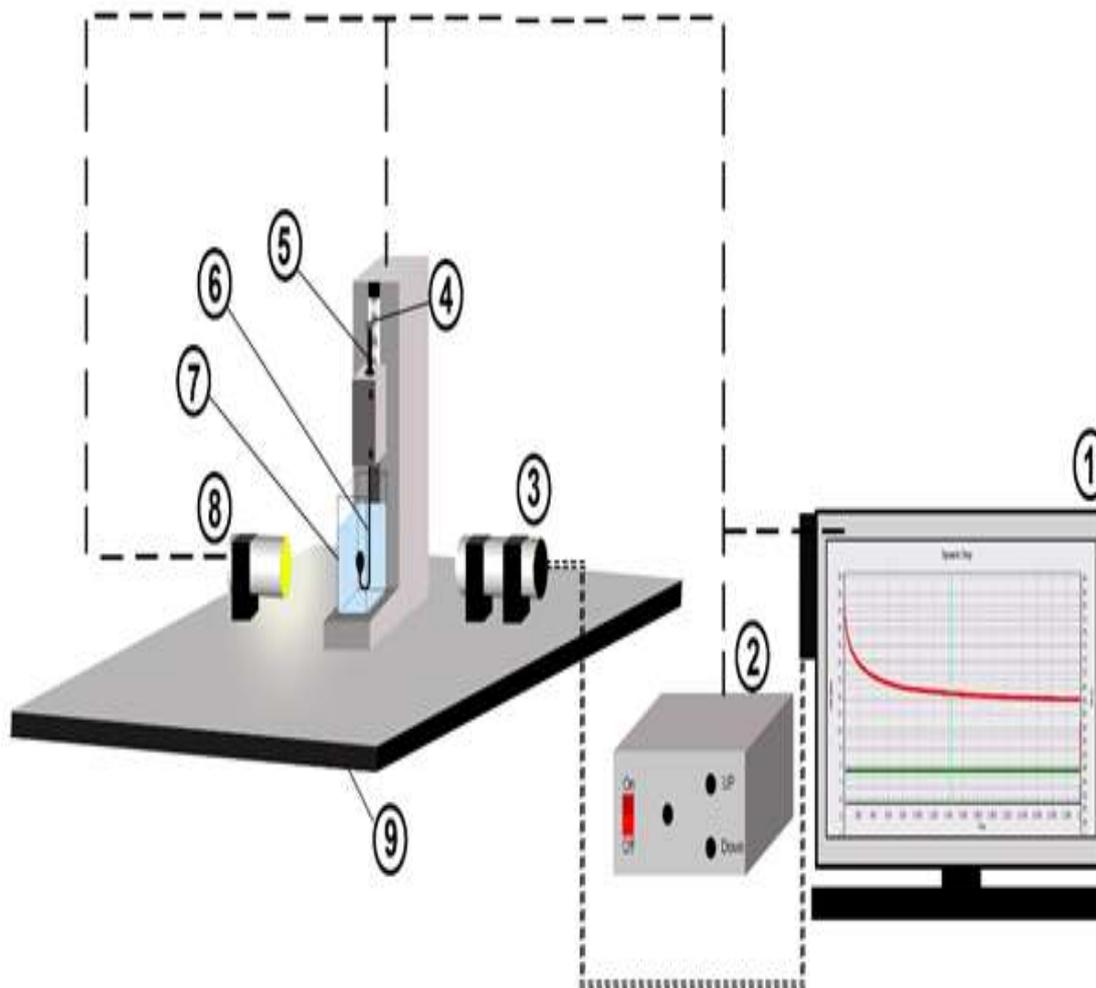


Figura 21: Partes cruciais do tensiômetro de gota pendente IT Concept: 1. Computador pessoal para o controle dos experimentos e a determinação das propriedades interfaciais; 2. Controle do motor; 3. Uma câmera CCD; 4. Motor de corrente contínua para o controle do volume de queda ou ascensão; 5. Seringa de vidro; 6. Agulha com forma ascendente; 7. Uma cubeta contendo a gota de óleo na fase aquosa; 8. Uma lâmpada de halogéneo como fonte de luz; 9. Bancada Óptica.



Figura 22: Visão real do tensiômetro e dos seus componentes disponível no laboratório do NUESC. a) sistema tensiômetro/computador. b) imagem do conjunto completo do tensiômetro; c) imagem do conjunto cubeta/seringa e da câmera CCD. d) seringa, cubeta e agulha em formato U.

A Figura 22 apresenta as imagens do tensiômetro de gota pendente e dos componentes instalado e disponível no laboratório do NUESC. Em geral, a fase oleosa é colocada em uma seringa do tipo U com formato ascendente em que a mesma fica imersa em uma cubeta contendo a outra fase (nesse caso, a água MILLI-Q). Após a montagem desses artifícios no equipamento, é formada a gota da fase oleosa onde se cria uma interface óleo-água. Isto porque os tensoativos presentes na fase orgânica apresentam um caráter anfifílico, apresentando-os a tendência em migrar para a interface e forma um filme interfacial. As tensões interfaciais ao longo do tempo e o módulo interfacial dilatacional são fortemente dependentes da ação dos tensoativos no sistema estudado. Sendo obtidas pelo escaneamento do perfil da gota formada por uma câmera CCD e tratadas por um computador pessoal. Esses perfis das gotas são retirados via software e, em seguida, comparados com a equação de Young-Laplace da capilaridade com precisão de $\pm 0,1$ mN/m. Esse equipamento permanece instalado em uma sala climatizada sob uma mesa anti-vibração com pistão a gás para absorção de possíveis vibrações em qualquer espaço, evitando assim possíveis “perturbações externas” (BENJAMINS *et al.*, 1996).

Em todos os testes, geralmente é feito o descarte as primeiras gotas formadas para evitar à presença de ar (Figura 23).

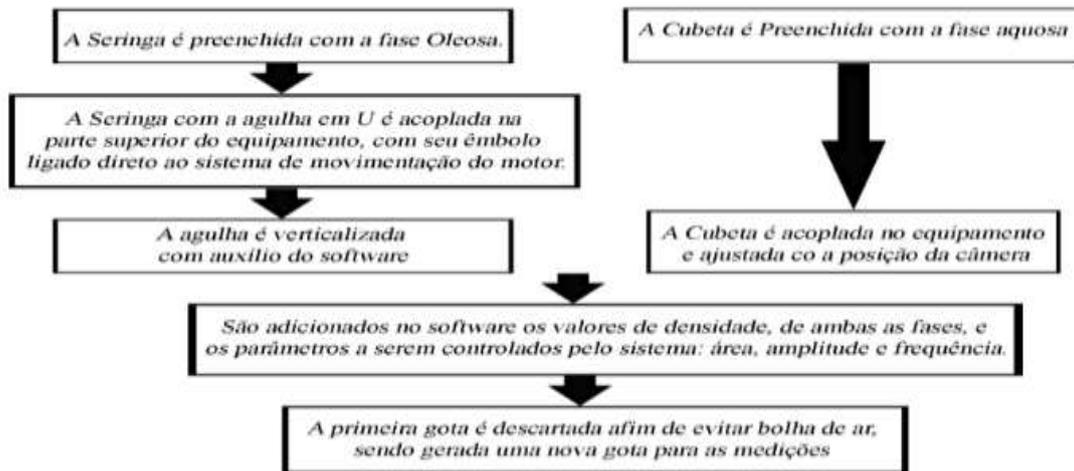


Figura 23: Visão geral do procedimento do tensiômetro de gota pendente IT Concept.

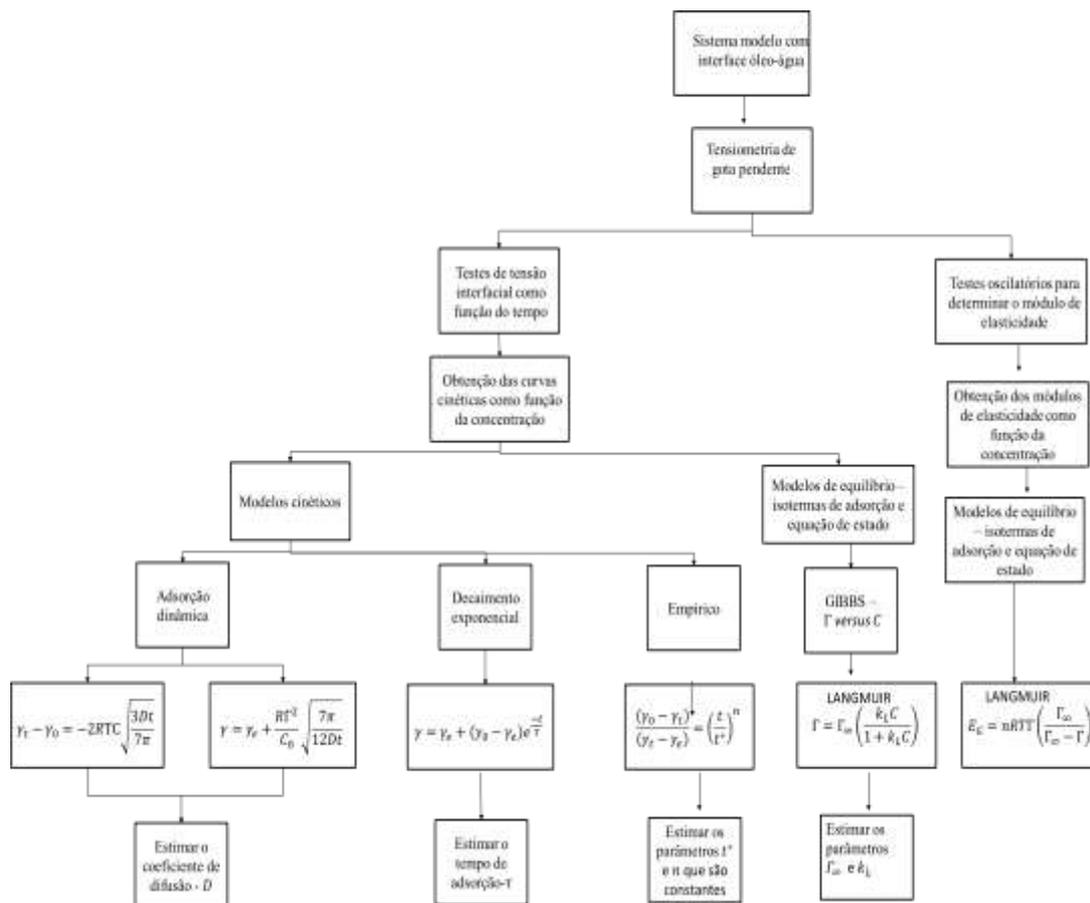


Figura 24: Visão geral dos dados experimentais das DIFTs dos sistemas estudados foram modelados usando os modelos cinéticos (adsorção dinâmica - aproximações por difusão controlada em curto e longo tempo, decaimento exponencial e empírico.) e de equilíbrio (equações de estado e isoterma de adsorção- Gibbs e Langmuir).

As tensões interfaciais como função do tempo foram aferidas para os sistemas modelos (isto é, tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1)-água MILLI-Q foram mensuradas em um tempo de 1000s num range de concentração de asfaltenos entre 0 e 500 ppm. Para os experimentos da obtenção do o módulo interfacial dilatacional, foram feitos alguns testes iniciais como o volume da gota ideal, áreas interfaciais e amplitude de oscilações. Sendo que os valores do volume da gota influenciam diretamente nas medidas de IFT, e conseqüentemente as aferições do módulo interfacial dilatacional. Em geral, a amplitude foi selecionada em uma região onde os valores do módulo de elasticidade são constantes em diferentes amplitudes. A amplitude usada foi de 6% da área gota. Desta forma, a frequência de oscilação selecionada foi de 0,1 Hz em que este valor está baseada nos trabalhos experimentais realizados por SZTUKOWSKI e YARRANTON (2005) e YANG *et al.*, (2007). Os módulos de elasticidade dos sistemas modelos estudados foram medidos em intervalos de 30 min durante 2h. Os testes foram realizados em duplicatas. O sistema foi testado medindo-se a tensão interfacial da água ultrapura MILLI-Q com um valor médio de 72.8 ± 1 mN/m. Os dados experimentais das DIFTs dos sistemas estudados foram modelados usando os modelos cinéticos (adsorção dinâmica - aproximações por difusão controlada em curto e longo tempo, decaimento exponencial e empírico.) e de equilíbrio (equações de estado e isoterma de adsorção- Gibbs e Langmuir), conforme a Figura 24. Para determinar os coeficientes de difusão foram feitos gráficos IFT *versus* $t^{\frac{1}{2}}$ e IFT *versus* $t^{-\frac{1}{2}}$ e retirada a sua inclinação. Por outro lado, para estimar os parâmetros ajustáveis dos modelos de equilíbrio (Gibbs e Langmuir) foi usado o programa livre chamado “Scidavis 1.D009”, utilizando o método de ajuste não-linear do tipo Levenberg-Marquardt com tolerância de aproximadamente 0,0001.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Aferições de Densidades

A densidade de ambas as fases (oleosa e aquosa) é um dado de entrada para as aferições das propriedades reológicas dilatacionais dos sistemas estudados. Assim, a Tabela 4 apresenta as medidas experimentais das densidades das fases envolvidas para as interfaces tolueno e heptol (com razões de 1:1 e 1,5:1) para distintas concentrações de frações asfálticas. O erro experimental de todas as medidas das densidades de ambas as fase para os dois tipos de frações asfálticas foi de aproximadamente de $\pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 4: Densidades da Fase Óleo do Petróleo A e B com diferentes concentrações de asfaltenos.

Concentração (ppm)	Petróleo A			Petróleo B		
	Tolueno (g/cm ³)	Heptol 1:1 (g/cm ³)	Heptol 1.5:1 (g/cm ³)	Tolueno (g/cm ³)	Heptol 1:1 (g/cm ³)	Heptol 1.5:1 (g/cm ³)
0	0,8603	0,7686	0,7509	0,8603	0,7686	0,7509
25	0,8604	0,7687	0,7512	0,8604	0,7685	0,7507
50	0,8604	0,7690	0,7514	0,8604	0,7688	0,7509
100	0,8604	0,7695	0,7525	0,8604	0,7693	0,7512
150	0,8604	0,7703	0,7528	0,8604	0,7704	0,7517
200	0,8604	0,7704	0,7529	0,8604	0,7705	0,7518
250	0,8604	0,7708	0,7530	0,8604	0,7708	0,7534
300	0,8604	0,7721	0,7532	0,8604	0,7710	0,7545
350	0,8604	0,7725	0,7534	0,8605	0,7722	0,7551
400	0,8604	0,7729	0,7544	0,8605	0,7724	0,7577
450	0,8605	0,7733	0,7548	0,8605	0,7736	0,7588
500	0,8605	0,7737	0,7554	0,8605	0,7744	0,7595

6.2 Testes de Tensão Interfacial

A tensão interfacial dinâmica como uma função do tempo na presença de asfaltenos em diferentes interfaces foi medida para o estudo da cinética de adsorção e da obtenção das propriedades interfaciais, aplicando-se a técnica de tensiometria de gota pendente. Como dado de entrada foi usado os dados experimentais das densidades dos sistemas estudados, conforme apresentada na Tabela 3. Foram medidas as DIFTs dos sistemas tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1/água para as concentrações de asfaltenos em 0, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 ppm, extraídos do petróleo A (Figura 26) e petróleo B (Figura 27). De maneira geral, o comportamento das IFTs ao longo do tempo dos sistemas estudados está atrelado às etapas de migração das moléculas de asfaltenos para as interfaces óleo-água. A primeira etapa (I) representa a tensão interfacial do solvente puro. A segunda etapa (II) é caracterizada pela rápida migração dos asfaltenos para a interface óleo-água e alta queda de tensão interfacial em curto tempo. Já as etapas 3 (III) e 4 (IV) são marcadas pela migração gradual dos asfaltenos nas interfaces óleo-água e pela queda de tensão interfacial menos acentuada. Enquanto a última etapa (V) é representada por uma interface óleo-água bem consolidada em que poucos asfaltenos são adsorvidos no filme interfacial e a tensão interfacial está na região de equilíbrio (Figura 25).

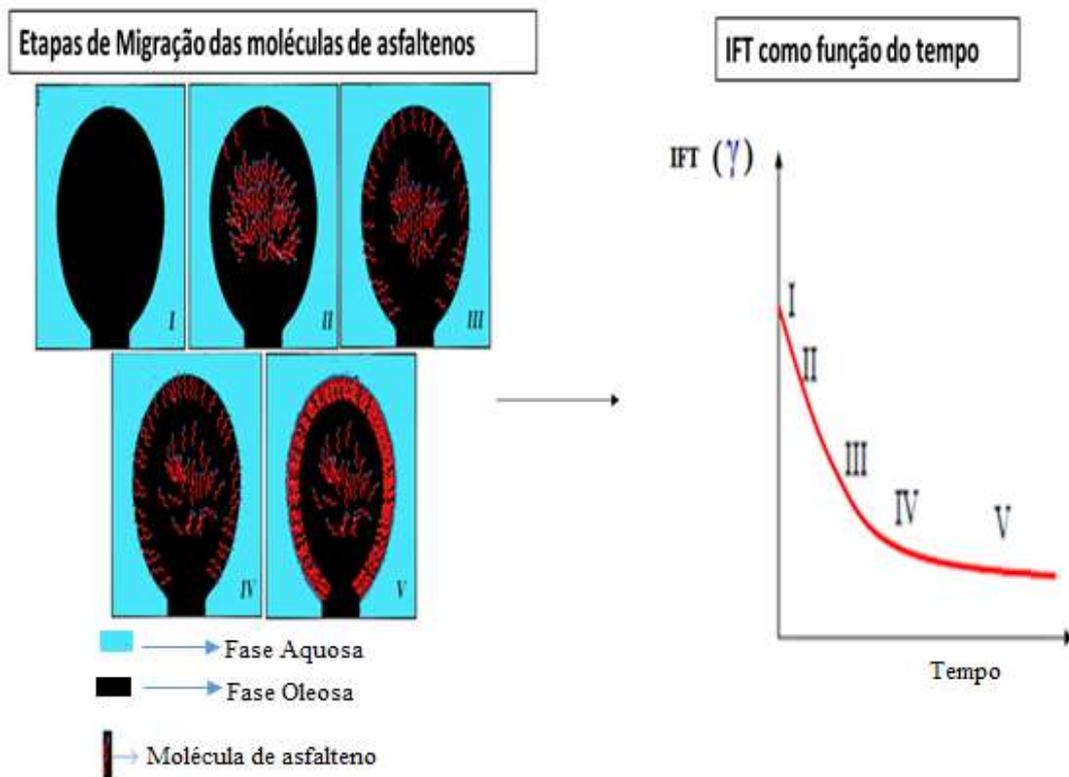


Figura 25: Visão geral sobre comportamento das IFTs ao longo do tempo dos sistemas estudados associado às etapas de migração das moléculas de asfaltenos para as interfaces óleo-água.

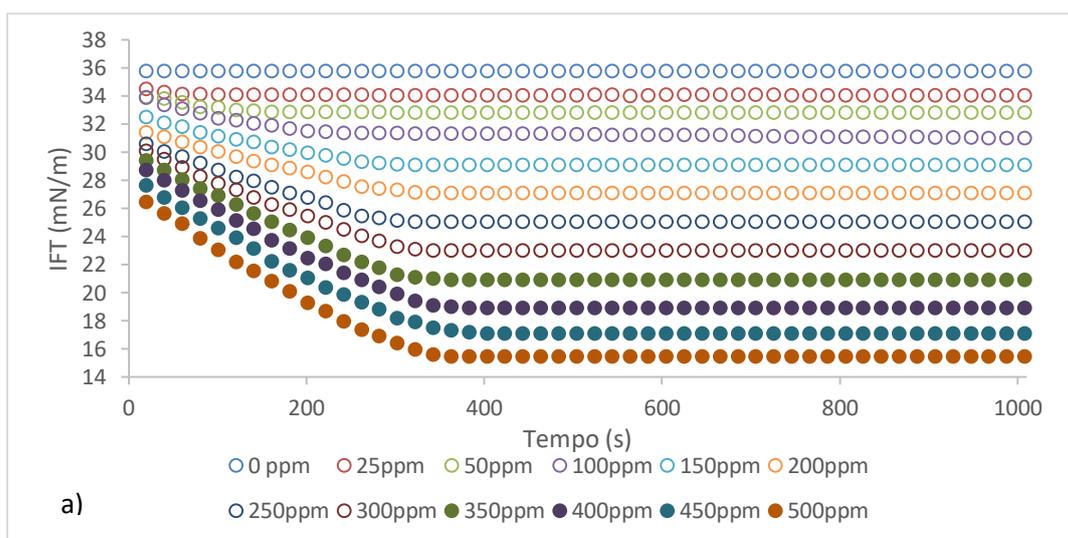
As DIFTs dos sistemas tolueno/água e n-heptano/água apresentaram valores iguais a 35,79 e 51,08 mN/m, respectivamente, sendo validados com o valor da literatura de 35,8 mN/m para sistemas tolueno/água e 51,1 mN/m para sistemas n-heptano/água (HU *et al.*, 2016).

A solubilidade de asfaltenos é estudada em diferentes razões de heptano/tolueno, onde todas as moléculas de asfaltenos são solúveis em tolueno e insolúveis em heptano. Embora sob baixa condição para precipitação de asfaltenos, a mudança na solubilidade pode influenciar na atividade interfacial das moléculas de asfaltenos. Para YARRANTON e HUSSIEN (2000) a atividade interfacial dos asfaltenos pode ser inversamente relacionada com a solubilidade, pela variação do potencial atrativo entre os heteroátomos estruturais de asfaleno e água. Para um bom solvente (tolueno), a atração entre as moléculas do solvente e do asfaleno é forte, devido a sua alta solubilidade, reduzindo assim a atividade interfacial de moléculas de asfaleno (Figuras 26a e 27a). Enquanto em um mau solvente (heptol, 1:1 e 1,5:1), a atração entre as moléculas do

solvente e do asfaltenos é fraca, resultando em um acréscimo na atividade interfacial das moléculas de asfaltenos (Figuras 26b, 26c, 27b e 27c).

Comparando-se as Figuras 26a e 27a, o asfalteno extraído do petróleo A DIFT reduziu (aproximadamente de 15mN/m) mais pronunciado comparado com o outro asfalteno (petróleo B) (aproximadamente de 24mN/m) na concentração de 500 ppm. Em geral, a tensão interfacial está relacionada à atividade interfacial das moléculas de asfaltenos na interface óleo-água. Quanto maior for a variação da IFT nos sistemas maior será a atividade interfacial e vice-versa. Este fenômeno é mais evidente comparando as Figuras 26a, 26b e 26c, em que as variações de IFT são aproximadamente 16, 21 e 28 mN/m na concentração de 500 ppm, respectivamente. Além disso, no sistema heptol o tempo para atingir o equilíbrio é mais rápido do que em sistema contendo tolueno. Sendo descrito pelo parâmetro “tempo de adsorção ou relaxação” (τ) do modelo de decaimento exponencial

A Tabela 5 apresenta os dados experimentais das tensão interfacial de equilíbrio (γ_e ou IFTeq) como função da concentração de asfaltenos do petróleo A e B nos sistemas 1 (tolueno/água); 2 (heptol 1:1/água); 3 (heptol 1,5:1), sendo extraídos no tempo de 1000s.



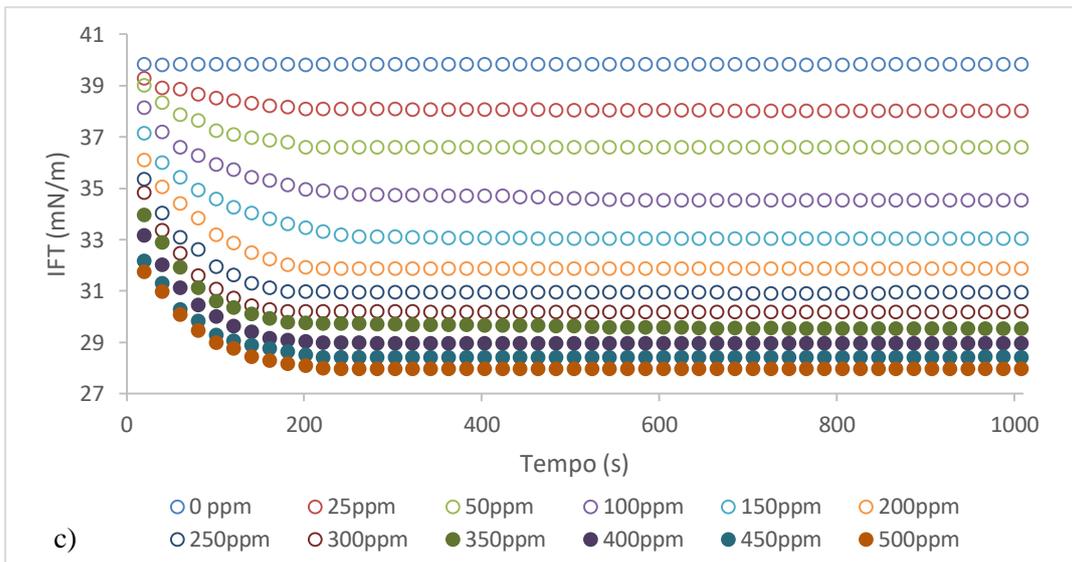
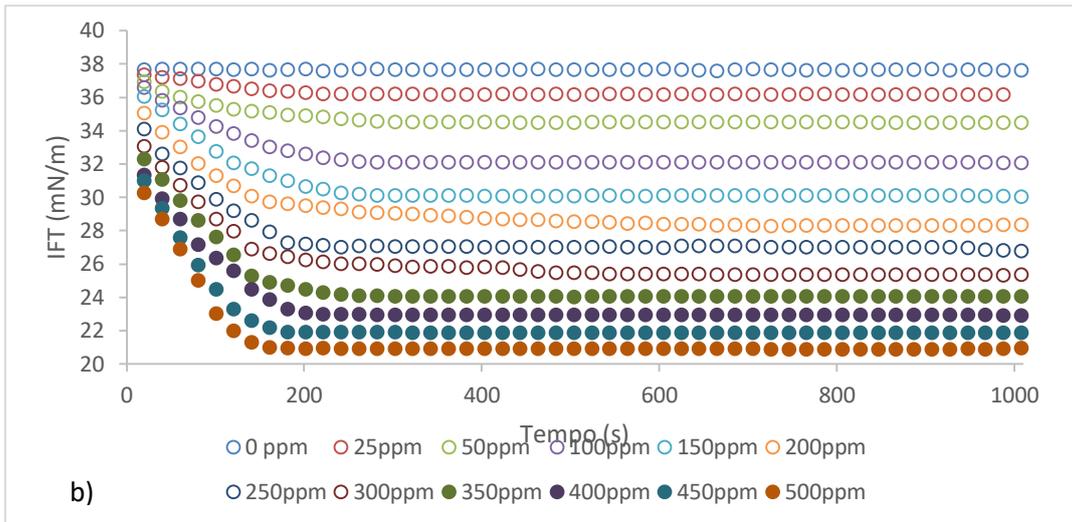
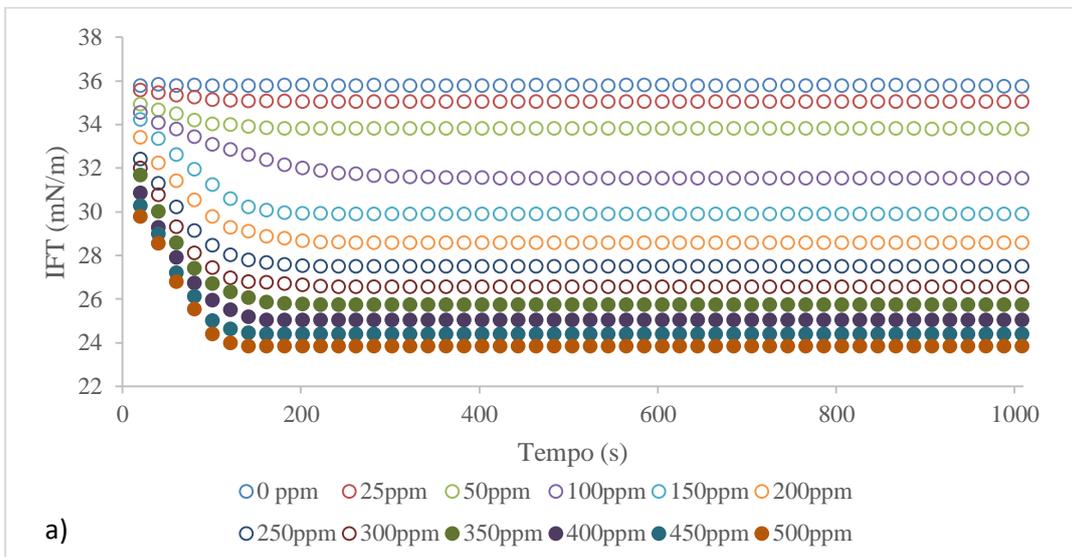


Figura 26: DIFTs dos sistemas modelo óleo/água para o petróleo A para diferentes concentrações de asfaltenos, em interfaces: a) tolueno/água; b) heptol 1:1/água; c) heptol 1,5:1/água.



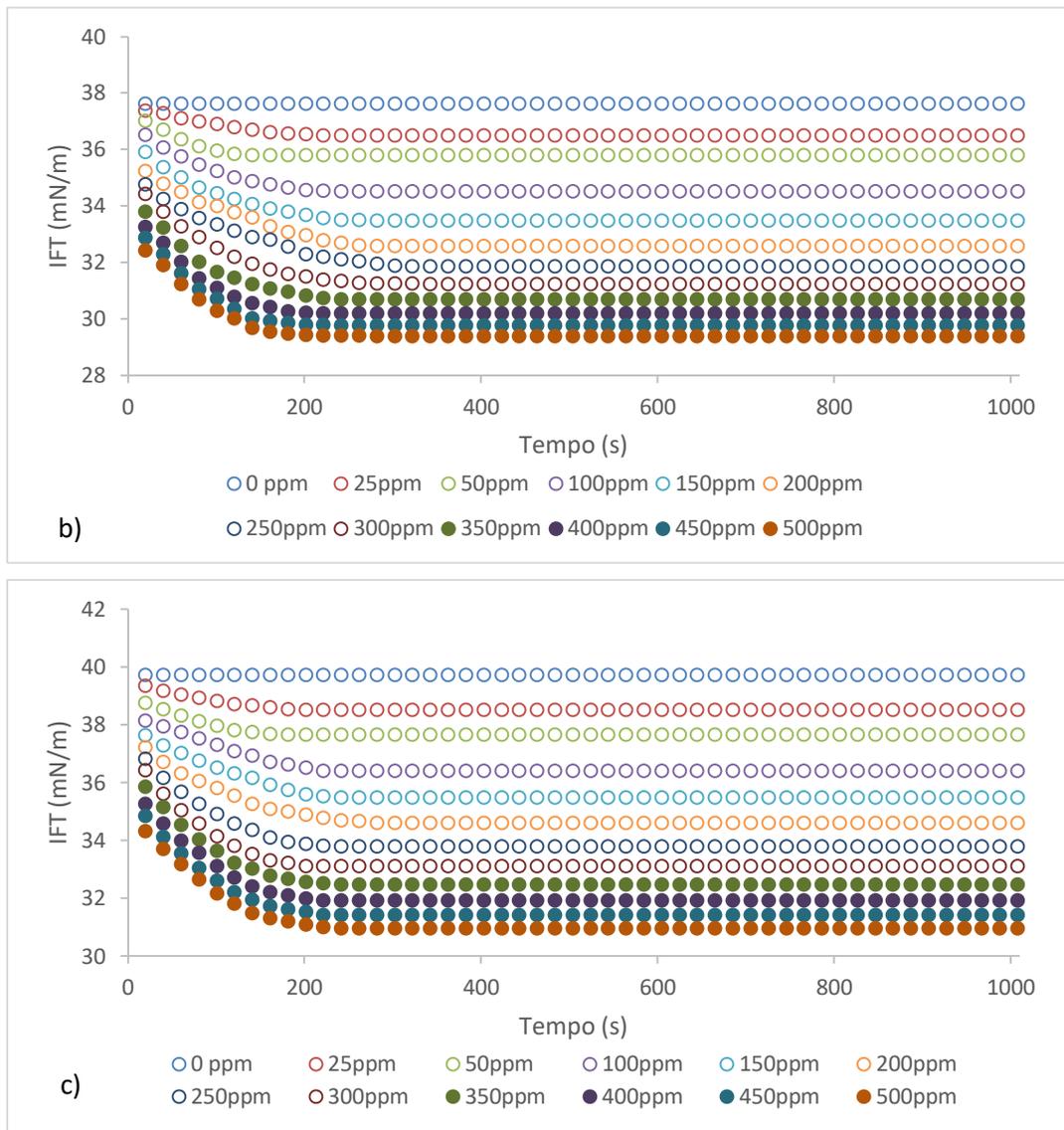


Figura 27: DIFTs dos sistemas modelo óleo/água para o petróleo B para diferentes concentrações de asfaltenos, em interfaces: a) tolueno/água; b) heptol 1:1/água; c) heptol 1,5:1/água.

Tabela 5: Dados experimentais de tensão interfacial de equilíbrio (IFT_{eq}) como uma função da concentração de asfaltenos extraídos dos petróleos A e B em sistemas 1 (tolueno/água), 2 (heptol 1:1/água), e 3 (heptol 1,5:1/água).

Concentração (ppm)	IFT _{eq} (mN/m)			IFT _{eq} (mN/m)		
	Asfalto do petróleo A			Asfalto do petróleo B		
	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3
0	35,8	37,6	39,7	35,8	37,6	39,7
25	34,0	36,2	38,0	35,0	36,5	38,5
50	32,8	34,5	36,6	33,8	35,8	37,6
100	31,0	32,1	34,6	31,5	34,5	36,4
150	29,1	30,1	33,1	29,9	33,5	35,5

200	27,1	28,4	31,9	28,6	32,6	34,6
250	25,0	26,8	31,0	27,5	31,9	33,8
300	23,0	25,4	30,2	26,6	31,2	33,1
350	20,9	24,1	29,5	25,8	30,7	32,5
400	18,9	22,9	29,0	25,0	30,2	31,9
450	17,1	21,9	28,4	24,4	29,8	31,4
500	15,5	21,0	28,0	23,8	29,4	30,9

A partir dos dados experimentais das DIFTs apresentadas neste estudo, quatro modelos (empírico, decaimento exponencial e adsorção dinâmica) foram selecionadas a partir da literatura (Eqs. (40)-(43)) com o intuito de explicar a variação da IFT como função do tempo e entender os mecanismos envolvidos durante o processo de cinética de adsorção das moléculas de asfaltenos em diferentes interfaces. Os modelos de dinâmica de adsorção foram usados para estimar os coeficientes de difusão dos asfaltenos, onde a região do processo difusivo é descrito em tempos curtos e a reorganização é descrita em tempos longos. Os parâmetros usados e estimados nos modelos de cinética de adsorção são apresentados nas Tabelas A1-A9 para diferentes interfaces, em dois petróleos brasileiros (A e B).

Para explanação dos coeficientes de difusão dos asfaltenos foram utilizados os modelos de dinâmica de adsorção de aproximação por difusão controlado em curto e longo tempo (Eqs. (40) e (41)). Para as estimações dos coeficientes de difusão das moléculas de asfaltenos nos sistemas estudados em cada concentração foram feitos gráficos IFT versus $t^{1/2}$ para a aplicação da Eq. (40) através da sua inclinação, além da aferição tensão interfacial do componente puro utilizado. Enquanto para aplicação do modelo de dinâmica de adsorção do tipo aproximação por difusão controlado em longos tempos (Eq.(41)) foram feitos gráficos IFT versus $t^{-1/2}$, sendo retirada a sua inclinação (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2016).

Porém precisou-se da IFT em equilíbrio (γ_e ou IFTeq) dos sistemas, e também da aplicação da equação de adsorção de GIBBS (Eq. 23) para a determinação da concentração de superfície em excesso (Γ) para os sistemas estudados. Assim, o modelo de adsorção de Gibbs assume uma ligação entre a IFT em equilíbrio e a concentração de asfaltenos. Em ambos os casos, as inclinações aumentaram com o incremento da concentração de asfaltenos. Em todos os casos, a concentração de superfície em excesso

(Γ) mostrou-se uma ferramenta útil para quantificar as moléculas de asfaltenos adsorvidas em diferentes interfaces, em estado de equilíbrio no sistema, além disso, prever o comportamento do filme interfacial através de medidas das propriedades interfaciais envolvidas. Desta forma, foram calculadas a partir dos dados experimentais das IFTs em equilíbrio em função da variação da concentração de asfaltenos nos sistemas. Os dados experimentais das IFTs em equilíbrio mostraram que são fortemente dependentes da variação da concentração de asfaltenos presentes nos sistemas, de acordo com a equação de adsorção de GIBBS (Eq.23) (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2016).

Os valores dos coeficientes de difusão calculados utilizando as equações (40 e 41) para soluções de asfaltenos em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1. Os asfaltenos apresentaram valores de coeficientes de difusão pequenos ($D \sim 10^{-6}$ à 10^{-16} m²/s), indicando que o processo de difusão não é o único parâmetro que influencia no comportamento das DIFTs. A Figura 28 apresenta um exemplo da aplicação dos modelos de adsorção dinâmica para sistemas contendo tolueno-água na concentração de 100 ppm de asfaltenos extraídos do petróleo B. Assim, neste caso, o decréscimo das IFTs dos sistemas não pode ser explicado somente pelo comportamento da difusão de moléculas de asfaltenos para as interfaces devido a sua auto agregação (PRADILLA *et al.*, 2015) (Tabela A1).

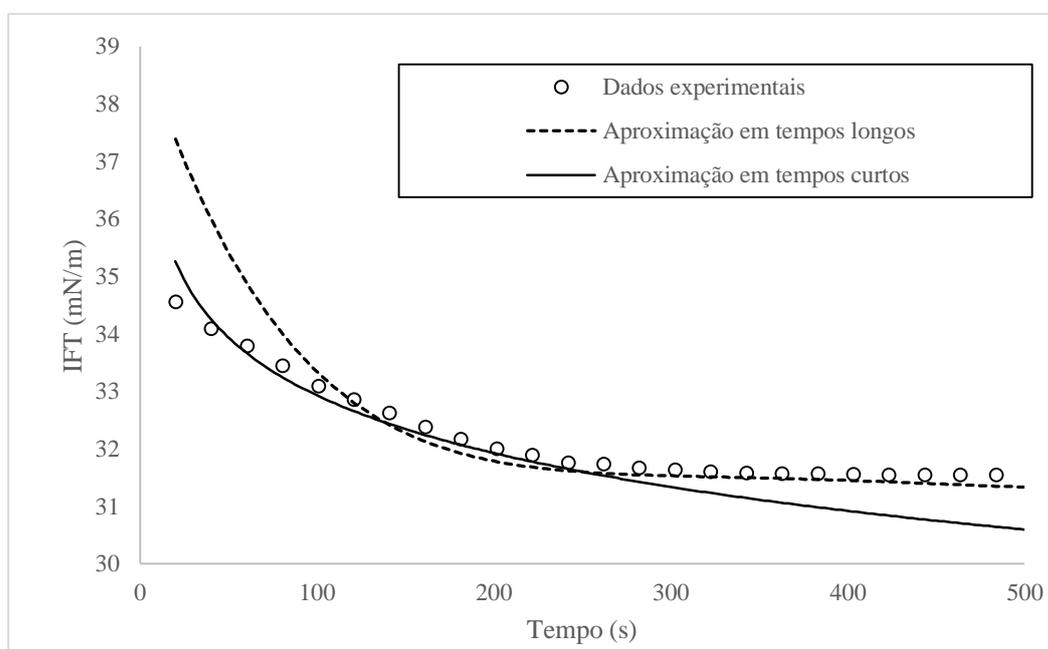


Figura 28: Os Modelos de adsorção dinâmica para sistemas contendo tolueno-água na concentração de 100 ppm de asfaltenos extraídos do petróleo B.

Diversos autores propuseram equações fenomenológicas para modelar as DIFTs de sistemas contendo asfaltenos (JEREBI *et al.*, 2002; FOSSEN *et al.*, 2007; FAN *et al.*, 2009; PRADILLA *et al.*, 2015, LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2016). Supondo que os asfaltenos não são adsorvidos como moléculas simples, mas sim como moléculas complexas. JEREBI *et al.*, (2002) descreveram os dados experimentais das DIFTs de soluções de asfaltenos em tolueno, utilizando um modelo inicialmente proposto para descrever o comportamento de sistemas contendo proteínas. Os autores concluíram que o processo de difusão das moléculas de asfaltenos é muito rápido, isto porque o comportamento das DIFTs está relacionado a contribuição da reorganização dos asfaltenos na interface. Já no trabalho de FOSSEN *et al.*, (2007) foi verificado que existem um processo de relaxação durante a adsorção de moléculas de asfaltenos na interface, resultando-se valores de coeficientes de difusão baixos, barreiras de adsorção (auto agregação) e reorganização de “redes” de asfaltenos e coeficientes de partição.

Em 2012, RANE e seus colaboradores propuseram um mecanismo de adsorção de asfaltenos aplicando o modelo de dinâmica de adsorção do tipo aproximação de tempos curtos. Após o entendimento do comportamento da difusão das moléculas de asfaltenos nas interfaces estudadas, foram necessárias aplicar os modelos de decaimento exponencial e empírico com o intuito de explicar o efeito da auto agregação (barreira de adsorção) e caracterizar os sistemas estudados, durante o processo de cinética de adsorção. Para uma melhor descrição do comportamento das DIFTs dos sistemas estudados foi aplicado um modelo empírico (Eq.(43)) que descreve os tempos de indução, adsorção, queda rápida, meso-equilíbrio e de equilíbrio das moléculas de asfaltenos presentes. Todas essas ponderações são apresentadas nas Tabelas A1-A9. Para determinar os tempos de indução, queda rápida, meso equilíbrio e equilíbrio, foi necessário fazer gráficos de IFT versus $\log((\gamma_0 - \gamma_t)|(\gamma_t - \gamma_e))$ para cada concentração de asfaltenos, como pode ser observado na Figura 29 um exemplo dos tempos característicos em interfaces tolueno+asfalteno (do petróleo A)/água na concentração de 500ppm (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2016).

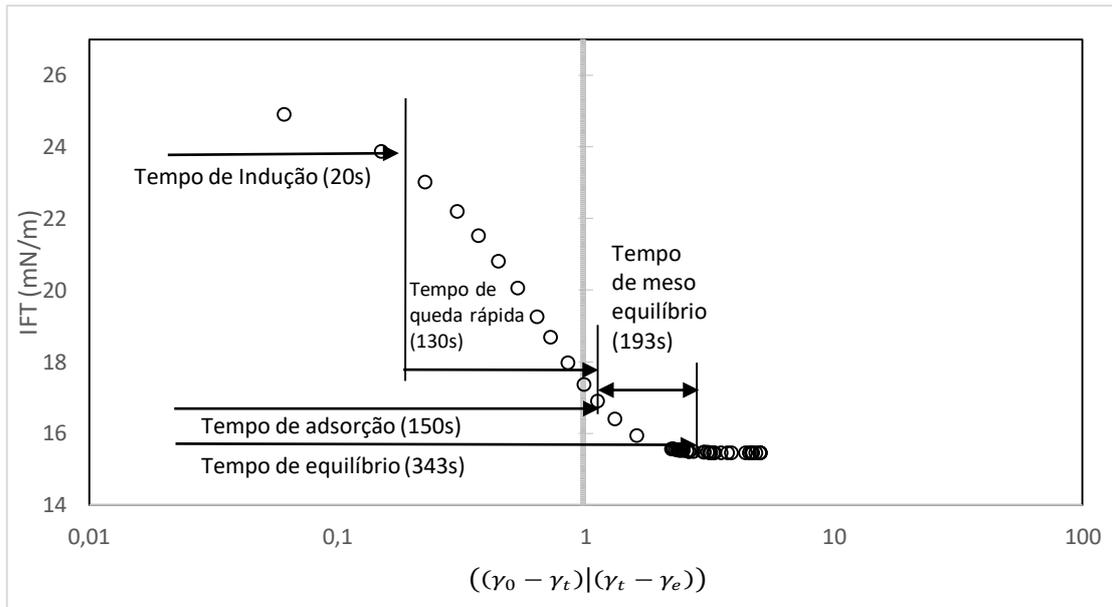
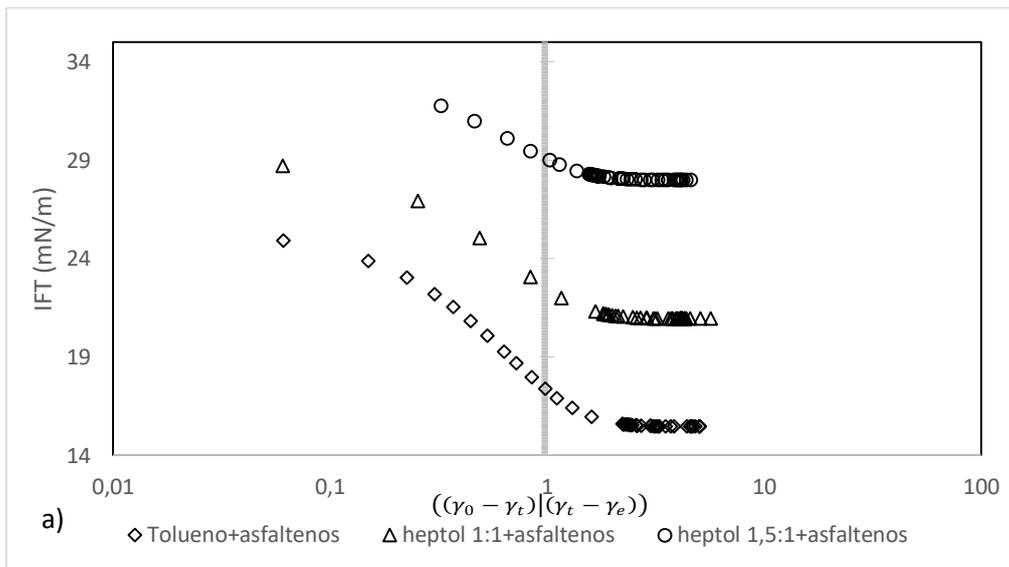


Figura 29: Os tempos característicos da DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos/água na concentração de 500ppm versus $((\gamma_0 - \gamma_t) / (\gamma_t - \gamma_e))$ baseada na equação empírica (Eq.43) para asfaltenos extraídos do petróleo A.



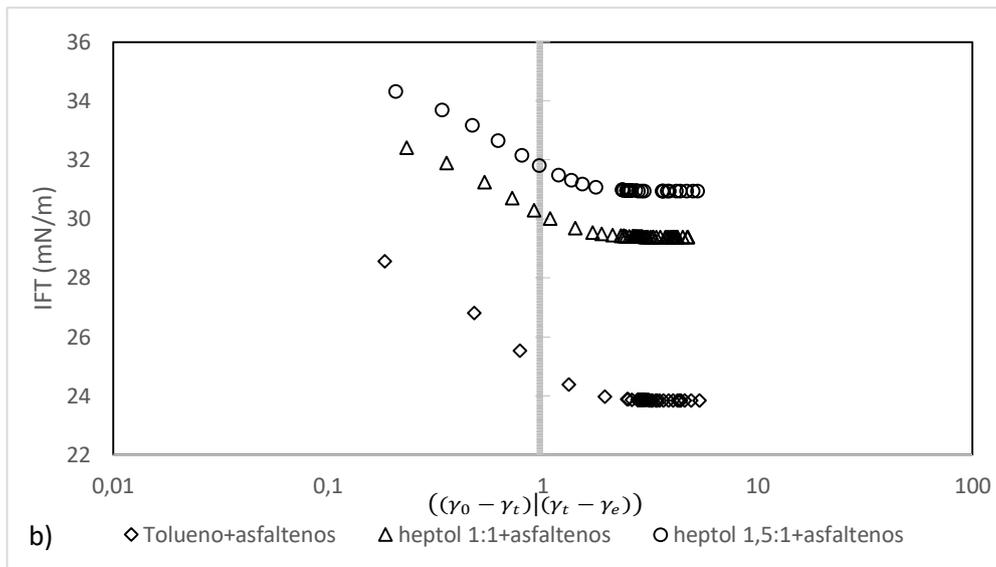


Figura 30: DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos, heptol 1:1+asfaltenos e heptol 1,5:1+asfaltenos/água na concentração de 500ppm versus $((\gamma_0 - \gamma_t) / (\gamma_t - \gamma_e))$ baseada na equação empírica (Eq. 43). a) Asfaltenos extraído do petróleo A. b) Asfaltenos extraído do petróleo B.

A Figura 30 expõe os dados experimentais da DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos, heptol 1:1+asfaltenos e heptol 1,5:1+asfaltenos (do petróleo A e B)/água na concentração de 500ppm versus $((\gamma_0 - \gamma_t) / (\gamma_t - \gamma_e))$ baseada na equação empírica. A primeira etapa foi o tempo de indução, sendo caracterizado pelo início do processo de adsorção dos asfaltenos para as interfaces. Em todos os casos, os tempos de indução foram aproximadamente 20 s. Os tempos de adsorção (τ) foram determinados a partir da aplicação modelo de decaimento exponencial nos dados experimentais das DIFTs para cada concentração de asfaltenos (Tabelas A2-A9). Observa-se que o tempo de adsorção dos asfaltenos (petróleo A) foi maior do que o outro tipo de asfaltenos (petróleo B). Isto porque os asfaltenos do petróleo A apresentou uma alta solubilidade e, conseqüentemente uma maior redução na sua atividade interfacial, de acordo com os dados experimentais das DIFTs apresentados anteriormente. Os tempos de queda rápida e de adsorção são bastante similares. Isto acontece quando os tempos de indução são curtos (<100s). Enquanto os tempos de meso equilíbrio foram calculados pela diferença entre os tempos de equilíbrio e de adsorção. Ambos os tempos de meso equilíbrio e equilíbrio apresentaram resultados bastante similares. Na verdade, o tempo de equilíbrio significa o tempo que leva as moléculas de asfaltenos se adsorverem nas interfaces óleo/água, preenchendo-se todos os sítios disponíveis (LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2016).

O modelo de decaimento exponencial descreve uma difusão rápida e a reorganização das moléculas de asfaltenos para as interfaces óleo-água. O seu parâmetro do tempo de adsorção ou relaxação (τ) da Eq (42) foi estimado para os sistemas estudados. Esses resultados indicam que o tempo de adsorção das espécies é muito rápido em todos os casos, principalmente em sistemas contendo heptol como sua fase óleo. Além disso, esses resultados mostram que o comportamento interfacial de asfaltenos em interfaces óleo-água é caracterizado pela sua difusão e reorganização. A Figura 31 mostra os dados experimentais da DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos, heptol 1:1+asfaltenos e heptol 1,5:1+asfaltenos/água extraído do petróleo A na concentração de 200ppm baseada nos modelos empírico e decaimento exponencial.

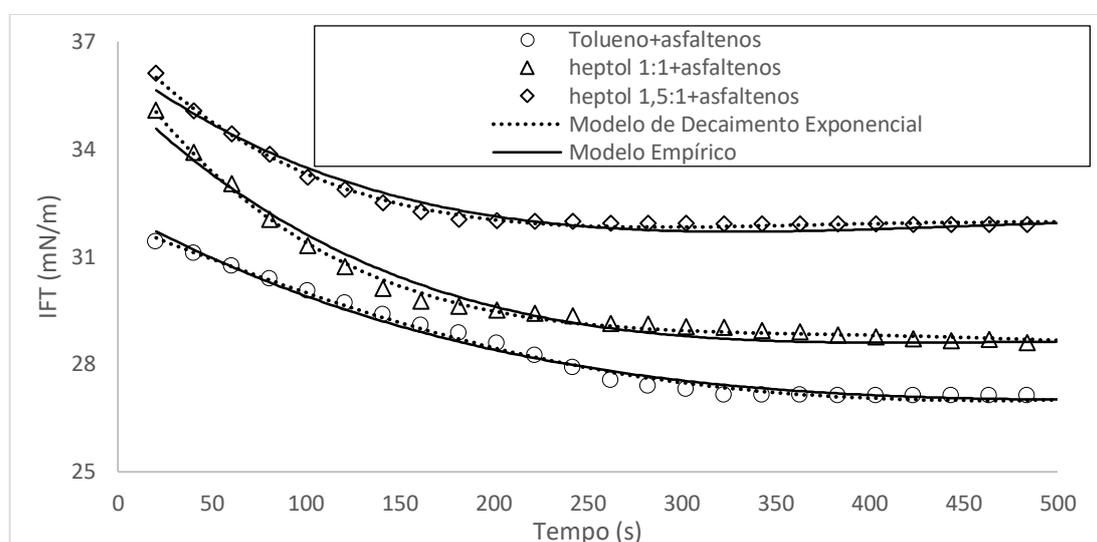


Figura 31: DIFT das interfaces tolueno+asfaltenos, heptol 1:1+asfaltenos e heptol 1,5:1+asfaltenos/água extraído do petróleo A na concentração de 200ppm baseada nos modelos empírico (Eq.43) e decaimento exponencial (Eq.42).

Os dados experimentais das IFTs de equilíbrio apresentados na Tabela são úteis na aplicação das equações de estado e as isothermas de Gibbs (Eq.23) e Langmuir (Eq.31), com objetivo de entender os mecanismos envolvidos durante o processo de adsorção de moléculas de asfaltenos em distintas interfaces. O comportamento da isoterma de adsorção está interligado ao processo de migração das moléculas de asfaltenos para interface óleo-água, do mesmo modo que o comportamento cinético da IFT. Sendo também caracterizado por cinco estágios, assim como mostrado na Figura 32.

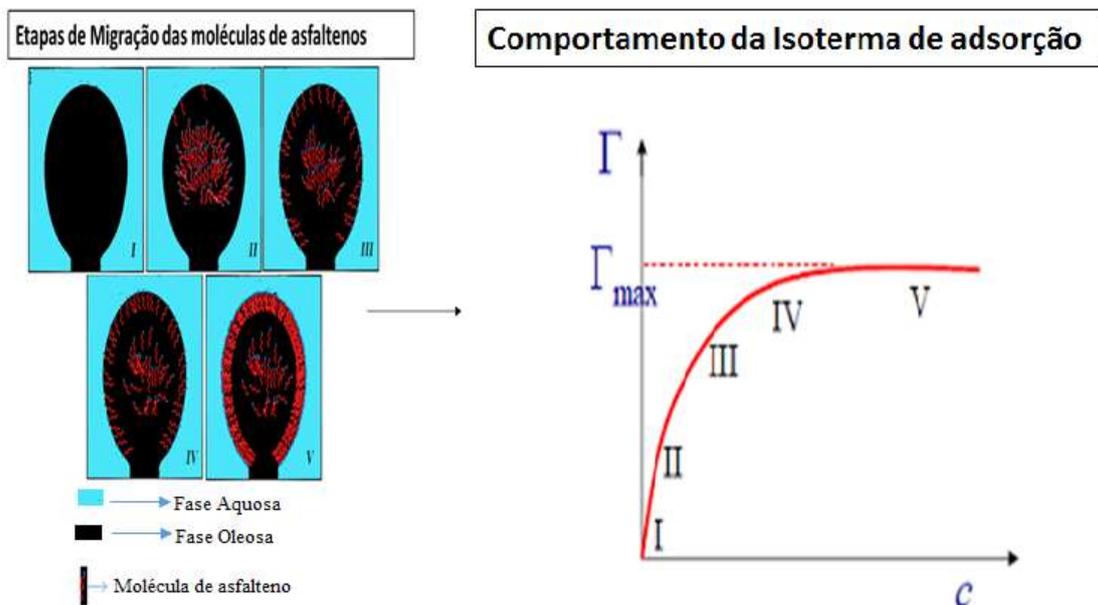


Figura 32: O comportamento da isoterma de adsorção associado ao processo de migração das moléculas de asfaltenos para interface óleo-água.

As Figura 33 e 34 ilustram gráficos típicos de soluções modelos de asfaltenos como função da variação de sua concentração em três interfaces distintas (tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1). Tais gráficos Γ versus C são frequentemente usados para determinar isotermas, capacidades e afinidades de adsorção das moléculas de asfaltenos em superfícies em que a capacidade de adsorção é quantificada pela razão entre as moléculas de asfaltenos adsorvidas e área superficial do solvente (mol/m^2), sendo limitada pelo número de sítios de nucleação como função da área superficial (ADAMS, 2014). Desta forma, percebe-se que neste estudo, a isoterma de Langmuir mostrou-se adequada para dados experimentais obtidos, indicando que não há interações entre as partículas adsorvidas; a superfície do adsorvente é uniforme e regular; as moléculas adsorvidas não têm movimentos sobre a superfície; ocorre a formação de uma única monocamada. Observa-se que em todos os sistemas estudados (Figuras 33 e 34) a concentração de superfície em excesso (Γ) aumentou com o incremento do número de moléculas de asfaltenos até o valor da CNAC (concentração nano agregação crítica) (RANE *et al.*, 2013; PRADILLA *et al.*, 2015), em seguida, ele permaneceu constante, indicando o ponto de concentração máxima na superfície em excesso, isto é, Γ_{∞} (EASTOE e DALTON, 2000).

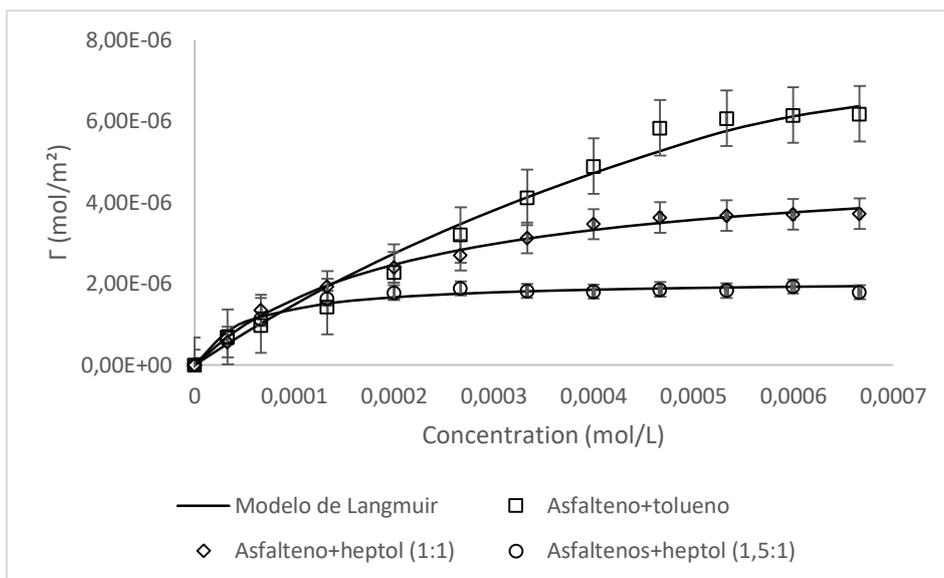


Figura 33: Os gráficos Γ versus C das moléculas de asfaltos, extraídos do Petróleo A, em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1 com o ajuste do modelo de Langmuir (Eq. 31).

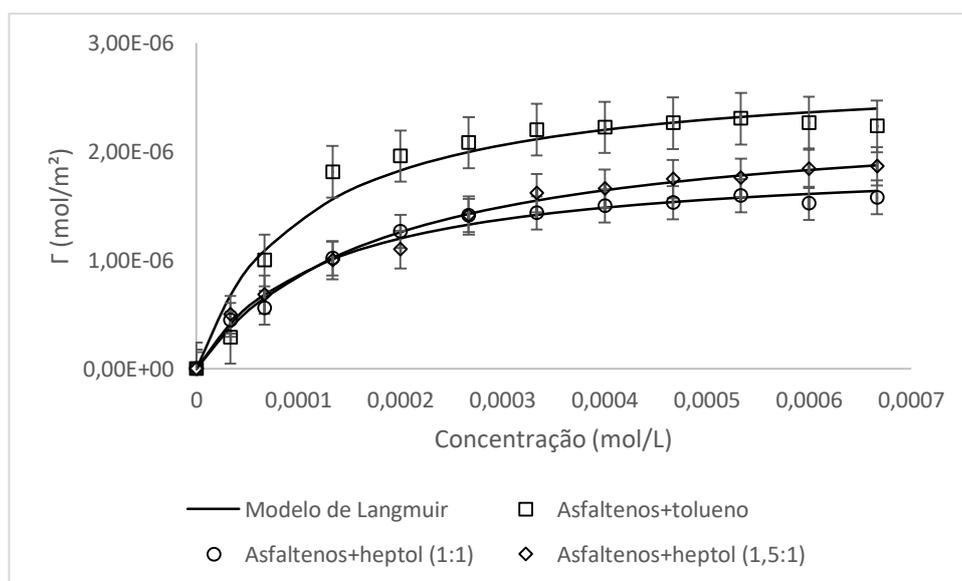


Figura 34: Os gráficos Γ versus C das moléculas de asfaltos, extraídos do Petróleo B, em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1 com o ajuste do modelo de Langmuir (Eq. 31).

A concentração máxima na superfície em excesso (Γ_{∞}) representa o inverso da área de seção transversal ocupada pelas moléculas de asfaltos adsorvidas. Por exemplo, considerando os sistemas de asfaltos extraídos do petróleo A e do petróleo B com interface contendo tolueno obtivemos os valores Γ_{∞} de 1,69E-05 e 2,77E-06 mol/m² (Tabela 6), resultando em áreas de seção transversal de 0,0982 nm² e 0,5994 nm²,

respectivamente (RANE *et al.*, 2013). A interpretação destes resultados normalmente é feita a partir da descrição estrutural de asfaltenos e suas acomodações nas interfaces óleo/água. Nesse sentido, os estudos de espectroscopia via geração de soma de frequência (SFG) indicam que o núcleo poli aromático e as cadeias alifáticas de asfaltenos se encontram horizontalmente e perpendicularmente em relação à superfície da água, respectivamente. Isto é, a área da seção transversal de uma molécula de asfaltenos na interface óleo/água pode estar próxima a área de seu núcleo aromático (MULLINS *et al.*, 2012). JIAN *et al.*, (2016) reportaram os efeitos da concentração de asfaltenos na IFT de interfaces óleo-água. Os autores utilizaram em seu estudo dois diferentes solventes orgânicos (tolueno e n-heptano) e dois tipos de concentração (nomeadas como concentração de superfície e concentração “bulk”). A partir da análise dos dados experimentais obtidos com a técnica de tensiometria de gota pendente e correlacionados com simulações *via* dinâmica molecular (MD), os autores revelaram que a redução da IFT de interface óleo-água ao longo do tempo é governada pelo concentração de superfície de asfalto, enquanto a concentração “bulk” pode ser distinta. Além disso, os autores indicaram que a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de asfalto e da água (descrito pela concentração de superfície de asfalto) é uma das forças motrizes que reduzem a IFT de interfaces óleo-água. Os sistemas contendo um bom solvente (tolueno), apresentaram alta capacidade e afinidade de adsorção comparada com os sistemas contendo heptol devido à forte atração entre as moléculas de asfaltenos e moléculas do tolueno. Enquanto na presença de um mau solvente (heptol) nos sistemas estudados, uma baixa capacidade e afinidade de adsorção foram observadas devido à baixa força de interação entre as moléculas do heptol e as moléculas de asfaltenos (YARRANTON e HUSSIEN, 2000). Em adição, a razão de saturado e aromático pode interferir na orientação e auto organização de moléculas de asfalto em interface óleo-água. O aumento do volume de n-heptano nos sistemas estudados resultou em um desvio entre os dados experimentais e modelo de Langmuir, provavelmente devido ao efeitos de formação de nano agregados ou gel na interface óleo-água (Tabela 7) (SJOBLOM *et al.*, 2003).

Tabela 6: Os parâmetros de adsorção da isoterma de Langmuir obtidos a partir nos sistemas modelos de asfaltenos extraídos dos petróleos A e B contendo tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1.

Sistema	Asfaltenos do petróleo A			Asfaltenos do petróleo B		
	k_L (L/mol)	Γ_∞ (mol/m ²)	R ²	k_L (L/mol)	Γ_∞ (mol/m ²)	R ²
Asfaltenos em tolueno	969,6	1,69E-05	0,979	9693,0	2,77E-06	0,981
Asfaltenos em heptol 1:1	4727,6	5,08E-06	0,994	8085,6	1,94E-06	0,993
Asfaltenos em heptol 1,5:1	19726,8	2,09E-06	0,993	5646,8	2,37E-06	0,992

Tabela 7: A área de seção transversal ocupada pelas moléculas de asfaltenos (extraídos do petróleo A e B) adsorvidas em diferentes interfaces óleo-água.

Sistema	Asfaltenos do petróleo A	Asfaltenos do petróleo B
	Área (Ansgtrom ²)	Área (Ansgtrom ²)
Asfaltenos em tolueno	9,8	59,9
Asfaltenos em heptol 1:1	32,7	85,6
Asfaltenos em heptol 1,5:1	79,4	70,0

A Figura 35 ilustra os dados experimentais de tensão interfacial de equilíbrio (IFTeq) como função da concentração de asfaltenos extraídos do petróleo A e B nos sistemas contendo tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1, aplicando-se a isoterma de adsorção de Langmuir (Eqs. 31 e 32). Observa-se na Figura 34a uma boa correlação entre o modelo de adsorção de Langmuir com os dados experimentais obtidos para os sistemas estudados, quando comparados com a Figura 34b. Isto pode ser explicado que as moléculas de asfaltenos (extraídos do petróleo A) apresentaram uma tendência em formar uma monocamada nas interfaces contendo tolueno e heptol 1:1. Porém, o aumento do volume de n-heptano no sistema ocasionou um desvio entre o modelo de Langmuir com os dados experimentais devido ao incremento da atividade interfacial das moléculas de asfaltenos na interface heptol 1,5:1. Já para o caso dos asfaltenos extraídos do petróleo B, o modelo de Langmuir apresentou um desvio mais pronunciado comparado com o asfalteno extraído do petróleo B. Tais desvios podem ser explicados a partir dos mecanismos envolvidos durante o processo de adsorção de asfaltenos em interfaces. Adicionalmente, a adsorção de asfaltenos depende de diversos fatores tais como as características química e estrutural do asfaltenos, do estado de agregação (CNAC), da estabilidade coloidal de asfaltenos (podendo formar *Clusters* com tamanhos de 5 nanômetros), do seu poder de auto agregação e entre outros efeitos (ADAMS, 2014). Tais efeitos estão inteiramente

ligados aos valores dos parâmetros de adsorção da isoterma de Langmuir obtidos para os sistemas estudados, principalmente a constante de adsorção de Langmuir, k_L , que representa as taxas de adsorção e dessorção das moléculas de asfaltenos (Tabela 5). Recentemente, diversos trabalhos relataram que a isoterma de Langmuir é amplamente usada e adequada para descrever o comportamento interfacial de asfaltenos em soluções (RANE *et al.*, 2013; PRADILLA *et al.*, 2015; RANE *et al.*, 2015; ZARKAR *et al.*, 2015).

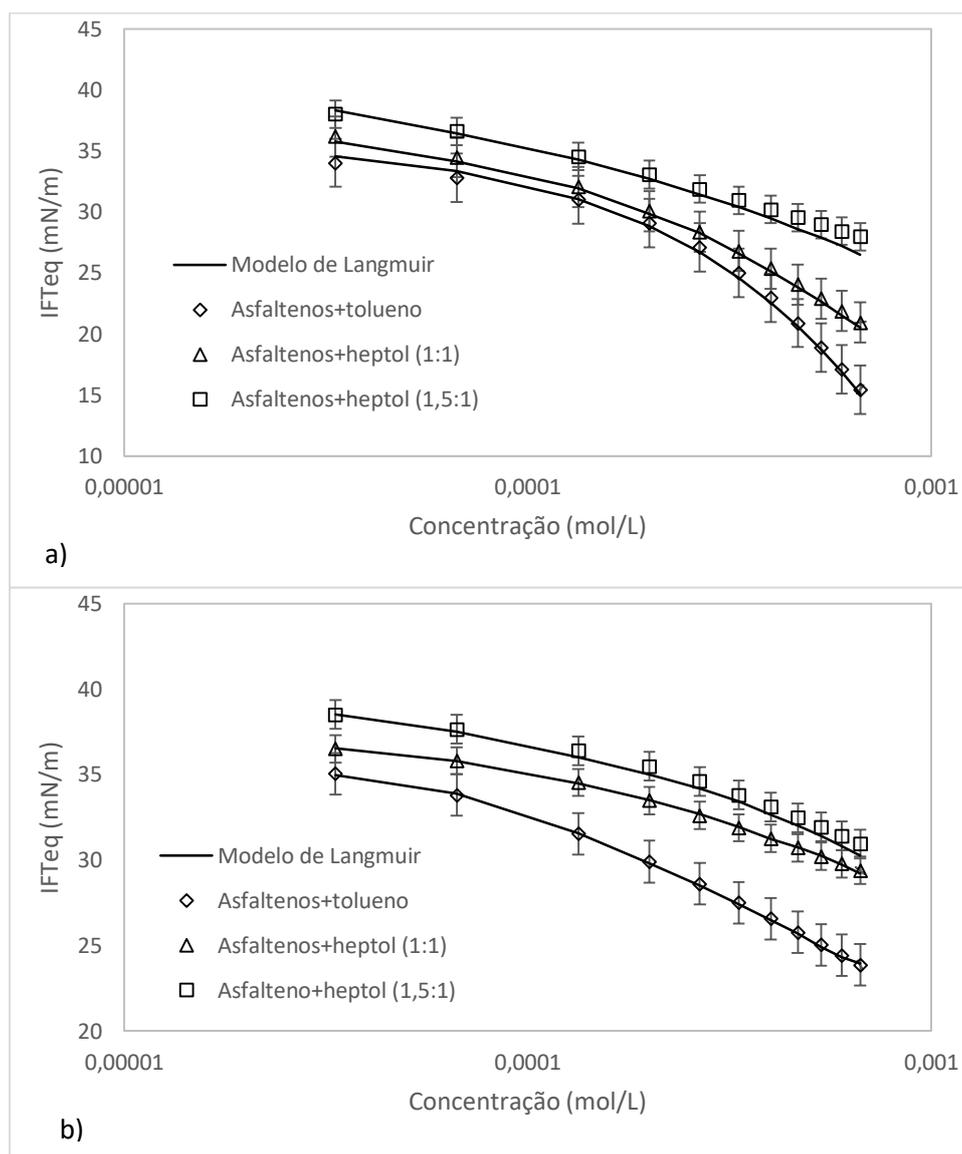


Figura 35: Tensão interfacial de equilíbrio (IFT_{eq}) como função da concentração de asfaltenos extraídos dos petróleos A (a) e B (b) nos sistemas contendo tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1. A linha sólida representa a isoterma de adsorção de Langmuir (Eqs 31 e 32).

6.3 Módulo de elasticidade como função da pressão de superfície

Os valores dos módulos de elasticidades como função da concentração de asfaltenos (25 até 500 ppm) em sistemas contendo tolueno, heptol (1:1 e 1,5:1), em tempos de envelhecimento de 30, 60, 90 e 120 min, para os dois tipos de asfaltenos (extraídos do petróleo A e B) são apresentados nas Figuras 36 e 37. Observa-se que em baixas concentrações, os módulos de elasticidades obtidos correspondem ao módulo de elasticidade instantânea onde os efeitos da difusão das moléculas de asfaltenos são desprezíveis. Desta forma, enquanto a concentração de asfaltenos (ou a pressão de superfície- a diferença entre a tensão interfacial do solvente puro e da mistura, isto é, $\pi_s \equiv \gamma_0 - \gamma$) aumenta, os efeitos difusionais também aumentam (STZUKOWSKI e YARRANTON,2005). Aditivamente, o módulo de elasticidade incrementa como função do tempo ao passo que as moléculas de asfaltenos acumulam-se na interface óleo/água (RANE *et al.*, 2015).

Outrossim, para o caso de asfaltenos extraídos do petróleo A, o módulo de elasticidade também aumenta com o incremento da fração de heptano nos sistemas como pode ser observado nas Figuras 36a e 36b. Isto porque as moléculas de asfaltenos acumulam-se nas interfaces, causando a formação de um filme mais rígido principalmente na presença de um mau solvente (heptol). Porém, para o caso de asfaltenos extraídos do petróleo B, as Figuras 36c e 37b e 37c indicam que o aumento do volume de heptano nos sistemas estudados ocasionou uma redução do módulo de elasticidade. Este fenômeno pode ser descrito pelos efeitos de superfície por Gibbs-Marangoni, em que a difusão molecular dos tensoativos presentes (fração asfáltica) entre a fase “bulk” e a interface desempenha um papel importante durante as oscilações da gota. Assim, a fração asfáltica extraída do petróleo B forma uma estrutura interfacial comparavelmente a uma monocamada, ao invés da formação de uma “rede” mecanicamente elástica (YANG *et al.*, 2007).

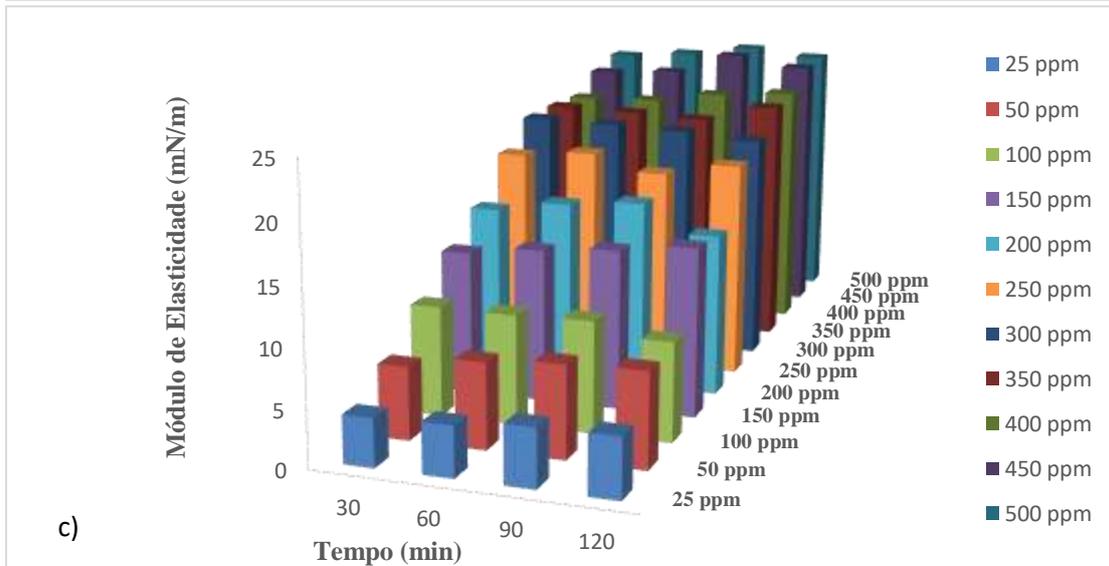
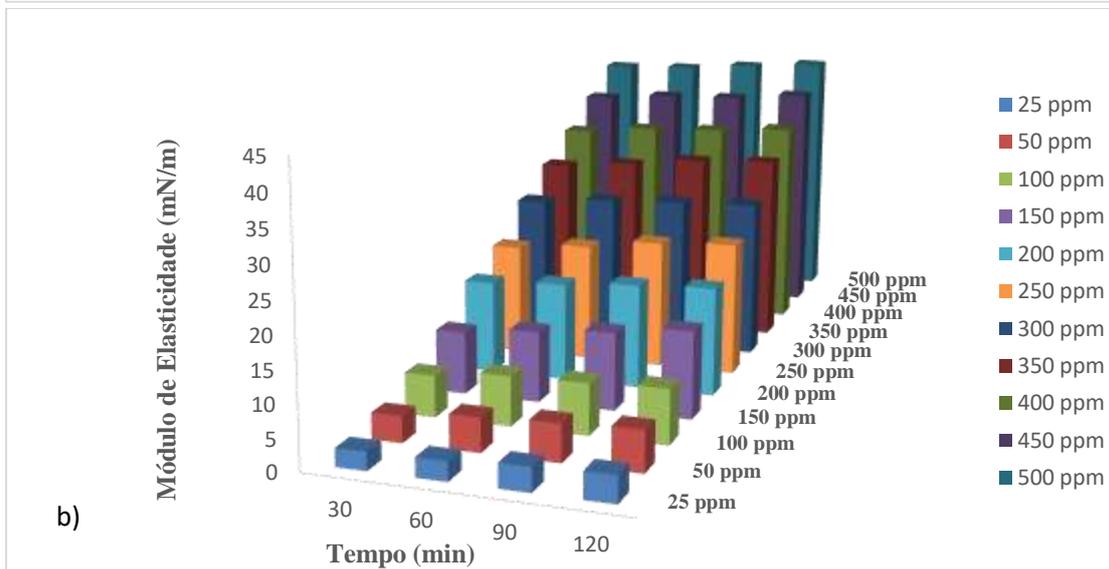
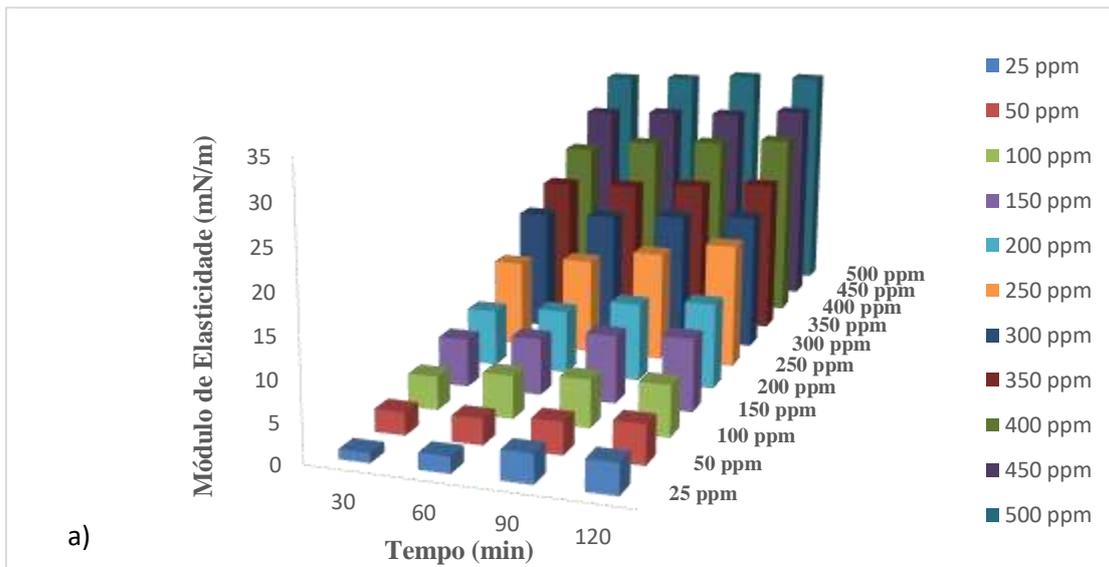


Figura 36: Perfis dos módulos de elasticidade como função da concentração de asfaltenos (extraídos do petróleo A) nos tempos de envelhecimento de 30, 60, 90 e 120 minutos nos sistemas contendo: a) Tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1.

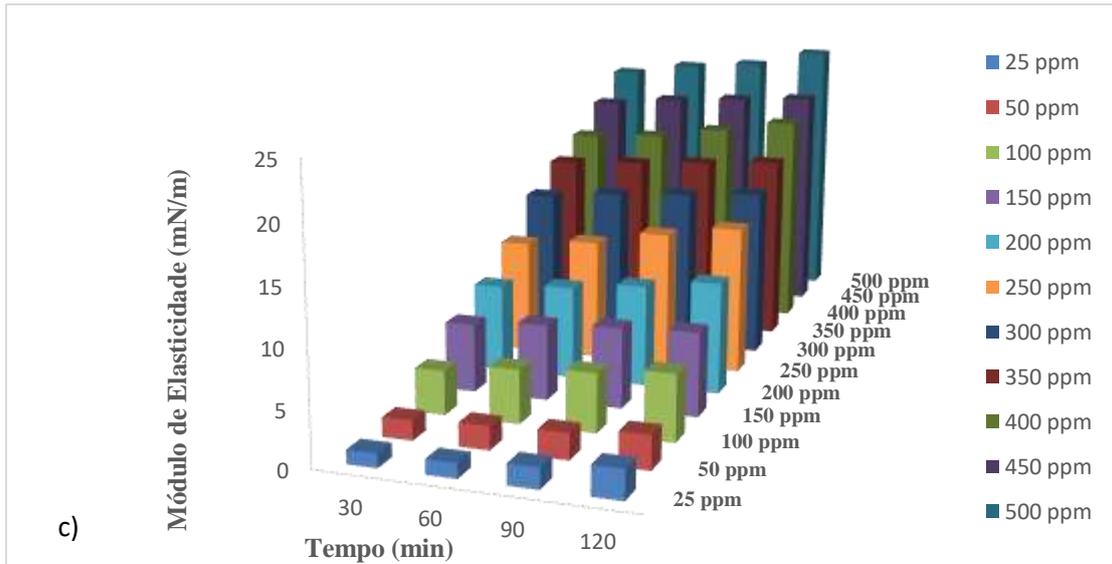
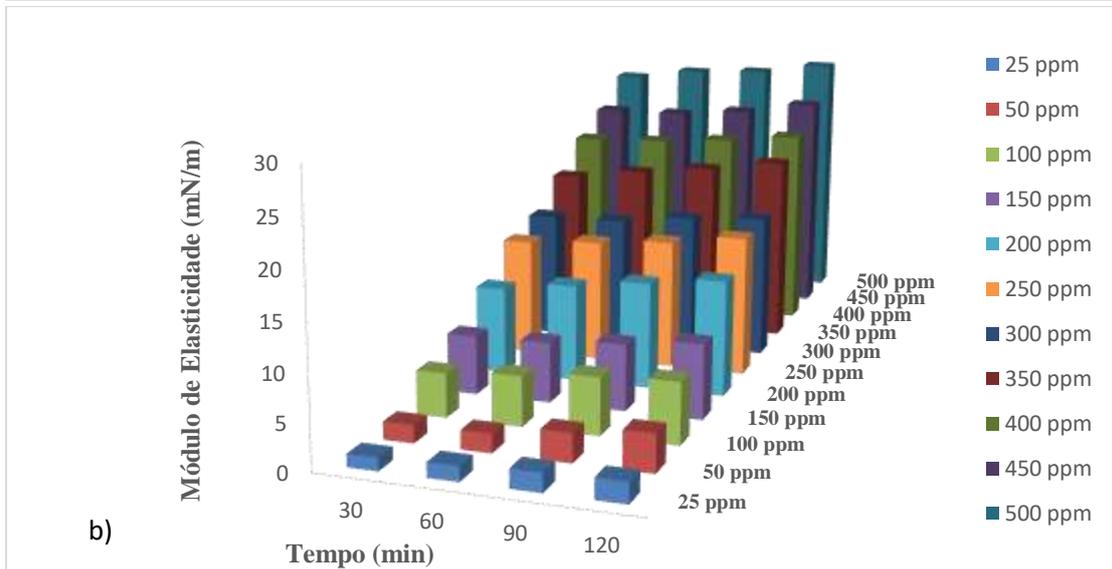
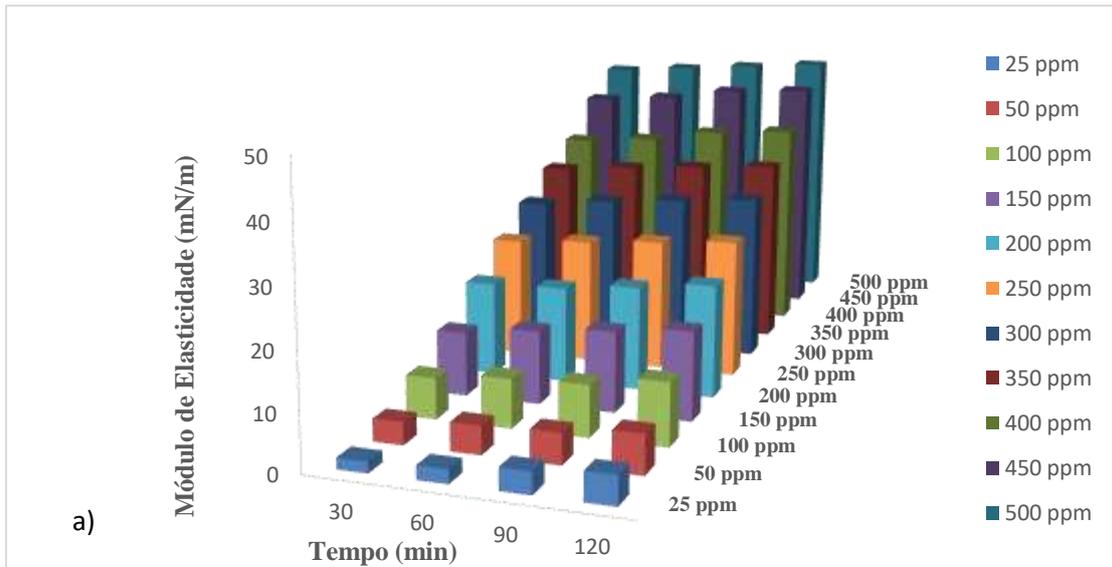


Figura 37: Perfis dos módulos de elasticidade como função da concentração de asfaltenos (extraídos do petróleo B) nos tempos de envelhecimento de 30, 60, 90 e 120 minutos nos sistemas contendo: a) Tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1.

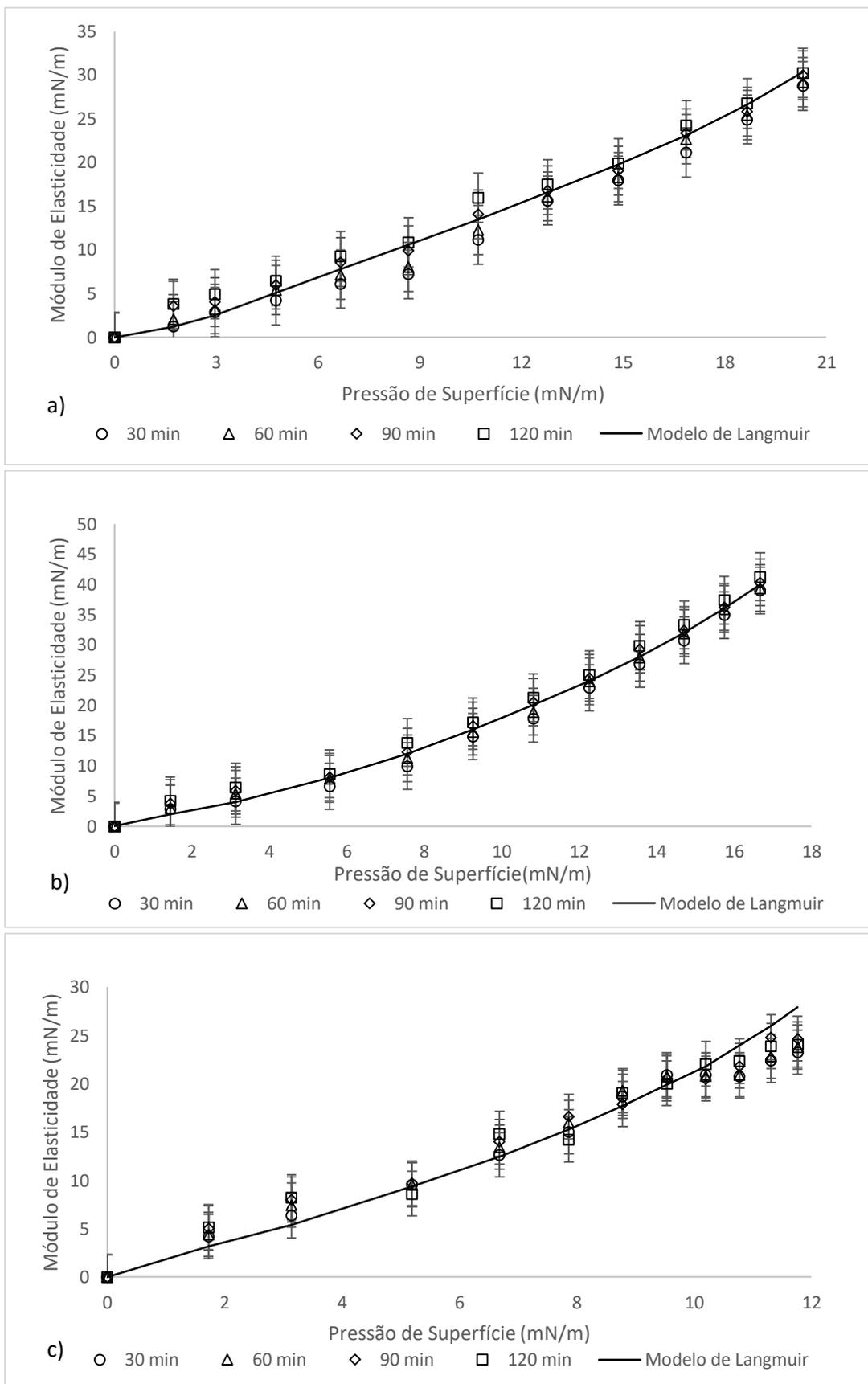


Figura 38: Módulo de elasticidade versus pressão de superfície dos asfaltenos extraídos dos petróleos A para todas as medidas, incluindo diferentes tempos e concentrações (25 até 500 ppm) na frequência de 0,1 Hz em sistemas contendo: a) tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1, aplicando-se a isoterma de adsorção de Langmuir (Eq. 46).

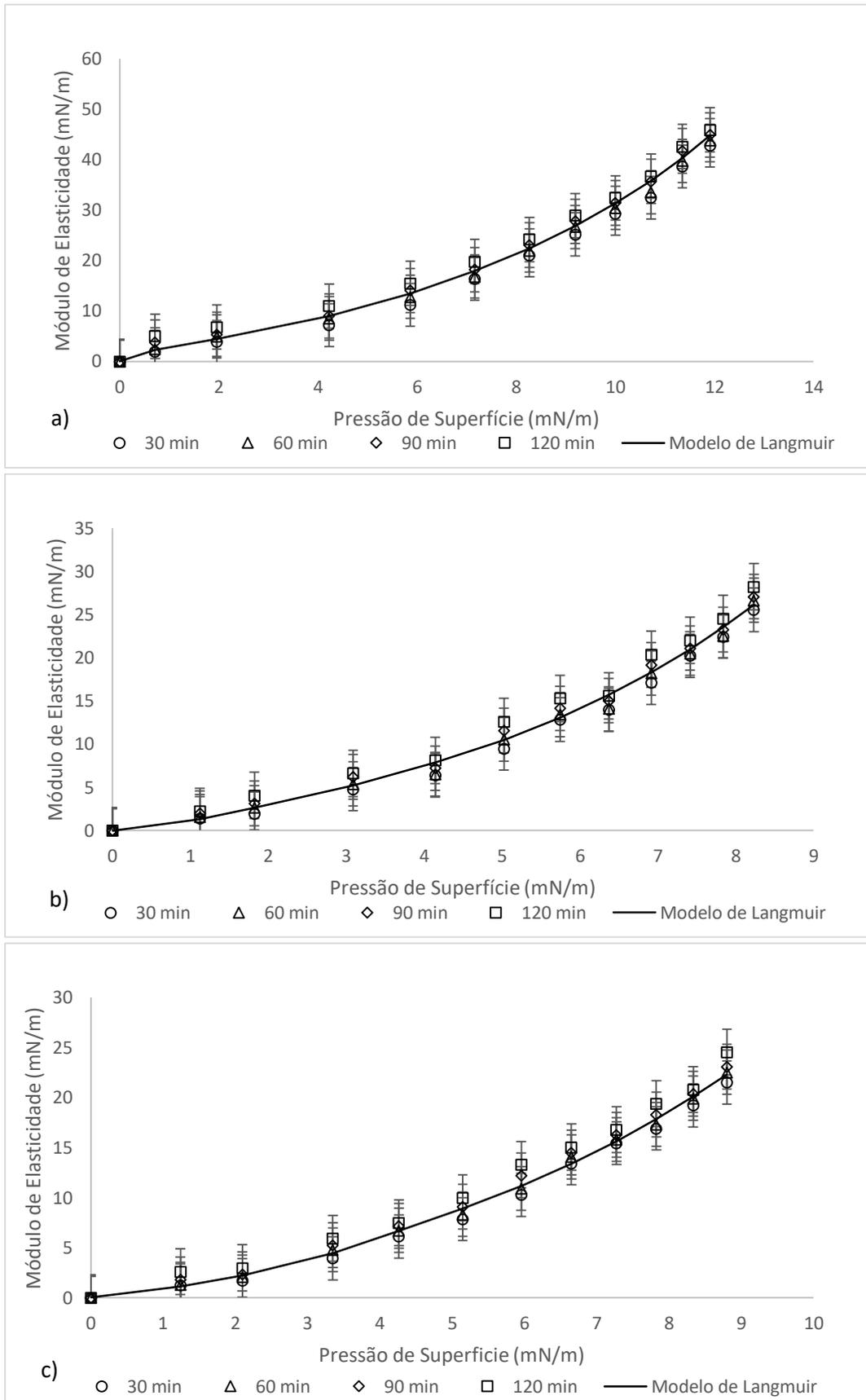


Figura 39: Módulo de elasticidade versus pressão de superfície dos asfaltos extraídos dos petróleos B para todas as medidas, incluindo diferentes tempos e concentrações (25 até 500 ppm) na frequência de 0,1 Hz em sistemas contendo: a) tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1, aplicando-se a isoterma de adsorção de Langmuir (Eq. 46).

A IFT e o módulo de elasticidade são funções exclusivas das coberturas interfaciais dos sistemas sendo combinadas com as equações de estado adequada (EOS). A evolução da isoterma de Langmuir para obtenção dos módulos de elasticidade é feita a partir de um gráfico entre módulo de elasticidade versus pressão de superfície (RANE *et al.*, 2013; RANE *et al.*, 2015). As Figuras 38 e 39 apresentam as relações entre os valores de módulo de elasticidade versus pressão de superfície dos asfaltenos extraídos dos petróleos A e B para todas as medidas, incluindo diferentes tempos (30, 60, 90 e 120 minutos) e concentrações (25 até 500 ppm) na frequência de 0,1 Hz em sistemas contendo: a) tolueno; b) heptol 1:1 e c) heptol 1,5:1, aplicando-se a isoterma de adsorção de Langmuir (Eq. 46). Tais resultados mostram que a pressão de superfície e o módulo de elasticidade são fortemente dependentes da cobertura interfacial dos sistemas estudados. Além disso, a equação de estado selecionada para módulo de elasticidade e pressão de superfície correlacionada com a cobertura interfacial dos sistemas estudados mostrou-se útil para descrever o comportamento dos dois tipos de asfaltenos estudados em diferentes condições de adsorção (concentração, tipo de solvente e tempo). Os desvios do modelo de Langmuir foram observados nos casos de excesso de n-heptano e podem ser conectados ao conceitos relativos à adsorção de multi camadas que são preditos por outras equações de estado e isoterma de adsorção, a exemplo do tipo “Freundlich”.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

7.1 Conclusões

No presente estudo, utilizou-se a técnica de tensiometria de gota pendente para avaliação da cinética de adsorção de asfaltenos extraídos de dois petróleos brasileiros através dos dados experimentais e aplicação de modelos de tensão interfacial dinâmica (DIFT). Foram construídos sistemas modelo com diferentes interfaces contendo tolueno, heptol (heptano/tolueno, com razões de 1:1 e 1,5:1) e água MilliQ em concentrações de asfaltenos de 0, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 ppm. A técnica de tensiometria de gota pendente mostrou-se útil para analisar o comportamento interfacial de dois tipos de asfaltenos extraídos do petróleo brasileiros via processo de adsorção, a partir dos dados experimentais das propriedades reológicas interfaciais obtidos (tensão interfacial-IFT, pressão de superfície e módulo de elasticidade) sob diferentes condições de adsorção (concentração, tipo de solvente e tempo), aplicando as equações de estado e isotermas de adsorção de Gibbs e Langmuir.

Esse estudo focalizou na avaliação do comportamento das DIFTs sob diferentes interfaces e concentrações, evidenciando-se a importância do asfalteno na formação de filmes interfaciais que requerem especial atenção da indústria petrolífera mais diretamente relacionada aos processos de separações de emulsões água-óleo. Para interfaces tolueno+asfaltenos/água o comportamento da DIFT mostrou-se que a atração entre as moléculas do solvente e moléculas de asfalteno é forte devido a sua alta solubilidade, reduzindo a atividade interfacial de moléculas de asfalteno. Enquanto em um mau solvente (heptol, 1:1 e 1,5:1), a interação entre a molécula de asfalteno e as moléculas do solvente é fraca, resultando em um acréscimo na atividade interfacial das moléculas de asfaltenos. A razão de saturado e aromático pode interferir na orientação e auto organização de moléculas de asfalteno em interface óleo-água. O aumento do volume de n-heptano nos sistemas estudados resultou em um desvio entre os dados experimentais e modelo de Langmuir, provavelmente devido ao efeitos de formação de nano agregados ou gel na interface óleo-água.

Para uma melhor compreensão dos dados experimentais das IFTs ao longo do tempo foram aplicados os modelos de decaimento exponencial, empírico, e os modelos de dinâmica de adsorção. Os modelos de dinâmica de adsorção mostraram que o processo cinético das moléculas de asfaltenos nos sistemas modelo estudados não é somente função da difusão, por causa da auto agregação e valores de coeficiente de difusão pequenos ($D \sim 10^{-6}$ à 10^{-16} m²/s). Devido a esse comportamento, foram aplicados os modelos empíricos e decaimento exponencial nos dados experimentais das DIFTs. A aplicação do modelo empírico mostrou-se útil para classificar as etapas da cinética de adsorção de asfaltenos em diferentes interfaces, indicando os tempos de indução, adsorção, meso equilíbrio e equilíbrio. Para determinar os tempos de indução, queda rápida, meso equilíbrio e equilíbrio, foi necessário fazer gráficos de IFT versus $\log((\gamma_0 - \gamma_t)|(\gamma_t - \gamma_e))$ para cada concentração de asfaltenos nos três tipos de sistemas estudados. O tempo de adsorção dos asfaltenos (petróleo A) foi maior do que o outro tipo de asfaltenos (petróleo B) devido ao comportamento das DIFTs dos sistemas estudados. Os tempos de queda rápida e de adsorção foram bastantes similares, assim como os tempos de meso equilíbrio e equilíbrio.

As propriedades interfaciais reológicas dilatacionais dos sistemas estudados (IFT, pressão de superfície e módulo de elasticidade) dependem exclusivamente da cobertura interfacial. A equação de estado de Langmuir para módulo de elasticidade e pressão de superfície correlacionada com a cobertura interfacial dos sistemas estudados mostrou-se útil para descrever o comportamento dos dois tipos de asfaltenos estudados em diferentes condições de adsorção (concentração, tipo de solvente e tempo) em um conjunto de dados experimentais de IFT e módulo de elasticidade. Os desvios do modelo de Langmuir foram observados nos casos de excesso de n-heptano e podem ser conectados ao conceitos relativos à adsorção de multi camadas que são preditos por outras equações de estado e isoterma de adsorção, a exemplo do tipo “Freundlich”.

Estes resultados contribuem para o entendimento das propriedades interfaciais de asfaltenos em um interface petróleo-água, sendo vital para o processo de produção de petróleo e, especialmente, quando água é injetada em reservatórios. Além disso, tais resultados são úteis para entender como ocorre os processos de adsorção de asfaltenos em interfaces fluido/fluido à nível macroscópico, bem como na predição de problemas gerados durante a injeção de solventes feita em reservatórios mediante a aplicação do método de recuperação avançada de petróleo pesado (EOR).

7.2 Sugestões para Futuros Trabalhos

- Aplicar outras metodologias de extração de asfaltenos.
- Aplicar outras equações de estado e isotermas de adsorção para descrever os desvios gerados nos sistemas modelos estudados para os casos de excesso de n-heptano;
- Estudar os efeitos de pH e salinidade sob as propriedades reológicas dilatacionais em diferentes condições de adsorção (concentração, tipo de solvente e tempo);
- Associar os tratamentos térmicos e químicos a esse sistema experimental modelo em uma tentativa de descrever o comportamento das propriedades reológicas dilatacionais sob diferentes condições de adsorção (concentração, tipo de solvente e tempo);
- Correlacionar os dados experimentais das propriedades reológicas dilatacionais dos sistemas estudados com simulações por dinâmica molecular (MD).
- Correlacionar os dados experimentais das propriedades reológicas dilatacionais dos sistemas estudados com dados experimentais obtidos por microscopia de força atômica (AFM).
- Comparar os dados experimentais das propriedades reológicas dilatacionais dos sistemas estudados com sistemas reais óleo cru (petróleo) com finalidade de desenvolver uma metodologia rigorosa no comportamento interfacial de sistemas do tipo líquido-líquido.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, S., ESCOBAR, G., RANAUDO, M.A., ESCOBAR, G., GUTIERREZ, L., ORTEGA, P. Adsorption Of Asphaltenes And Resins On Organic And Inorganic Substrates And Their Correlation With Precipitation Problems In Production Well Tubing, *Fuel*, 74, p. 595 – 598, 1995.

ACEVEDO, S., CASTILLO, J., FERNANDEZ, A., GONCALVEZ, S., RANAUDO, M.A. A Study Of Multilayer Of Asphaltenes On Glass Surfaces By Photothermal Surface Deformation. Relation Of This Adsorption To Aggregate Formation In Solution, *Energy & Fuels*, 12, p.386–390, 1998.

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M. A.; GARCÍA, C.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A.; CAETANO, M.; GONCALVES, S. Importance of Asphaltene Aggregation in Solution in Determining the Adsorption of This Sample on Mineral Surfaces. *Journal. Colloids Surface. A: Physicochemical Engineering. Aspects*, 166, 145–152, 2000.

ADAMS, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy & Fuels*, 28, 2831-2856, 2014.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. O. **Physical chemistry of surface**. 6. Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 1997.

ANDERSEN, S. I., BIRDI, K. S., “Aggregation Of Asphaltenes As Determined By Calorimetry”, *Journal. Colloids. Interface. Science.*, 142, p. 497-502, 1991.

ANGLE, C. W. and HUA, Y. Dilational Interfacial Rheology for Increasingly Deasphalted Bitumens and n-C5 Asphaltenes in Toluene/NaHCO₃ Solution. *Energy Fuels*, 26, 6228–6239, 2012.

ARDITTY, S.; SCHMITT, V.; KAHN, J. G. ; LEAL-CALDERON, F. Materials Based on Solid-Stabilized Emulsions, *Journal of Dispersion Science and Interface Science*, 275, p.659-664, 2004.

ARNOLD, K. E.; SMITH, H. V. Crude Oil Emulsion. IN: Bradley, **Petroleum Engineering Handbook**, 3rd Ed., Cap. 19, Richardson-Texas-USA, Society of Petroleum Engineer, 1992.

ASKE, N.; ORR, R.; SJÖBLÖM, J.; KALLEVIK, H.; ØYE, G. Interfacial Properties of Water–Crude Oil Systems Using the Oscillating Pendant Drop. Correlations to Asphaltene Solubility by Near Infrared Spectroscopy. *Journal Of Dispersion Science And Technology*, 25, p. 263-275, 2004.

ASTM D-6560, 2000. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.

ATKINS, P. **Físicoquímica**, Editorial Oxford, Espanha, 2006.

AUFLEM, I. H. **Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability**, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology - Trondheim, 2002.

- BENJAMINS, J. and F.V. VADER, "The Determination of the Surface Shear Properties of Adsorbed Protein Layers," *Colloids and Surfaces*, 65: p. 161-174, 1992.
- BOUYER, E.; MEKHLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J.; L.; AGNELY, F. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?, *International Journal of Pharmaceutics*, 436, p. 359-378, 2012.
- BRANCO, V. A. M.; MANSOORI, G. A.; DE ALMEIDA XAVIER, L. C.; PARK, S. J.; MANAFI, H. Asphaltene Flocculation and Collapse from Petroleum Fluids. *Journal. Petroleum. Science. Engineering.* , 32, 217–230, 2001.
- BROZE, G. . **Handbook of Detergents**, Part A: Properties, Ed.; M. Dekker, New York, 1999.
- BUCH, L.; GROENZIN, H.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; ANDERSEN, S.I.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O.C. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuumhydrotreatment, *Fuel* 82,1075–1084, 2003.
- BUCKLEY, J.S., AND FAN, T. Crude Oil/Brine Interfacial Tensions, *Petrophysics*, 48, p.175-185, 2007.
- CADENA-NAVA, R.; COSULTCHI, A.; RUIZ-GARCIA, J. Asphaltene behavior at interfaces. *Energy Fuels*, 21, 2129–2137, 2007.
- CAMBIELLA, A.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J.; RATOI, M.; SPIKES, H. A. The Effect of Emulsifier Concentration on the Lubricating Properties of Oil-in-Water Emulsions, *Tribology Letters*, 22 (1), p. 53-65, 2006.
- CASTELLAN, G. **Fisicoquímica**, Editorial Addison Wesley, México, p. 455-457, 1987.
- CHEN, G.; TAO, D. An Experimental Study of Stability of Oil-Water Emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 499-508, 2005.
- CHEN, J.; VOGEL, R.; HEINRICH, G.; CLAUSSE, D.; DUTSCHK, V. Influence of the Particle Type on the Rheological behavior of Pickering Emulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 382, p. 238-245, 2011.
- CHIANELLI, R. R.; SIADATI, M.; MEHTA, A.; POPLE, J.; ORTEGA, L. C.; CHIANG, L. Y. Self-Assembly of Asphaltene Aggregates: Synchrotron, Simulation and Chemical Modelling Techniques Applied to Problems in the Structure and Reactivity of Asphaltenes, **in Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. MULLINS, O.C., SHEU, E.Y., HAMMAMI, A., MARSHALL, A.G., Eds.; Springer: New York, 2007; pp 375–400
- COLLINS S. H.; MELROSE J. C. Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals, *Society of Petroleum Engineers*, 11800, p.249–256, 1983.
- DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades E Aplicações**, Ed. Edgar Blucher, 2011.
- DEMARQUETTE, N. R., KAMAL, M. R. Comparação Entre O Método Da Gota Pendente E O Método Da Gota Girante Para Medida Da Tensão Interfacial Entre Polímeros. *Ciência E Tecnologia*, 1997.
- DIAMANT, H., AND ANDELMAN, D., Kinetics of Surfactant Adsorption at Fluid/Fluid Interfaces: Non-ionic Surfactants, *Europhysics Letters*, 34(8), p. 575-580, 1996.
- DRELICH, J.; FANG, CH.; WHITE, C. L. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, p. 3152-3166, 2002.

DUKHIN, S.S., KRETZSCHMAR, G., AND MILLER, R., **Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Applications**, Elsevier, 1995.

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

ELEY, D. D.; HEY, M. J.; SYMONDS, J. D. Emulsions of water in asphaltene-containing oils 1. Droplet size distribution and emulsification rates. *Colloids Surface.*, 32, 87-101, 1988.

ERNI, P. Deformation modes of complex fluid interfaces. *Soft Matter*, 7, 7586–7600, 2011.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Chemical destabilization of crude oil emulsions: effect of nonionic surfactants as emulsion inhibitors. *Energy Fuels*, 23, 4575–4583, 2009.

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 Surface A*, 366, p. 120-128, 2010.

FOSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K.D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 1. Interfacial tension and solvent properties, *Energy Fuels* 21, 1030–1037, 2007.

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C. The Liquid-Liquid Sedimentation Process: From Droplets Coalescence to Technologically Enhanced Water-Oil Emulsion Gravity Separators: A Review, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, p. 1035-1057, 2006.

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C.; PEYSSON, Y.; PALERMO, T. Contribution of the Sedimentation and Coalescence Mechanisms to the Separation of Concentrated Water-in-Oil Emulsions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, p. 827-834, 2008.

GAO, S.; MORAN, K.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Role of Naphthenic Acids in Stabilizing Water-in-Diluted Model Oil Emulsion, *Journal Physical Chemical B*, 114, p.7710-7718, 2010.

GEORGIEVA, D.; SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F.; LANGEVIN, D. On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability, *Langmuir*, 25 (10), p. 5565- 5573, 2009.

GROENZIN, H. and MULLINS, O.C. Asphaltene molecular size and structure, *Journal Physical Chemistry A* 103, 11237–11245, 1999.

HADAMMARD, J. S. C. Mouvement Permanent Lent D'Une Sphère Liquide et Visqueuse Dans un Liquide Visqueux, *Hebdomadaires Séances Academie Sciences*, 152, p. 1735-1738, 1911.

HIEMENZ, P. C., RAJAGOPALAN, R., “**Principles of Colloids and Surface Chemistry**”, 3rd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.

HOEPFNER, M. P.; LIMSAKOUNE, V.; CHUENMEECHAO, V.; MAQBOOL, T.; FOGLER, H. S. A Fundamental Study of Asphaltene Deposition. *Energy Fuels*, 27, 725–735, 2013.

HOLMBERG, K; JONSSON, B.; KRONBER, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**. 2. Ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons, p. 337-342, 2002.

HU, C.; GARCIA, N. C.; XU, R.; CAO, T.; YEN, A.; GARNER, S.A.; MACIAS, J. M.; JOSHI, N.; HARTMAN, R. L. Interfacial Properties of Asphaltenes at the Heptol-Brine Interface. *Energy&Fuels*, 30,80-87, 2016.

HUA; X. Y., ROSEN, M.J.. Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactants Solutions. *Colloid Interface Science*. 124,652, 1988.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**, Cap. 3, p.137, Oxford Science Publications, 1986.

ISRAELACHVILI, J. The Science and Applications of Emulsions- an Overview, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 91, p. 1-8, 1994.

JERIBI, M., ALMIR-ASSAD, B., AND LANGEVIN, D., Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, p. 268-272, 2002.

JIAN, C., POOPARI, R. M., 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*, 120, 5646-5654, 2016.

JIMENEZ, E.; CABANAS, M.; SEGADE, L.; GARABAL, S.G.; CASAS, H. Excess volume, changes of refractive index and surface tension of binary 1,2-ethanediol+1-propanol or 1-butanol mixtures at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria* 180, 151–164, 2001.

KELESOGLU, S., MEAKIN, P., AND SJOBLUM, J., Effect of Aqueous phase pH on the Dynamic Interfacial Tension of Acidic Crude Oils and Myristic Acid in Dodecane, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32, p.1682-1691, 2011.

KHAN, B. A.; AKHTAR, N.; KHAN, M. S.; WASEEM, K.; MAHMOOD, T.; RASUL, A.; IQBAL, M.; KHAN, H. Basics of Pharmaceutical Emulsions: A Review, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5 (25), p. 2715-2725, 2011.

KILPATRICK, P. K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions, *Energy & Fuels*, 26, p. 4017- 4026, 2012.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, SPE Annual Technical Conference and exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 Setembro – 2 Outubro 2002.

KUMAR, B. **Effect of salinity on the interfacial tension of model and crude oil systems**, Master, CALGARY, 2012.

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation, *Oil & Gas Science and Technology*, 59, p. 511-521, 2004.

LAPLACE, P. S., *Mécanique Céleste*, supplement du livre 10, 1806.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S.; RIAZI, M. Mechanistic study on the dynamic tension crude oil+water systems: Experimental and modeling approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 408-416, 2016.

LEBLANC, R. M.; THYRION, F. C. A study of monolayers of asphalts at the air/water interface. *Fuel*, 68, 260-262, 1989.

LEÓN, O., CONTRERAS, E., ROGEL, E., DAMBAKLI, G., ACEVEDO, S., CARBOGNANI, L. AND ESPIDEL, J., “Adsorption of native resins on asphaltene particles: a correlation between adsorption and activity”, *Langmuir*, 18, p. 5106 – 5112, 2002.

- LEONTATIRIS, K, MANSOORI, A. Asphaltenes flocculation during oil production and processing thermodynamic colloidal model. *Society Petroleum Engineers: Int Symp Oilfield Chemistry*, 1987.
- LEVINE, I. **Fisicoquímica**. Editorial McGraw-Hill, Espanha, 1999.
- LOW, W.; SANTOS, R.G.; MOHAMED, R.S. **Crude oil asphaltenes: Colloidal aspects**. In: P. Somasundaram. *Encyclopedia of Colloid and Surface Science*. Nova York: Taylor & Francis, 2007.
- MARCZEWSKI, A. W.; SZYMULA, M. Adsorption of asphaltenes from Toluene on Quartz and Silica-rich Soils. *Annales UMCS, LVIII*, 69–79, 2003.
- MASLIYAH, J.; ZHOU, Z. J.; XU, Z.; CZARNECKI, J.; HAMZA, H. Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands. *Canadian Journal. Chemical. Engineering*, 82, 628–654, 2004.
- MCLEAN, J. D. and KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions. *Journal Colloid Interface Science*, 189 (2), 242-253, 1997.
- MCLEAN, J. D. and KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *Journal Colloid Interface Science*, 196, 23-34, 1997.
- MENDOZA, J.; CASTELLANOS, I.; ORTIZ, A.; BUENROSTRO, E.; DURAN, C.; LOPEZ, S. Study of monolayer to multilayer adsorption of asphaltenes on reservoir rock minerals. *Journal Colloids Surface A: Physicochemical. Engineering. Aspects*, 340, 149–154, 2009
- MILLER, R., AND KRETZSCHMAR, G., Adsorption Kinetics of Surfactants at Fluid Interfaces, *Advances in Colloids and Interface Science*, 37, p.97-112, 1991.
- MILLER, R.; FERRI, J. K.; JAVADI, A.; KRÄGEL, J.; MUCIC, N.; WÜSTNECK, R. Rheology Of Interfacial Layers, *Colloid Polymers Science*, 288, p. 937-950, 2010.
- MOHAMMED, R. A.; BAILEY, A. I.; LUCKHAM, P. F.; Taylor, S. E. Dewatering of crude oil emulsions 2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude oil. *Colloids Surface, A*, 80 (2-3), 237-242, 1993.
- MOUSAVI-DEGHANI, S.; RIAZI, M.; VAFAIE-SEFTI, M.; MANSOORI, G. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. *Journal Petroleum Science Engineering*, 42, 145–156, 2004.
- MULLINS, O. C. The Modified Yen Model†. *Energy Fuels*, 24, 2179–2207, 2010.
- MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRE, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. Advances in Asphaltene Science and the YenMullins Model. *Energy Fuels*, 26 (7), 3986–4003, 2012.
- MULLINS, O.C.; AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.;

- RODGERS, R. P.; SOLBAKKEN, T. Los asfaltenos: problemáticos pero ricos en potencial. *Oilfield Review*, 19, p. 24-47, 2007.
- MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins, *Energy & Fuels*, 10, p. 68-76, 1996.
- NENNINGSLAND, A. L.; SIMON, S.; SJÖBLÖM, J. Influence of Interfacial Rheological Properties on Stability of Asphaltene-Stabilized Emulsions. *Journal Dispersion Science. Technology.*, 35, 231-243, 2014.
- NOÏK, C.; JIAQING, C.; DALMAZZONE, C. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-of-the-Art Review. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 103808, Beijing, China 5-7 December, 2006.
- ORCIUCH, W.; MAKOWSKI, L.; MOSKAL, A.; GRADON', L. Evolution of the droplet size during a two-phase flow through a porous media: Population balance studies, *Chemical Engineering Science*, 68, p. 227-235, 2012.
- PAUCHARD, V.; RANE, J. P.; ZARKAR, S.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Long Term Adsorption Kinetics Of Asphaltenes At The Oil-Water Interface: A Random Sequential Adsorption Perspective, *Langmuir*, 30, p. 8381-8390, 2014.
- POTEAU, S.; ARGILLIER, J. F. Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface. *Energy & Fuels*, 19, 4, p. 5, 2005.
- PRADILLA, D.; SIMON, S.; SJOBLÖM, J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers par I: Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineers Aspects*, 466, p. 45-56, 2015.
- RANE, J.P.; HARBOTTLE, D. ; PAUCHARD, V.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Adsorption kinetics of asphaltenes at the oil-water interface and nanoaggregation in the bulk, *Langmuir* 28, 9986-9995, 2012.
- RANE, J. P.; PAUCHARD, V.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Interfacial Rheology Of Asphaltenes At Oil-Water Interfaces And Interpretation Of The Equation Of State. *Langmuir*, 29, p. 4750-4759, 2013.
- RAVERA, F.; LOGLIO, G.; KOVALCHUK, V. I. Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, p. 217-228, 2010.
- RICHARDSON, J. F and ZAKI, W, N, Sedimentation and Fluidisation. Part 1., *Transactions Institution Chemical Engineering*, 32, p. 35-53, 1954.
- ROSEN, M. L. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2. Ed. Hodoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- RYBCZYNSKI, W. Ueber die Fortschreitende Bewegung Einer Fluessigen Kugel in Einem Zachen Medium, *Bulletin Academie Science Cracovie, A.*, p. 40-46, 1911.
- SCHRAMM, G.. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C. G. *et al.*. São Paulo: Ed. Artliber, 2006.
- SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley VCH, 2005.
- SHAHBAZ, K.; MJALLI, F. S.; HASHIM, M. A., ALNASHEF, I. M. Prediction of the Surface Tension of Deep Eutectic Solvents, *Fluid Phase Equilibria*, 319, 48-54, 2012.

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

SOUZA, W. J. **Estudo da estabilidade de emulsões água-óleo: efeito do teor de fase dispersa na velocidade de sedimentação da emulsão.** Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju-SE, Brasil, 2014.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum.** Chemical Industries CRC Press. 4ª edição, 2006.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum.** 4th. Ed. New-York: Marcel Dekker; 2007.

SPEIGHT, J. **The Chemistry and Technology.** 5ª edição, Taylor & Francis Group, 2014.

SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface. *Langmuir*, 20, p. 4022-4032, 2004.

STOKES, G. G. On the effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums, *Philosophical Magazine*, 1, p. 337-339, 1851.

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

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability, *Industrial Engineering Chemical Research*, 41, p. 3389-3404, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M., and YARRANTON, H. W., Rheology of Asphaltene Toluene/Water Interfaces, *Langmuir*, 21, 11651 – 11658, 2005.

TANSEL, B.; SEVIMOGLU, O. Coalescence and Size Distribution Characteristics Oil Droplets Attached on Floccs after Coagulation, *Water, Air and Soil Pollution*, 169, p. 293-302, 2006.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 1ª ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2001.

TROPEA, C., YARIN, A., FOSS, J. F., “Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics”, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.

TURGMAN-COHEN, S.; FISCHER, D. A.; KILPATRICK, P. K.; GENZER, J. Asphaltene Adsorption onto Self-Assembled Monolayers of Alkyltrichlorosilanes of Varying Chain Length. *Applied. Materials & Interfaces*, 1, 1347–1357, 2009.

Van Hunsel, J., ph.D. Thesis, Antwerpen, 1988.

VERRUTO, V. J.; LE, K. R.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil-Water Interfaces. *Journal Physical Chemistry B*, 113, p. 13788-13799, 2009.

WANG, X. **Characterization of surfactant adsorption at a liquid-liquid interface by drop volume tensiometry**, Thesis, Canada, 1997.

WOLCOTT, J. M.; GROVES, F. R. J.; LEE, H.-G. Investigation of Crude-Oil/Mineral Interactions: Influence of Oil Chemistry on Wettability Alteration; SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, March 2–5, 1993.

YAN, Z.; ELLIOTT, J. A.; MASLIYAH, J. H. Roles of various Bitumen Components in the Stability of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions. *Journal Colloid Interface Science*, 220, 329–337, 1999.

YANG, X., VERRUTO, V. J., KILPATRICK, P. K. Dynamic Asphaltene Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oil. *Energy & Fuels*, 21, 1343–1349, 2007.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. H. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 228 (1), 52-63, 2000.

YARRANTON, H. W.; SZTUKOWSKI, D. M.; URRUTIA, P. Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence: I. Interfacial rheology. *Journal Colloid Interface Science*, 310, 246–252, 2007.

ZARKAR, S.; PAUCHARD, V.; FAROOQ, U.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Interfacial Properties of Asphaltenes at Toluene-Water Interfaces, *Energy&Fuels*, 31, 4878-4886, 2015.

ZHANG, L. Y.; LAWRENCE, S.; XU, Z.; MASLIYAH, J. H. Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air-water interface. *Journal Colloid Interface Science*, 264, 128-140, 2003.

ZHANG, L. Y.; LAWRENCE, S.; XU, Z.; MASLIYAH, J. H. Characterization of Adsorbed Athabasca Asphaltene Films at Solvent-Water Interfaces Using a Langmuir Interfacial Trough. *Industrial & Engineering Chemical. Research.*, 44, 1160-1174, 2005.

Capítulo 9

9 ANEXOS

Tabela A1: Coeficiente de difusão para soluções de asfaltenos em tolueno, heptol 1:1 e heptol 1,5:1 usando os modelos de dinâmica de adsorção de difusão-controlada para aproximação de tempos curtos e longos.

Coeficientes de Difusão de Asfaltenos do petróleo A (m ² /s)						
Concentração (ppm)	Aproximação de Tempos curtos			Aproximação de Tempos Longos		
	Tolueno+asfaltenos	Heptol 1:1+asfaltenos	Heptol 1,5:1+asfaltenos	Tolueno+asfaltenos	Heptol 1:1+asfaltenos	Heptol 1,5:1+asfaltenos
25	1,88E-06	4,18E-05	1,28E-05	1,55E-13	3,79E-15	1,07E-14
50	8,20E-06	5,71E-05	1,47E-05	2,49E-14	1,75E-14	1,11E-14
100	2,17E-05	5,31E-05	2,37E-05	6,09E-15	8,50E-15	8,01E-15
150	3,11E-05	7,03E-05	1,97E-05	1,32E-14	7,13E-15	5,02E-15
200	4,59E-05	6,95E-05	1,43E-05	2,02E-14	6,54E-15	4,09E-15
250	5,41E-05	4,91E-05	8,86E-06	2,78E-14	8,05E-15	2,82E-15
300	7,13E-05	4,94E-05	6,89E-06	2,74E-14	7,95E-15	1,94E-15
350	8,87E-05	3,96E-05	7,36E-06	3,18E-14	6,94E-15	1,66E-15
400	1,04E-04	3,38E-05	5,11E-06	2,96E-14	5,96E-15	1,43E-15
450	1,11E-04	2,74E-05	3,91E-06	2,35E-14	5,12E-15	1,82E-15
500	1,08E-04	2,59E-05	4,09E-06	1,99E-14	4,35E-15	1,05E-15

Coeficientes de Difusão de Asfaltenos do petróleo B (m ² /s)						
Concentração (ppm)	Aproximação de Tempos curtos			Aproximação de Tempos Longos		
	Tolueno+asfaltenos	Heptol 1:1+asfaltenos	Heptol 1,5:1+asfaltenos	Tolueno+asfaltenos	Heptol 1:1+asfaltenos	Heptol 1,5:1+asfaltenos
25	1,47E-06	3,63E-06	2,69E-06	8,82E-16	2,20E-15	4,76E-15
50	2,84E-06	2,07E-06	2,24E-06	1,91E-14	1,80E-15	4,65E-15
100	2,33E-05	4,11E-06	4,78E-06	1,04E-14	2,28E-15	2,38E-15
150	1,81E-05	4,96E-06	4,56E-06	5,90E-15	2,06E-15	1,35E-15
200	1,61E-05	6,20E-06	5,00E-06	4,51E-15	1,58E-15	1,83E-15
250	1,14E-05	5,84E-06	4,01E-06	4,24E-15	1,02E-15	1,96E-15

300	9,90E-06	3,96E-06	3,22E-06	3,00E-15	9,06E-16	1,52E-15
350	9,43E-06	2,82E-06	3,20E-06	2,26E-15	8,88E-16	1,38E-15
400	7,94E-06	2,12E-06	2,84E-06	2,04E-15	9,42E-16	1,17E-15
450	7,20E-06	1,83E-06	2,56E-06	1,58E-15	6,42E-16	1,14E-15
500	6,26E-06	1,65E-06	2,36E-06	1,22E-15	6,36E-16	9,97E-16

Tabela A2: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo tolueno+asfaltenos/água do petróleo A.

Interface: Tolueno/asfaltenos do petróleo A								
Modelo Empírico		Modelo Decaimento Exponencial		Modelos Dinâmica de Adsorção				
C (ppm)	n	t*(s)	τ (s)	Aproximação de Curto Tempo		Aproximação de Longo Tempo		
				Inclinação	γ_0 (mN/m)	Inclinação	γ_e (mN/m)	Γ (mol/m ²)
25	6,7328	305,4046	33,7500	0,0064	35,7619	1,9003	34,0299	6,9210E-07
50	5,8289	151,5928	65,2218	0,0220	35,7619	6,2169	32,8029	9,8055E-07
100	6,7526	438,1715	107,1603	0,0717	35,7619	17,1470	31,0032	1,4383E-06
150	3,8329	135,6505	123,9382	0,0974	35,7619	23,1770	29,0954	2,2871E-06
200	2,9819	62,0892	140,6348	0,1371	35,7619	31,4250	27,0931	3,2004E-06
250	40,9893	766,0509	134,4448	0,1708	35,7619	39,6110	25,0296	4,1226E-06
300	55,7643	834,0905	143,7146	0,2243	35,7619	51,0770	22,9898	4,8906E-06
350	73,3573	857,3632	147,5341	0,2757	35,7619	62,3010	20,9039	5,8344E-06
400	35,0947	776,5373	155,0717	0,3257	35,7619	72,5670	18,9006	6,4043E-06
450	9,3894	275,7904	158,2513	0,3527	35,7619	78,2190	17,0960	6,4897E-06
500	10,8351	332,2078	150,2206	0,3597	35,7619	80,8610	15,4598	6,5381E-06

Tabela 83: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1:1+asfaltenos/água do petróleo A.

Interface: Heptol 1:1/asfaltenos do petróleo A									
Modelo Empírico		Modelo Decaimento Exponencial		Modelos Dinâmica de Adsorção					
C (ppm)	n	t*(s)	τ (s)	Aproximação de Curto Tempo			Aproximação de Longo Tempo		
				Inclinação	γ_0 (mN/m)	Inclinação	γ_∞ (mN/m)	Γ (mol/m ²)	
25	10,9558	313,7123	93,0839	0,0302	37,6240	7,6303	36,1862	5,7456E-07	
50	16,0979	532,2029	96,0580	0,0581	37,6240	14,5320	34,4924	1,3536E-06	
100	9,5782	406,9493	92,9299	0,1121	37,6240	28,4010	32,0706	1,9355E-06	
150	32,7526	674,4645	88,8406	0,1464	37,6240	37,4320	30,0596	2,4107E-06	
200	16,9785	471,3431	99,9026	0,1686	37,6240	40,7440	28,3690	2,7021E-06	
250	21,9182	679,4823	79,3003	0,1628	37,6240	42,5150	26,8042	3,1265E-06	
300	11,1871	402,1321	88,0185	0,1867	37,6240	46,6840	25,3582	3,4668E-06	
350	31,3712	639,7405	76,3257	0,1844	37,6240	49,4660	24,0594	3,6329E-06	
400	21,3721	551,3855	59,9976	0,1850	37,6240	49,8300	22,9089	3,6778E-06	
450	30,9369	636,8081	59,0976	0,1746	37,6240	50,1860	21,8786	3,7055E-06	
500	64,8546	806,8769	57,2886	0,1761	37,6240	50,8530	20,9474	3,7209E-06	

Tabela 9: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1,5:1+asfaltenos/água do petróleo A.

Interface: Heptol 1,5:1/asfaltenos do petróleo A									
Modelo Empírico			Modelo Decaimento Exponencial	Modelos Dinâmica de Adsorção					
				Aproximação de Curto Tempo			Aproximação de Longo Tempo		
C (ppm)	n	t*(s)	τ (s)	Inclinação	γ_0 (mN/m)	Inclinação	γ_s (mN/m)	Γ (mol/m ²)	
25	22,6083	560,8596	81,3664	0,0278	39,7442	7,1340	38,0191	6,8936E-07	
50	21,0476	636,3755	64,8610	0,0471	39,7442	12,7080	36,6052	1,1299E-06	
100	17,5282	405,3784	88,2763	0,0810	39,7442	20,3960	34,5491	1,6432E-06	
150	12,4047	363,8853	80,5746	0,0874	39,7442	22,9960	33,0599	1,7852E-06	
200	17,0448	502,9136	66,5506	0,0837	39,7442	23,2210	31,8780	1,8891E-06	
250	11,8720	307,9087	53,5133	0,0751	39,7442	22,1540	30,9621	1,8300E-06	
300	8,8184	248,1227	48,8446	0,0750	39,7442	22,5760	30,2094	1,8046E-06	
350	5,8192	201,0693	58,3870	0,0833	39,7442	23,0930	29,5429	1,8644E-06	
400	30,1327	613,1946	55,9183	0,0745	39,7442	21,6440	28,9690	1,8345E-06	
450	35,3649	715,4632	57,2148	0,0683	39,7442	19,4680	28,4306	1,9364E-06	
500	11,3578	393,2191	57,0248	0,0756	39,7442	20,2690	27,9802	1,7997E-06	

Tabela 10: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo tolueno+asfaltenos/água do petróleo B.

Interface: Tolueno/asfaltenos do petróleo B									
Modelo Empírico			Modelo Decaimento Exponencial	Modelos Dinâmica de Adsorção					
				Aproximação de Curto Tempo			Aproximação de Longo Tempo		
C(ppm)	n	t*(s)	τ (s)	Inclinação	γ_0 (mN/m)	Inclinação	γ_s (mN/m)	Γ (mol/m ²)	
25	17,9659	649,3091	52,5844	0,0094	35,7619	2,7247	35,0503	2,8434E-07	
50	6,3883	235,1327	55,9844	0,0207	35,7619	5,9585	33,8029	9,9689E-07	
100	7,4535	232,6536	105,5198	0,0804	35,7619	19,5900	31,5346	1,8128E-06	
150	7,3297	227,1340	61,7858	0,0838	35,7619	23,9090	29,9010	1,9583E-06	
200	21,0190	528,5526	58,5754	0,0890	35,7619	25,6360	28,5980	2,0826E-06	
250	4,0268	44,4546	52,1173	0,0852	35,7619	25,3580	27,4964	2,2008E-06	
300	18,3813	551,7426	47,3355	0,0899	35,7619	27,0500	26,5690	2,2236E-06	
350	16,2457	408,2019	46,8387	0,0943	35,7619	28,8300	25,7604	2,2617E-06	
400	8,3775	203,4106	46,7367	0,0929	35,7619	28,5140	25,0399	2,3033E-06	
450	9,1249	271,8184	44,6625	0,0926	35,7619	28,7270	24,4095	2,2671E-06	
500	42,4517	739,4228	44,2906	0,0935	35,7619	29,1440	23,8509	2,2320E-06	

Tabela 11: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1:1+asfaltenos/água do petróleo B.

Interface: Heptol 1:1/asfaltenos do petróleo B									
Modelo Empírico			Modelo Decaimento Exponencial	Modelos Dinâmica de Adsorção					
				Aproximação de Curto Tempo			Aproximação de Longo Tempo		
C(ppm)	n	t*(s)	τ (s)	Inclinação	γ_0 (mN/m)	Inclinação	γ_e (mN/m)	Γ (mol/m ²)	
25	14,3211	481,9391	79,8365	0,0202	37,6240	5,3714	36,5030	4,4796E-07	
50	19,1711	584,1130	44,2172	0,0197	37,6240	5,8974	35,8029	5,5949E-07	
100	21,7478	562,3636	69,9852	0,0409	37,6240	11,2100	34,5346	1,0136E-06	
150	8,8374	273,3492	81,5413	0,0539	37,6240	14,1560	33,4809	1,2631E-06	
200	7,8805	322,9448	101,7198	0,0680	37,6240	16,6640	32,5980	1,4112E-06	
250	14,6482	461,8840	106,6373	0,0754	37,6240	18,3150	31,8796	1,4353E-06	
300	17,4193	528,9430	79,6874	0,0706	37,6240	18,6600	31,2540	1,5000E-06	
350	36,3627	701,9836	68,1119	0,0636	37,6240	17,4430	30,7081	1,5270E-06	
400	22,3280	562,0185	61,3737	0,0589	37,6240	16,7310	30,2092	1,5946E-06	
450	18,6663	528,2150	60,4020	0,0591	37,6240	16,9190	29,7855	1,5239E-06	
500	11,7967	391,4270	62,3048	0,0596	37,6240	16,8190	29,3905	1,5782E-06	

Tabela 12: Parâmetros estimados modelos de DIFTs aplicados em sistemas envolvendo Heptol 1,5:1+asfaltenos/água do petróleo A.

Interface: Heptol 1,5:1/asfaltenos do petróleo B									
Modelo Empírico			Modelo Decaimento Exponencial	Modelos Dinâmica de Adsorção					
				Aproximação de Curto Tempo			Aproximação de Longo Tempo		
C(ppm)	n	t*(s)	τ (s)	Inclinação	γ_0 (mN/m)	Inclinação	γ_e (mN/m)	Γ (mol/m ²)	
25	12,5374	465,5018	69,2924	0,0174	39,7442	4,7138	38,5030	4,9599E-07	
50	22,7982	614,5284	58,2538	0,0205	39,7442	5,8772	37,6480	6,8327E-07	
100	30,1237	674,0117	91,8147	0,0441	39,7442	11,1340	36,3953	1,0011E-06	
150	24,8854	632,5002	87,7902	0,0517	39,7442	13,3300	35,4809	1,0962E-06	
200	38,6174	720,5752	87,3435	0,0611	39,7442	15,6620	34,5980	1,4112E-06	
250	20,8272	515,6374	70,7909	0,0625	39,7442	17,1310	33,7880	1,6184E-06	
300	25,7218	642,5305	63,1592	0,0637	39,7442	18,0310	33,0954	1,6605E-06	
350	17,4380	533,7255	66,9734	0,0678	39,7442	18,7660	32,4708	1,7471E-06	
400	21,1570	570,3473	67,9431	0,0681	39,7442	18,7290	31,9209	1,7578E-06	
450	25,8638	624,2555	67,3645	0,0699	39,7442	19,0410	31,4098	1,8382E-06	
500	31,0189	668,3868	71,0153	0,0712	39,7442	19,3850	30,9431	1,8647E-06	

Tabela 13: Os tempos característicos da fração asfáltica do petróleo A usando o modelo empírico.

Os tempos característicos da fração asfáltica do petróleo A												
C (ppm)	Tempo de adsorção			Tempo de queda rápida			Tempo de meso-equilíbrio			Tempo de equilíbrio		
	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1
25	33,75	93,08	81,37	13,62	72,95	61,23	67,02	189,17	221,05	100,77	282,26	302,41
50	65,22	96,06	64,86	45,09	75,93	44,73	116,19	186,20	156,91	181,41	282,26	221,77
100	107,16	92,93	88,28	87,03	72,80	68,14	134,78	169,17	335,11	241,95	262,10	423,38
150	123,94	88,84	80,57	103,81	68,71	60,44	178,47	193,42	181,53	302,41	282,26	262,10
200	140,63	99,90	66,55	120,50	79,77	46,42	181,95	444,43	195,55	322,59	544,34	262,10
250	134,44	79,30	53,51	114,31	59,17	33,38	147,81	182,80	127,90	282,26	262,10	181,41
300	143,71	88,02	48,84	123,58	67,89	28,71	178,87	395,85	112,41	322,59	483,87	161,26
350	147,53	76,33	58,39	127,40	56,19	38,26	175,05	145,45	143,23	322,59	221,77	201,62
400	155,07	60,00	55,92	134,94	39,87	35,79	227,98	141,62	125,49	383,05	201,62	181,41
450	158,25	59,10	57,21	138,12	38,97	37,08	224,80	122,31	144,40	383,05	181,41	201,62
500	150,22	57,29	57,02	130,09	37,16	36,89	192,52	144,33	124,39	342,74	201,62	181,41

Tabela 14: Os tempos característicos da fração asfáltica do petróleo B usando o modelo empírico.

Os tempos característicos da fração asfáltica do petróleo B												
C (ppm)	Tempo de adsorção			Tempo de queda rápida			Tempo de meso-equilíbrio			Tempo de equilíbrio		
	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1	Tolueno	heptol 1:1	heptol 1,5:1
25,00	52,58	79,84	69,29	32,45	59,70	49,16	108,67	141,94	112,12	161,26	221,77	181,41
50,00	55,98	44,22	58,25	35,85	24,09	38,12	125,43	278,37	163,52	181,41	322,59	221,77
100,00	105,52	69,99	91,81	85,39	49,85	71,68	196,89	151,79	109,80	302,41	221,77	201,62
150,00	61,79	81,54	87,79	41,65	61,41	67,66	119,63	160,40	133,98	181,41	241,95	221,77
200,00	58,58	101,72	87,34	38,44	81,59	67,21	163,20	281,33	194,91	221,77	383,05	282,26
250,00	52,12	106,64	70,79	31,99	86,51	50,66	149,50	175,62	150,98	201,62	282,26	221,77
300,00	47,34	79,69	63,16	27,20	59,56	43,03	154,28	142,09	118,25	201,62	221,77	181,41
350,00	46,84	68,11	66,97	26,71	47,98	46,84	114,42	133,51	154,80	161,26	201,62	221,77
400,00	46,74	61,37	67,94	26,60	41,24	47,81	114,52	120,04	133,67	161,26	181,41	201,62
450,00	44,66	60,40	67,36	24,53	40,27	47,23	96,44	121,01	134,25	141,10	181,41	201,62
500,00	44,29	62,30	71,02	24,16	42,17	50,88	96,81	119,11	150,76	141,10	181,41	221,77