

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**COMPARAÇÃO DOS ARRANJOS INTERFACIAIS DE FRAÇÕES
ASFÁLTICAS EXTRAÍDAS POR DIFERENTES ALCANOS**

Autor: Iago Filipe Silva de Oliveira

Orientadores: Prof. Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.

Co-Orientadora: Juliana Faccin de Conto Borges, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

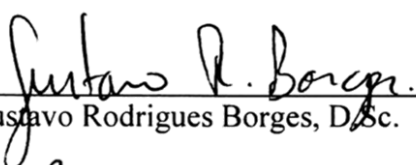
FEVEREIRO DE 2018

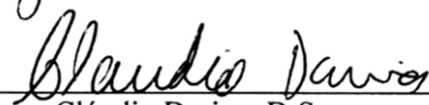
COMPARAÇÃO DOS ARRANJOS INTERFACIAIS DE FRAÇÕES ASFÁLTICAS
EXTRAÍDAS POR DIFERENTES ALCANOS

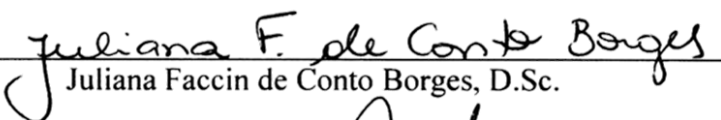
Iago Filipe Silva de Oliveira

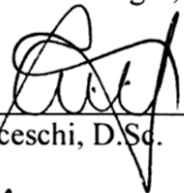
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

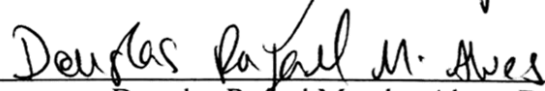
Aprovada por:

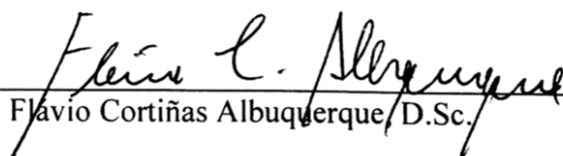

Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.


Cláudio Dariva, D.Sc.


Juliana Faccin de Conto Borges, D.Sc.


Elton Franceschi, D.Sc.


Douglas Rafael Mendes Alves, D.Sc.


Flávio Cortiñas Albuquerque, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

O48p Oliveira, Iago Filipe Silva de
Comparação dos arranjos interfaciais de frações de asfálticas extraídas por diferentes alcanos / Iago Filipe Siva de Oliveira ; orientação [de] Profº. Drº. Gustavo Rodrigues Borges, Profº. Drº. Claudio Dariva, Profº. Drª. Juliana Faccin de Conto Borges – Aracaju: UNIT, 2018.

110 f. il. : 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018
Inclui bibliografia.

1. Asfaltenos. 2. Microscópio de força atômica. 3. Molhabilidade. 4. Precipitação com alcanos. 5. Tensão interfacial I. Oliveira, Iago Filipe Silva de. II. Borges, Gustavo Rodrigues. (orient.). III. Dariva, Claudio. (orient.). IV. Borges, Juliana Faccin de Conto. (orient.) V. Universidade Tiradentes. VI. Título.

CDU: 665.63.067.92

SIB- Sistema Integrado de Bibliotecas

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”

Leonardo da Vinci

“Não terei tempo para realizar tudo que quero, o que me anima é fazer o máximo, da maneira mais bonita possível, no agora”

Hugo Aguilaniu

“Algumas pessoas leem Guerra e Paz e acham que é um simples romance. Outras leem uma embalagem de chiclete e desvendam os segredos do universo”

Lex Luthor

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter permitido a conclusão de mais esta etapa em minha vida.

Aos meus pais Marcos e Ceíça e a minha irmã Samara, que representam tudo em minha vida, pelo incentivo de sempre, apoio e compreensão nos momentos difíceis. Sem dúvidas nada disto teria sido capaz sem o apoio deles e de todos meus outros familiares os quais tenho muito carinho, em especial minhas primas Larissa, Rafaela e Jaiana.

Aos meus orientadores: Gustavo Borges, Cláudio Dariva, e Juliana de Conto, que sem dúvidas considero grandes exemplos em minha vida, por todo o apoio, incentivo, paciência e principalmente dedicação na realização deste trabalho. Sou muito grato por todos os ensinamentos destes dois anos, não só como profissional, mas como pessoa. Tive muita sorte de ter profissionais incríveis como vocês como meus orientadores.

Ao professor Elton Franceschi, meu professor do tempo da graduação, que também muito colaborou para a realização deste trabalho durante os seminários de dissertação. A professora Silvia Egues pelas palavras sábias ainda mais em tempos difíceis. Aos demais professores do programa de mestrado pelo conhecimento repassado.

Aos meus colegas e amigos do NUESC, em especial à Denisson Santos e Monique Amaral por suas colaborações com a parte experimental assim como com o trabalho em geral, à Douglas Alves com quem aprendi muito desde o tempo de iniciação científica e por todas colaborações durante os seminários de dissertação. À Everton, Ayslan, Klebson, Brendha, Isabelle, Manu, José Kleber, Manu, a meu grande amigo dos tempos de graduação Kelvis e todos os demais que fazem parte da família NUESC.

Aos amigos do LSIMCROM e LPCI, Ronney, Thauane, Elvio, Marcela, Fabiane, Jamilly, Daiane, Sergio, Anne, Gabriela, Matheus e aos também grandes amigos da graduação Rafael e Nathália.

Aos meus amigos, parceiros de turma e de laboratório Marília, Moema, Mychelli, Kátilla e Arley por tornarem essa jornada difícil bem mais simples, pelo apoio de sempre, incentivos, segurança e confiança. Aos demais colegas de turma, a qual sem dúvidas foi excepcional.

Aos meus demais amigos da graduação e da vida por toda a credibilidade e força, em especial Géssica, a quem sou muito grato por toda a ajuda na minha vida acadêmica assim como por sua amizade, à Bruna, que esteve ao meu lado nos momentos iniciais dessa jornada, à Bárbara, Joberson, Angelis, Victor, Marcus, Mari, Rafael, Wellen, Alana e todos os demais que colaboraram mesmo que indiretamente com a realização deste trabalho.

Aos departamentos de química da UFS, da Universidade de Aveiro e da UFSC pela colaboração com a parte experimental.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) pela disposição da infra-estrutura e à Universidade Tiradentes, pelo suporte financeiro.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

A todos o meu muito obrigado.

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

COMPARAÇÃO DOS ARRANJOS INTERFACIAIS DE FRAÇÕES DE ASFÁLTICAS EXTRAÍDAS POR DIFERENTES ALCANOS

Iago Filipe Silva de Oliveira

Asfaltenos apresentam tendência a agregar e precipitar, o que gera danos nos processos da indústria petrolífera. Para compreender melhor os problemas ocasionados pela precipitação dos asfaltenos, faz-se necessário conduzir estudos que possibilitem o entendimento da estrutura química e física destes, bem como, entender como se comportam interfacialmente e superficialmente. Neste trabalho, os arranjos superficiais e interfaciais de duas sub frações asfálticas, uma obtida utilizando heptano como precipitante e outra obtida através da precipitação em propano, foram comparados. Foram realizadas algumas caracterizações das frações asfálticas, mais especificamente Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier, Análise Elementar, Cromatografia de Permeação em Gel e Calorimetria Exploratória Diferencial, a fim de se obter as diferentes características físico-químicas de cada fração. As frações asfálticas foram depositadas em lamínulas de vidro em diferentes concentrações e o ângulo de contato entre água e o substrato foi determinado para checar a modificação da superfície. A partir dos resultados das medidas do ângulo foi possível identificar como a fração altera a molhabilidade da superfície, mesmo em baixas concentrações. Verificou-se que a partir da precipitação da fração asfáltica com propano é obtida uma fração estruturalmente diferente daquelas obtidas com heptano. A microscopia de força atômica sugeriu a formação de diferentes arranjos superficiais entre as frações, ocasionados pela maior presença de resinas nas frações precipitadas pelo propano. As influências das frações nas propriedades interfaciais foram determinadas pela técnica de tensiometria de gota pendente, em que foi evidenciado que as frações insolúveis em heptano tem uma maior afinidade a migração a interface em estudo.

Palavras-chave: Asfaltenos, microscopia de força atômica, molhabilidade, precipitação com alcanos, tensão interfacial.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COMPARISON OF INTERFACIAL ARRANGEMENTS OF ASPHALT FRACTIONS EXTRACTED BY DIFFERENT ALCANS

Iago Filipe Silva de Oliveira

Asphaltenes tend to aggregate and precipitate, which causes damage in the processes of the oil industry. To better understand the problems caused by the precipitation of asphaltenes, it is necessary to conduct studies that allow the understanding of the chemical and physical structure of these as well as to understand how they behave interfacially and superficially. In this work, the surface and interfacial arrangements of two asphalt subfractions, one obtained using heptane as precipitant and another obtained through propane precipitation, were compared. Some characterizations of the asphaltic fractions were carried out, in particular Fourier Transform Infrared Spectrophotometry, Elementary Analysis, Gel Permeation Chromatography and Differential Exploration Calorimetry, in order to obtain the different physicochemical characteristics of each fraction. Asphaltic fractions were deposited on glass coverslips at different concentrations and the contact angle between water and the substrate was determined to check for surface modification. From the results of the angle measurements it was possible to identify how the fraction changes the wettability of the surface, even in low concentrations. It has been found that from the precipitation of the asphalt fraction with propane a fraction structurally different from those obtained with heptane is obtained. Atomic force microscopy suggested the formation of different surface arrangements between the fractions, caused by the greater presence of resins in the fractions precipitated by propane. The influence of the fractions on the interfacial properties were determined by the pendent drop tensiometry technique, in which it was evidenced that the fractions insoluble in heptane have a higher solubility in the interfacial film under study.

Keywords: Asphaltenes, atomic force microscopy, wettability, alkanes precipitation, interfacial tension.

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
Capítulo 2.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 O PETRÓLEO	6
2.1.1 <i>Composição do petróleo.....</i>	<i>7</i>
2.1.2 <i>Frações do petróleo</i>	<i>8</i>
2.1.3 <i>Asfaltenos.....</i>	<i>9</i>
2.1.3.1 <i>Métodos de extração de asfaltenos.....</i>	<i>11</i>
2.2 ATIVIDADE INTERFACIAL DOS ASFALTENOS	13
2.2.1 Molhabilidade de superfícies	13
2.2.1.1 <i>O papel dos asfaltenos na molhabilidade</i>	<i>16</i>
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE ARRANJOS INTERFACIAIS	20
2.3.1 Microscopia de Força Atômica.....	20
2.3.1.1 <i>Método de imagem</i>	<i>22</i>
2.3.1.2 <i>Método de força.....</i>	<i>23</i>
2.3.1.3 <i>Aplicações da técnica a asfaltenos.....</i>	<i>24</i>
2.3.2 Tensão Interfacial.....	26
2.3.2.1 <i>Reologia Interfacial.....</i>	<i>26</i>
2.3.2.2 <i>Módulo Interfacial Dilatacional.....</i>	<i>27</i>
2.3.2.3 <i>Métodos de Determinação da Tensão Interfacial</i>	<i>28</i>
2.3.2.4 <i>Aplicações da técnica para asfaltenos</i>	<i>30</i>
Capítulo 3.....	33
3. EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES ASFÁLTICAS	33
3.1 METODOLOGIA.....	33
3.1.1 Materiais.....	33
3.1.2 Caracterização do óleo	33
3.1.3 Extração das Frações Asfálticas por Diferentes Alcanos.....	34
3.1.3.1 <i>Insolúveis em Heptano</i>	<i>34</i>
3.1.3.2 <i>Insolúveis em Propano</i>	<i>35</i>
3.1.4 Caracterização Físico-Química das Frações Asfálticas	36
3.1.4.1 <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>36</i>
3.1.4.2 <i>Análise Elementar (CHNS).....</i>	<i>37</i>
3.1.4.3 <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	<i>37</i>
3.1.4.4 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	<i>38</i>
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38

3.2.1	Caracterização do óleo	38
3.2.2	Caracterização físico-químicas das frações asfálticas.....	38
3.2.2.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.2.2.2	Análise Elementar (CHNS).....	40
3.2.2.3	Cromatografia de Permeação Em Gel (GPC)	41
3.2.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
3.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	43
Capítulo 4.....		45
4.	CARACTERIZAÇÃO DOS ARRANJOS SUPERFICIAIS	45
4.1	METODOLOGIA.....	45
4.1.1	Materiais.....	45
4.1.2	Estudo dos Arranjos Superficiais das Frações Asfálticas.....	45
4.1.3	Preparo das amostras.....	46
4.1.4	Verificação da modificação da superfície por ângulo de contato.....	47
4.1.5	Microscopia de força atômica (AFM).....	47
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.2.1	Caracterização dos filmes de frações asfálticas	48
4.2.1.1	Ângulo de contato.....	48
4.2.1.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	51
4.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	61
Capítulo 5.....		62
5.	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES INTERFACIAIS DAS FRAÇÕES ASFÁLTICAS.....	62
5.1	METODOLOGIA.....	62
5.1.1	Materiais.....	62
5.1.2	Preparação das soluções de frações asfálticas.....	62
5.1.3	Estudo das Propriedades Interfaciais das Frações Asfálticas por Tensiometria de Gota Pendente	63
5.1.3.1	Ensaio estático	64
	Determinação dos parâmetros iniciais para os ensaios estáticos	65
5.1.3.2	Ensaio reológico dilatacional.....	66
5.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
5.2.1	Ensaio estático.....	67
5.2.1.1	Determinação de parâmetros iniciais	67
5.2.1.2	Determinação do volume ideal.....	68
5.2.1.3	Influência das frações asfálticas nas propriedades interfaciais	70
5.2.2	Ensaio reológico dilatacional	74
5.2.2.1	Amplitude de oscilação.....	74
5.2.2.2	Frequência de oscilação.....	75
5.2.3	Influência das frações asfálticas nos módulos dilatacionais	76
5.3	CONCLUSÕES PARCIAIS	79

Capítulo 6.....	80
6. CONCLUSÕES.....	80
Capítulo 7.....	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reservatório de Petróleo (Adaptado de SILVA <i>et al.</i> , 2007).....	7
Figura 2: Diferentes estruturas moleculares propostas para asfaltenos (KUZNICKI <i>et al.</i> 2008).	10
Figura 3: Vista do ângulo de contato, θ , medido através da fase aquosa (SCHRAMM, 2000).	14
Figura 4: Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90° , (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total.	15
Figura 5: Esquema dos componentes presentes em todas as técnicas de microscopia de varredura por sonda mecânica (adaptado de NEVES, 1998).	20
Figura 6: Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM (adaptado de NEVES, 1998).	21
Figura 7: Dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. (NEVES <i>et al.</i> 1998).....	22
Figura 8: Representação esquemática dos modos de operação da técnica AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo contato intermitente. (FERREIRA <i>et al.</i> , 2006). ..	22
Figura 9: Representação esquemática do perfil de uma superfície e parâmetros obtidos através do mapeamento da topografia pela técnica de AFM (adaptado de GONZALES, 1991).	23
Figura 10: Diagrama esquemático do movimento vertical da ponteira durante o processo de determinação de força.....	24
Figura 11: Deformação cisalhante (a) e deformação dilatacional (b).	27
Figura 12: Representação geométrica de uma gota pendente (XING <i>et al.</i> , 2000).....	30
Figura 13: Frações asfálticas insolúveis em heptano após os processos de extração.	35
Figura 14: Aparato experimental utilizado. [1] bombas tipo seringa, [2] transdutor de pressão, [3] válvula tipo esfera, [4] saída de gás, [5] válvula tipo agulha para controle da alimentação dos gases na célula, [6] pistão, [7] célula de volume variável, [8] bloco de alumínio aquecedor/refrigerador, [9] controle de temperatura através de banho termostático.	35
Figura 15: Frações asfálticas insolúveis em propano após os processos de extração.	36
Figura 16: Espectro das frações asfálticas AH e AP.	39
Figura 17: Curva de DSC da fração AH e principais eventos observados.....	42
Figura 18: Curva de DSC da fração AP e principais eventos observados.	43
Figura 19: Processo de deposição das frações asfálticas AH e AP nos substratos utilizados nas análises de ângulo de contato e análises de AFM.	46

Figura 20: Vista geral do Microscopia de Força Atômica utilizado nos experimentos.	47
Figura 21: Suporte de cantiléver e detalhe de uma típica ponteira utilizada no modo dinâmico na escala de 100 μm (a) e 2 μm (b) (adaptado de VANCOSO e SCHONHERR, 2010).....	48
Figura 22: Filmes de frações asfálticas AH em 2D e 3D em diferentes concentrações.....	54
Figura 23: Filmes de frações asfálticas AP em 2D e 3D em diferentes concentrações.	55
Figura 24: Alterações na rugosidade dos substratos com o aumento da concentração de frações asfálticas na superfície.....	56
Figura 25: Alterações na altura máxima dos substratos com o aumento da concentração de frações asfálticas na superfície.	56
Figura 26: filmes das frações AH e AP em 2D e 3D em diferentes razões de heptano na concentração de 1000 mg/L de fração asfáltica em tolueno.....	59
Figura 27: Contribuição da quantidade de resinas no estado de agregação dos asfaltenos. ...	61
Figura 28: Vista geral dos equipamentos internos do tensiometro de gota pendente.	63
Figura 29: Vista geral do sistema tensiômetro/computador	64
Figura 30: Comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo para as frações da área interfacial da amostra de 1000 mg/L das frações AH em tolueno na temperatura de 25° C....	69
Figura 31: Valores de tensão interfacial em função do tempo para a concentração de 3000 mg/L das frações AH e AP.....	71
Figura 32: Valores de tensão interfacial em função do tempo para diferentes concentrações de AH.	72
Figura 33: Valores de tensão interfacial em função do tempo para diferentes concentrações de AP.	72
Figura 34: Valores de tensão interfacial no tempo de 500 s em função da concentração para as frações AH e AP.....	73
Figura 35: Valores de módulo dilatacional total em função das frações de amplitude de oscilação.	74
Figura 36: Variação dos módulos totais para as diferentes concentrações das frações AH a 25 °C.	76
Figura 37: Variação dos módulos totais para as diferentes concentrações das frações AP a 25 °C.	77
Figura 38: Variação dos módulos elásticos e viscosos para diferentes concentrações das frações AP e AH a 25 °C.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Gama de composição elementar para os óleos mais comuns (adaptada de SPEIGHT, 2014).....	8
Tabela 2: Principais características dos métodos ASTM para obtenção de asfaltenos.	11
Tabela 3: Características dos principais solventes utilizados.....	33
Tabela 4: Resultados das caracterizações do óleo escolhido para extração das frações asfálticas	38
Tabela 5: Principais bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR das frações AH e AP (HONSE <i>et al.</i> , 2012)	40
Tabela 6: Análise elementar das frações asfálticas AH e AP e relação H/C para cada fração.	40
Tabela 7: Massas molares média numérica e média ponderada (Mn e Mw) das frações asfálticas AH e AP.	41
Tabela 8: Características dos principais solventes utilizados.....	45
Tabela 9: Medidas de Ângulo de contato da superfície por concentração após 24h em solução de tolueno/frações asfálticas.....	50
Tabela 10: Análise de variância para o ângulo de contato obtido em função dos solventes utilizados na extração das frações asfálticas independente da variação de concentração.	50
Tabela 11: Análise de variância para o ângulo de contato obtido em função da concentração das frações asfálticas em solução independente do solvente utilizado para extração.	50
Tabela 12: Análise de variância para a rugosidade e altura máxima dos aglomerados obtidas em função dos solventes utilizados na extração das frações asfálticas independente da variação de concentração.	57
Tabela 13: Análise de variância para a rugosidade e altura máxima dos aglomerados em função da concentração de frações asfálticas na solução independente do solvente utilizado para extração.....	58
Tabela 14: Rugosidade média e altura máxima dos filmes das frações AH e AP em diferentes razões de heptano.....	60
Tabela 15: Características dos principais solventes utilizados.....	62
Tabela 16: Densidades das soluções de tolueno/frações AH e AP em diferentes concentrações a 25° C.	68
Tabela 17: Medidas de tensão interfacial para diferentes frações de volume e área interfacial da amostra de 1000 mg/L das frações AH em tolueno na temperatura de 25° C.	69

Tabela 18: Variação dos módulos dilatacionais totais e suas componentes elásticas e viscosas para a frequência de 0,1 Hz nos ensaios oscilatórios com as frações AH e AP.....	75
Tabela 19: Módulos dilatacionais totais e suas componentes para a concentração de 250 mg/L das frações AH e AP em tolueno nas frequências de 0,1; 0,05; 0,03 e 0,02 Hz.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS

AFM: Atomic Force Microscopy

°API: Densidade relativa do petróleo segundo o American Petroleum Institute

DSC: Differential Scanning Calorimeter

GPC: Gel Permeation Chromatography

FTIR: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

SARA: Saturados Aromáticos Resinas e Asfaltenos

ASTM: American Society for Testing and Materials

VAPEX: Vapor Extraction

γ_{SO} : Tensão superficial entre o sólido e o óleo

γ_{SA} : Tensão superficial entre o sólido e água

γ_{AO} : Tensão interfacial entre a água e o óleo

Θ : Ângulo de contato

W_a : Trabalho de adesão

W_c : Trabalho de coesão do líquido

SPM: Scanning Probe Microscopy

STM: Scanning Tunneling Microscopy

$\mathcal{E}$: Modulo Dilatacional Total

$\mathcal{E}'$: Modulo elástico

$\mathcal{E}''$: Modulo viscoso

ATR: Attenuated Total Reflection

AH: Frações asfálticas insolúveis em heptano

AP: Frações asfálticas insolúveis em propano

Mn: Massas molar média numérica

Mw: Massas molar média ponderada

Ra: Rugosidade

Rz: Altura Máxima

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Embora as questões ambientais existentes atualmente sejam de grande relevância, assim como a busca por fontes de energias renováveis e menos poluentes, o petróleo, uma das principais matrizes energética na economia global, ainda se destaca como o responsável por uma grande quantidade de insumos para a indústria e para a sociedade em geral. Desse modo, apesar da indústria petrolífera estar bem consolidada, ainda se faz necessário estudos constantes, já que o petróleo é composto de grande complexidade e variabilidade química. Assim, desenvolver novas aplicações e/ou melhorar os processos de exploração e recuperação são tópicos que estão sempre em destaque.

Por se tratar de uma atividade em que normalmente se opera em grandes profundidades, a produção do petróleo demanda altos investimentos em tecnologias relacionadas à recuperação de hidrocarbonetos e minimização dos riscos relacionados a esta prática. Ademais, incidentes no processo produtivo podem resultar em ações remediadoras dispendiosas e que demandam longas paradas na produção. A exploração/processamento do petróleo lida com diversos desafios em diferentes etapas relacionados a diferentes componentes do óleo. (NEPOMUCENO e SUSLICK, 2000; NETO e COSTA, 2007).

Dentre as problemáticas existentes destacam-se os asfaltenos, que são responsáveis por diversos problemas nos processos de produção e refino do petróleo. Os asfaltenos não são uma fração homogênea, mas sim compostos de moléculas polidispersas em peso molecular, estrutura e funcionalidade. Devido à sua complexidade, a compreensão de suas propriedades torna-se difícil (SJÖBLOM *et al.*, 2015). Mesmo em baixas concentrações, os asfaltenos apresentam tendência a agregar e precipitar, o que gera perdas nos processos da indústria petrolífera (QUINTERO *et al.*, 2007). Ainda, os asfaltenos podem adsorver em interfaces líquido-ar, líquido-líquido e superfícies líquido-sólidas, onde cada tipo de interface/superfície representa um papel prejudicial importante em diferentes estágios da produção de petróleo (LANGEVIN e ARGILLIER, 2016). As interações envolvidas na agregação dos asfaltenos são parcialmente responsáveis pela formação e estabilização de emulsões, assim como pela obstrução dos poros na rocha geradora e dos dutos de transporte. A adsorção na interface líquido-líquido está

relacionada às emulsões e a adsorção na superfície líquido-sólido está envolvida na precipitação e deposição (LANGEVIN e ARGILLIER, 2016).

A precipitação dos asfaltenos pode ocorrer devido a uma série de fatores, incluindo alterações na pressão, temperatura, composição química dos óleos brutos, estimulação ácida e mistura de óleo com diluentes e gases, como o CO₂ por exemplo (RAMOS *et al.*, 2001; SUBRAMANIAN *et al.*, 2015). Sendo assim, a problemática da precipitação de asfaltenos pode ser encontrada tanto durante a fase de recuperação primária de petróleo, como durante as operações de recuperação avançada do óleo, como injeções com CO₂ ou gás natural.

Outra propriedade a ser considerada é a molhabilidade, usualmente definida como a tendência de um fluido se espalhar sobre ou aderir a uma superfície sólida na presença de outro fluido imiscível. Ela tem um papel importante no processo de extração do óleo, podendo facilitar ou dificultar o fluxo deste nas diferentes superfícies. A deposição de asfaltenos é considerada uma das principais causas de reversão da molhabilidade dentro de um reservatório de óleo. Isso ocorre devido as características interfaciais destes compostos nas diferentes superfícies (CRAIG, 1971).

Para compreender melhor o problema gerado pelos asfaltenos, faz-se necessário conduzir estudos que possibilitem o entendimento da estrutura físico-química destes, bem como entender como se comportam interfacialmente e superficialmente. Apesar dos diversos estudos realizados nesta área, muitas informações sobre as características dos asfaltenos permanecem não compreendidas, fato que torna extremamente difícil definir sua estrutura molecular e seus mecanismos de agregação.

Para investigação da ação dos asfaltenos na interface de emulsões de petróleo, estudos recentes têm empregado a técnica de tensiometria de gota pendente (ALVES *et al.*, 2014; MORAIS *et al.*, 2017). Nesta técnica são aplicadas tensões controladas na interface água-óleo de modo a provocar deformações dilatacionais de acordo com um movimento oscilatório aplicado. A técnica de tensiometria de gota pendente tem sido utilizada na literatura para a determinação de propriedades de filmes interfaciais (módulo de elasticidade total, módulos elástico e viscoso, compressibilidade do filme, etc.) com vistas ao estudo da estabilidade de emulsões, à análise da velocidade de difusão de espécies tensoativas e desemulsificantes, além da identificação de mudanças na conformação das espécies tensoativas no filme (YARRANTON *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2007, ALVES *et al.*, 2014).

Adicionalmente, a microscopia de força atômica ou AFM (do inglês *Atomic Force Microscopy*) tem se apresentado como uma ferramenta promissora para compreensão dos fenômenos relacionados ao comportamento de interfaces, uma vez que ela possibilita uma análise visual das estruturas formadas pelas moléculas em diferentes condições (EGHIAIAN *et al.*, 2014). Devido às medidas de força envolvidas na obtenção da imagem topográfica da amostra, a técnica de AFM não é somente uma ferramenta para obtenção de imagens de superfícies sólidas, mas também pode ser usada nas medidas de curvas de força *versus* distância. As curvas de força fornecem informações valiosas das propriedades locais de cada material, como elasticidade, dureza, adesão e mudança de densidade na superfície (BUTT *et al.*, 2005; PAYTON *et al.*, 2016). Assim, esses estudos podem ser valiosos no que diz respeito à ciência de superfície e interfaces.

Devido a sua complexibilidade estrutural, uma possibilidade para estudar os asfaltenos de forma mais precisa consiste em subfracionar os mesmos segundo sua solubilidade em diferentes solventes. O rendimento e as propriedades das frações asfálticas dependem fortemente do método de precipitação e do precipitante utilizado (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2002). Os métodos de precipitação mais utilizados têm como base a utilização dos solventes n-pentano e n-heptano (SPEIGHT, 2014). Conforme observado por LUO *et al.* (2010), os asfaltenos precipitados com heptano têm um maior massa molecular e aromaticidade em comparação com asfaltenos precipitados com alcanos mais leves como pentano e o propano. Assim, a caracterização química e estrutural dos asfaltenos e suas sub frações podem auxiliar no entendimento de suas propriedades e seu comportamento.

Dentro deste cenário, o presente trabalho visa colaborar com os estudos na área de ciência dos asfaltenos, caracterizando estruturalmente os arranjos superficiais de duas sub frações, uma obtida por métodos tradicionais utilizando heptano como precipitante e outra obtida através da precipitação em propano. Com isso, objetiva-se obter duas frações distintas e identificar nelas características que possam colaborar para o entendimento do comportamento dos arranjos superficiais e interfaces de diferentes frações tensoativas presentes no óleo bruto, a fim de contribuir com o desenvolvimento de tecnologias destinadas a mitigar problemas causados por asfaltenos nos processos da indústria de petróleo.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral da presente dissertação consiste em avaliar os arranjos interfaciais de diferentes frações de petróleo, obtidas por duas técnicas de extração utilizando diferentes alcanos (heptano e propano), empregando as técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Tensiometria de Gota Pendente.

1.2 Objetivos Específicos

O objetivo geral será alcançado por meio da realização das seguintes etapas que podem ser definidas como objetivos específicos:

- ✓ Extração das frações asfálticas insolúveis em n-heptano e em propano;
- ✓ Caracterizar as frações obtidas por: Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC; Cromatografia de Permeação em Gel – GPC; Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR e Análise Elementar, a fim de determinar suas diferenças físico-químicas;
- ✓ Verificar a capacidade de modificação de superfície de cada fração através da determinação do ângulo de contato com água;
- ✓ Analisar os arranjos superficiais das frações asfálticas em um substrato através da técnica de Microscopia de Força Atômica – AFM;
- ✓ Analisar a influência das frações asfálticas nas propriedades interfaciais do sistema óleo/água através da técnica de Tensiometria de Gota Pendente.

Além deste capítulo inicial, esta dissertação está organizada em mais 6 capítulos:

- Capítulo 2 – Aborda uma breve revisão bibliográfica sobre petróleo, destacando sua composição química e subfrações, com ênfase nos asfaltenos. Adicionalmente, são evidenciados os princípios das técnicas de microscopia de força atômica e tensiometria de gota pendente utilizadas neste trabalho para caracterizar os arranjos interfaciais das frações tensoativas de petróleo;
- Capítulo 3 – Discorre os materiais e métodos experimentais assim como os resultados e conclusões obtidos da etapa de extração e caracterização das frações asfálticas;

- Capítulo 4 – Apresenta os materiais, métodos experimentais e os resultados obtidos da etapa de caracterização dos arranjos superficiais através de AFM e ângulo de contato;
- Capítulo 5 – Exibe os materiais, métodos experimentais e os resultados obtidos da etapa de caracterização das propriedades interfaciais das frações asfálticas através da técnica de Tensiometria de Gota Pendente;
- Capítulo 6 – Aponta as conclusões finais do trabalho.
- Capítulo 7 – Apresenta as referências utilizadas neste trabalho.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma sucinta revisão bibliográfica sobre petróleo e sua composição, com ênfase em asfaltenos, descrevendo sua composição e estrutura. Apresenta-se também os fundamentos das principais técnicas utilizadas neste estudo de caracterização dos arranjos interfaciais e, por fim, discute-se sobre as propriedades interfaciais dos asfaltenos com aplicações relevantes das técnicas apresentadas em sistemas com petróleo.

2.1 O Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo é um material de ocorrência natural que em seu estado líquido é um óleo inflamável, de coloração escura. Em geral, é menos denso que a água e é formado pela decomposição de matéria orgânica que, sob ação da pressão e da temperatura gera misturas de compostos constituídos majoritariamente por moléculas de carbono e hidrogênio, os hidrocarbonetos (THOMAS, 2001; SILVA *et al.*, 2007; DEMBICKI, JR., 2017).

O petróleo pode existir como gás, líquido ou sólido, dependendo da natureza dos seus constituintes químicos e das condições de temperatura e pressão onde exista. Em condições normais de temperatura e pressão, a fase gás contém hidrocarbonetos de C1 a C5, e a fase líquida hidrocarbonetos maiores que C5 (THOMAS, 2001; DEMBICKI, JR., 2017).

Geralmente, o petróleo depois de formado não se acumula na rocha na qual foi gerado, mas migra sob ação de pressões do subsolo, até encontrar uma rocha porosa, cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora) que aprisiona o petróleo em seu interior. Dependendo da pressão e do local em que o petróleo se encontra, é comum encontrar uma fase gás, ocupando as partes mais elevadas do interior do reservatório, e óleo e água ocupando as partes mais baixas devido a diferença de densidade e da imiscibilidade entre as fases, conforme ilustrado na Figura 1 (SILVA *et al.*, 2007).

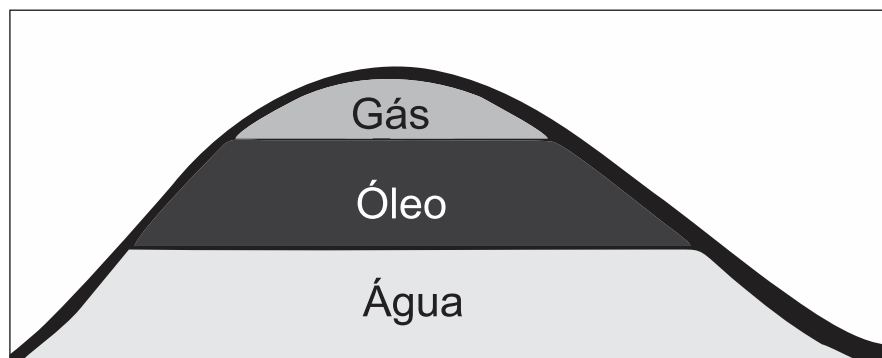


Figura 1: Reservatório de Petróleo (Adaptado de SILVA *et al.*, 2007)

Devido à configuração dos reservatórios, a produção de petróleo geralmente é acompanhada de água, gás, sedimentos e outros contaminantes que são posteriormente separados para que o óleo seja enquadrado dentro dos parâmetros necessários para envio às refinarias (TRIGGIA *et al.*, 2012).

A água produzida no processo pode estar sob a forma livre ou emulsionada com o óleo. Para formar uma emulsão três requisitos são fundamentais: coexistência de dois líquidos imiscíveis, cisalhamento suficiente para que um dos líquidos esteja disperso na forma de gotas no seio do outro fluido e um emulsificante para estabilizar as gotas dispersas (WILLIAMS e KOKAL, 2006).

O petróleo contém emulsificantes naturais, geralmente componentes de massa molar acima de 500 g/mol e integrantes dos resíduos de destilação a vácuo do petróleo, tais como os asfaltenos, resinas, bases e ácidos orgânicos, ácidos naftênicos, carboxílicos, compostos de enxofre e fenóis (PAULIN, 2013; WONG *et al.*, 2015). Alguns destes emulsificantes atuam reduzindo a tensão interfacial entre o óleo e a água, podendo formar uma película interfacial com certa resistência mecânica, a qual desempenha um papel chave na formação e estabilização da emulsão. Porém, as diferentes composições do óleo bruto podem resultar em grandes diferenças no comportamento de emulsificação (WEN *et al.*, 2016).

2.1.1 Composição do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos (parafinas, naftenos, aromáticos) e, em menor concentração, outros compostos orgânicos, contendo nitrogênio,

oxigênio, enxofre e vestígios de metais (SPEIGHT, 2014; LANGEVIN e ARGILLIER, 2016). A Tabela 1 apresenta uma composição típica de óleos crus.

Tabela 1: Gama de composição elementar para os óleos mais comuns (adaptada de SPEIGHT, 2014).

Elemento	Porcentagem em massa (%)
Carbono	83,0 – 87,0
Hidrogênio	10,0 – 14,0
Nitrogênio	0,1 – 2,0
Oxigênio	0,05 – 1,5
Enxofre	0,05 – 6,0
Metais	< 1000 ppm

Devido a sua complexidade, o petróleo abrange uma gama de sub-frações. Existem diferentes métodos pelos quais estas frações podem ser obtidas, enquanto alguns dos métodos tradicionais exploram as diferenças de ponto de ebulição (destilação), outros utilizam as diferenças de solubilidade (tratamentos com solventes), atividade superficial (adsorção) e reações químicas (fracionamento químico) (PRADILLA, 2016).

2.1.2 Frações do petróleo

Em sua composição o petróleo apresenta dezenas de milhares de moléculas de hidrocarbonetos diferentes. Devido a esta complexidade, a caracterização de uma amostra de petróleo bruto, determinando a sua composição numa base molecular se torna infactível. Assim a análise dos hidrocarbonetos por grupos é comumente aplicada (SJÖBLOM *et al.*, 2015).

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são popularmente divididos em quatro frações principais baseadas na polaridade e solubilidade dos componentes, são elas: os Saturados (alcanos e ciclo-parafinas), Aromáticos (hidrocarbonetos, mono, di e poliaromáticos), Resinas (moléculas com alta polaridade, entre os componentes do petróleo, com heteroátomos N, O e S) e Asfaltenos (peso molecular mais elevado, entre os componentes do petróleo, e núcleo poliaromático), usualmente conhecidas como as frações SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) (THOMAS, 2001; VARFOLOMEEV *et al.*, 2016).

O processo de fracionamento SARA começa com a remoção de asfaltenos do óleo bruto por precipitação com n-alcanos, separando os asfaltenos com base na sua solubilidade. A porção SAR restante (os maltenos) é tratada através de cromatografia de adsorção para obter as outras três frações (JEWELL *et al.*, 1974).

Os saturados (S) são hidrocarbonetos que não apresentam estruturas de anel aromático e incluem alcanos com cadeia linear ou ramificada, e cicloalcanos alifáticos com variado número de ciclos, condensados ou não, e substituídos por cadeias alifáticas. É a fração mais leve e menos polar presente no petróleo bruto. Os aromáticos (A) são comuns a todos os óleos e incluem sistemas aromáticos condensados, sistemas de cicloalquilo aromáticos e cadeias parafínicas em anéis de naftenos. (THOMAS, 2001; PRADILLA, 2016) .

As resinas (R) são a fração presente no petróleo bruto que contêm a maioria dos heterorátomos (N, O, S) e são semelhantes aos asfaltenos, apresentando uma mistura compreendendo um número de compostos macromoleculares não hidrocarbonados, mas com peso molecular e polaridade relativamente baixos, assim como uma relação H / C mais elevada em comparação com asfaltenos. Não existe um limite claro entre resina e asfaltenos, e são normalmente classificados de acordo com a sua solubilidade num determinado solvente tal como n-heptano. Elas são fundamentais para a estabilidade do petróleo, uma vez que exercem um papel pois mantem os asfaltenos dispersos no petróleo, como um coloide (PRADILLA, 2016; WEN *et al.*, 2016).

2.1.3 Asfaltenos

Asfaltenos são macromoléculas formadas por núcleos aromáticos e naftênicos, cadeias alifáticas e heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre. São os componentes do petróleo mais polares e com maior peso molecular. O asfaleno é usualmente definido como a fração insolúvel em hidrocarbonetos parafínicos, como o n-heptano, e solúvel em aromáticos, tais como o tolueno (SOORGHALI *et al.*, 2015; SUBRAMANIAN *et al.*, 2015; VARFOLOMEEV *et al.*, 2016; GUZMÁN *et al.*, 2017). Devido a sua semelhança com as resinas, a distinção entre estas duas frações ocorre através deste comportamento de solubilidade, em que os asfaltenos se encontram dispersos na forma coloidal no óleo enquanto as resinas são facilmente solúveis (THOMAS, 2001; VARFOLOMEEV *et al.*, 2016).

Na literatura são apresentados dois modelos para descrever a estrutura molecular dos asfaltenos, eles são conhecidos como os modelos de Arquipélago e Continente. O modelo de arquipélagos denota que os asfaltenos consistem em pequenas partes poliaromáticas ligadas entre si por porções alifáticas ou naftênicas. Já o modelo de continente considera as moléculas de asfaleno como parte de um único anel poliaromático com cadeias alifáticas ou naftênicas

ligadas. (KUZNICKI *et al.* 2008; MULLINS, 2010; SJÖBLOM *et al.*, 2015). Exemplos dos dois modelos são apresentados na Figura 2.

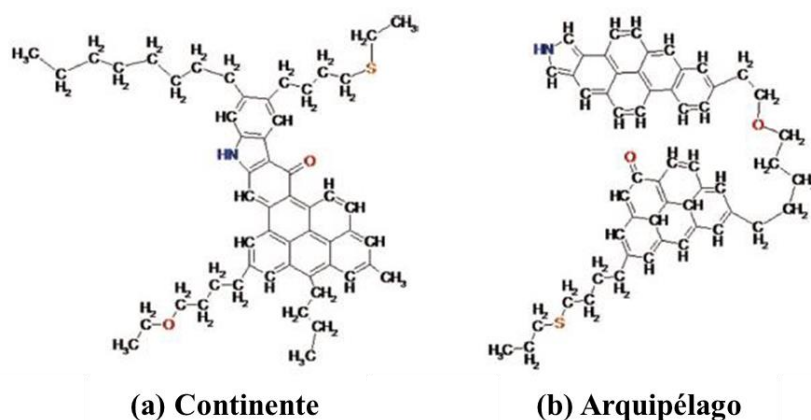


Figura 2: Diferentes estruturas moleculares propostas para asfaltenos (KUZNICKI *et al.* 2008).

O conteúdo de asfaltenos no petróleo varia consideravelmente, de concentrações desprezíveis em óleos mais voláteis, até grandes concentrações em óleos brutos pesados. Uma alta concentração de asfaltenos pode resultar em petróleos de alta viscosidade (LANGEVIN e ARGILLIER, 2016). Ainda que em baixas concentrações, as moléculas de asfaleno tendem a agregar e precipitar, tanto em solventes orgânicos como em óleos brutos. Esse comportamento pode causar danos nos diferentes estágios de produção, processamento e transporte do petróleo, elevando os custos de produção do óleo (SJÖBLOM *et al.*, 2015; SUBRAMANIAN *et al.*, 2015; GUZMÁN *et al.*, 2017).

Muitos estudos vêm sendo realizados para observar as propriedades de auto-associação de asfaltenos. Verificou-se que a auto-associação depende de condições termodinâmicas tais como a natureza dos solventes, temperatura e/ou pressão, bem como a presença de um co-soluto, tais como resinas (SPIECKER *et al.*, 2003; ESPINAT *et al.*, 2004; SIMON *et al.*, 2009). Os principais modelos propostos na literatura para explicar a auto-associação de asfaltenos são o modelo de peptização (PFEIFFER *et al.*, 1940), o modelo fractal (BARRÉ *et al.*, 2008; SIMON *et al.*, 2008), o modelo Yen (YEN *et al.*, 1961) e o modelo Yen modificado (MULLINS, 2010; MULLINS *et al.*, 2012).

A previsão e a modelagem da precipitação de asfaltenos são baseadas na teoria da solubilidade ou na teoria coloidal. A abordagem de solubilidade pressupõe que os asfaltenos são dissolvidos em óleo bruto e a precipitação ocorre se a solubilidade cair abaixo de um certo

nível de limiar necessário para que os asfaltenos permaneçam solúveis (DAVID *et al.*, 2003). A teoria coloidal pressupõe que os asfaltenos existem como partículas coloidais estabilizadas por resinas adsorvidas em suas superfícies (LEONTARITIS *et al.* 1987). A partição das resinas entre a superfície coloidal e o meio circundante controla a solubilidade do asfaleno. Se uma quantidade suficiente de resinas se desdessa, então os asfaltenos serão desestabilizados e precipitados (AGRAWALA *et al.*, 2001; SUBRAMANIAN *et al.*, 2015)

Uma outra característica dos asfaltenos são sua capacidade anfifílica ou surfactante. Eles tendem a adsorverem em superfícies sólidas e podem alterar a molhabilidade dos reservatórios, afetando assim o processo de recuperação do óleo (LANGEVIN e ARGILLIER, 2016). Ademais, os asfaltenos adsorvem nas interfaces óleo-ar e óleo-água, o que geralmente estabiliza as emulsões de água em óleo formando um filme interfacial que dificulta a coalescência das gotas. A polaridade da molécula de asfaleno é causada a nível local por elétrons em átomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio. (GUZMÁN *et al.*, 2017).

2.1.3.1 Métodos de extração de asfaltenos

Ao adicionar materiais não polares como alcanos ao petróleo pode-se observar a precipitação dos asfaltenos devido a insolubilidade dos mesmos nesses hidrocarbonetos, o que perturba o equilíbrio entre os agregados de asfaltenos e o óleo e possibilita sua extração (SOORGHALI *et al.*, 2015). Na literatura foram propostos diferentes métodos ASTM (D2006, D2007, D893, D3279, D4124, IP 143) para disponibilizar um modo padrão de obtenção de asfaltenos. Cada método origina asfaltenos com características que dependem do limite de asfaleno-resina fixado pelo precipitante (o n-alcão) (PRADILLA, 2016). As características de cada método ASTM são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Principais características dos métodos ASTM para obtenção de asfaltenos.

Método	Precipitante	Volume (mL/g óleo)
ASTM D2006	n-Pentano	50
ASTM D2007	n-Pentano	10
ASTM D893	n-Pentano	10
ASTM D3279	n-Heptano	100
ASTM D4124	n-Heptano	100
IP 143	n-Heptano	30

O tipo de solvente utilizado como precipitante influencia na quantidade das frações obtidas no processo. A quantidade de asfaltenos precipitados com n-alcanos de número de

carbono superiores a 7 (acima do n-heptano) não varia significativamente. O mesmo pode ser observado em relação à razão de solvente/amostra (relação em gramas de óleo para mililitros de solvente), não demonstrando alterações na quantidade de asfaltenos precipitado para as razões de solvente maiores que 40 ml por grama de óleo, em que até mesmo os compostos mais complexos de peso molecular mais elevado são precipitados particularmente bem (SPEIGHT, 2014).

Conforme observado na Tabela 2, os métodos padrão de precipitação desenvolvidos para obter asfaltenos tem como base a utilização dos solventes n-pentano e n-heptano. Vários estudos foram publicados para caracterizar asfaltenos precipitados com estes solventes utilizando diferentes técnicas analíticas. Conforme observado por SPEIGHT (2014), o rendimento e as propriedades dos asfaltenos precipitados com um alcano mais leve, como o propano, podem ser bastante diferentes dos precipitados com n-pentano ou n-heptano.

Em geral em laboratório o n-pentano e n-heptano são os solventes escolhidos para pesquisas com petróleo e resultam na separação dos asfaltenos como um material em pó de coloração de castanho a preto. Na refinaria, hidrocarbonetos em condições supercríticas de baixo peso molecular (como por exemplo o propano líquido) são os solventes escolhidos e o produto é um material semi-sólido (pegajoso) para sólido.

O propano é frequentemente utilizado como solvente no processo de VAPEX (do inglês *vapor extraction*), em que é injetado o solvente vaporizado com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo (DAS e BUTLER, 1994). A dissolução de um hidrocarboneto leve num óleo bruto viscoso é um método eficaz para reduzir significativamente a sua viscosidade e assim facilitar grandemente o seu transporte de longa distância através de dutos (LUO *et al.*, 2010). Na literatura, existem poucos dados disponíveis que foquem a caracterização dos asfaltenos precipitados com um hidrocarboneto mais leve como o propano (KOKAL *et al.*, 1992; BRONS e YU, 1995).

LUO *et al.* (2010) observaram que os asfaltenos precipitados com propano tendem a serem co-precipitados com uma grande quantidade de resinas e têm um rendimento mais elevado, mas com peso molecular médio significativamente mais baixo, assim como uma relação H/C e menos carbonos aromáticos em comparação com os asfaltenos precipitados por n-pentano e n-heptano.

2.2 Atividade Interfacial dos Asfaltenos

Os agentes tensoativos encontram-se predominantemente nas frações mais pesadas do petróleo que também contêm a classe mais polar de compostos, principalmente os asfaltenos. Devido a sua composição com heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio, a presença de grupos de funções polares e propriedades semelhantes às dos surfactantes comuns, os asfaltenos são fortemente ativos na interface e podem ser adsorvidos em superfícies.

A indústria petrolífera lida com diversos problemas causados pelos asfaltenos devido a esses comportamentos interfaciais associados a diferentes tipos de interações, seja na adsorção em interfaces líquido-ar, líquido-líquido e superfícies líquido-sólidas. Cada tipo de interação interfacial pode apresentar impacto prejudicial diferente, tal como a formação de depósitos orgânicos em reservatórios de petróleo, poços e tubulações de transporte, as mudanças de molhabilidade de superfícies minerais de reservatórios e das superfícies metálicas de equipamentos e tubulações, além da estabilização de emulsões (RAMOS *et al.*, 2001). O conhecimento das propriedades superficiais/interfaciais dos asfaltenos é indispensável para a concepção de medidas preventivas e corretivas para estes problemas.

2.2.1 Molhabilidade de superfícies

Molhabilidade pode ser definida como uma tendência do fluido se espalhar ou aderir sobre a superfície sólida na presença de outros fluidos imiscíveis (CRAIG, 1971; ANDERSEN *et al.*, 1988). Considerando dois fluidos mutuamente imiscíveis em contato com uma superfície sólida, o fluido menos molhante será retirado do contato com o sólido, enquanto o fluido mais umectante será atraído para a superfície.

No ponto de intersecção entre as duas fases fluidas e a superfície sólida é produzido um ângulo de contato. Se os fluidos não se movem e a sua interação com a superfície e entre si é termodinamicamente estável, o ângulo de contato trifásico que se forma é o resultado do equilíbrio mecânico das três tensões interfaciais. A equação de Young denota a relação de equilíbrio (SCHRAMM, 2000).

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SA} + \gamma_{AO} \cos \theta \quad \text{Eq. 1}$$

$$\gamma_{SO} - \gamma_{SA} = \gamma_{AO} \cos \theta \quad \text{Eq. 2}$$

Em que γ_{SO} é a tensão superficial entre o sólido e o óleo, γ_{SA} é a tensão superficial entre o sólido e água e γ_{AO} é a tensão interfacial entre a água e o óleo. Num sistema óleo/água/sólido, o ângulo de contacto, θ , é habitualmente medido através da fase aquosa (Figura 3).

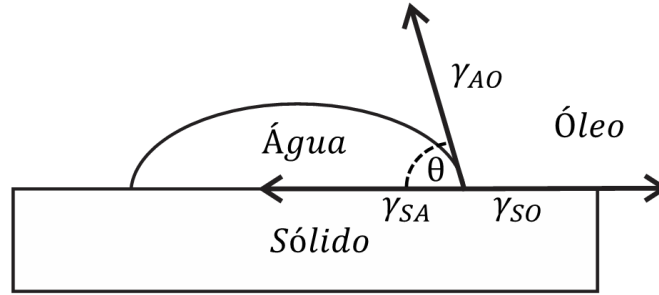


Figura 3: Vista do ângulo de contato, θ , medido através da fase aquosa (SCHRAMM, 2000).

O ângulo de contato proporciona uma medida macroscópica direta da molhabilidade em superfícies planas. O trabalho de adesão, W_a , entre o sólido e o líquido pode ser expresso pela equação de Dupré (SHAW, 1975):

$$W_a = \gamma_{AO} + \gamma_{SO} - \gamma_{SA} \quad \text{Eq.3}$$

Combinando as equações 2 e 3, obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{AO} (\cos \theta + 1) \quad \text{Eq. 4}$$

A equação de Young-Dupré é mais útil no estudo desses sistemas físico-químicos, já que ela relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão: θ (ângulo de contato) e a tensão interfacial do líquido, neste caso entre a água e o óleo (γ_{AO}). Ambas as grandezas podem ser determinadas pela técnica de tensiometria de gota pendente, que será apresentada em seção posterior. Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então:

$$W_a = 2\gamma_{AO} \quad \text{Eq. 5}$$

Logo o dobro da tensão interfacial do líquido ($2\gamma_{AO}$), é denominado trabalho de coesão do líquido (W_c), que é relativo à energia mínima necessária para romper uma coluna líquida por área unitária. Quando isso acontece, observa-se que o trabalho de adesão líquido-sólido

igual, ou supera, o trabalho de coesão do líquido: assim, o líquido se espalha pela superfície sólida, apresentando alta molhabilidade.

A dispersão espontânea ocorre quando a água tem um ângulo de contato igual ou inferior a zero. Neste caso, a água espalha-se espontaneamente na superfície, gerando uma película uniforme de água que é estável em qualquer espessura. Quando o ângulo de contato é menor que 90° , a água "molha", mas não se espalha formando uma gota séssil com uma grande área de contato na superfície. Quando o ângulo de contato é superior a 90° , mas inferior a 180° , a água não se espalha e também não molha, forma uma gota séssil com uma área muito pequena do contato na superfície. A discussão é análoga para o espalhamento do óleo. As três situações de ângulo de contato são representadas na Figura 4.

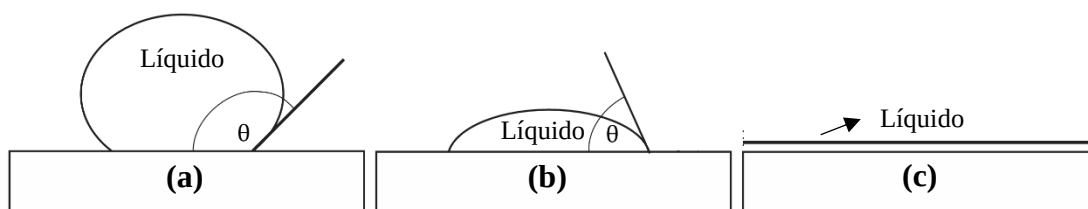


Figura 4: Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90° , (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total.

É a molhabilidade da rocha reservatório que controla a distribuição de óleo e água e afeta seu movimento através dos espaços dos poros na rocha. Logo, mudanças na molhabilidade tem grande influência nas propriedades petrofísicas dos reservatórios e determinam a localização, o fluxo e distribuição de diferentes fluidos dentro dos meios porosos (KARIMI *et al.*, 2012).

Assim, obter informações sobre a molhabilidade pode ser fundamental para se entender os problemas com fluxo bifásico ou multifásico, desde a migração de óleo na rocha de origem até os mecanismos de produção primária e os processos de recuperação. Uma vez fora da condição de molhabilidade original do fluxo, pode-se resultar na diminuição ou aumento da eficiência de recuperação do óleo. Portanto, precauções devem ser adotadas em todas as operações de tratamento de poço e injeção para não alterar a molhabilidade das rochas de uma maneira indesejada.

Foi observado por ANDERSON *et al.* (1987) que mudanças na molhabilidade em rochas não-fraturadas, de condições extremamente molhadas para molhabilidade neutra, resultam em uma maior eficiência na recuperação de petróleo. Além disso, em reservatórios fraturados, qualquer mudança de molhabilidade em relação a água irá mudar as forças capilares de negativo para positivo, resultando em deslocamento em contra-corrente da água em relação ao óleo dificultando o processo de extração.

Alterações na molhabilidade são frequentemente relacionadas a existência ou não de um filme de água entre o óleo e a superfície sólida. Segundo KAMINSKY e RADKE (1997) este filme aquoso apresenta uma extrema importância na prevenção da molhabilidade da superfície sólida pelo óleo. Para esses autores, a presença deste filme previne o contato entre o óleo e a superfície, restringindo o fenômeno de inversão da molhabilidade, que consiste em uma alteração das interações existentes entre a superfície sólida e as fases fluidas.

BUCKLEY *et al.* (1989) sugerem que a existência de um filme de água estável, que possui espessura na faixa de 1-100 nm, é consequência da repulsão entre as duplas camadas elétricas, ou seja, é necessário que as cargas superficiais da interface sólido-água e da interface água-óleo sejam de mesmo sinal. Sendo assim, as diferentes interações entre as fases são de extrema importância para a molhabilidade.

Para HIRASAKI (1991), a molhabilidade pode ser determinada pela espessura do filme de água. Se o filme que separa o óleo da superfície sólida for estável, o sistema continua molhado por água. Se o filme for instável, poderá se romper, possibilitando a saída de algumas camadas moleculares de água, deixando então que o óleo entre em contato com a superfície sólida.

2.2.1.1 O papel dos asfaltenos na molhabilidade

A molhabilidade de uma rocha de reservatório originalmente molhada pela água pode ser alterada pela adsorção de compostos polares e/ou pela deposição de material orgânico presente no óleo bruto. Uma das condições regularmente encontradas em operações de recuperação de óleo é a presença de deposição de asfaltenos que pode causar interações entre a rocha e os fluidos (AMIN *et al.*, 2011).

Quando a superfície da rocha entra em contato com um óleo bruto, haverá uma possibilidade de modificação da sua superfície devido à adsorção de asfaltenos, podendo assim alterar a molhabilidade da rocha. Enquanto os segmentos polares de uma molécula de asfalto são orientados para a superfície, as porções não polares estão afastadas dela, fazendo com que a superfície se torne molhável com óleo (KIM *et al.*, 1990).

Neste cenário, compreender o comportamento dos asfaltenos na molhabilidade dos fluidos do reservatório em superfícies sólidas e sua reversão pode auxiliar na elaboração de processos de recuperação de óleo mais eficientes, sem alterar o comportamento de fluxo, propriedades de equilíbrio de fases e as características da rocha reservatório. Estudos têm sido realizados para verificar o papel dos asfaltenos no processo de modificação da molhabilidade.

FREER *et al.* (2003) utilizaram a técnica de tensiometria da gota pendente e a microscopia de força atômica para observar a influência da rigidez dos filmes interfaciais em sistemas óleo bruto/água na molhabilidade de superfícies, determinando o módulo dilatacional interfacial destes sistemas usando uma gota de óleo pendente com oscilação periódica. Comparando os dois óleos estudados, os autores observaram que o óleo com mais asfaltenos desenvolveu lentamente elasticidades superficiais que superaram aquelas do óleo com menos asfaltenos ao longo de um grande período de envelhecimento do filme. No reservatório, água e óleo estão em contato por tempos geológicos. Então, os asfaltenos adsorvidos à interface já se encontram estabilizados, porém, alterações que ocorrem no sistema durante o processo de extração do óleo podem levar a película interfacial asfáltica, inicialmente confinada à interface óleo/água, deposita-se diretamente sobre a superfície da rocha e este depósito leva à alteração da molhabilidade.

Ao observar o ângulo de contato das amostras ao longo de um grande período de tempo, a maturação do ângulo de contato é paralela ao avanço da elasticidade da interface óleo/água. Tais informações sugerem que a idade da interface é um parâmetro crítico na alteração da molhabilidade quando a película protetora de água existente na superfície sólida é rompida. A microscopia de força atômica do revestimento de asfalto confirmou o processo de deposição pelo qual o material asfáltico originalmente na interface óleo/água reveste diretamente a superfície sólida quando a película de água rompe.

KUMAR *et al.* (2005) analisaram superfícies de silício e mica tratadas com óleo cru ou uma de suas frações SARA (saturadas, aromáticas, resinas e asfaltenos) por microscopia de força atômica buscando relacionar medidas macroscópicas de molhabilidade com a quantidade e a natureza da deposição orgânica. A partir de seus resultados, foi possível determinar que a medida que aumenta a espessura média e a rugosidade do depósito orgânico adsorvido nos minerais, aumenta o ângulo de contato óleo-água. A força de adesão para minerais tratados com apenas a fração de asfalto é semelhante à tratada com o óleo inteiro quando lavada com tolueno e a força de aderência para os minerais tratados com apenas a fração de resina é a mais alta de todas as frações SARA. Comparando os substratos os autores observaram que a quantidade de depósitos orgânicos no substrato de silício é menor que a da mica.

AMIN *et al.* (2011) investigaram o efeito de diferentes estruturas de asfaltenos na topografia da superfície e na alteração da molhabilidade por microscopia de força atômica, revelando que as partículas de asfalto de alta complexidade e com anéis poliaromáticos maiores tendem a ser destacadas mais facilmente a uma pressão mais elevada do que aquelas com anéis poliaromáticos menores, tornando a superfície menos úmida com óleo. Sendo assim, ficou evidenciada a diferença na condição molhante e a alteração da topografia superficial de diferentes fontes de asfalto baseadas em suas diferentes estruturas.

GONZALEZ e TAYLOR (2016) determinaram adsorção de asfalto em quartzo na presença de água pré-adsorvida. A superfície de quartzo foi controlada pela pré-adsorção de água em ambientes de distintas umidade relativa e utilizada como substratos para a adsorção de soluções de tolueno com asfaltenos precipitados com n-heptano a partir de um betume de areias petrolíferas. Os autores observaram que a adsorção de asfaltenos no quartzo é sensível à água adsorvida na superfície, com uma redução de 4 vezes na adsorção quando se aumenta a umidade relativa de 0 a 100%. A maior adsorção de asfalto ocorre a umidade relativa muito baixa, decrescendo para um valor quase constante na faixa de 40-80% seguido por uma diminuição rápida para além de 80% de umidade relativa. Imagens de AFM forneceram evidências adicionais de que a camada de asfalto adsorvida é mais espessa na amostra de 0% de umidade relativa comparada com a amostra de 81%. Os autores apontam que a adsorção de asfalto diminui linearmente com a espessura da película de água adsorvida.

BALESTRIN *et al.* (2017) utilizaram diferentes métodos de operação da técnica de AFM para identificar partículas coloidais associadas a agregados de asfaltenos presentes em

óleos brutos, utilizando uma metodologia onde foi inserida uma placa de mica no óleo e em uma solução de asfalto em tolueno. Partículas coloidais semelhantes foram observadas em ambas metodologias, confirmando que as soluções de asfaltos e toluenos reproduzem de certa forma a associação de asfaltos em óleos brutos. Essas medidas foram realizadas em óleos com diferentes conteúdos de asfaltos e o efeito de solventes bons e ruins para asfaltos e de um inibidor de asfalto também foi estudado.

Utilizando a técnica de AFM, RAJ *et al.* (2017) investigaram a estrutura de moléculas de asfalto depositadas em substratos modelo de polaridade variável que imitam quimicamente minerais de rochas de reservatórios. A espectroscopia de força-distância foi realizada em nanoagregados de asfalto para revelar o papel-chave das propriedades da superfície, como a polaridade ou a natureza hidrofílica/hidrofóbica, direcionando o tamanho, a forma, a distribuição espacial, bem como a adesão e as propriedades mecânicas das nanopartículas de asfaltos adsorvidas nos substratos.

CASTILLO *et al.* (2017) utilizaram a técnica de AFM para observar as forças de interações entre asfaltos e a superfície de macro e nano partículas de ferro. A interação das nanopartículas com asfalto adsorvido em ambos os materiais foi realizada pela espectroscopia de força-distância. Em baixas concentrações de asfaltos, não foram observadas agregações em solução, sendo observada uma clara diferença no processo de adsorção em superfícies de nanopartículas de ferro em comparação com superfícies em macropartículas.

Conforme evidenciado na literatura as técnicas de microscopia de força atômica e tensiometria de gota pendente podem ser utilizadas para verificar a influência dos arranjos interfaciais do óleo na molhabilidade. Neste trabalho estas técnicas serão utilizadas para analisar esta influência, porém utilizando distintas frações de asfaltos, a fim de verificar como a variação das frações de um mesmo óleo podem alterar a molhabilidade de diferentes superfícies. O tópico a seguir apresenta os princípios das técnicas e algumas aplicações para o estudo de asfaltos.

2.3 Caracterização de Arranjos Interfaciais

2.3.1 Microscopia de Força Atômica

A família de microscópios de varredura por sonda (SPM do inglês *scanning probe microscopy*) possui vários membros, com base em uma variedade de interações ponta-amostra. A primeira e mais importante extensão do SPM foi o microscópio de força atômica (AFM). O método foi descrito pela primeira vez em 1986 por Binnig *et al.* e é provavelmente o mais conhecido entre os métodos de SPM.

As técnicas de SPM utilizam uma sonda mecânica que é colocada em contato, ou muito próxima, da amostra e se movimenta varrendo toda a superfície estudada. Os dados da superfície são enviados a um computador que converte as informações em uma imagem topográfica da amostra (BOTTOMLEY *et al.*, 1996; NEVES *et al.*, 1998). A Figura 5 apresenta o esquema de funcionamento geral de um equipamento de SPM.

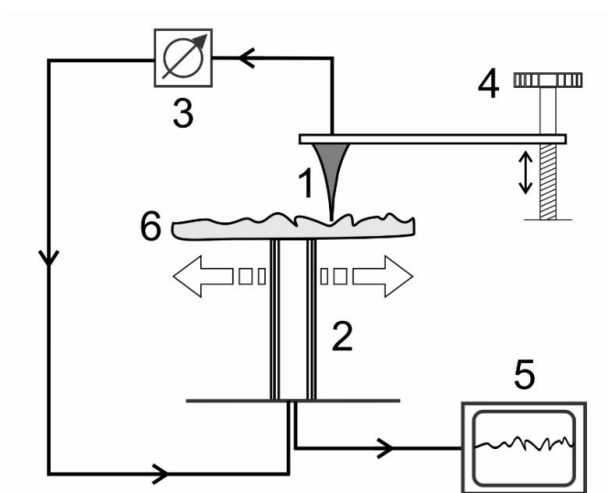


Figura 5: Esquema dos componentes presentes em todas as técnicas de microscopia de varredura por sonda mecânica (adaptado de NEVES, 1998).

Conforme observado na Figura 5, todo microscópio que opera as técnicas de SPM possui:

1. Sonda mecânica;
2. Posicionador piezoelétrico (scanner) - constituído de material cerâmico;
3. Mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra;
4. Sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra;
5. Computador que controla o sistema;
6. Amostra.

O microscópio de força atômica tem como princípio básico a determinação de forças de interação entre uma ponteira, de alguns micras de comprimento (100 a 200 μm) e geralmente menos de vinte nanômetros de diâmetro, e a superfície da amostra para medir sua topografia. É realizada uma digitalização horizontal com a ponteira colocada na extremidade de um *cantilever* flexível, um braço de suporte que serve como um sensor de força. Um sistema de alavanca óptica é utilizado para detectar as deflexões do *cantilever* resultante da variação das interações da ponta com acidentes geográficos presentes na superfície. Nesse sistema, um feixe de laser é refletido da parte traseira do *cantilever* para um fotodetector (fotodíodo) que capta essas diferenças e envia para um computador que gera as imagens topográficas (BINNING *et al.*, 1986; MEYER *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2006; EGHIAIAN *et al.*, 2014). A Figura 6 apresenta um desenho esquemático dos princípios básicos de operação da técnica AFM.

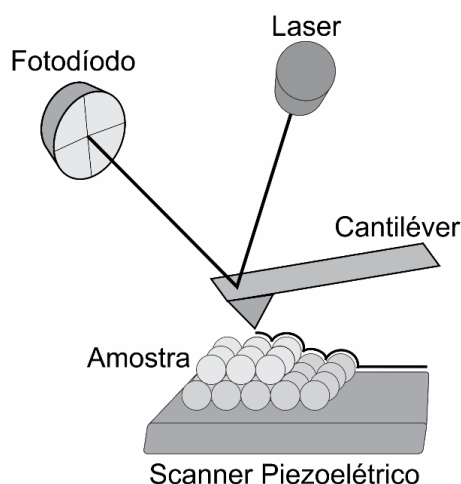


Figura 6: Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM (adaptado de NEVES, 1998).

Tanto a deflexão estática do *cantilever* quanto a mudança em suas propriedades dinâmicas devido a forças da ponta-amostra podem ser exploradas. A deflexão do *cantilever* pode ser associada a diversas forças de interações, porém a força mais comumente associada com AFM é a força de van der Waals (HOWLAND *et al.*, 1996; MEYER *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2006).

As forças de interação entre a sonda e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância que a sonda se encontra da amostra. Conforme a sonda se aproxima da amostra, forças atrativas passam a atuar entre eles. A força atrativa aumenta até que a separação seja da ordem da separação interatômica. Deste ponto em diante, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da

amostra passam a atuar e a força resultante total passa a ser repulsiva. Na técnica de AFM as forças envolvidas não dependem da amostra ser condutora ou não, sendo aplicadas em amostras condutoras e/ou isolantes de forma satisfatória (NEVES *et al.* 1998; CHANG *et al.*, 2012). A representação das forças pela distância pode ser observada na Figura 7.

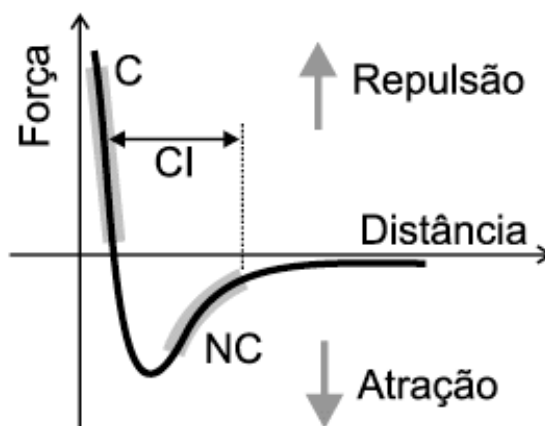


Figura 7: Dependência da força de interação sonda/amostra em função da separação entre elas. (NEVES *et al.* 1998).

Conforme as características de interação entre a amostra e a sonda, forças repulsivas ou atrativas, a técnica de AFM pode ser operada em 3 principais métodos baseados na aproximação entre a sonda e a amostra, conforme observado na Figura 8. O modo de contato (C), o modo de não-contato (NC) e o modo de contato intermitente (CI).

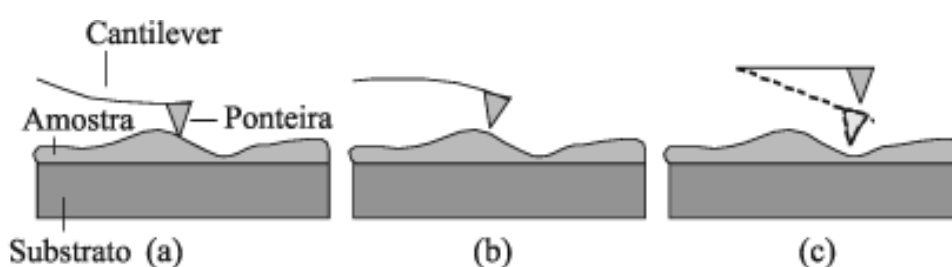


Figura 8: Representação esquemática dos modos de operação da técnica AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo contato intermitente. (FERREIRA *et al.*, 2006).

2.3.1.1 Método de imagem

No método de imagem, o AFM consegue determinar a topografia da amostra em análise, para isso a sonda deve percorrer a amostra pixel-a-pixel de uma forma sequencial. Para controlar a força de interação entre a sonda e a amostra a fim de evitar desgaste na ponteira ou

danos na amostra, é utilizado um circuito de controle para manter a força de interação entre a sonda e a amostra constante.

Existem vários modos de operação do comportamento da sonda durante a digitalização. Estes modos de operação podem ser divididos em modos estáticos e dinâmicos, onde nos estáticos a força é determinada por meio da deflexão do *cantilever* e nos dinâmicos através da vibração do *cantilever*, podendo ocorrer através da modulação de amplitude (AM) ou da modulação de frequência (FM). Além disso, os modos de operação também são classificados com relação ao contato ou não da sonda com a superfície da amostra. Entretanto, para os modos dinâmicos, a sonda pode apresentar um contato temporário durante cada ciclo de oscilação (MORITA *et al.*, 2002; MEYER *et al.*, 2004; PAYTON *et al.*, 2016).

A partir das imagens pode-se obter características da superfície estudada como altura e rugosidade do filme. A altura é a medida da profundidade dos vales ou das alturas dos picos, e a rugosidade é o desvio padrão da altura (SALVADOR, 2009). A partir da rugosidade pode-se obter informações quantitativas sobre a aspereza da superfície e consequentemente sobre a sua formação e variação dos valores em torno da média (ALVES, 2011).

A média aritmética da rugosidade (R_a) pode ser obtida através a equação a seguir:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx \quad \text{Eq. 6}$$

Em que L é o comprimento de referência do substrato e $y = f(x)$ são os desvios do perfil de rugosidade. A Figura 9 apresenta um perfil de uma superfície onde são indicados os parâmetros de altura máxima (R_z) e rugosidade média (R_a), que corresponde à altura obtida pela divisão da área em verde pelo comprimento L (GONZALES, 1991).

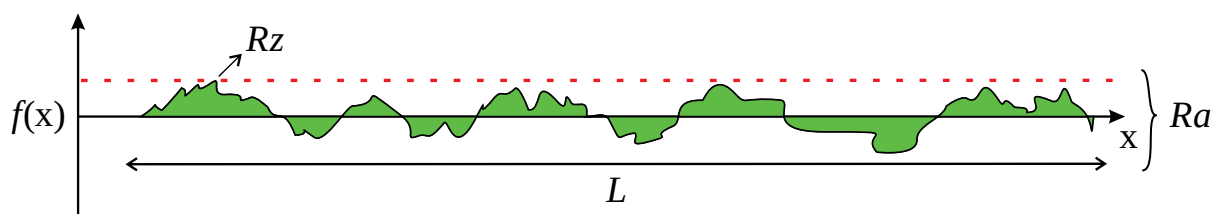


Figura 9: Representação esquemática do perfil de uma superfície e parâmetros obtidos através do mapeamento da topografia pela técnica de AFM (adaptado de GONZALES, 1991).

2.3.1.2 Método de força

Além das imagens topográficas de superfícies em alta resolução, o AFM também pode ser usado para medir curvas de força por distância através da espectroscopia de força atômica.

Esta consiste na determinação das forças de interação em função da distância entre a ponteira e a superfície. As curvas de força *versus* distância fornecem informações sobre as propriedades dos materiais, tais como intensidade das forças atrativas e repulsivas e a constante de Hamaker, (BUTT *et al.*, 2005).

Neste método a sonda é movida diretamente para a amostra até que eles entrem em contato e, em seguida, a sonda é removida, enquanto que a interação entre a ponteira e a amostra é medida. O processo pode ser repetido em diferentes pontos para criar um mapa da interação ponteira-superfície da amostra ou pode ser repetido no mesmo ponto para obter resultados mais completos da interação (JPK, 2016).

A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático do processo de movimentação da amostra e as interações que ocorrem no experimento de determinação de força, tanto durante a aproximação como durante a retração.

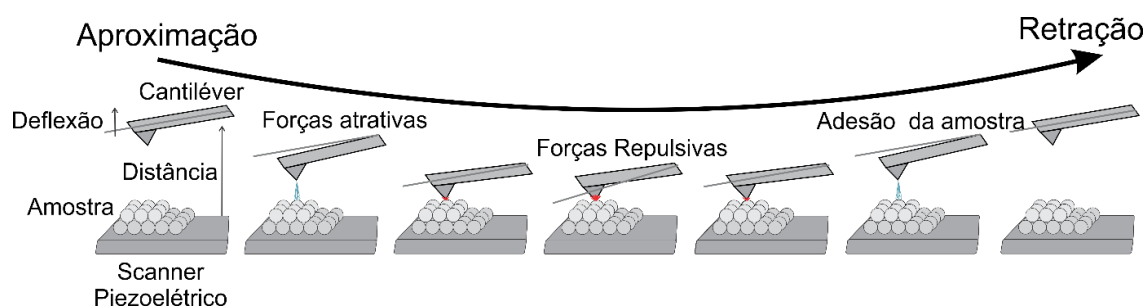


Figura 10: Diagrama esquemático do movimento vertical da ponteira durante o processo de determinação de força.

2.3.1.3 Aplicações da técnica a asfaltenos

A técnica de AFM tem sido aplicada para uma ampla gama de problemas em diferentes áreas das ciências naturais, incluindo a física do estado sólido, ciência e tecnologia dos semicondutores, engenharia molecular, estudo químico e físico de polímeros, química das superfícies, biologia molecular, biologia celular e medicina (HANSMA, 1988; SARID, 1994; JALILI e LAXMINARAYANA, 2004; HAUGSTAD, 2012). Na área de petróleo, a técnica de AFM tem sido utilizada para estudar as estruturas moleculares dos componentes do óleo cru, como as resinas e asfaltenos, e como essas estruturas podem influenciar nos processos de produção, transporte e refino do óleo (SOORGHALI *et al.*, 2015).

Em seus estudos, visando aprimorar as pesquisas sobre os danos a reservatórios e equipamentos de cabeça de poço provocados pela deposição de asfaltenos durante a produção

e transporte de petróleo, SOORGHALI *et al.* (2015) observaram os efeitos de resinas nativas e não nativas, bem como suas misturas, sobre o processo de deposição de asfalto. Utilizando uma célula PVT o estudo verificou o efeito da mistura de resinas derivadas de vários óleos brutos como agentes estabilizantes para inibir a agregação de asfaltos em sistemas de petróleo bruto. A quantidade de asfalto depositado foi determinada durante a despressurização na presença de resinas nativas e não nativas. A técnica de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para monitorar as alterações na topografia da superfície.

Os resultados mostraram que a quantidade de asfalto depositado diminuiu à medida que a quantidade de resina foi aumentada. No entanto, quando uma mistura de resinas foi utilizada, em comparação com a resina nativa, menos asfalto foi depositado. Em altas proporções de resina para asfalto, a estabilidade do asfalto é mais elevada, mas com o aumento da pressão, a estabilidade do asfalto diminuiu. As alterações de propriedades superficiais indicam que, na presença da mistura de resinas as superfícies são menos afetadas. A redução da rugosidade das superfícies foi maior na presença de resinas (especialmente resinas mistas) do que na ausência de resinas. Todos esses fenômenos podem ser atribuídos as interações moleculares entre os dois tipos de resinas e os asfaltos.

A transição de fase indesejada e a atividade interfacial do asfalto com rochas, que afeta os processos de recuperação de petróleo, são problemas que podem ser elucidados obtendo a representação das moléculas de asfalto. Em seu trabalho SCHULER *et al.* (2015), determinou por meio da técnica de AFM a estrutura de moléculas individuais de asfaltos em escala atômica e a baixa temperatura. Além disso, em conjunto com as imagens de AFM, imagens de STM (do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) foram usadas para acessar as porções dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos do asfalto.

Além dos trabalhos já citados, pode-se destacar os trabalhos de TOULHOAT *et al.* (1994), ESSE *et al.* (2000), RABINOVICH *et al.* (2002), CADENA-NAVA *et al.* (2007) e AMIN *et al.* (2011) dentre outros voltados para determinação da estrutura dos asfaltos, com ênfase no efeito das diferentes estruturas na topografia de superfícies e alteração molhabilidade do óleo, sendo essas as principais aplicações da técnica de AFM para a área de petróleo na literatura.

Neste trabalho a influência do método de fracionamento do petróleo sobre os arranjos superficiais foram estudados, além de verificar a como esses arranjos se comportam em função

da concentração das frações asfálticas depositadas na superfície e também como alteram a sua molhabilidade.

2.3.2 Tensão Interfacial

Uma interface é descrita como uma área de contato entre duas fases imiscíveis. É na interface que ocorrem os fenômenos físico-químicos de interação entre as fases, onde os principais são a tensão interfacial (líquido-líquido) e superficial (gás-líquido/fluido-sólido) (ROSEN *et al.*, 2012). A quantidade mínima de trabalho necessária para formar uma interface é chamada de energia interfacial livre. É essa força que é determinada quando se mensura a tensão interfacial. Ela pode ser quantificada determinando-se o trabalho necessário para aumentar a área superficial (ROSEN *et al.*; ARAGÃO, 2012). Sua unidade é mN/m no sistema internacional de medidas ou dinas/cm² no sistema CGS.

As forças de coesão entre as moléculas presentes no fluido são compartilhadas por suas vizinhanças. A tensão superficial ocorre devido ao comportamento assimétrico dessas forças na superfície das fases. As moléculas no interior de um líquido tendem a apresentar forças de atração iguais em todas as direções, diferente do visto nas moléculas situadas numa superfície ou interface onde são submetidas a forças de atração desequilibradas, voltadas em direção ao interior do líquido (MORAIS, 2008). O mesmo pode ser observado no efeito de capilaridade que, devido a diferença de pressão através de superfícies curvas, ocasiona as formações dos meniscos (ARAGÃO, 2012).

Devido a esse comportamento das forças de coesão, as tensões superficiais e interfaciais são diretamente relacionadas à interação entre as fases. Por isso, geralmente, a tensão interfacial entre dois líquidos é menor do que a tensão superficial entre uma fase líquida e uma gasosa, porque a força de adesão entre dois líquidos é maior do que a de um líquido e um gás (MORAIS, 2008).

2.3.2.1 Reologia Interfacial

A reologia interfacial é definida como o campo da ciência que estuda a resposta de interfaces móveis bidimensionais entre dois fluidos imiscíveis à deformação. Através deste campo pode-se determinar a forma da interface de um líquido; a natureza da resposta interfacial

à deformação e a influência quantitativa da tensão interfacial na hidrodinâmica de fases fluidas contínuas (EDWARDS, 1991; KRÄGEL *et al.*, 2010).

Quando forças atuam sobre as camadas interfaciais há principalmente dois tipos de deformação: deformação dilatacional, que mantém constante a forma, porém muda a área da superfície, e a deformação cisalhante, que muda a forma da interface e mantém a área constante. Os estudos reológicos das interfaces podem, portanto, ser realizados através de métodos dilatacionais, que avaliam o comportamento da tensão interfacial em função das alterações da área interfacial, determinando a resistência da camada adsorvida à fenômenos de compressão e expansão. A partir dos métodos de cisalhamento, que são realizados dentro de uma faixa pré-definida de taxa e tensão de cisalhamento, são analisadas as propriedades do sistema em função da frequência, do tempo, da temperatura e da pressão (TEMPEL, 1977; MORAIS, 2008). Os tipos de deformações são esquematizados na Figura 11.

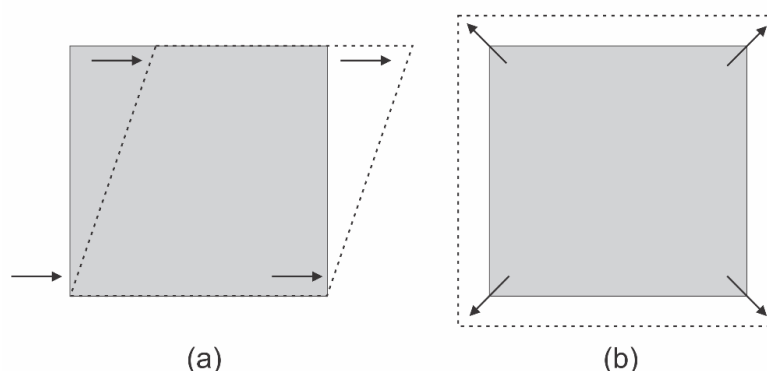


Figura 11: Deformação cisalhante (a) e deformação dilatacional (b).

2.3.2.2 Módulo Interfacial Dilatacional

A reologia interfacial dilatacional tem se mostrado uma técnica útil para avaliar o comportamento de adsorção interfacial de agentes tensoativos, bem como na determinação da elasticidade dos filmes interfaciais. Para obter informações reológicas sobre as interfaces, deformações oscilatórias controladas são aplicadas na área interfacial (A) e o estresse resultante, ou seja, a tensão interfacial, é registrada. O módulo dilatacional interfacial ($\mathcal{E}$) determina quanto a área interfacial resiste à deformação dilatacional (mudanças da área sem alterar a forma) sob uma temperatura constante. Ele é definido como uma variação da tensão por uma variação da área superficial, conforme pode ser representado na equação a seguir: (REYNDERS, 1993; YANG *et al.*, 2007; ARAGÃO, 2012; OLIVEIRA, 2014)

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad \text{Eq. 7}$$

Em que γ é a tensão interfacial e A é a área interfacial. Para pequenas deformações da área interfacial, a elasticidade tem um componente real e outro imaginário, definido pela equação a seguir:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad \text{Eq. 8}$$

Em que ε' é a componente real, ou módulo elástico dilatacional, e ε'' é a parte imaginária ou módulo viscoso dilatacional. (ALVES *et al.*; OLIVEIRA, 2014).

2.3.2.3 Métodos de Determinação da Tensão Interfacial

A tensão interfacial pode ser determinada através de diversos métodos, estes são classificados em estáticos, dinâmicos e de desprendimento (ou separação). Através desta determinação podemos observar o tempo característico relativo à adsorção e reorganização das moléculas tensoativas na interface, onde a escala de tempo característica de adsorção e de organização das moléculas tensoativas no filme interfacial é descrita por uma função exponencial (POTEAU *et al.*, 2005; ARAGÃO, 2012; OLIVEIRA, 2014).

Podemos diferenciar os distintos métodos de determinação das propriedades interfaciais por suas aplicabilidades, dentre os quais tem-se: Placa de Wilhelmy, Anel de Du Nouy, Pressão máxima de bolha, Gota pendente e outros.

O método de Placa de Wilhelmy é muito utilizado para o estudo de interfaces entre um líquido e um gás, para avaliar a adsorção de moléculas tensoativas na interface e as propriedades reológicas das monocamadas a partir da viscosidade dilatacional. Para interfaces entre líquidos, os métodos do Anel de Du Nouy, gota pendente e pressão máxima de bolha podem ser utilizados, porém devido ao fato do método do Anel de Du Nouy ser pouco preciso para o estudo do processo de absorção, os métodos de gota pendente e pressão máxima de bolha são os mais confiáveis para determinação da tensão interfacial entre líquidos, sendo o último mais recomendado para soluções com baixa concentração de tensoativos. Já o método da gota pendente estuda a deformação do perfil da gota em função da tensão interfacial (POTEAU *et al.*, 2005; MILLER *et al.*, 2010; ARAGÃO, 2012; OLIVEIRA, 2014).

O Método de Gota Pendente

Muito utilizado para determinação de tensão dinâmica e equilíbrio interfacial na superfície de uma gota estática, o Método de Gota Pendente também pode ser usado para medir a viscoelasticidade dilacional para frequências abaixo de 1 Hz. No método, uma gota de um fluido é gerada dentro de outro fluido. A forma da gota está relacionada à tensão interfacial e à diferença de densidade dos fluidos. A partir desta relação, o método estuda a deformação do perfil da gota em função da tensão interfacial. Este perfil é determinado pela equação de Gauss-Laplace (Equação 8), assumindo o equilíbrio mecânico em cada ponto da superfície (XING *et al.*, 2000; HOORFAR *et al.*, 2006).

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_0 + (\Delta \rho)gz \quad \text{Eq. 9}$$

Em que R_1 e R_2 são os principais raios de curvatura, g é a aceleração da gravidade, $\Delta \rho$ é a diferença de densidades entre os dois fluidos, z é a ordenada ao longo do eixo z , e γ é a tensão interfacial. R_2 é dado por:

$$R_2 = \frac{x}{\sin \emptyset} \quad \text{Eq. 10}$$

Em que $\emptyset$ é o ângulo entre o raio de curvatura R e o eixo z , e x é a abscissa.

Bashforth e Adams rescreveram a equação de Laplace, relacionando o perfil da gota com a tensão interfacial para gotas assimétricas através de uma equação diferencial não linear, dada a seguir (ARASHIRO *et al.*, 1999):

$$\frac{1}{R_1/a} + \frac{\sin \emptyset}{x/a} = B \frac{z}{a} + 2 \quad \text{Eq. 11}$$

Em que a é o raio de curvatura no vértice da gota e B é uma quantidade adimensional dada pela equação a seguir:

$$B = \frac{\Delta \rho g a^2}{\gamma} \quad \text{Eq. 12}$$

R , x , a , z e aparecem relacionados ao raio de curvatura no vértice. A tensão interfacial é então determinada a partir do perfil de equilíbrio usando as equações a seguir para encontrar os dados de R_1 e $\sin \emptyset$.

$$R_1 = \frac{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}{d^2z/dx^2} \quad \text{Eq. 13}$$

$$\text{sen}\phi = \frac{dz/dx}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right]^{1/2}} \quad \text{Eq. 14}$$

A Figura 12 abaixo apresenta um esquema da geometria da gota pendente e suas variáveis.

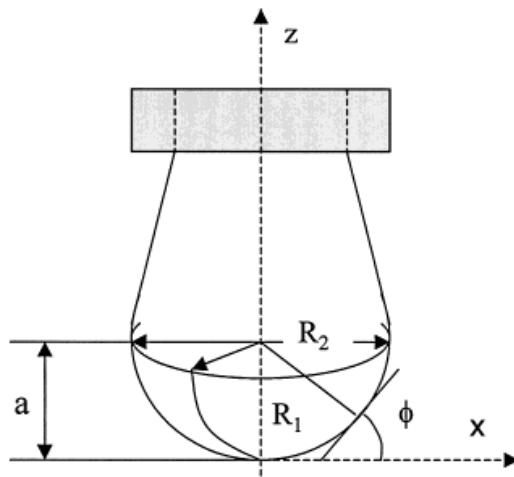


Figura 12: Representação geométrica de uma gota pendente (XING *et al.*, 2000).

Há duas condições necessárias para a aplicação desta técnica: os dois fluidos em estudo devem possuir uma considerável diferença de densidade e a interface deve estar próxima do equilíbrio mecânico (MILLER e LIGGIERI, 2009). Para obter uma condição de equilíbrio satisfatória para gerar medidas precisas, apenas pequenas variações da área superficial podem ser aplicadas. Estudos mostraram que para utilizar esta técnica para determinação de propriedades reológicas, com amplitudes de oscilação da área abaixo de 10%, a gota apresenta um equilíbrio mecânico satisfatório para frequências abaixo de 1 Hz em sistemas água-ar, e limite de 0,1 Hz para líquidos mais viscosos ou interfaces líquido-líquido (MILLER e LIGGIERI, 2009).

2.3.2.4 Aplicações da técnica para asfaltenos

Diversos estudos na literatura apresentam exemplos de aplicações da técnica de Tensiometria de Gota Pendente voltadas a tensão interfacial em sistemas como proteínas, enzimas e petróleo, dentre outros (TORNBERG, 1978; LI *et al.*, 1996; MALDONADO-VALDERRAMA *et al.*, 2003; ALVES *et al.* 2014, 2017). A técnica de Tensiometria de Gota

Pendente aplicada a sistemas de petróleo contribui no entendimento das propriedades interfaciais do sistema. A indústria de petróleo gera sistemas coloidais complexos, apresentando diversos fenômenos de estabilização, em função dos diversos tensoativos naturais, sólidos suspensos e outros compostos químicos (ALVES *et al.* 2014; THOMAS, 2001). No estudo de emulsões de petróleo, através das propriedades interfaciais, pode-se determinar os mecanismos fundamentais da adsorção de surfactante no filme interfacial, a formação e ruptura dos filmes, dentre outras características que definem o comportamento das interações interfaciais (ALVES *et al.* 2014).

ALVES *et al.* (2014) observaram a influência da salinidade da fase aquosa nas propriedades interfaciais das soluções petróleo bruto brasileiro/salmoura. A técnica de gota pendente foi utilizada para realizar estudos dilatacionais reológicos e obter informações sobre o processo de adsorção e dessorção de frações tensoativas presentes no óleo, tais como os asfaltenos, e como estas frações se comportavam na presença de diferentes concentrações de sal na fase aquosa. Os resultados indicaram que os valores da elasticidade interfacial total e seus componentes, módulo viscoso e elástico foram aumentados com o aumento do teor de sal das soluções de salmoura, sugerindo que o sal induz a formação de uma película interfacial mais rígida. Além disso, a presença de sal levou a uma maior atividade interfacial dos surfactantes, produzindo maior elasticidade e compressibilidade interfaciais

O trabalho de HEMMATI-SARAPARDEH *et al.* (2014) determinou os efeitos de grupos de parafinas e da proporção asfaleno-resina sobre o comportamento da tensão em sistemas óleo bruto/N₂. Seus resultados indicaram que os grupos de parafina afetam crucialmente a tensão interfacial dos sistemas de petróleo bruto e que esses grupos tendem a se posicionar na interface dos sistemas de óleo bruto/N₂. Assim, a inclinação da curva da queda de tensão do sistema petróleo bruto/N₂ por pressão é semelhante ao declive dos dados da tensão dos sistemas parafina/N₂. Já os estudos do efeito da proporção asfaleno-resina na tensão indicaram que quanto maior é a razão de asfaleno-resina, maior o risco de precipitação do asfaleno no sistema. Em testes realizados em comparação com dióxido de carbono, o nitrogênio apresentou uma menor probabilidade de precipitação de asfaltenos durante a injeção, sendo assim uma alternativa mais eficiente nos processos de recuperação avançada de petróleo à base de gás.

DORYANI *et al.* (2015) observaram o impacto do asfaleno e das parafinas na tensão interfacial entre o metano e um óleo sintético (tolueno/heptano e tolueno/decano) com parafinas, na presença e ausência de asfaltenos. Os resultados experimentais mostraram que a presença de asfaleno, a pressões elevadas, faz com que a tensão interfacial diminua de forma não linear. Num certo ponto, à medida que a pressão aumentava ainda mais, com base na teoria da cobertura de superfície, a tensão alterou sua inclinação indicando a precipitação do asfaleno. Isto coincidiu com o aumento da solubilidade do metano na solução enquanto a tensão estava diminuindo. O mesmo comportamento foi observado para o aumento da concentração de parafinas na solução.

LASHKARBOLOOKI e AYATOLLAHI (2016) investigaram o efeito de asfaltenos e resinas sobre a tensão interfacial entre um óleo cru ácido e uma solução de sulfato. Os resultados obtidos demonstram que as moléculas de asfaleno são mais interfacialmente ativas em comparação com as moléculas de resina, isso ocorre devido a maior afinidade do asfaleno a ser dispor na interface entre o óleo cru ácido e a solução de sulfato.

MORAIS *et al.* (2017) utilizaram a técnica de Tensiometria de Gota Pendente para descrever as propriedades interfaciais reológicas de asfaltenos extraídos de dois óleos brasileiros em sistemas tolueno/água e heptol (heptano e tolueno)/água em diferentes proporções de solventes orgânicos (1: 1 e 1,5 : 1) e concentrações de asfaleno. Os resultados obtidos demonstraram que para sistemas que contêm um bom solvente (tolueno), a atração entre o solvente e as moléculas de asfaleno foi mais forte devido à sua alta solubilidade, reduzindo assim a atividade interfacial de moléculas de asfaleno. Já para sistemas que contêm solventes pobres (heptol 1: 1 e 1,5: 1), a interação entre o asfaleno e as moléculas solventes foi fraca, resultando em um aumento na atividade interfacial de asfaltenos.

Neste trabalho, assim como os experimentos com microscopia de força atômica, a influência do método de fracionamento do petróleo também será avaliada quanto a suas propriedades interfaciais, a fim de obter informações acerca de como o tipo de alcano utilizado para precipitação das frações asfálticas podem influenciar nas propriedades interfaciais, avaliando também o efeito da concentração destas frações no sistema tolueno/água.

Capítulo 3

3. EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES ASFÁLTICAS

O presente capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da etapa de extração e caracterização das frações asfálticas, assim como os resultados e discussões correspondentes a esta etapa do trabalho.

3.1 METODOLOGIA

3.1.1 Materiais

As frações analisadas neste trabalho foram extraídas de um petróleo bruto nacional com uma expressiva quantidade de asfaltenos em sua composição (3,1%). Os principais solventes utilizados neste estudo, bem como seus respectivos fornecedores e purezas são apresentados na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3: Características dos principais solventes utilizados.

Solvente	Fornecedor	Pureza
Heptano	Sigma Aldrich	99%
Tolueno	Sigma Aldrich	99%
Propano	White Martins S.A.	99,8%
Tolueno (Para limpeza)	VETEC	98%

3.1.2 Caracterização do óleo

Foram realizadas algumas caracterizações do óleo selecionado afim de avaliar parâmetros básicos relacionados à sua composição química e propriedades físicas (densidade relativa, °API, viscosidade e teor de água). Os ensaios foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC).

As análises de densidade e °API foram determinadas em um densímetro digital (Anton Paar Density Meter DMA 4500M) empregando a norma de análise ASTM D-5002. O equipamento funciona com base no princípio de tubo oscilatório e fornece a densidade da mistura líquida (g/cm³) com resolução de 10⁻⁵. O °API é uma escala hidrométrica criada pelo *American Petroleum Institute* (API), e é utilizada para classificar o petróleo quanto a sua

densidade e permite definir o petróleo como leve ($^{\circ}\text{API} > 30$), médio ($^{\circ}\text{API}$ de 22 a 30), pesado ($^{\circ}\text{API} < 22$), extrapesado ($^{\circ}\text{API} < 10$).

A análise de viscosidade cinemática foi realizada em um Reômetro (Anton Paar Physica MCR 301). A caracterização da fase contínua foi realizada através de testes rotacionais de varredura da taxa de cisalhamento (entre 0,1 e 1000 s^{-1} com variação logarítmica) para a amostra de óleo a 20 $^{\circ}\text{C}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicata (OLIVEIRA, 2014).

Para a determinação do teor de água do óleo foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. Para tanto foi utilizado um titulador potenciométrico (Methrom 870 KF Titrino Plus) empregando a norma de análise ASTM D-4377 – 00.

3.1.3 Extração das Frações Asfálticas por Diferentes Alcanos

Para avaliar o comportamento de diferentes frações do petróleo foram utilizadas duas metodologias de fracionamento do óleo: uma para frações insolúveis em heptano (C_7H_{16}) e outra para frações insolúveis em propano (C_3H_8). As metodologias utilizadas encontram-se descritas a seguir:

3.1.3.1 Insolúveis em Heptano

O processo de obtenção das frações asfálticas insolúveis em heptano foi adaptado da norma ASTM D6560-12 – Designado IP 143/01 (ASTM, 2000). O procedimento experimental para obtenção das frações asfálticas insolúveis em heptano consiste na pesagem de 10 g de petróleo, inserir esta massa em um erlenmeyer de 1000 mL e em seguida adicionar 400 mL de heptano. O erlenmeyer é então revestido por folha de alumínio e fica sob agitação por 4 h. Após a agitação é deixado em repouso por 24 h ainda revestido e, na sequência, a solução é filtrada a vácuo com papel filtro Whatman n°42.

Antes da filtragem, o papel de filtro é colocado em uma estufa por 10 min a 110 $^{\circ}\text{C}$, para remover a umidade. Após a filtragem o material retido é removido cuidadosamente com uma espátula e passa por um processo de secagem por 30 min a 110 $^{\circ}\text{C}$ para evaporação do heptano. Posteriormente, o material é conservado em um frasco vedado e revestido com papel alumínio. Ao final de cada extração foi alcançado um rendimento médio de 3,7% em massa para a fração

asfáltica. O processo foi repetido várias vezes até se obter uma quantidade suficiente desta fração para realizar os experimentos (aproximadamente 2,5 g). Neste trabalho estas frações foram denominadas como AH. A Figura 13 apresenta as frações asfálticas insolúveis em heptano obtidas.



Figura 13: Frações asfálticas insolúveis em heptano após os processos de extração.

3.1.3.2 Insolúveis em Propano

A precipitação das frações insolúveis em propano foi conduzida em uma célula de volume variável. A Figura 14 apresenta o esquema do aparato experimental utilizado.

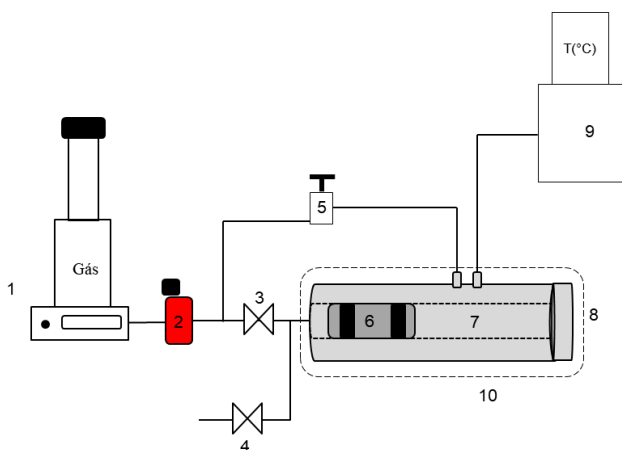


Figura 14: Aparato experimental utilizado. [1] bombas tipo seringa, [2] transdutor de pressão, [3] válvula tipo esfera, [4] saída de gás, [5] válvula tipo agulha para controle da alimentação dos gases na célula, [6] pistão, [7] célula de volume variável, [8] bloco de alumínio aquecedor/refrigerador, [9] controle de temperatura através de banho termostático.

Inicialmente foi colocado aproximadamente 30 g de óleo e 200 ml de propano na célula que, em seguida, foi pressurizada até o propano entrar em estado líquido (aproximadamente 10 bar na temperatura ambiente). O sistema foi agitado por agitador magnético por 4 h e em

seguida mantido em repouso por 24 h a temperatura ambiente. Após o repouso o material sobrenadante na fase líquida foi drenado por um tubo pescador. Na sequência, o sistema foi novamente alimentado com 200 ml de propano para realizar a lavagem do material precipitado, sendo mais uma vez agitado e deixado em repouso por mais 24 h. O sobrenadante foi então drenado e o processo de lavagem foi repetido até o sobrenadante apresentar uma aparência translúcida. Ao todo foram realizadas 4 lavagens e foi obtido um rendimento da fração de 14,9% em massa. Neste trabalho estas frações foram denominadas como AP. A Figura 15 apresenta as frações asfálticas insolúveis em propano obtidas.



Figura 15: Frações asfálticas insolúveis em propano após os processos de extração.

3.1.4 Caracterização Físico-Química das Frações Asfálticas

Foram realizadas algumas caracterizações das amostras de asfaltenos para se obter as características físico-químicas das frações extraídas por diferentes alcanos. Serão apresentadas abaixo as metodologias utilizadas em cada técnica de caracterização.

3.1.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas frações asfálticas. As amostras foram coletadas em um espectrômetro de reflectância total atenuada (ATR) (Marca PERKIN ELMER, modelo Frontier FTIR). Os espectros das amostras das frações foram analisados em número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com 256 acumulações e resolução máxima de 4 cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, em Aveiro, Portugal.

3.1.4.2 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados no software CHN628 versão 1.30. o equipamento foi operado com Hélio (99,995 %) e Oxigênio (99,99%), com temperatura do forno de 950 °C e pós-combustor de 850 °C. O equipamento foi calibrado com padrão EDTA (41,0 % C; 5,5% H e 9,5% N) usando uma faixa de massa de 10 - 200 mg. Neste trabalho, a massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 50 mg. Ao final da análise, os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio são fornecidos pelo detector do equipamento. Sendo os métodos de detecção do carbono e hidrogênio por absorção de infravermelho e nitrogênio por condutividade térmica. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, em Aracaju.

A relação H/C fornece informações sobre características estruturais das amostras e pode ser obtida a partir da divisão dos índices atômicos de hidrogênio e carbono, conforme apresentado na equação a seguir.

$$H/C = \frac{(M_{amostra} \times (\%H) / MM_H)}{(M_{amostra} \times (\%C) / MM_C)} \quad \text{Eq. 15}$$

3.1.4.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar das amostras foi determinada pela técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSC, através da injeção de 20 µL de uma solução 0,5% em peso da amostra dissolvida em Tetrahidrofurano (THF, Merck), filtrada previamente através de um filtro de teflon com uma malhagem de 450 nm. A análise foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta resolução (HPLC, 20A, Shimadzu) equipado com um detector RID-10A a 35 ° C. Foi utilizado um conjunto de três colunas de 300 mm x 8 mm em série (GPC-801, GPC-804 e GPC-807). As distribuições de massa molar e as massas molares médias foram calculadas com base em padrões de poliestireno entre 580 e 3.800.000 g/mol.

3.1.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As frações foram caracterizadas quanto as suas transições térmicas por Calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para realização das análises, aproximadamente 10 mg das amostras foram pesadas e, juntamente com o material de referência, colocadas em um cadinho de alumínio hermeticamente fechado. Posteriormente inseriu-se os cadinhos em um calorímetro (TA Instrument, modelo Q20) que opera em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL/min, empregando uma taxa de aquecimento de 10°C/min iniciando em 40°C até a temperatura de 350°C no primeiro ciclo de aquecimento, em seguida a amostra é resfriada até 10°C e novamente aquecida até 350°C. As análises de DSC foram conduzidas no NUESC/ITP/UNIT.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.2.1 Caracterização do óleo

Primeiramente foram realizadas caracterizações do petróleo sob investigação em termos de densidade e °API (Densímetro - Anton Paar Density Meter DMA 4500M); viscosidade (Reômetro - Anton Paar Physica MCR 301) e teor de água (Potenciômetro – Methrom 870 KF Titrino Plus). Os resultados são apresentados na Tabela 4, juntamente com a caracterização SARA do óleo, a qual foi fornecida pelo Cenpes/Petrobras.

Tabela 4: Resultados das caracterizações do óleo escolhido para extração das frações asfálticas

Propriedades		Hidrocarbonetos (%)*	
Densidade relativa (20°C)	0,93 g/cm ³	Saturados	45,3
Viscosidade Cinemática (20°C)	100,2 mm ² /s	Aromáticos	26,8
°API	23,3	Resinas	24,8
Teor de Água	0,65 %m/m	Asfaltenos	3,1

*Caracterização SARA fornecida pelo Cenpes/Petrobras

3.2.2 Caracterização físico-químicas das frações asfálticas

3.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 16 apresenta os espectros das amostras AH e AP. Foram observadas bandas representativas em três principais regiões correspondentes a grupos alifáticos (entre 2960 a 2850 cm⁻¹), aromáticos (entre 1500 e 1450 cm⁻¹ e entre 866 e 600 cm⁻¹) e heteroátomos, condizentes com a composição esperada para asfaltenos e resinas, de acordo com a literatura

(GUILIANO *et al.* 2000; PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2003; MERDRIGNAC, ESPINAT, 2007; MAZZEO, 2010; HONSE *et al.*, 2012; KHANMOHAMMADI *et al.*, 2012; SILVA, 2013; GABRIENKO *et al.*, 2016).

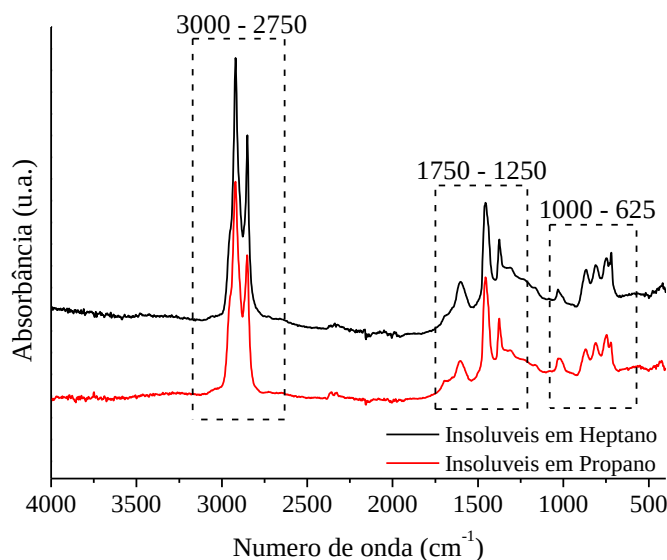


Figura 16: Espectro das frações asfálticas AH e AP.

Os picos presentes na região entre 2920 e 2850 cm^{-1} , são correspondentes as vibrações de estiramentos nos grupamentos CH_2 e CH_3 , e na região entre 1455 e 1375 cm^{-1} , correspondentes às deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_3 .

O pico presente em 1602 cm^{-1} indica a deformação axial de $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ do anel aromático. O pico de absorção em 1030 cm^{-1} corresponde ligações com heteroátomos como O, N e S. Os picos entre 870 e 810 cm^{-1} relacionam-se com à deformação fora do plano do anel da ligação $\text{C}-\text{H}$ de anéis aromáticos e os picos em 746 cm^{-1} correspondem às vibrações dos quatro hidrogênios adjacentes ao anel aromático (PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2003; HONSE *et al.*, 2012). A Tabela 5 apresenta as principais bandas observadas nas amostras e seus respectivos grupamentos.

Comparando os espectros das frações AH e AP pode-se observar picos mais acentuados nas bandas 1600 e 746 cm^{-1} correspondentes às atribuições com núcleos aromáticos para a fração AP. Além disso, as intensidades relativas dos picos 1600 e 2920 cm^{-1} (absorbância correspondente a 1600 cm^{-1} / absorbância correspondente a 2920 cm^{-1}) e 1600 e 2850 cm^{-1} (absorbância correspondente a 1600 cm^{-1} / absorbância correspondente a 2850 cm^{-1}) foram

ligeiramente maiores para o espectro da fração AH do que para o espectro da fração AP. Isto indica uma maior quantidade de grupos aromáticos (bandas 1600 e 746 cm^{-1}) em relação aos grupos alifáticos (bandas 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}) na fração AH (HONSE *et al.*, 2012). As relações 1600/2920 e 1600/2850 foram 0,174 e 0,244 para AH, e 0,159 e 0,243 para AP.

Tabela 5: Principais bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR das frações AH e AP (HONSE *et al.*, 2012)

Número de onda (cm^{-1})		Grupamento	Atribuição
AH	AP		
746	746	---	Vibração dos quatro hidrogênios adjacentes ao anel aromático
811 e 866	810 e 869	C-H aromático	Vibração C-H fora do plano de anéis aromáticos
1031	1030	S-O	---
1375	1375	CH ₃	Vibração de estiramento simétrico CH ₃
1455	1455	CH ₃	Vibração de estiramento assimétrico CH ₃
1602	1602	C=C e C=O	Vibração de núcleos aromáticos
2850	2851	CH ₃	Vibração de estiramento CH ₃
2919	2920	CH ₂	Vibração de estiramento CH ₂

3.2.2.2 Análise Elementar (CHNS)

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise elementar em que foram determinadas as percentagens mássicas de C, H e N das amostras AH e AP. Os resultados da análise elementar das amostras são similares aos encontrados na literatura para asfaltenos e resinas (MILLER *et al.*, 1998; USUI *et al.*, 2004; LEYVA *et al.*, 2013). O carbono foi o principal elemento encontrado na composição das frações, juntamente com menores quantidades de hidrogênio e outros heteroátomos.

Tabela 6: Análise elementar das frações asfálticas AH e AP e relação H/C para cada fração.

Composto	AH (%m/m)	AP (%m/m)
C	87,0	85,8
H	9,3	9,6
N	0,7	0,4
Índices atômicos		
Relação H/C	1,28	1,34

A relação H/C pode ser usada como um parâmetro para determinar o caráter aromático das frações, onde a alta relação H/C indica a presença de compostos alifáticos de longa cadeia linear, enquanto que uma baixa relação H/C sugere a presença de sistemas aromáticos polinucleares (ZHANG *et al.*, 2004; QUINTERO, 2009; LEYVA *et al.*, 2013; SILVA, 2013).

As frações insolúveis em propano (AP) apresentam uma maior relação H/C em comparação com as frações insolúveis em heptano (AH), propondo uma menor aromaticidade nesta fração e a presença de cadeias alifáticas mais longas na amostra (MILLER *et al.*, 1998), confirmando o que foi observado na análise de FTIR.

Os resultados obtidos neste trabalho corroboram aqueles observados por YASAR *et al.* (2007), onde os asfaltenos com maior aromaticidade apresentam mais anéis aromáticos polinucleares fundidos (como a fração AH) e os asfaltenos com menor aromaticidade possuem anéis aromáticos menos condensados com cadeias laterais mais longas na sua estrutura molecular (como a fração AP). Os resultados também estão de acordo com o observado por LUO *et al.* (2010), onde frações asfálticas precipitadas com propano apresentaram cadeias laterais de carbono mais longas, o que resulta em sua menor aromaticidade.

Tal comportamento pode ser associado a maior quantidade de resinas na amostra, que apresentam um maior número de cadeias laterais alifáticas e que geralmente possuem um grupo final altamente polar com heteroátomos (ESE *et al.*, 2000).

Tais diferenças nos resultados da análise elementar indicam que há uma diferença no tamanho e na estrutura das frações asfálticas. Para melhor compreender a natureza dessa diferença, o peso molecular das frações AH e AP foi determinado pela técnica de GPC.

3.2.2.3 Cromatografia de Permeação Em Gel (GPC)

As massas molares médias numérica e média ponderada (Mn e Mw), obtidas pela técnica de GPC, para as frações AH e AP são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Massas molares média numérica e média ponderada (Mn e Mw) das frações asfálticas AH e AP.

Massa Molar	AH	AP
Mn	1676 g/mol	1204 g/mol
Mw	5177 g/mol	2327 g/mol

As frações insolúveis em heptano apresentaram uma massa molecular maior que as frações insolúveis em propano, confirmando as diferenças estruturais entre as frações. Os resultados observados corroboram com o que foi encontrado por LUO et al. (2010) onde frações asfálticas precipitadas com propano apresentaram uma massa molecular menor devido a maior presença de resinas na fração.

3.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em três ciclos, dois de aquecimento e um de resfriamento, onde na primeira rampa a amostra foi aquecida de 40 até 350 °C onde permaneceu nesta temperatura por um minuto. Na segunda rampa foi resfriada até 10 °C, permanecendo por mais um minuto nesta temperatura para então ser novamente aquecida até 350 °C na última rampa. Os efeitos termogravimétricos são então observados nas três rampas de aquecimento/resfriamento.

As Figuras 17 e 18 apresentam os termogramas das amostras AH e AP respectivamente. Na análise das frações AH pode-se destacar a presença de um pico endotérmico em temperatura por volta de 100 °C, sendo o único pico presente nos dois ciclos de aquecimento, podendo estar relacionado ao ponto de fusão da amostra. Na análise das frações AP destaca-se de forma mais evidente um pico endotérmico em aproximadamente 320 °C, estando presente somente no primeiro ciclo de aquecimento, podendo estar relacionado à volatilização de compostos orgânicos na amostra.

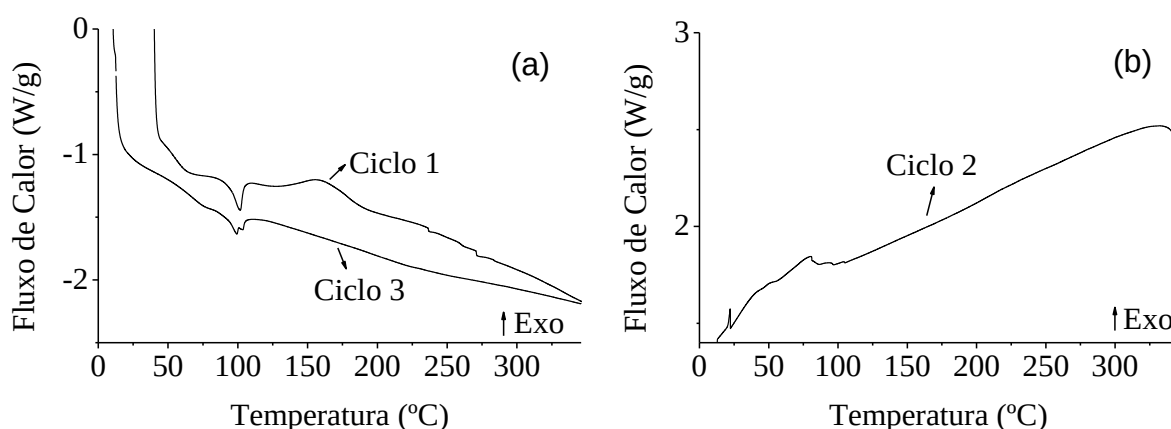


Figura 17: Curva de DSC da fração AH e principais eventos observados. (a) ciclos de aquecimento. (b) ciclo de resfriamento.

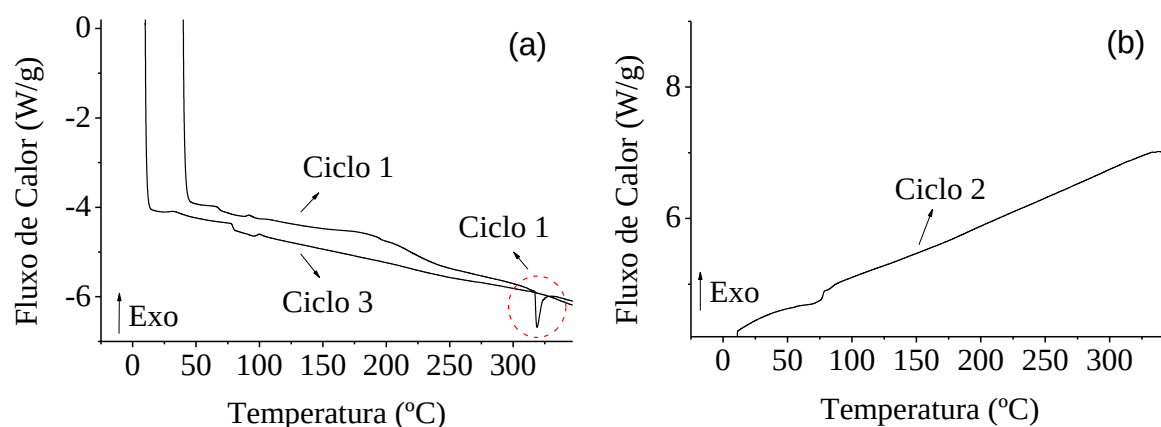


Figura 18: Curva de DSC da fração AP e principais eventos observados. (a) ciclos de aquecimento. (b) ciclo de resfriamento.

Visualmente as frações AH se mostraram bem mais rígidos que os as frações AP, isto pode estar relacionado a maior quantidade de maltenos (em especial as resinas) co-precipitados com os asfaltenos AP, conforme observado por LUO *et al.* (2010). A presença do pico de fusão a 100 °C somente na amostra AH pode estar associada a essa maior rigidez da amostra, já que amostras mais flexíveis (como as frações AP) tende a apresentar fenômenos de transição de forma menos pronunciáveis. Já o pico na amostra AP a 320 °C pode estar relacionado a volatilização dos maltenos presentes na amostra, por se tratarem de compostos mais leves que os asfaltenos.

KOPSCH (1994) afirmou que os asfaltenos que são precipitados com o mesmo solvente possuem calores de transição relativamente uniforme, independentemente da origem dos óleos brutos. Neste trabalho, a partir da caracterização via DSC das amostras de asfaltenos originados de um mesmo óleo, porém precipitadas com solventes distintos, foi observado um comportamento termogravimétrico diferente em cada fração, podendo ser relacionado às diferenças estruturais/composicionais das amostras.

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir da utilização de diferentes alcanos foi possível obter distintas frações asfálticas de um mesmo óleo, uma insolúvel em heptano e outra insolúvel em propano. Foi constatado a partir das extrações que as frações AP apresentaram um rendimento maior em comparação com

a extração das frações AH. Tais diferenças foram evidenciadas pela presença de compostos mais leves do óleo, como as resinas, na fração AP.

Foram realizadas caracterizações físico-químicas das frações a fim de se obter suas principais distinções. Não foram observadas diferenças significativas nos espectros de FTIR de ambas as frações, onde foram observadas bandas de ligações condizentes com a composição esperada para os asfaltenos/resinas com base na literatura. A partir dos resultados da análise elementar foi possível sugerir diferenças estruturais nas amostras com base em suas relações H/C que está intimamente ligada à aromaticidade de cada fração. Frações insolúveis em propano (AP) apresentam uma menor aromaticidade e consequentemente anéis aromáticos menos condensados com cadeias laterais mais longas em sua estrutura. Tais diferenças estruturais foram confirmadas pela diferença nas análises de DSC, onde a amostra de AP apresentou fenômenos de transição de forma menos pronunciáveis em comparação as frações AH.

Capítulo 4

4. CARACTERIZAÇÃO DOS ARRANJOS SUPERFICIAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da etapa de caracterização dos arranjos superficiais das frações asfálticas através da técnica de AFM e ângulo de contato, assim como os resultados e discussões correspondentes a esta etapa do trabalho. Os estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado no Campus Aracaju-Falorândia da Universidade Tiradentes (UNIT).

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Materiais

Os principais solventes utilizados nesta etapa do estudo, bem como seus respectivos fornecedores e purezas são apresentados na Tabela 8 abaixo:

Tabela 8: Características dos principais solventes utilizados.

Solvente	Fornecedor	Pureza
Heptano	Sigma Aldrich	99%
Tolueno	Sigma Aldrich	99%
Tolueno (Para limpeza)	VETEC	98%
Tetrahidrofurano	Synth	99%
Acetona	Synth	99%
Nitrogênio comprimido 5.0 Analítico	White Martins	99,99%

4.1.2 Estudo dos Arranjos Superficiais das Frações Asfálticas

Os arranjos superficiais das diferentes frações asfálticas foram determinados utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM). Para realizar as análises foram preparadas soluções das frações em tolueno em diferentes concentrações (1, 5, 10, 20, 50, 100, 500 e 1000 mg/L). As soluções foram sonificadas por 30 min para garantir a completa solubilização das frações.

Para induzir um cenário de agregação e possível precipitação, o heptano foi adicionado em soluções de tolueno (na proporção de 2:1 heptano/tolueno) com as frações AH e AP (1000 mg/L). O preparo das soluções foi realizado adicionando inicialmente o tolueno, para garantir a completa dissolução das amostras de asfalto, sendo sonificada por 30 min, e em seguida foi adicionado o heptano e repetido o processo de sonificação por mais 30 min.

4.1.3 Preparo das amostras

Lamínulas de vidro (18x18 mm WWR) foram utilizadas como substrato nas análises seguindo a metodologia de preparo de LABRADOR *et al.* (2007). Os substratos foram submetidos a um procedimento de limpeza em quatro etapas. Inicialmente foram colocados em tubos Falcon® submersos em tetrahidrofurano (THF – Synth, 99%) na primeira etapa, água e sabão na segunda e água destilada na terceira. Em cada etapa os tubos com os substratos foram sonificados por 5 min e ao final de cada etapa secados com gás N₂. Na quarta e última etapa do processo de limpeza os substratos foram submersos em acetona (Synth, 99%), sonificados por 15 min e secos com N₂.

Posteriormente à limpeza, os substratos são colocados verticalmente em beckers contendo as soluções das frações em tolueno. Após 24 h os substratos são removidos da solução e colocados verticalmente em um recipiente sobre um filtro de papel e isolados em uma atmosfera de tolueno até a completa evaporação da solução das frações. Ressalta-se que foram preparados quatro substratos para cada condição experimental, sendo dois utilizados para as análises de ângulo de contato e dois para as análises de AFM, conforme apresentado na sequência. A Figura 19 apresenta um desenho esquemático do processo de preparação dos substratos.

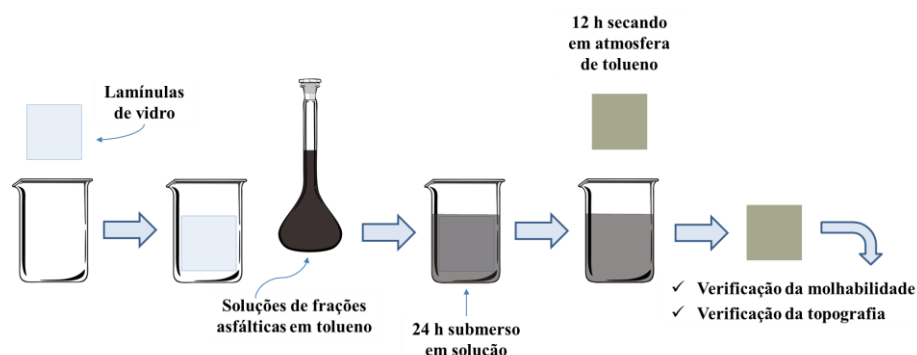


Figura 19: Processo de deposição das frações asfálticas AH e AP nos substratos utilizados nas análises de ângulo de contato e análises de AFM.

4.1.4 Verificação da modificação da superfície por ângulo de contato

Após a preparação, o substrato foi submetido a testes de ângulo de contato para checar a modificação da superfície. As análises foram realizadas em um tensiômetro de gota pendente (Teclis Tracker, IT Concept). Uma gota de 5 μL de água foi pingada sobre a superfície do substrato e o ângulo de contato entre a água e a superfície do substrato determinada através do perfil da gota. Esse procedimento foi realizado em 5 pontos aleatórios de cada substrato preparado.

4.1.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A caracterização da deposição das frações na superfície dos substratos foi realizada através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). O microscópio utilizado foi um SPM-9700 (SHIMADZU) com scanner de 30 μm , a Figura 20 apresenta uma visão geral do equipamento. A topografia das amostras foi obtida empregando o modo de operação dinâmico e as ponteiros utilizadas foram do tipo Econo-TESP com uma frequência de ressonância de 300 kHz e constante de elasticidade de 40 N/m, fornecidas pela Oxford Instruments. A Figura 21 apresenta em detalhes o suporte do cantiléver e de uma sonda e ponteira típica de modo dinâmico nas escalas de 100 μm e 2 μm .

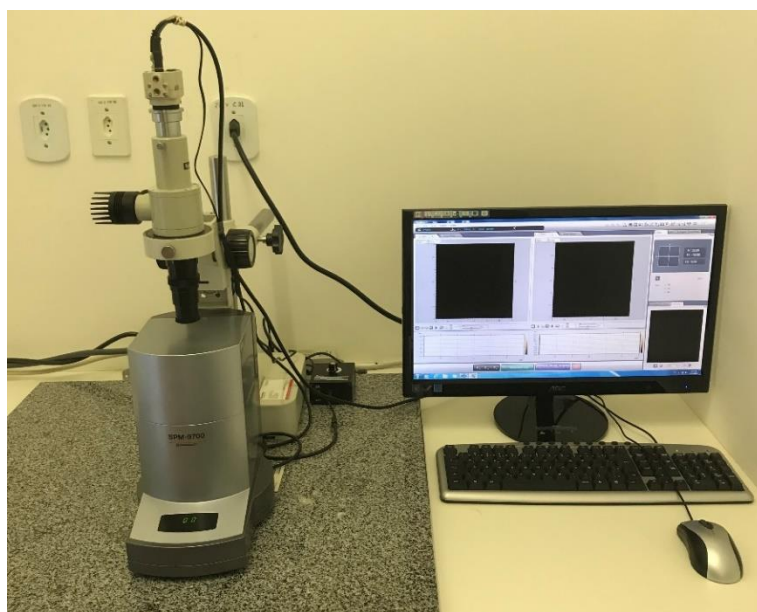


Figura 20: Vista geral do Microscopia de Força Atômica utilizado nos experimentos.

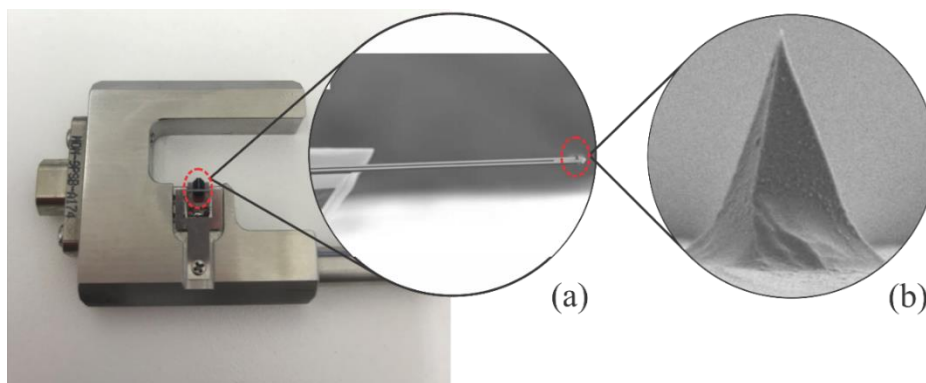


Figura 21: Suporte de cantiléver e detalhe de uma típica ponteira utilizada no modo dinâmico na escala de 100 μm (a) e 2 μm (b) (adaptado de VANCOSO e SCHONHERR, 2010).

Ao todo foram obtidas 5 imagens em pontos diferentes para cada substrato preparado. Os substratos foram preparados em duplicata para cada concentração. Vários parâmetros diferentes, como distribuição de altura e rugosidade, podem ser medidos a partir das imagens AFM com base em uma área específica. Os parâmetros avaliados neste trabalho foram a média aritmética da rugosidade e a altura máxima de cada área analisada, ambos fornecidos pelo software do próprio equipamento.

Ao total foram coletados 10 dados de altura e rugosidade para cada concentração, um para cada imagem coletada. Uma análise de variância, onde foi aplicado o teste de Tukey considerando o nível de significância de $p < 0,05$, foi realizada no software Statistic versão 12.5, a fim de verificar se a média dos resultados de cada fração e cada concentração de asfaltenos são significativamente diferentes entre si.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1 Caracterização dos filmes de frações asfálticas

4.2.1.1 Ângulo de contato

Os filmes das frações AH e AP foram formados nos substratos de vidro a partir das soluções de tolueno e as frações asfálticas em diferentes concentrações. A Tabela 9 apresenta os valores de ângulo de contato para cada concentração. Sabe-se que o ângulo de contato proporciona uma medida macroscópica direta da molhabilidade em superfícies planas e que quanto mais baixo o ângulo de contato mais hidrofílica é a superfície. O ângulo de contato do

substrato de vidro limpo foi de $23,5 \pm 0,3^\circ$ e após 24 h submerso em tolueno puro um ângulo de contato de $48,6 \pm 4,8^\circ$ foi obtido.

Conforme observado por ZHANG *et al.* (2004) o ângulo de contato de uma gota de água em uma superfície contendo uma monocamada de asfaltenos é de aproximadamente 90° , independente da origem dos asfaltenos. Os substratos submersos em soluções com menores concentrações apresentaram valores de ângulo de contato mais baixo devido a camada de frações asfálticas na superfície ser menos espessa, com menos aglomerados e maiores aberturas nos filmes. Para concentrações acima de 100 mg/L os valores de ângulo de contato não diferem muito entre as frações devido a existência da monocamada nos substratos.

A fração AH apresentou valores de ângulo de contato mais altos que as frações AP, principalmente em menores concentrações onde verificou-se diferença de até 24° da fração AP para a fração AH. Tal comportamento pode ser associado a presença de resinas nas frações AP. ESE *et al.* (2000) observaram que a adição de pequenas quantidades de resinas pode perturbar o arranjo dos filmes de asfaltenos, dando uma pequena abertura da estrutura, porém, as propriedades do filme ainda são dominadas pela estrutura rígida da fração de asfaleno. Estas aberturas no filme permitem uma maior exposição da superfície da lamínula provocando uma redução no ângulo de contato.

Ainda assim, pode-se dizer que há uma alta capacidade de modificação da molhabilidade de superfícies pelas frações AH e AP, mesmo em baixas concentrações, devido ao aumento do ângulo de contato para ambas frações asfálticas.

Tabela 9: Medidas de Ângulo de contato da superfície por concentração após 24h em solução de tolueno/frações asfálticas.

Ângulo de Contato		
Concentração (mg/L)	AH	AP
0	48,6 (±1,6)	
1	72,0 (±0,7)	48,1 (±0,7)
5	76,8 (±0,6)	70,7 (±1,9)
10	68,5 (±0,9)	60,7 (±1,2)
20	84,6 (±0,3)	72,3 (±0,7)
50	84,8 (±1,1)	74,1 (±0,8)
100	84,7 (±0,6)	83,9 (±0,6)
500	86,9 (±1,0)	89,6 (±0,8)
1000	90,1 (±0,3)	90,6 (±0,6)
1000 (Heptol 2:1)	86,7 (±1,0)	85,2 (±0,5)

Nas Tabela 10 e 11 encontram-se as análises de variância realizadas a fim de verificar se a média dos ângulos de contato obtidos por tipo de solvente utilizado no fracionamento e por concentração de fração asfáltica são diferentes entre si.

Tabela 10: Análise de variância para o ângulo de contato obtido em função dos solventes utilizados na extração das frações asfálticas independente da variação de concentração.

	Solventes utilizados na extração*	
	Propano	Heptano
Ângulo de contato (°)	71,5 ^b	77,3 ^a

*Letras iguais indicam que as médias não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de $p < 0,05$.

Tabela 11: Análise de variância para o ângulo de contato obtido em função da concentração das frações asfálticas em solução independente do solvente utilizado para extração.

	Variação de concentração*								
	0	1	5	10	20	50	100	500	1000
Ângulo de contato (°)	48,6 ^g	60,0 ^f	74,3 ^{de}	70,5 ^e	77,8 ^{cd}	79,5 ^c	84,4 ^b	88,2 ^{ab}	90,4 ^a

*Letras iguais indicam que as médias não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de $p < 0,05$.

A partir da análise estatística observa-se que os solventes utilizados para os fracionamentos podem influenciar as medidas de ângulo de contato independente da concentração, sendo os substratos contendo o filme superficial de AP relativamente mais hidrofílicos que os com AH. Tal comportamento pode estar relacionado aos arranjos superficiais do filme das frações asfálticas. Em seu trabalho KUMAR *et al.* (2005) observaram a influência da altura do filme interfacial com o ângulo de contato, onde foi constatado que quanto mais alto era o filme maior era o ângulo de contato. Tal comportamento também foi observado neste trabalho e são discutidos mais à frente nos resultados de microscopia de força atômica.

Quanto à concentração observa-se que os valores de ângulo de contato são diferentes com o aumento das concentrações da fração asfáltica na solução, independente dos solventes utilizados para extração, isto é, verifica-se estatisticamente uma diferença entre as concentrações de 0 mg/L para as demais concentrações, assim como entre 1 mg/L e as demais, 5 e 10 mg/L não são diferentes entre si, assim como 20 e 50 mg/L, e 5 e 20 mg/L. A concentração de 500 mg/L não é diferente de 100 e 1000 mg/L, entretanto 100 e 1000 mg/L são diferentes entre si. Os resultados sugerem que a concentração tem efeito sobre o ângulo de contato, porém esta influência é menos estratificada que todos os níveis de concentração avaliados.

Ao adicionar heptano ao sistema ocorreu um decréscimo no ângulo de contato conforme observado na Tabela 9, devido a abertura do filme das frações asfálticas na superfície, provocado pela aglomeração das partículas de asfaltenos, e um maior contato da gota de água com o vidro, que tem uma tendência mais hidrofílica, sendo um comportamento semelhante aos substratos submersos em soluções de tolueno/frações asfálticas com menores concentrações.

4.2.1.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

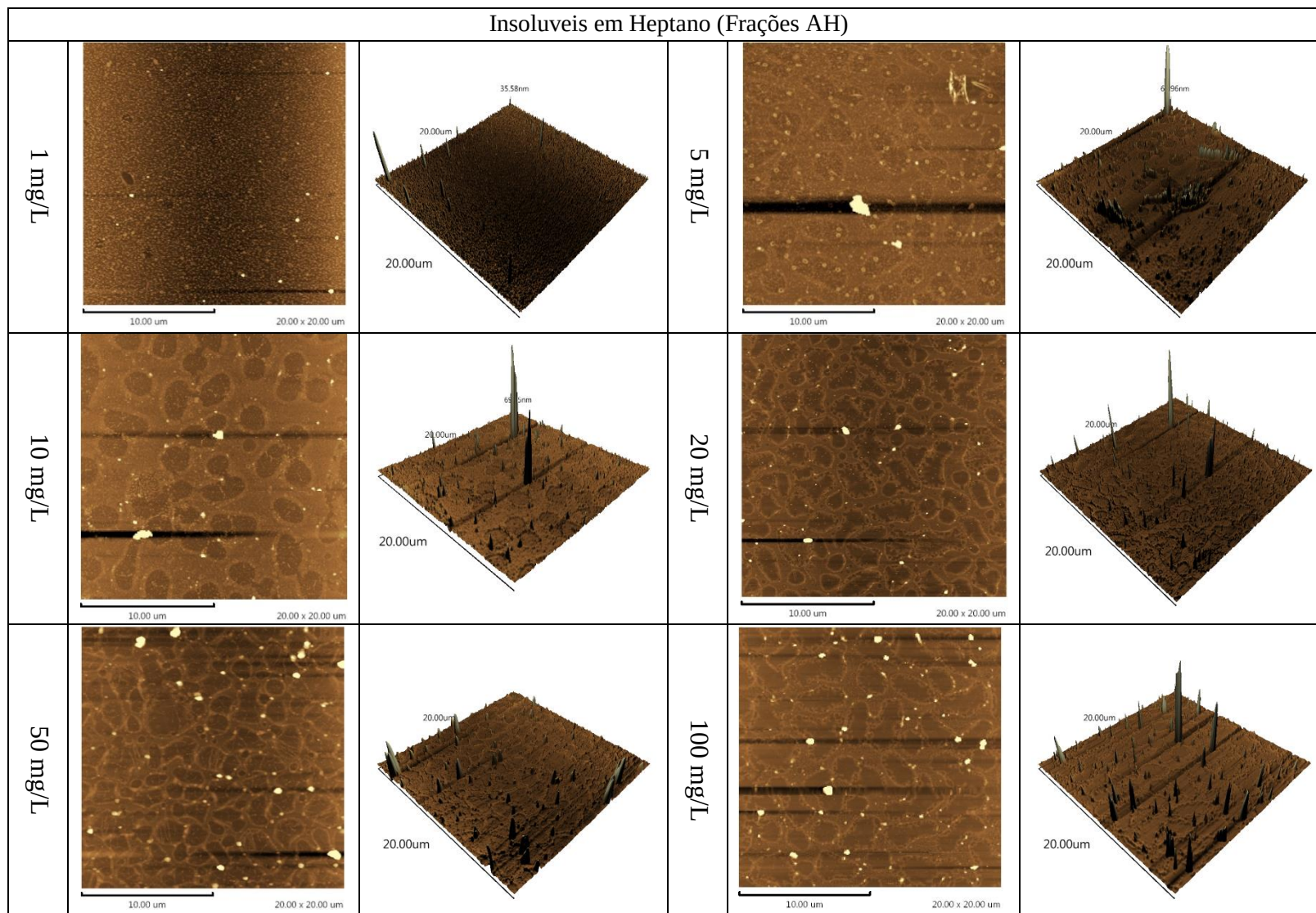
O microscópio de força atômica foi utilizado para observar a topografia dos filmes das frações asfálticas depositados nos substratos em uma escala molecular, revelando assim os arranjos superficiais da camada das diferentes frações asfálticas. As imagens foram realizadas em cinco pontos diferentes de cada substrato. Os experimentos foram realizados em duplicata para cada concentração afim de garantir uma melhor representação do filme existente. Todas as imagens foram feitas em uma escala de 20x20 μm . As Figuras 22 e 23 apresentam as imagens

topográficas obtidas pelo AFM dos filmes das frações asfálticas nas concentrações de 1, 5, 10, 20, 50, 100, 500 e 1000 mg/L para AH e AP, respectivamente.

A partir das imagens de AFM dos filmes de AH e AP pode-se sugerir que as frações asfálticas não produzem uma camada homogênea, mas sim formam agregados. O mesmo comportamento foi observado por BALABIN *et al.* (2010) e SYUNYAEV *et al.* (2009) em diferentes superfícies analisadas, sendo esse comportamento correspondente a tendência de agregação dos asfaltenos.

Nas imagens da fração AH (Figura 22) pode ser verificado que a camada da fração apresenta uma formação de rede com maiores aglomerados (pontos mais claros) espalhados aleatoriamente na superfície, sendo um comportamento padrão independente da concentração. Já a fração AP (Figura 23) apresentou uma organização de aglomerados mais baixos e espalhados de forma mais homogênea.

Caracterização dos Arranjos Superficiais das Frações Asfálticas



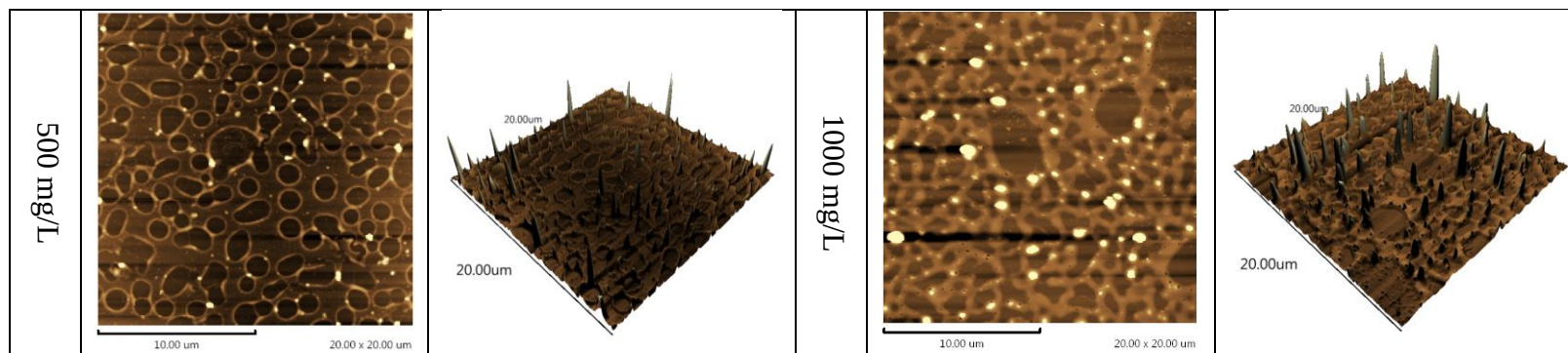
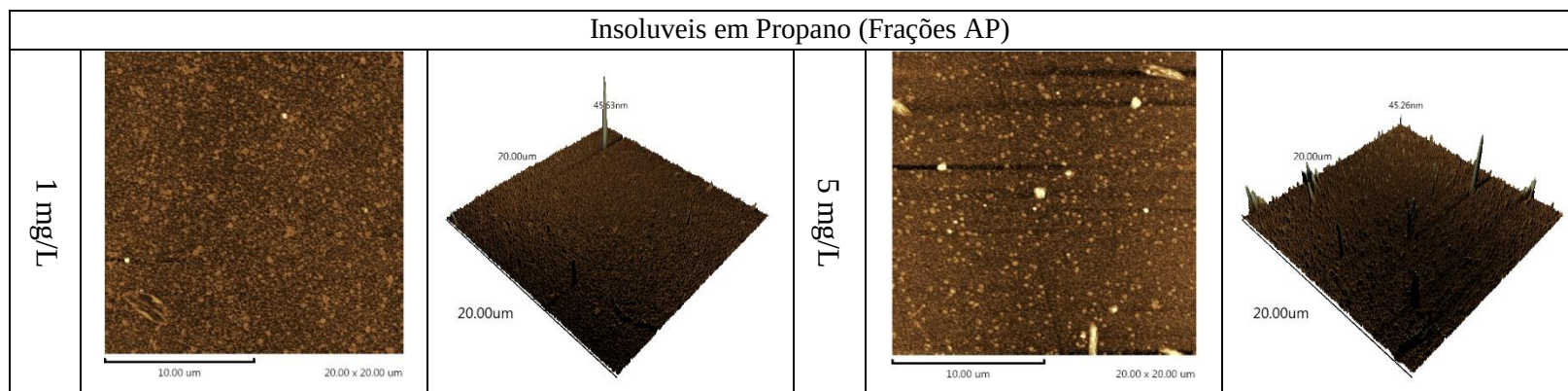


Figura 22: Filmes de frações asfálticas AH em 2D e 3D em diferentes concentrações.



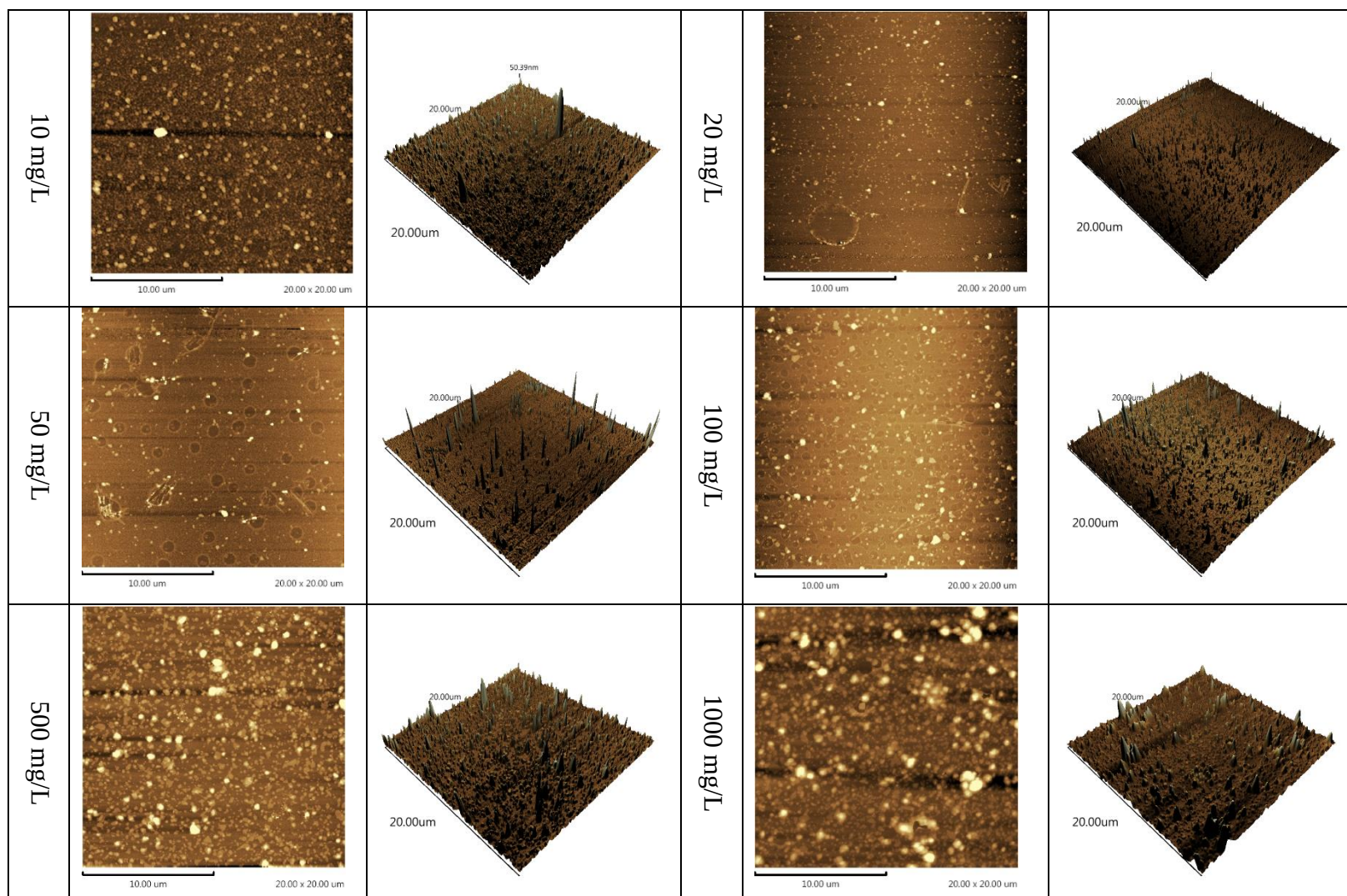


Figura 23: Filmes de frações asfálticas AP em 2D e 3D em diferentes concentrações.

A presença destes picos e vales nos substratos contendo as frações asfálticas resulta em alterações na rugosidade da superfície, porém, somente em concentrações acima de 100 mg/L de forma mais evidente, sendo um comportamento observado em ambas as frações conforme observado na Figura 24. Quanto à altura dos aglomerados, os filmes das frações AH apresentaram uma altura média maior que nas frações AP, conforme observado na Figura 25.

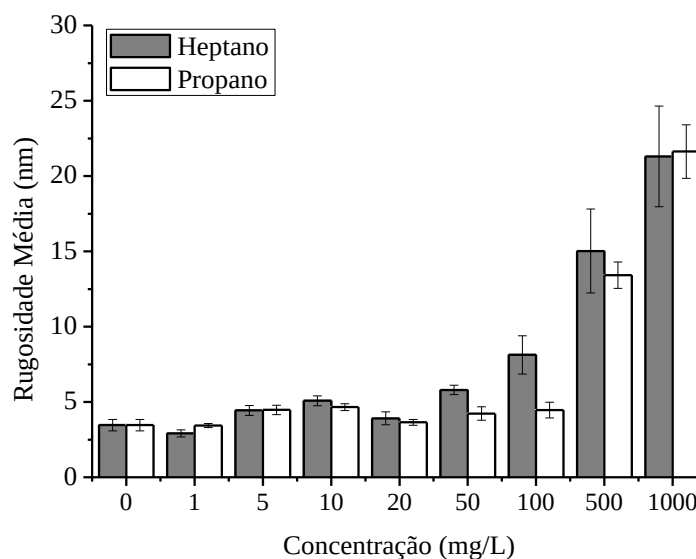


Figura 24: Alterações na rugosidade dos substratos com o aumento da concentração de frações asfálticas na superfície.

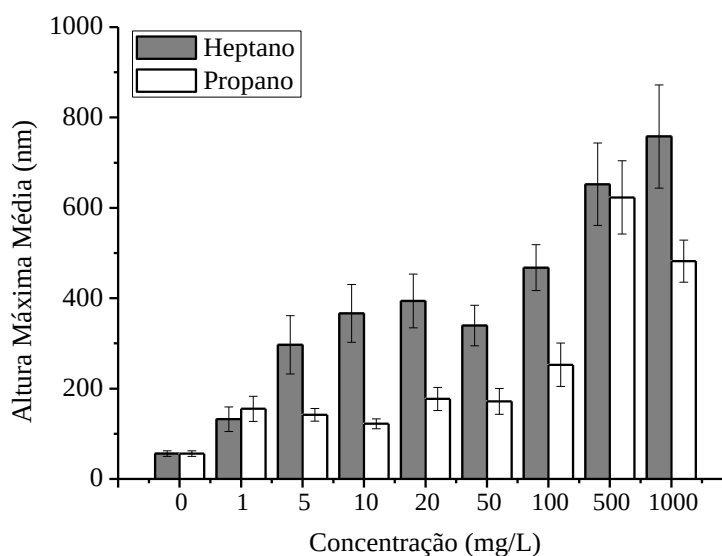


Figura 25: Alterações na altura máxima dos substratos com o aumento da concentração de frações asfálticas na superfície.

Conforme observado por SOORGHALI *et al.* (2015) e BALESTRIN *et al.* (2017) a presença de resinas altera a forma como os asfaltenos afetam a superfície, deixando mais homogênea e menos rugosa. Conforme observado na caracterização, as frações AP podem apresentar uma maior quantidade de resinas co-precipitadas, sendo estas características responsáveis pelas variações entre as topografias de AH e AP.

Em comparação com os filmes AH, os agregados dos filmes AP aumentaram em quantidade de unidades individuais, porém, diminuíram em altura, estes resultados corroboram com o que foi encontrado por ESE *et al.* (2000), que avaliou o efeito da adição de resinas em filmes de asfaltenos e observou que em quantidades pequenas a moderadas, as resinas dão origem a uma distribuição mais polidispersa do material no filme.

Sendo assim, os resultados sugerem que as frações AH apresentam interações mais fortes entre asfaleno-asfaleno e mais fracas entre asfaltenos-superfície, ocasionando a formação de maiores agregados e maiores alterações na altura máxima do filme de frações asfálticas. Para o AP observa-se uma superfície mais homogênea com agregados menores, consequentemente altura do filme mais baixa. Estes aspectos podem ser atribuídos ao fato da interação asfaleno-asfaleno ser mais fraca do que a interação asfaleno-superfície.

Para melhor discutir a influência dos tipos de frações asfálticas na rugosidade e altura máxima dos filmes superficiais, independente da concentração, realizou-se uma análise de variância (Tabela 12). A partir dos resultados pode-se observar que as frações AH formam filmes com média de altura 59% maior que as frações AP, porém as médias de rugosidade não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey $p < 0,05$.

Tabela 12: Análise de variância para a rugosidade e altura máxima dos aglomerados obtidas em função dos solventes utilizados na extração das frações asfálticas independente da variação de concentração.

	Solventes utilizados na extração*	
	Propano	Heptano
Rugosidade (nm)	7,0 ^a	7,8 ^a
Altura (nm)	242,6 ^b	386,3 ^a

*Letras iguais indicam que as médias não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de $p < 0,05$.

Com o aumento da concentração pode ser observado um aumento tanto na rugosidade como na altura dos aglomerados, assim como alterações na topografia da superfície. De acordo com o que foi constatado pelas medidas de ângulo de contato, mesmo as imagens de baixa concentração de frações asfálticas apresentam aglomerados modificando a superfície, sendo um fenômeno observado em ambas as frações analisadas.

Na Tabela 13 encontra-se a análise de variância realizada a fim de verificar a influência da concentração sobre a média da rugosidade e da altura máxima do filme, independente do solvente utilizado para extração das frações. A partir dos resultados pode-se observar que somente concentrações acima de 100 mg/L diferem significativamente na rugosidade da superfície. Quanto à altura, pode-se observar variações significativas das concentrações de 500 e 1000 mg/L para as demais. Além disso verificou-se que concentrações de 0, 1 e 5 mg/L não são diferentes, bem como, as de 1, 5, 10, 20 e 50 mg/L e 5, 10, 20, 50 e 100 mg/L.

Tabela 13: Análise de variância para a rugosidade e altura máxima dos aglomerados em função da concentração de frações asfálticas na solução independente do solvente utilizado para extração.

	Variação de concentração*								
	0	1	5	10	20	50	100	500	1000
Rugosidade (nm)	3,5 ^c	3,2 ^c	4,4 ^c	4,9 ^c	3,6 ^c	5,0 ^c	6,5 ^c	14,2 ^b	21,5 ^a
Altura (nm)	56,1 ^d	143,8 ^{cd}	223,5 ^{bcd}	244,3 ^{bc}	281,5 ^{bc}	255,6 ^{bc}	371,9 ^b	637,7 ^a	619,9 ^a

*Letras iguais indicam que as médias não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de $p < 0,05$.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 9 e nas Figuras 24 e 25, pode-se constatar que com o aumento da altura dos aglomerados e da rugosidade da superfície ocorre também o aumento do ângulo de contato, de acordo com o que foi observado por KUMAR *et al.* (2005). Tal fenômeno pode estar associado ao fato dos filmes mais baixos e mais abertos possibilitarem uma maior interação entre a água e a superfície, influenciando nos resultados de ângulo de contato, onde as frações AP por terem um filme superficial mais baixo apresentaram ângulos de contato menores.

Assim como observado nas medidas de ângulo de contato, ao adicionar heptano ao sistema o arranjo das frações asfálticas precipitadas é modificado. A Figura 26 apresenta as imagens dos filmes das frações AH e AP na concentração de 1000 mg/L sem (0:1) e com a adição de heptano (2:1).

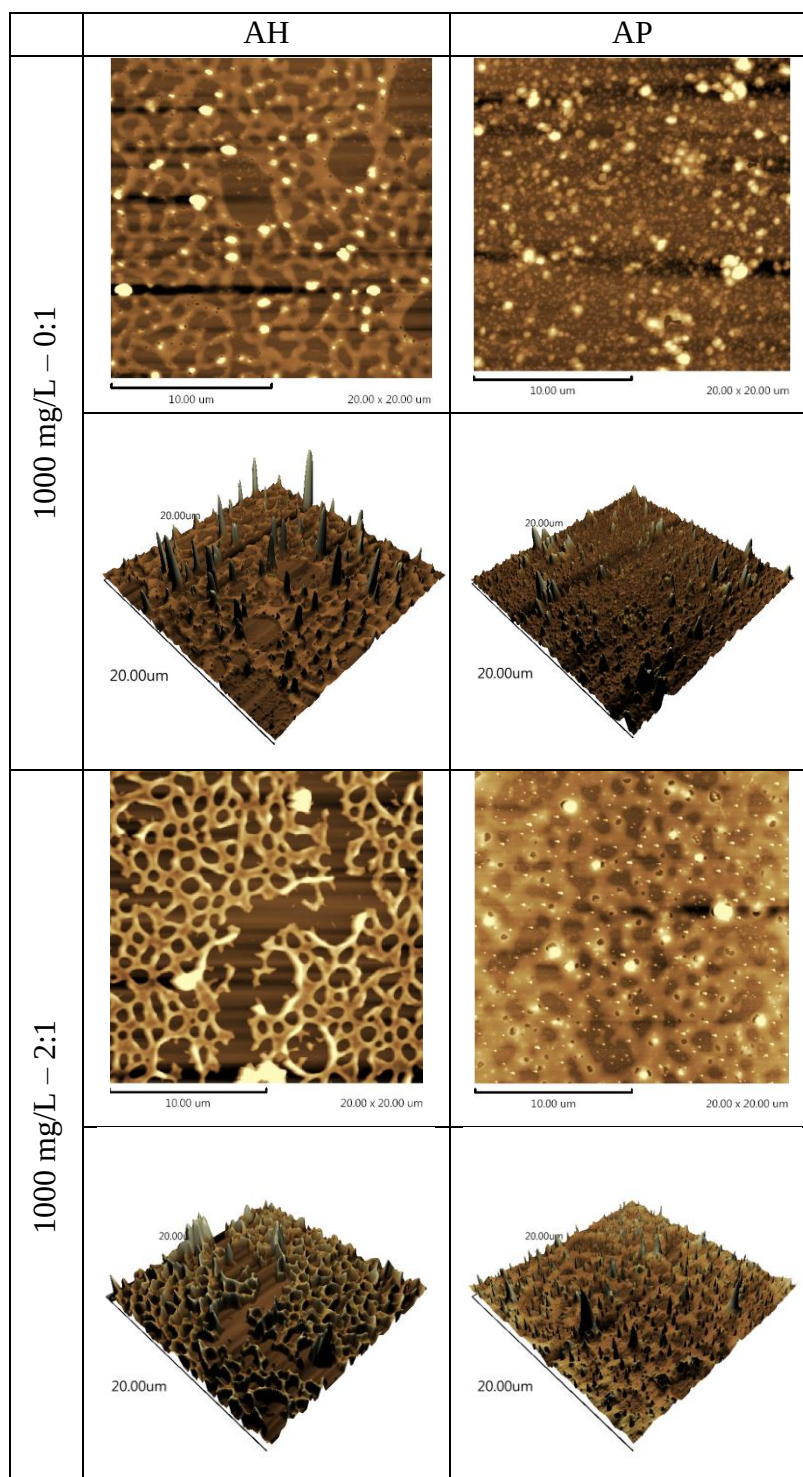


Figura 26: filmes das frações AH e AP em 2D e 3D em diferentes razões de heptano na concentração de 1000 mg/L de fração asfáltica em tolueno.

A Tabela 14 apresenta os valores de rugosidade e altura máxima dos substratos com as frações AH e AP, com e sem a presença de heptano.

Tabela 14: Rugosidade média e altura máxima dos filmes das frações AH e AP em diferentes razões de heptano.

Razões de Heptano (v/v)	Rugosidade média - Ra (nm)		Altura máxima - Rz (nm)	
	AH	AP	AH	AP
0:1	21,3 (±3,3)	21,6 (±1,8)	758,0 (±114,1)	481,8 (±46,5)
2:1	40,7 (±1,0)	14,4 (±1,6)	594,2 (±31,1)	74,1 (±32,8)

Ao dissolver os asfaltenos AH em um bom solvente (como o tolueno), quando há boa interação entre soluto e solvente, a precipitação do filme da fração na superfície do vidro ocorre de forma mais homogênea. Por outro lado, ao adicionar n-heptano à solução, é gerada uma dispersão heterogênea, onde podem ser observados maiores agregados no filme precipitado e uma maior alteração da rugosidade, que é praticamente o dobro da rugosidade dos filmes da fração AH precipitados só com tolueno. Isso ocorre justamente devido à solubilidade dos asfaltenos nos solventes aromáticos e insolubilidade em hidrocarbonetos parafínicos, como o n-heptano, em que se prevalece as interações entre asfaltenos-asfaltenos. Os resultados estão de acordo com o que foi observado por FIGUEIRA *et al.* (2017), que verificou o efeito da adição de n-heptano na precipitação em diferentes proporções de volume.

Por outro lado, nos filmes da fração AP foi constatado um comportamento inverso, onde a rugosidade da superfície e a altura dos aglomerados diminuíram com a adição do n-heptano ao sistema. Tal fenômeno pode ser explicado pela presença das resinas nas frações e consequentemente por uma maior afinidade da fração AP pelos hidrocarbonetos parafínicos e assim gerando um filme mais homogêneo na superfície do vidro, prevalecendo as interações do tipo asfaltenos-superfície no sistema.

Conforme observado por MCLEAN e KILPATRICK (1997) qualquer alteração no estado de solvência “ideal” dos asfaltenos pode provocar mudanças no estado de agregação. Uma maior ou menor taxa de asfaltenos/resinas no sistema pode ocasionar a geração de maiores ou menores aglomerados. A Figura 27 apresenta um esquema das alterações provocadas pelas resinas na agregação dos asfaltenos, em que uma maior quantidade de resinas estabiliza os asfaltenos evitando a formação de grandes agregados.

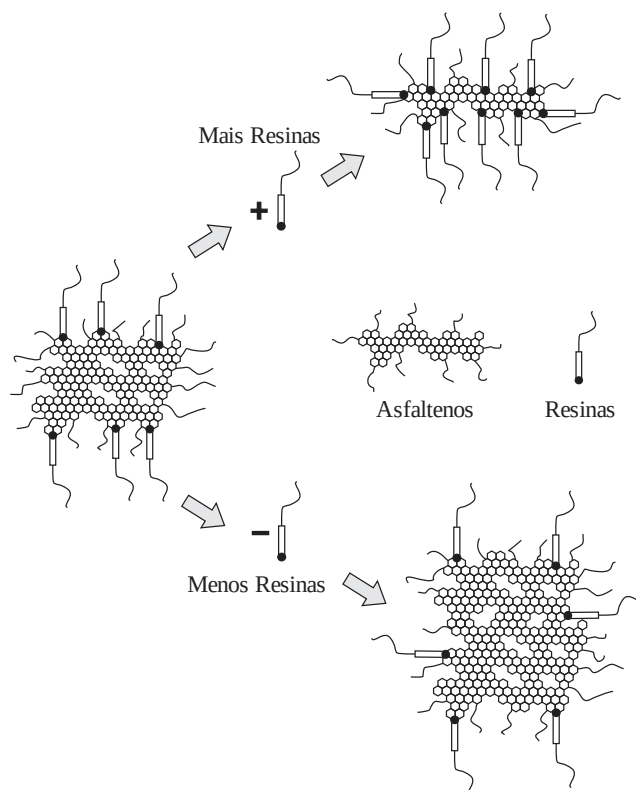


Figura 27: Contribuição da quantidade de resinas no estado de agregação dos asfaltenos.

4.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os arranjos superficiais das frações AH e AP depositadas em substratos foram caracterizados por AFM e ângulo de contato. A partir dos resultados de ângulo de contato foi possível verificar a capacidade de modificação de superfície de cada fração através da determinação do ângulo de contato com água. Foi constatado o aumento do ângulo de contato com o aumento da concentração, assim como a influência do tipo de solvente utilizado na extração das frações nesta propriedade, em que foi possível observar um comportamento mais hidrofílico nas frações AP em comparação com as frações AH em concentrações abaixo de 100 mg/L. A partir dos dados de arranjo topográfico das frações nos substratos de vidro foi possível observar a influência da concentração e do solvente utilizado na extração das frações em propriedades como a rugosidade da superfície e altura dos aglomerados no substrato. Foi constatado o aumento de ambas as propriedades com a concentração, assim como interações mais fortes entre asfalto-asfalto e mais fracas entre asfalto-superfície na fração AH, indicado pelos aglomerados mais altos, e interações mais fracas entre asfalto-asfalto e mais fortes entre asfalto-superfície na fração AP, devido a presença de aglomerados mais baixos nos substratos.

Capítulo 5

5. CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES INTERFACIAIS DAS FRAÇÕES ASFÁLTICAS

O presente capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da etapa de caracterização das propriedades interfaciais das frações asfálticas através da técnica de Tensiometria de Gota Pendente, assim como os resultados e discussões correspondentes a esta etapa do trabalho. Os estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado no Campus Aracaju-Falorândia da Universidade Tiradentes (UNIT).

5.1 METODOLOGIA

5.1.1 Materiais

Os principais solventes utilizados nesta etapa do estudo, bem como seus respectivos fornecedores e purezas são apresentados na Tabela 15 abaixo:

Tabela 15: Características dos principais solventes utilizados.

Solvente	Fornecedor	Pureza
Heptano	Sigma Aldrich	99%
Tolueno	Sigma Aldrich	99%
Heptano (Para limpeza)	VETEC	98%
Tolueno (Para limpeza)	VETEC	98%
Álcool Isopropílico	VETEC	99,5%

5.1.2 Preparação das soluções de frações asfálticas

Para realizar as análises das frações asfálticas através da técnica de tensiometria de gota pendente foram preparadas soluções de tolueno e diferentes concentrações das frações AH e AP variando entre 5 e 3000 mg/L. As soluções das frações em toluenos foram sonificadas por 30 min em banho ultrassônico para garantir a completa dissolução das amostras.

5.1.3 Estudo das Propriedades Interfaciais das Frações Asfálticas por Tensiometria de Gota Pendente

As propriedades interfaciais foram determinadas utilizando a técnica de tensiometria de gota pendente, em sistemas envolvendo as frações asfálticas em tolueno, com diferentes concentrações (entre 5 e 3000 mg/L) e água ultrapura (MiliQ).

Os experimentos foram realizados em um tensiometro de gota pendente (Teclis Tracker, IT Concept). A Figura 28 apresenta uma vista geral do equipamento. O aparato possui os seguintes componentes: uma célula de quartzo (cubeta) onde é inserida a fase aquosa (1); uma seringa contendo a fase oleosa (2); uma agulha no formato de U (3) que se faz necessária devido a densidade da gota de óleo ser menor que a da água tendendo a gota a ascender para o topo da cubeta; um motor (4) localizado no topo do embolo da seringa que realiza a injeção e sucção do óleo contido na seringa, cuja finalidade é controlar o volume desejado da gota; uma câmera CCD (5) que realiza imagens e digitalização do perfil da gota formada, onde a partir destas imagens são realizadas as medidas de tensão interfacial; uma fonte de iluminação (6) que melhora a captação das imagens pela câmera; e uma central de operação do sistema (7) que é conectada a um computador (8) onde se encontra o software que controla todo o tensiometro.

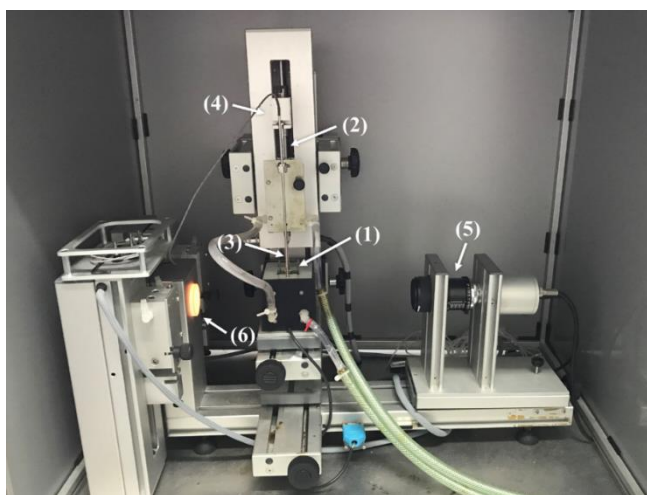


Figura 28: Vista geral dos equipamentos internos do tensiometro de gota pendente.

Por se tratar de uma técnica que utiliza a imagem do perfil da gota para os cálculos de seus parâmetros, até mesmo pequenas vibrações pode alterar os resultados obtidos. Para evitar possíveis alterações o aparato estar localizado sobre uma mesa anti-vibratória (9). Um banho

termostático com circulação é utilizado para manter a temperatura do sistema (10). A Figura 29 apresenta uma vista geral do sistema tensiômetro/computador.

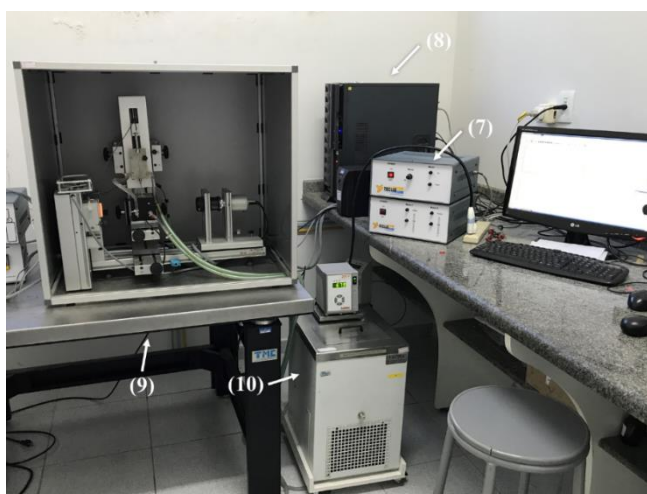


Figura 29: Vista geral do sistema tensiômetro/computador

Para realizar os ensaios na técnica de tensiometria de gota pendente é necessário realizar um cuidadoso processo de limpeza dos materiais, por se tratar de uma técnica sensível o vestígio de substâncias diferentes da analisada podem alterar o resultado final das análises. Este processo de limpeza é especialmente meticuloso após a realização de testes com petróleo, devido a sua complexidade química. Sendo assim, foi necessário desenvolver um processo de limpeza que garantisse uma limpeza satisfatória dos materiais após a utilização com petróleo. Para isso é necessário a utilização de solventes orgânicos com cadeia aromática (Tolueno), com cadeia aberta (Heptano), com grupos hidroxila (Álcool Isopropílico) e solvente inorgânico (Água MilliQ ou destilada). O processo de limpeza consiste em uma lavagem mecânica dos materiais que posteriormente são inseridos com os reagentes em uma lavadora ultrassônica por 30 minutos para cada reagente.

5.1.3.1 Ensaios estáticos

A partir destes ensaios são determinados os valores de tensão em função do tempo, que podem ser correlacionados com a solubilidade dos tensoativos na interface. A adsorção destes tensoativos na interface está relacionada com a queda de tensão. Para determinar as curvas uma gota foi formada e permaneceu em repouso até o fim do experimento.

Determinação dos parâmetros iniciais para os ensaios estáticos

Para realização de testes no tensiômetro de gota pendente, alguns cuidados iniciais precisam ser tomados para garantir os melhores resultados e a inexistência de erros durante os testes. Como, por exemplo, a verticalidade, garantindo a menor inclinação possível, e a centralização da gota na agulha, garantindo a melhor posição para a aquisição das imagens.

Após os ajustes, são adicionados no *setup* do *software* os valores das densidades das fases. Sendo um dos parâmetros de entrada na técnica de tensiometria de gota pendente, a densidade das fases foi determinada em um densímetro digital (DMA 4500M da Anton Paar) na temperatura de 25° C.

Determinação do volume ideal

No que se refere ao volume da gota a ser empregado para cada sistema sob estudo, uma das principais preocupações é com o possível desprendimento da gota na ponta da seringa, principalmente nos ensaios que requerem longos tempos de execução. Estes desprendimentos são afetados pelo volume e área da gota utilizada, pelas condições de temperatura e adição de tensoativos ao sistema. Para selecionar o volume e área ideais para cada sistema, análises específicas são realizadas para evitar o desprendimento da gota e a geração de ruído nas análises dos sistemas em estudo.

Inicialmente foi verificado o volume máximo proporcionado pelo capilar empregado para o sistema em estudo. O volume máximo da gota foi definido como o maior volume da gota antes de ser desprendida. A partir deste tamanho selecionado, foram realizadas medidas de tensão interfacial, com tempo de envelhecimento de 30 min, para este volume e área e para as suas frações de volume em relação ao máximo: 80%; 60%; 40%, 30% e 25%. A escolha se dá através do volume que não apresenta um tamanho acentuado a ponto de se desprender, mas que apresente um baixo ruído nas medidas de tensão interfacial. Os ensaios foram realizados em duplicata para cada fração de volume.

Influência da concentração das frações asfálticas nas propriedades interfaciais

Após a realização dos estudos de parâmetros iniciais foram realizados ensaios estáticos para obter curvas de tensão por tempo em diferentes concentrações (de 0 a 3000 mg/L) das

soluções de tolueno e frações AH e AP. Estes ensaios têm como objetivo avaliar a influência das frações na tensão interfacial. Todos os ensaios foram realizados no mínimo em duplicata.

5.1.3.2 Ensaios reológicos dilatacionais

A partir destes ensaios são determinados os módulos dilatacionais totais, elásticos e viscosos, que podem ser correlacionados com a rigidez do filme interfacial. Estes ensaios são baseados em perturbações senoidais em torno da área interfacial, com frequência e amplitude de oscilação pré-definida. A área e volume da gota foram os mesmo dos ensaios estáticos, a amplitude e a frequência de oscilação foram definidas através da metodologia descrita nos tópicos abaixo.

As medidas do módulo dilatacional total são influenciadas por alguns parâmetros experimentais incluindo o volume da gota formada, a amplitude e a frequência de oscilação (SZUKOWSKI *et al.*, 2005). Sendo assim, é necessário o estudo prévio destes parâmetros.

Amplitude de oscilação

Segundo COVIS *et al.* (2014), a amplitude de oscilação influencia diretamente nos valores dos módulos. A escolha da amplitude se dá na região de viscoelasticidade linear, onde os valores do módulo dilatacional não dependem da taxa de deformação da gota, ou seja, independem da amplitude. Para a escolha, foram realizadas medidas do módulo dilatacional total, através de ensaios dinâmicos oscilatórios com alguns valores de amplitude: 10; 8; 7; 6; 5; 4 e 2%.

Frequência de oscilação

Segundo YARRANTON *et al.* (2007), a frequência de oscilação da gota influencia diretamente nas medidas dos módulos dilatacionais (módulo total e suas componentes elásticas e viscosas). Altas frequências de oscilação são mais indicadas para se obter valores mais precisos dos módulos, pois em baixas frequências os tensoativos teriam tempo suficiente para se rearranjarem no filme interfacial recém-criado, decorrente da oscilação da gota em estudo. Por outro lado, frequências muito altas os módulos conseguem representar de forma mais instantânea o comportamento dos tensoativos.

Conforme vistos nos trabalhos de SZUKOWSKI *et al.* (2005), YANG *et al.* (2007), ALVES *et al.* (2014) e MORAIS *et al.* (2017) a frequência de 0,1 Hz se mostrou satisfatória para obter as propriedades interfaciais mais instantâneas do filme durante a oscilação. Contudo a influência de diferentes frequências nos módulos dilatacionais totais foram avaliados e, para isso, foram realizadas medidas do módulo dilatacional total através de ensaios dinâmicos oscilatórios com valores de frequência de: 0,1; 0,05; 0,03 e 0,02Hz.

Influência da concentração das frações asfálticas nos módulos dilatacionais

Para determinar os módulos foi formada uma gota que permanece em repouso por 30 min e em seguida foi realizado o procedimento de oscilação, o qual se repete a cada 30 min durante o tempo do experimento. Foram realizadas 4 oscilações e um tempo total de 2 h para cada experimento.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as medidas das propriedades interfaciais foram determinadas através da técnica de tensiometria de gota pendente. Neste trabalho, as propriedades interfaciais foram obtidas através de duas diferentes metodologias: os ensaios estáticos onde são obtidas as medidas de tensão interfacial em função do tempo e os ensaios dinâmicos oscilatórios onde são obtidos os valores do módulo viscoelástico total e seus componentes elásticos e viscosos, também em função do tempo de envelhecimento do filme interfacial. As propriedades foram determinadas a temperatura ambiente. Para os ensaios foram utilizados água MilliQ ultrapura como fase aquosa e uma solução das frações (AH e AP) em tolueno.

5.2.1 Ensaios estáticos

5.2.1.1 Determinação de parâmetros iniciais

Por se tratar de um dos parâmetros de entrada na técnica, as densidades das fases foram determinadas. A água MilliQ apresentou uma densidade de 0,99705 g/cm³ a 25° C e os valores das densidades das soluções de tolueno e as diferentes concentrações das frações AH e AP estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Densidades das soluções de tolueno/frações AH e AP em diferentes concentrações a 25° C.

Concentração (mg/L)	Densidade AH (g/cm³)*	Densidade AP (g/cm³)*
0	0,86222	0,86222
5	0,86224	0,86225
10	0,86225	0,86226
20	0,86226	0,86228
40	0,86225	0,86229
60	0,86228	0,86229
80	0,86230	0,86229
100	0,86229	0,86228
250	0,86232	0,86233
500	0,86238	0,86237
1000	0,86245	0,86250
2000	0,86271	0,86273
3000	0,86295	0,86284

* Estima-se a incerteza da medida da densidade como $< 0,00005 \text{ g/cm}^3$

Alguns testes iniciais foram realizados para obter as melhores condições de operação do equipamento para o sistema estudado. A área e volume da gota, assim como a amplitude e frequência de oscilação dos testes dinâmicos foram predeterminados a partir dos resultados apresentados a seguir.

5.2.1.2 Determinação do volume ideal

Para a obtenção das propriedades interfaciais foram realizados testes estáticos e reológicos dilatacionais onde é necessário realizar oscilações na área da gota. Com isso definir o volume e área ideais para a realização dos testes são fundamentais. Os testes de volume ideal foram realizados no sistema contendo uma alta concentração de frações asfálticas a ser estudada, pois uma maior concentração de tensoativos na interface pode ocasionar o desprendimento da gota, sendo assim a concentração de 1000 mg/L das frações AH e AP em tolueno foi adotada para determinação dos parâmetros.

O volume máximo é o maior volume obtido antes do desprendimento da gota, para o sistema estudado a área e volume máximo foram de $49,5 \text{ mm}^2$ e $33,9 \text{ mm}^3$, respectivamente.

Definido o volume máximo foram realizados testes estáticos de 30 min onde a área é mantida constante para observar o comportamento da tensão com o tempo. Os testes foram realizados com a área máxima e outras cinco frações correspondentes a 80, 60, 40, 30 e 25 % da mesma. Os valores correspondentes a cada área e volume estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Medidas de tensão interfacial para diferentes frações de volume e área interfacial da amostra de 1000 mg/L das frações AH em tolueno na temperatura de 25° C.

Fração da área (%)	Área interfacial (mm ²)	Volume (mm ³)	Tensão interfacial em 30 min (mN/m)
100	49,5	33,9	29,3
80	39,6	24,8	29,5
60	29,7	16,5	29,6
40	19,8	9,3	29,9
30	14,7	5,9	30,6
25	12,6	4,9	31,6

A partir dos resultados encontrados foi observada uma pequena variação na tensão com a redução das áreas interfaciais. Tal fenômeno pode estar relacionado ao erro experimental ocasionado pela redução desta área. A Figura 30 apresenta as curvas de tensão por tempo das frações de área estudadas.

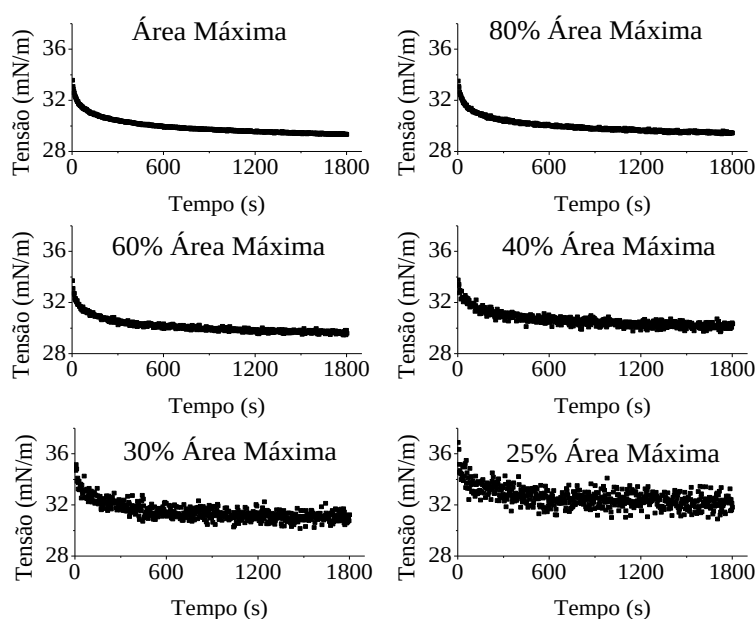


Figura 30: Comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo para as frações da área interfacial da amostra de 1000 mg/L das frações AH em tolueno na temperatura de 25° C.

Observa-se que áreas muito pequenas, como as correspondentes as frações de 30 e 25%, apresentam maiores espalhamentos dos dados na curva de tensão, aumentando a variação dos valores de tensão ao longo do tempo. Com isso áreas muito pequenas devem ser evitadas para reduzir os erros experimentais. Conforme observado em trabalhos anteriores do grupo (ALVES, 2013; ALVES *et al.*, 2014), usualmente o volume ideal para realização de testes varia entre 60% e 80% do volume máximo, pois nesta região normalmente se observa um baixo erro de estimação do perfil da gota e possibilita a realização de oscilações na área da gota.

A partir do estudo de volume, foi selecionada a área e volume de 39,6 mm² e 24,8 mm³, respectivamente, para a realização dos experimentos. O volume máximo foi evitado a fim de evitar desprendimento da gota durante as oscilações, assim como áreas pequenas para reduzir os erros experimentais. Os resultados anteriores são referentes a fração AH. A mesma área interfacial foi adotada para a fração AP e os ensaios de tensão nas frações de área de 100, 80, 60, 40, 30 e 25% foram repetidos para esta fração, onde foram encontrados resultados semelhantes. Neste sentido, todos os ensaios realizados neste trabalho utilizaram a mesma área interfacial para ambas as frações asfálticas: 39,6 mm².

5.2.1.3 Influência das frações asfálticas nas propriedades interfaciais

Com o objetivo de avaliar a ação das frações AH e AP na interface, a tensão interfacial dos sistemas foi determinada. Para isso foram realizados ensaios estáticos com tempo total de 30 min. Todas as medidas de tensão interfacial foram realizadas em duplicatas na temperatura de 25° C. A Figura 31 apresenta a curva de tensão por tempo para a concentração de 3000 mg/L para ambas as frações asfálticas.

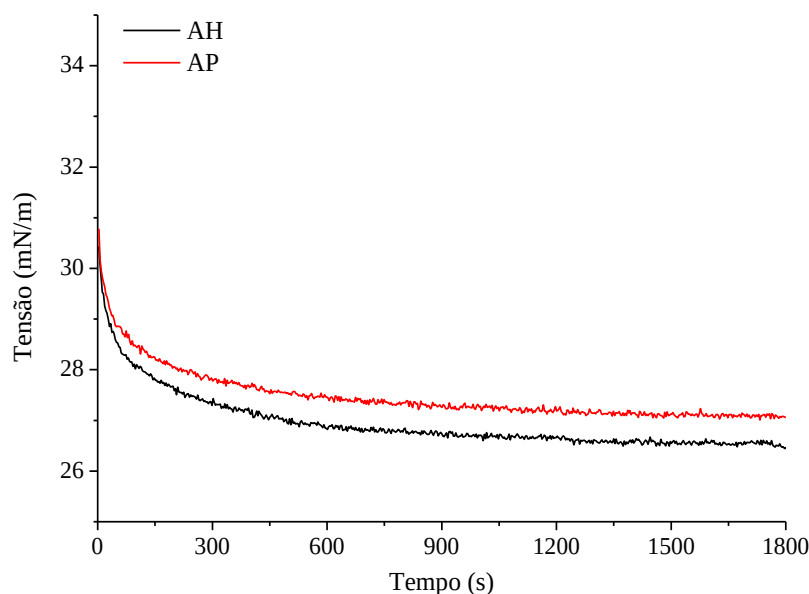


Figura 31: Valores de tensão interfacial em função do tempo para a concentração de 3000 mg/L das frações AH e AP.

Conforme observado na Figura 31, pode-se constatar uma rápida queda da tensão interfacial nos minutos iniciais dos ensaios (primeiros 500 s), onde estes valores apresentam uma pequena variação após este tempo. Este efeito sugere uma agilidade dos asfaltenos presentes nas frações para os processos de migração, adsorção e reorganização na interface. As Figuras 32 e 33 apresentam os dados de tensão nos primeiros 500 s para as diferentes concentrações estudadas para as frações AH e AP, respectivamente. Pode ser observado que a medida que a concentração de asfaltenos é aumentada na solução, uma maior atividade interfacial é observada, uma vez que a mudança na tensão é mais pronunciada. Outrossim, através das Figuras 31 a 33, observa-se que a queda na tensão é um pouco mais pronunciada para a fração AH do que para a fração AP numa mesma concentração. Este fato sugere que a fração asfáltica obtida com heptano tem uma maior atividade interfacial do que aquela precipitada com propano, provavelmente em função da fração AP ter em sua composição uma maior quantidade de resinas que estabilizam os asfaltenos evitando a sua agregação, conforme evidenciado pelos resultados de AFM, e diminuindo sua atividade tensoativa.

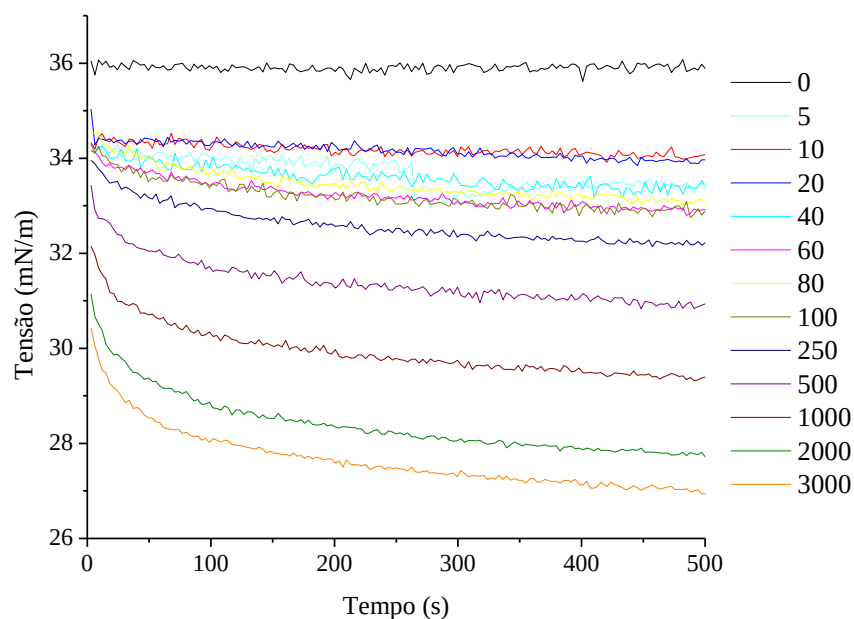


Figura 32: Valores de tensão interfacial em função do tempo para diferentes concentrações de AH.

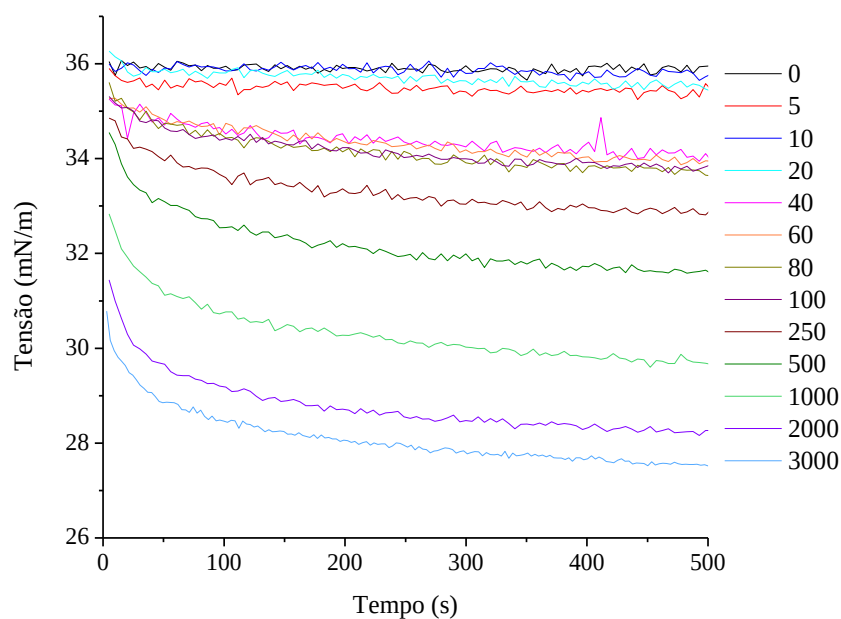


Figura 33: Valores de tensão interfacial em função do tempo para diferentes concentrações de AP.

A Figura 34 apresenta a variação da tensão no tempo de 500 s em função da concentração das frações asfálticas no tolueno. Este tempo foi adotado como tempo da tensão de equilíbrio dos sistemas.

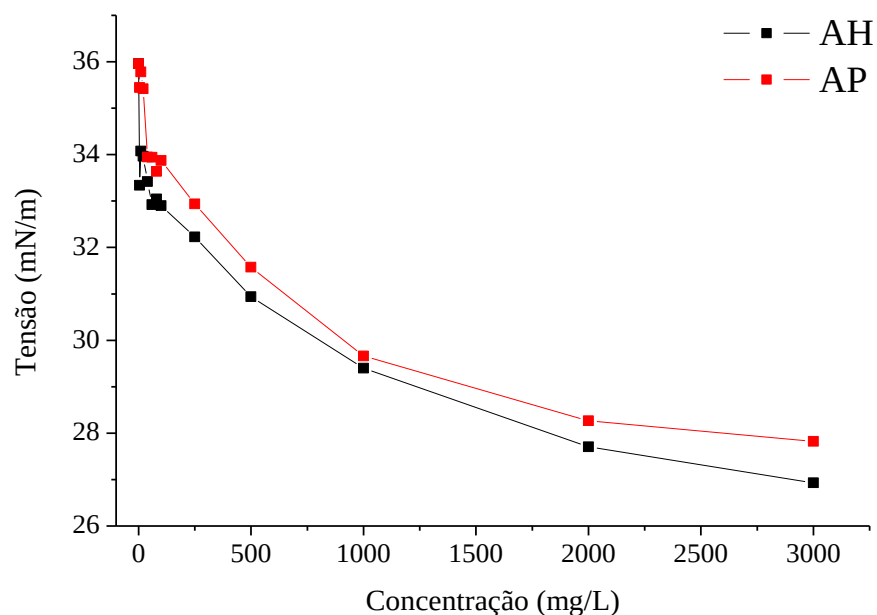


Figura 34: Valores de tensão interfacial no tempo de 500 s em função da concentração para as frações AH e AP.

Os resultados apresentam um aumento da atividade interfacial com o aumento da concentração das frações AH e AP nas soluções de frações asfálticas/tolueno, o que pode ser evidenciado pela queda de tensão gradual durante o tempo de envelhecimento para todos os sistemas com frações asfálticas, sendo um fenômeno observado em ambas as frações e um comportamento similar com os trabalhos de ZHANG *et al.* (2007), ZARKAR *et al.* (2015); MORAIS *et al.* (2017) e ZHANG *et al.* (2018).

Conforme observado na Figura 34 e comentado anteriormente, a fração AP apresentou valores de tensão de equilíbrio maiores que aqueles da fração AH. Quanto maior a adsorção dos tensoativos na interface, menor será a tensão interfacial e, com isso, pode-se observar uma maior solubilidade da fração AH na interface e uma maior atividade interfacial no sistema.

Em seu trabalho BAUGET *et al.* (2001) observaram a influência da adição de resinas na tensão interfacial, onde foi constatado que em baixas concentrações, as resinas solubilizam os asfaltenos e diminuem a capacidade de cobrir a superfície. Isso explicaria por que a cinética de adsorção é mais lenta do que em frações sem resinas. Sendo assim os resultados deste trabalho corroboram com o que foi encontrado pelos autores, onde as frações AP com a presença de resinas apresentaram uma queda na tensão é um pouco menos pronunciada em comparação com a fração AH.

5.2.2 Ensaios reológicos dilatacionais

5.2.2.1 Amplitude de oscilação

Após a determinação da área interfacial, o valor de amplitude de oscilação a ser utilizada nos testes dinâmicos oscilatórios pode ser definido. Este parâmetro pretende avaliar a região onde as propriedades viscoelásticas permanecem constantes com a variação da amplitude de oscilação. A Figura 35 mostra os valores de módulo dilatacional total em função das diferentes frações de amplitude de oscilação da amostra AH. Os testes foram realizados com 30 minutos de envelhecimento e frequência de 0,1 Hz na concentração de 1000 mg/L de fração asfáltica em tolueno a 25° C.

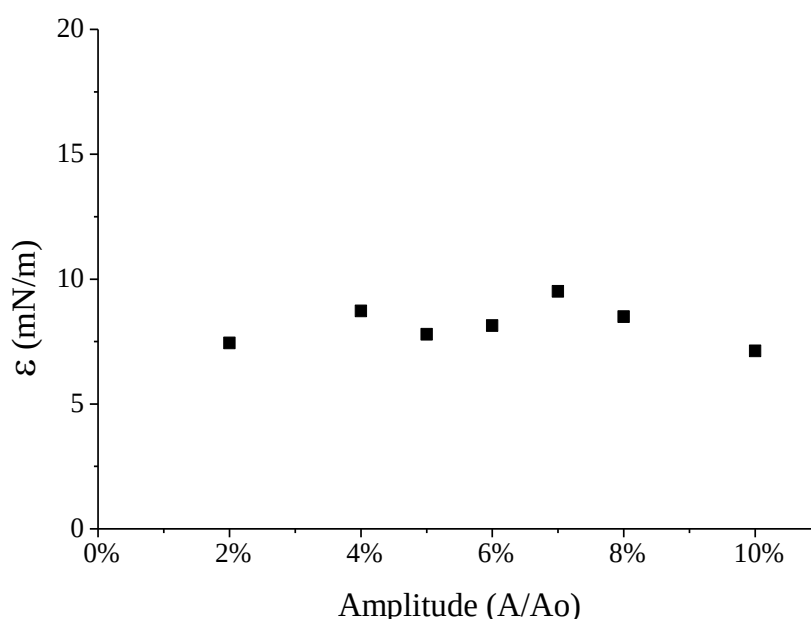


Figura 35: Valores de módulo dilatacional total em função das frações de amplitude de oscilação.

A Figura 35 sugere que, para o presente estudo, entre 4% e 8% de amplitude de oscilação não levaram a variações pronunciadas nos valores de módulo dilatacional total. Resultados semelhantes foram observados para as frações AP. Segundo COVIS *et al.* (2014) esta propriedade não deve ser dependente dos valores da amplitude de oscilação, sendo a amplitude mais indicada para a utilização aquela onde o módulo dilatacional total permaneça constante. Assim, foi escolhido o valor de 6% da área interfacial, considerando também o histórico de testes com esta amplitude em trabalhos anteriores (ALVES *et al.*, 2014; MORAIS *et al.*, 2017).

5.2.2.2 Frequência de oscilação

Com base em estudos anteriores da literatura e a experiência do grupo no tocante a estudos de petróleo, a frequência de 0,1 Hz foi adotada inicialmente para os ensaios reológicos dilatacionais. Foram selecionadas quatro concentrações para realização dos testes, sendo elas 10, 250, 1000 e 3000 mg/L. A Tabela 18 apresenta os valores dos módulos dilatacionais totais e suas componentes para esta frequência no tempo de 30 min.

Tabela 18: Variação dos módulos dilatacionais totais e suas componentes elásticas e viscosas para a frequência de 0,1 Hz nos ensaios oscilatórios com as frações AH e AP.

Concentração (mg/L)	AH				AP			
	E	E'	E''	Tensão interfacial (mN/m)	E	E'	E''	Tensão interfacial (mN/m)
3000	8,9	6,4	6,4	26,6	9,0	7,5	4,8	26,9
1000	7,3	3,2	3,2	28,7	7,2	7,2	0,4	29,0
250	7,0	-4,9	-4,9	31,6	6,7	4,7	-4,8	32,2
10	2,7	-0,9	-0,9	33,7	8,5	-3,4	-7,8	35,4

A partir dos resultados observados na Tabela 18, pode-se observar variações desordenadas nos módulos em diferentes concentrações. Além disso, valores dos módulos viscosos negativos sugerem a incompatibilidade desta frequência de 0,1 Hz para ensaios nestes sistemas, principalmente em baixas concentrações de frações asfálticas. Neste sentido, foi necessário avaliar oscilações em períodos de tempo maiores. A Tabela 19 apresenta os valores dos módulos dilatacionais totais e suas componentes para a concentração de 250 mg/L de fração asfáltica em tolueno para diferentes frequências de oscilação no tempo de 30 min. Esta concentração foi selecionada devido aos valores negativos dos módulos ocorrerem principalmente em baixas concentrações.

Conforme observado na Tabela 19, o aumento do período de oscilação possibilitou um melhor controle na digitalização do perfil da gota devido a um maior tempo do fenômeno de reorganização das frações asfálticas na interface durante a adsorção e dessorção destes tensoativos na oscilação. Com base nestes resultados, frequências de oscilação menores de 0,02 Hz são recomendadas para o sistema.

Tabela 19: Módulos dilatacionais totais e suas componentes para a concentração de 250 mg/L das frações AH e AP em tolueno nas frequências de 0,1; 0,05; 0,03 e 0,02 Hz.

Frequência (Hz)	AH				AP			
	E	E'	E''	Tensão interfacial (mN/m)	E	E'	E''	Tensão interfacial (mN/m)
0,1	7,0	-4,9	-4,9	31,6	6,7	4,7	-4,8	32,2
0,05	7,2	6,8	-2,3	31,8	5,7	5,6	-1,0	32,6
0,03	6,8	6,7	-1,0	31,7	6,0	5,8	-1,6	32,5
0,02	6,7	6,7	0,1	31,6	5,5	5,5	0,4	32,4

5.2.3 Influência das frações asfálticas nos módulos dilatacionais

Nos ensaios reológicos dilatacionais são obtidos os valores dos módulos dilatacionais viscoelásticos. A obtenção destas propriedades foi realizada através de ensaios dinâmicos oscilatórios onde a gota formada foi envelhecida por 30 min e foram realizadas oscilações da sua área interfacial em intervalos fixos de 30 min durante o tempo de ensaio de 2 h. Estas perturbações são realizadas com frequência constante de 0,02 Hz, amplitude de 6% da área interfacial, na temperatura de 25° C. Foram selecionadas quatro concentrações de frações asfálticas em tolueno para realização dos ensaios com bases nos resultados obtidos nos estudos de frequência de oscilação, sendo elas 10, 250, 1000 e 3000 mg/L das frações AH e AP em tolueno. As Figura 36 e 37 apresentam o comportamento dos módulos totais para as diferentes concentrações das frações AH e AP, respectivamente.

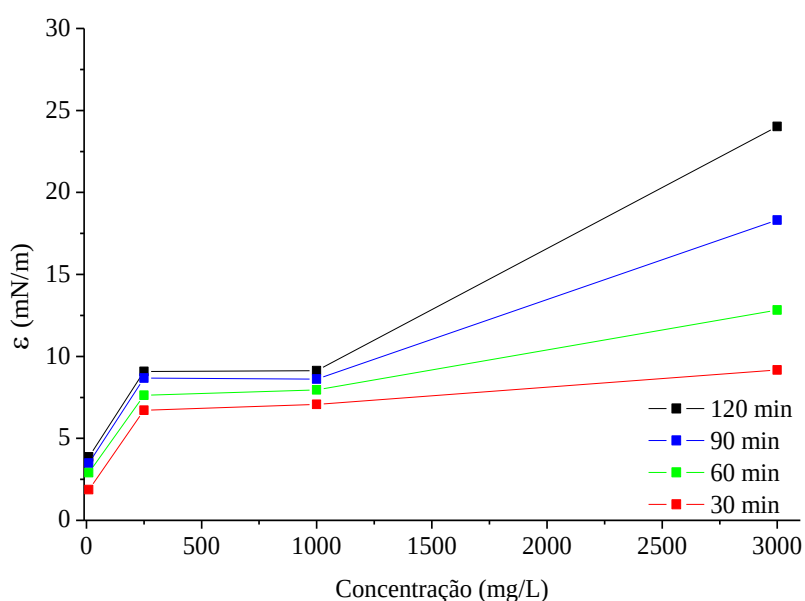


Figura 36: Variação dos módulos totais para as diferentes concentrações das frações AH a 25 °C.

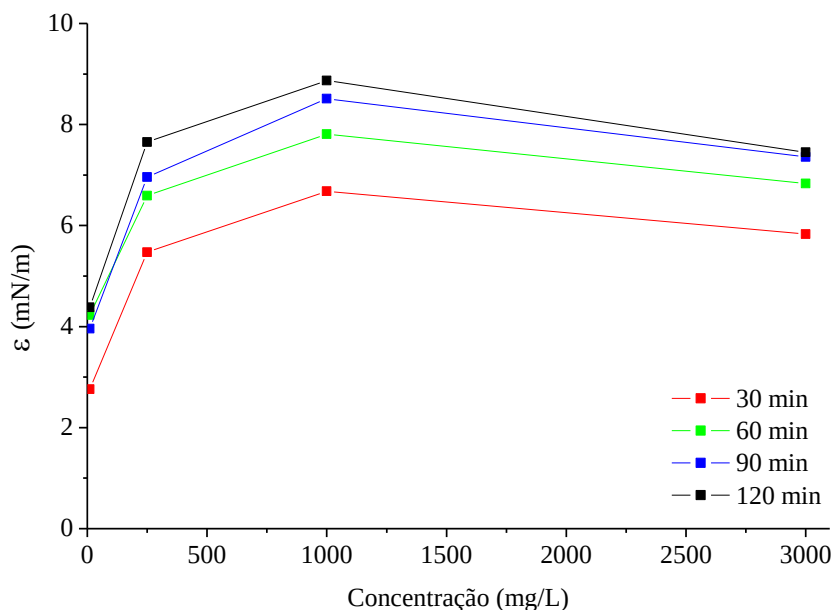


Figura 37: Variação dos módulos totais para as diferentes concentrações das frações AP a 25 °C.

O modulo dilatacional total pode ser usado como um parâmetro para determinar a resistência do filme interfacial: quanto maior o modulo dilatacional maior a resistência do filme. Foi observado um aumento dos módulos com a concentração em ambas as frações, assim como com o tempo de envelhecimento do filme, sendo um comportamento já observado nos trabalhos de ZARKAR *et al.* (2015); MORAIS *et al.* (2017) e ZHANG *et al.* (2018).

De forma geral as frações AH geraram filmes mais resistentes a deformação que as frações AP. Tal fenômeno pode ser relacionado a maior solubilidade destas frações na interface já que a estabilidade do filme pode ser diretamente relacionada a presença dos asfaltenos na interface. A fração AH apresentaram uma maior atividade interfacial, devido a redução da tensão interfacial ser maior que das frações AP, o que provocou filme interfaciais com uma maior rigidez, sendo evidenciado pelos módulos viscoelásticos mais altos.

Comparando as Figuras 36 e 37, pode-se observar que para a fração AH, o aumento da concentração leva a um incremento mais pronunciado no módulo total em comparação ao comportamento observado com o módulo total da fração AP. Este fato sugere que a fração asfáltica obtida com heptano produz filmes mais resistentes provavelmente em função da fração AP ter em sua composição uma maior quantidade de resinas.

As frações AP apresentaram uma redução nos módulos após 1000 mg/L, tal comportamento pode estar relacionado a formação de micelas no sistema de 3000 mg/L. Conforme observado por YARRANTON *et al.* (2007) a formação de micelas pode provocar a desorção das frações tensoativas no filme interfacial reduzindo os módulos dilatacionais.

A Figura 38 apresenta a evolução das componentes do modulo dilatacional total, isto é, o módulo elástico (ϵ') e viscoso (ϵ'').

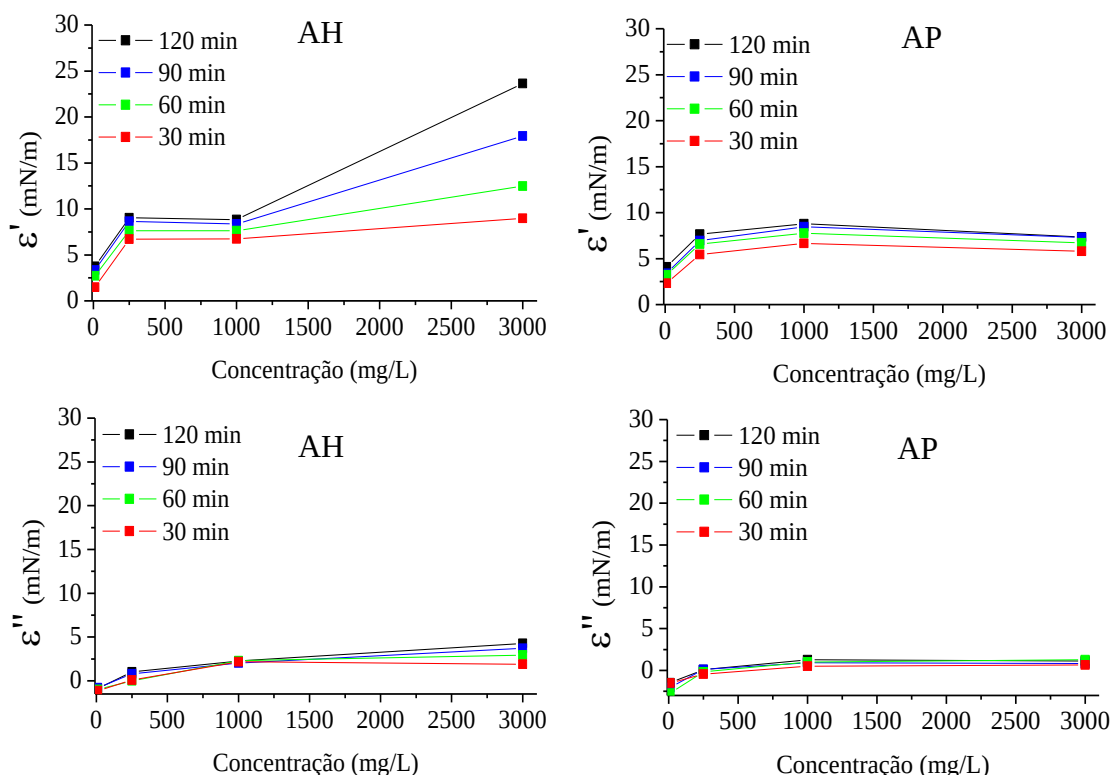


Figura 38: Variação dos módulos elásticos e viscosos para diferentes concentrações das frações AP e AH a 25 °C.

Comparando os resultados encontrados nas Figuras 36, 37 e 38, pode-se verificar que o módulo elástico e o modulo dilatacional total apresentam comportamento e magnitudes semelhantes, enquanto o módulo viscoso é menor do que o módulo elástico, sendo um comportamento observado em ambas as frações. Esse fato pode indicar que as interfaces formadas pelas frações são mais elásticas e resistentes às mudanças, que seus respectivos módulos viscosos apresentaram magnitudes semelhantes. Os resultados observados também indicaram um aumento no módulo elástico e viscoso ao longo do tempo assim como com o aumento da concentração de frações asfálticas, sendo um comportamento já observado nos trabalhos de ALVES *et al.* (2014); ZARKAR *et al.* (2015); MORAIS *et al.* (2017) e ZHANG

et al. (2018). Entretanto, os módulos elásticos e viscosos de AP tendem à estabilização com a concentração, ao passo o módulo elástico de AH que continua aumentando, indicando que a elasticidade da interface continua crescendo até 3000 mg/L.

5.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir dos resultados obtidos pela técnica de Tensiometria de gota pendente foi possível determinar a influência das diferentes frações na atividade interfacial do sistema tolueno/água. As frações AH apresentaram uma maior atividade interfacial evidenciado pela queda de tensão por tempo atingirem valores de tensão mais baixos, sendo um fenômeno provocado pela maior solubilidade da fração AH na interface. A influência da concentração das frações no sistema nas propriedades interfaciais também foi avaliada, onde foi possível constatar uma redução na tensão interfacial com o aumento da concentração das frações asfálticas, evidenciando a alta atividade tensoativa das frações AH e AP. Ao avaliar os módulos dilatacionais totais foi possível observar que as frações AH apresentaram filmes interfaciais mais rígidos que as frações AP, assim como o aumento destes módulos para ambas as frações com o aumento da concentração e do tempo de envelhecimento do filme interfacial. Ambos os comportamentos podem ser justificados pela presença da resina nas frações AP.

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, frações asfálticas foram precipitadas por dois hidrocarbonetos: o n-heptano usado em métodos tradicionais de extração de asfaltenos e propano. As frações foram caracterizadas a fim de avaliar a influência estrutural em superfícies após a precipitação.

A partir das caracterizações físico-químicas foi possível constatar uma diferença estrutural nas frações asfálticas com base em sua forma de extração, onde as frações AP apresentaram uma maior relação H/C, sendo um indicativo de anéis aromáticos menos condensados com cadeias laterais parafínicas mais longas na sua estrutura molecular.

A partir dos resultados das medidas do ângulo de contato realizadas nos substratos de vidro foi possível identificar a presença de moléculas de asfaltenos nos filmes produzidos na superfície, além de observar como este filme altera a molhabilidade da superfície mesmo em baixas concentrações de frações asfálticas, sendo um fenômeno observado em ambas as frações.

Verificou-se que a partir da precipitação da fração asfáltica com propano, pode-se obter uma fração estruturalmente diferente daquelas obtidas por métodos convencionais de precipitação, como os insolúveis em heptano. Foi observado por AFM diferentes arranjos superficiais entre as frações AH e AP, ocasionados pela presença de resinas na fração AP. Ao adicionar heptano ao sistema, observa-se um aumento da rugosidade da superfície pela fração AH e uma redução pela fração AP, ocasionada pela solubilidade das resinas na solução.

A altura dos agregados nos substratos aumentou a medida que se aumentava a concentração das frações asfálticas nas soluções de tolueno, contudo a rugosidade das superfícies sofreram variações menos significativas, sendo um fenômeno observado em ambas as frações.

A partir do estudo das propriedades interfaciais foi observada maior solubilidade das frações AH na interface água/tolueno. Tal comportamento está relacionado à presença das resinas na fração AP, que solubilizam os asfaltenos e diminuem a capacidade de cobrir a superfície. A partir da determinação dos módulos dilatacionais foi possível observar um aumento na rigidez do filme interfacial gerado pelas frações com o aumento da concentração

de fração no sistema, porém, as frações AH formaram filmes mais resistentes à deformação que as frações AP, justamente devido à presença de menos tensoativos na interface.

Sendo assim, a técnica de microscopia de força atômica (AFM) se mostra uma ferramenta útil para a compreensão dos fenômenos relacionados à precipitação de frações asfálticas em superfícies, uma vez que permite uma análise visual das estruturas formadas pelas moléculas dos compostos presentes nas frações em diferentes condições. Assim como a técnica de tensiometria de gota pendente para estudar o comportamento das frações asfálticas nas interfaces, podendo determinar sua solubilidade no filme interfacial.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

- Obtenção de novas frações asfálticas utilizando metodologias diferentes;
- Deposição de frações asfálticas em diferentes substratos (superfícies metálicas, minerais, entre outras);
- Avaliar o efeito de maiores concentrações de frações asfálticas nos arranjos superficiais e nas propriedades interfaciais;
- Utilizar balança de Langmuir para preparo e captura de filmes de frações tensoativas em substratos;

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. An asphaltene association model analogous to linear polymerization. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 40, n. 21, p. 4664-4672, 2001.
- ALBOUDWAREJ, H., BECK, J., SVRCEK, W. Y., YARRANTON, H. W., & AKBARZADEH, K. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. *Energy & Fuels*, v. 16, n. 2, p. 462-469, 2002.
- ALVES, M. L. Reconhecimento da rugosidade em imagens monocromáticas por meio de análise de textura. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, Brasil, 2011.
- ALVES, D. R. M. Determinação das propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo empregando tensiometria de gota pendente. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2013.
- ALVES, D. R.; CARNEIRO, J. S.; OLIVEIRA, I. F.; FAÇANHA, F.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E; FORTUNY, M. Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil–brine systems. *Fuel*, v. 118, p. 21-26, 2014.
- ALVES, D.; LOURENÇO, E.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; SANTANA, C. C.; BORGES, G.; DARIVA, C. Influence of Ionic liquids on the viscoelastic properties of crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 9, p. 9132-9139, 2017.
- ARASHIRO, E.; DEMARQUETTE, N. Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers. *Materials Research*, v. 2, n. 1, p. 23-32, 1999.
- ARAGÃO, F. R. Determinação de propriedades viscoelásticas interfaciais de sistemas contendo Heptano-Tolueno-Asfaltenos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2012.
- AMIN, J. S.; NIKOOEE, E.; GHATEE, M. H.; AYATOLLAHI, S.; ALAMDARI, A.; SEDGHAMIZ, T. Investigating the effect of different asphaltene structures on surface

- topography and wettability alteration. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 20, p. 8341-8349, 2011.
- ANDERSON, W. Wettability literature survey-part 6: the effects of wettability on waterflooding. *Journal of Petroleum Technology*, v. 39, n. 12, p. 1,605-1,622, 1987.
- ANDERSEN, M. A., THOMAS, D. C., & TEETERS, D. C. A New Formation Wettability Test: The Dynamic Wilhelmy Plate Wettability Technique. In: SPE Enhanced Oil Recovery Symposium. *Society of Petroleum Engineers*, 1988.
- ASTM D-6560, 2000. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.
- BAUGET, F., LANGEVIN, D., LENORMAND, R. Dynamic surface properties of asphaltenes and resins at the oil–air interface. *Journal of colloid and interface science*, v. 239, n. 2, p. 501-508, 2001.
- BARRÉ, L.; SIMON, S; PALERMO, T. Solution properties of asphaltenes. *Langmuir*, v. 24, n. 8, p. 3709-3717, 2008.
- BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z.; SCHMID, T.; STADLER, J.; LOMAKINA, E. I.; ZENOBI, R. Asphaltene adsorption onto an iron surface: combined near-infrared (NIR), Raman, and AFM study of the kinetics, thermodynamics, and layer structure. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 1, p. 189-196, 2010.
- BALESTRIN, L. B. D. S.; CARDOSO, M. B.; LOH, W. Using atomic force microscopy to detect asphaltene colloidal particles in crude oils. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 4, p. 3738-3746, 2017.
- BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force microscopy. *Physical Review Letters*, v. 56, ed. 9, p. 930-933, 1986.
- BOTTOMLEY, L. A.; COURY, J. E.; FIRST, P. N. Scanning Probe Microscopy. *Analytical Chemistry*, v. 68, n. 12, p. 185R-230R, 1996.
- BRONS, G.; YU, J. Solvent deasphalting effects on whole cold lake bitumen. *Energy & fuels*, v. 9, n. 4, p. 641-647, 1995.

- BUCKLEY, J. S.; TAKAMURA, K.; MORROW, N. R. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils. *SPE Reservoir Engineering*, v. 4, n. 03, p. 332-340, 1989.
- BUTT, H.; CAPPELLA, B.; KAPPL, Michael. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, v. 59, p. 1-152, 2005.
- CADENA-NAVA, R. D.; COSULTCHI, A.; RUIZ-GARCIA, J. Asphaltene behavior at interfaces. *Energy & fuels*, v. 21, n. 4, p. 2129-2137, 2007.
- CASTILLO, J.; VARGAS, V.; PISCITELLI, V.; ORDOÑEZ, L.; ROJAS, H. Study of asphaltene adsorption onto raw surfaces and iron nanoparticles by AFM force spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 151, p. 248-253, 2017.
- CHANG, K.; CHIANG, Y.; YANG, C.; LIOU, J. Atomic force microscopy in biology and biomedicine. *Tzu Chi Medical Journal*, v. 24, p. 162-169, 2012.
- COVIS, R.; DESBRIERES, J.; MARIE, E.; DURAND, A. Dilatational rheology of air/water interfaces covered by noionic amphiphilic polysaccharides. Correlation with stability of oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 441, p. 312-318, 2014.
- CRAIG, F. The reservoir engineering aspects of waterflooding. *HL Doherty Memorial Fund of AIME*, 1971.
- DAS, S. K.; BUTLER, R. M. Effect of asphaltene deposition on the Vapex process: A preliminary investigation using a Hele-Shaw cell. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 33, n. 06, 1994.
- DAVID TING, P.; HIRASAKI, G.; CHAPMAN, W. Modeling of asphaltene phase behavior with the SAFT equation of state. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, n. 3-4, p. 647-661, 2003.
- DEMBICKI, JR., H. Introduction. *Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production*, p. 1–17, 2017.
- DORYANI, H.; KAZEMZADEH, Y.; PARSAEI, R.; MALAYERI, M. R.; RIAZI, M.. Impact of asphaltene and normal paraffins on methane-synthetic oil interfacial tension: An

- experimental study. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 26, p. 538-548, 2015.
- EDWARDS, D. A.; BRENNER, H.; WASAN, D. T. Interfacial Transport Process and Rheology. *Styonheam*, MA: 1991.
- EGHIAIAN, F.; RICO, F.; COLOM, A.; CASUSO, I.; SCHEURING, S. High-speed atomic force microscopy: Imaging and force spectroscopy. *FEBS Letters*, v. 588, p. 3631–3638, 2014.
- ESE, M. H.; SJÖBLOM, J.; DJUVE, J.; PUGH, R. An atomic force microscopy study of asphaltenes on mica surfaces. Influence of added resins and demulsifiers. *Colloid and Polymer Science*, v. 278, n. 6, p. 532-538, 2000.
- ESPINAT, D.; Fenistein, D.; Barre, L.; Frot, D.; Briolant, Y., Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene. A Light, X-ray, and Neutron Scattering Investigation. *Energy Fuels*, n. 18, p. 1243-1249, 2004.
- FERREIRA, A.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoensaios. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 137-142, 2006.
- FIGUEIRA, J. N.; SIMÃO, R. A.; SOARES, B. G.; LUCAS, E. F. The influence of chemicals on asphaltenes precipitation: a comparison between atomic force microscopy and near infrared techniques. *REVISTA FUENTES*, v. 15, n. 1, p. 7-17, 2017.
- FREER, E. M.; SVITOVA, T.; RADKE, C. J. The role of interfacial rheology in reservoir mixed wettability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 39, n. 1, p. 137-158, 2003.
- GABRIENKO, A.; MARTYANOV, O.; KAZARIAN, S. Behavior of Asphaltenes in Crude Oil at High-Pressure CO₂ Conditions: In Situ Attenuated Total Reflection–Fourier Transform Infrared Spectroscopic Imaging Study. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 6, p. 4750-4757, 2016.
- GOLDSBURY, C. S.; SCHEURING, S.; KREPLAK, L. Introduction to atomic force microscopy (AFM) in biology. *Current Protocols in Protein Science*, p. 17.7. 1-17.7. 19, 2009.
- GONZALES, R. V., Rugosidade Superficial, Informativo Técnico, ano 3, n. 8/9, 1991.

- GONZALEZ, V.; TAYLOR, S. Asphaltene adsorption on quartz sand in the presence of pre-adsorbed water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 480, p. 137-145, 2016.
- GUILIANO, M.; BOUKIR, A.; DOUMENQ, P.; MILLE, G.; CRAMPON, C.; BADENS, E.; Charbit, G. Supercritical fluid extraction of bal 150 crude oil asphaltenes. *Energy & fuels*, v. 14, n. 1, p. 89-94, 2000.
- GUZMÁN, R.; ANCHEYTA, J.; TREJO, F.; RODRÍGUEZ, S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*, v. 188, p. 530–543, 2017.
- HANSMA, P. K.; ELINGS, V. B.; MARTI, O.; BRACKER, C. E. Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology. *Science*, v. 242, n. 4876, p. 209, 1988.
- HAUGSTAD, G. Atomic force microscopy: understanding basic modes and advanced applications. *John Wiley & Sons*, 2012.
- HIRASAKI, G. J. Wettability: fundamentals and surface forces. *SPE Formation Evaluation*, v. 6, n. 02, p. 217-226, 1991.
- HONSE, S. O.; FERREIRA, S. R.; MANSUR, C. R.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Separation and characterization of asphaltenic subfractions. *Quimica Nova*, v. 35, n. 10, p. 1991-1994, 2012.
- HOWLAND, R; BENATAR, L. A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy. Park scientific instruments, 1996.
- HOORFAR, M.; NEUMANN, A. W. Recent progress in axisymmetric drop shape analysis (ADSA). *Advances in colloid and interface science*, v. 121, n. 1, p. 25-49, 2006.
- JALILI, N.; LAXMINARAYANA, K. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, v. 14, n. 8, p. 907-945, 2004.
- JEWELL, D. M.; ALBAUGH, E. W.; DAVIS, B. E.; RUBERTO, R. G. Integration of chromatographic and spectroscopic techniques for the characterization of residual oils. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 13, n. 3, p. 278-282, 1974.
- JPK Instruments AG. NanoWizard® - A practical guide to AFM force spectroscopy and data analysis. 2016.

- KAMINSKY, R. RADKE, C. J. Asphaltenes, water films, and wettability reversal. *SPE Journal*, v. 2, n. 04, p. 485-493, 1997.
- KARIMI, M.; MAHMOODI, M.; NIAZI, A.; AL-WAHAIBI, Y.; AYATOLLAHI, S. Investigating wettability alteration during MEOR process, a micro/macro scale analysis. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 95, p. 129-136, 2012.
- KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A.; DE LA GUARDIA, M. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 35, p. 135-149, 2012.
- KIM, S. T.; BOUDH-HIR, M. E.; MANSOORI, G. A. The Role of Asphaltene in Wettability Reversal. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Society of Petroleum Engineers*, 1990.
- KOKAL, S. L.; NAJMAN, J.; SAYEGH, S. G.; GEORGE, A. E. Measurement and correlation of asphaltene precipitation from heavy oils by gas injection. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 31, n. 04, 1992.
- KOPSCH, H. On the thermal behavior of petroleum asphaltenes. *Thermochimica acta*, v. 235, n. 2, p. 271-275, 1994.
- KRÄGEL, J; DERKATCH, S R. Interfacial shear rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 15, n. 4, p. 246-255, 2010.
- KUZNICKI, T.; MASLIYAH, J.; BHATTACHARJEE, S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 4, p. 2379-2389, 2008.
- KUMAR, K.; DAO, E.; MOHANTY, K. K. AFM study of mineral wettability with reservoir oils. *Journal of colloid and interface science*, v. 289, n. 1, p. 206-217, 2005.
- LABRADOR, H., FERNÁNDEZ, Y., TOVAR, J., MUNOZ, R., & PEREIRA, J. C.. Ellipsometry study of the adsorption of asphaltene films on a glass surface. *Energy & fuels*, v. 21, n. 3, p. 1226-1230, 2007.
- LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J. F. Interfacial behavior of asphaltenes. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 233, p. 83–93, 2016.

- LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S. Effect of asphaltene and resin on interfacial tension of acidic crude oil/sulfate aqueous solution: Experimental study. *Fluid Phase Equilibria*, v. 414, p. 149-155, 2016.
- LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. *Society of Petroleum Engineers*, 1987.
- LEYVA, C.; ANCHEYTA, J.; BERRUECO, C.; MILLÁN, M. Chemical characterization of asphaltenes from various crude oils. *Fuel processing technology*, v. 106, p. 734-738, 2013.
- LI, M.; XU, M.; MA, Y.; WU, Z.; CHRISTY, A. A. Interfacial film properties of asphaltenes and resins. *Fuel*, 81, p.1847-1853, 2002.
- LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions. *Fluid Phase Equilibria*, v. 291, n. 2, p. 103–110, 2010.
- MAZZEO, C. P. P. Desenvolvimento de polímeros para floculação de asfaltenos de petróleo. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2010.
- MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane–toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997.
- MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, v. 62, n. 1, p. 7-32, 2007.
- MEYER, E.; HANS, J. H.; BENNEWITZ, R. Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip. *Springer Science & Business Media*, 2004, 210 p.
- MILLER, R.; FERRI, J. K.; JAVADI, A.; KRÄGEL, J.; MUCIC, N.; WÜSTNECK, R.. Rheology of interfacial layers. *Colloid and Polymer Science*, v. 288, n. 9, p. 937-950, 2010.
- MILLER, R.; LIGGIERI, L. Interfacial Rheology. Volume 1. VSP: UK, 2009.

- MILLER, J. T.; FISHER, R. B.; THIYAGARAJAN, P.; WINANS, R. E.; HUNT, J. E. Subfractionation and characterization of Mayan asphaltene. *Energy & Fuels*, v. 12, n. 6, p. 1290-1298, 1998.
- MORAIS, J. M. de. Desenvolvimento e avaliação do processo de obtenção de emulsões múltiplas A/O/A em etapa única empregando óleo de canola e tensoativo não iônico derivado do óleo de rícino. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2008.
- MORAIS, W. J.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; BORGES, G. R.; SANTOS, A. F.; SANTANA, C. C. Dilatational Rheological Properties of Asphaltenes in Oil–Water Interfaces: Langmuir Isotherm and Influence of Time, Concentration, and Heptol Ratios. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 9, p. 10233-10244, 2017.
- MORITA, S.; GIESSIBL, F. J.; WIESENDANGER, R. Noncontact Atomic Force Microscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, v. 1, 439 p., 2002.
- MULLINS, O. The modified Yen model. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2179-2207, 2010.
- MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; LEPKOWICZ, R. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 7, p. 3986-4003, 2012.
- NATARAJAN, A.; KUZNICKI, N.; HARBOTTLE, D.; MASLIYAH, J.; ZENG, H.; XU, Z. Molecular Interactions between a Biodegradable Demulsifier and Asphaltenes in an Organic Solvent. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 12, p. 10179–10186, 2016.
- NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica*, São Paulo, v. 44, n. 290, p. 212-219, 1998.
- NETO, J.; COSTA, A. A Petrobrás e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach evolucionário. *Rev. Bras. Econ.*, Rio de Janeiro, v. 61, n. 1, p. 95-109, 2007.
- NEPOMUCENO FILHO, F.; SUSLICK, S. Alocação de recursos financeiros em projetos de risco na exploração de petróleo. *Rev. adm. empres.*, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 76-87, 2000.
- OLIVEIRA, C. B. Z. de. Reologia interfacial cisalhante de sistemas água/petróleo e sua relação com a estabilidade de emulsões. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, Brasil, 2014.

- PAULIN, BRUNO. Balanço populacional aplicado ao estudo da desemulsificação de petróleo e água em separador gravitacional. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal Do Paraná, Curitiba, PR-Brasil, 2013.
- PAYTON, O. D.; PICCO, L.; SCOTT, T. B. High-speed atomic force microscopy for materials Science. *International Materials Reviews*, v. 61, ed. 8, 2016.
- PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; MENDOZA-ANAYA, D.; MONDRAGON-GALICIA, G.; ESPINOSA, M. E.; RODRIGUEZ-LUGO, V.; LOZADA, M.; ARENAS-ALATORRE, J. Microstructural study of asphaltene precipitated with methylene chloride and n-hexane. *Fuel*, v. 82, n. 8, p. 977-982, 2003.
- PFEIFFER, J. P.; Saal, R. N. J., Asphaltic bitumen as colloid system. *Journal of Physical Chemistry*, v. 44, p. 139-149, 1940.
- 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*, v. 19, n. 4, p. 5, 2005.
- POVEDA-JARAMILLO, J. C.; MOLINA-VELASCO, D. R.; BOHORQUES-TOLEDO, N. A.; TORRES, M. H.; ARIZA-LEÓN, E. Chemical characterization of the asphaltenes from colombian colorado light crude oil. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 6, n. 3, p. 105-122, 2016.
- PRADILLA, D. Asphaltenes and Asphaltene model compounds: Adsorption, Desorption and Interfacial Rheology. 2016.
- QUINTERO, L. C. N.; SEIDL, P. R.; TASIC, L.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M.; NUNES, E. C. Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas Heptano – Tolueno (Heptol). 4o Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, p. 1–7, 2007.
- QUINTERO, L. Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2009.

- RABINOVICH, Y. I.; ESAYANUR, M. S.; JOHANSON, K. D.; ADLER, J. J.; MOUDGIL, B. M. Measurement of oil-mediated particle adhesion to a silica substrate by atomic force microscopy. *Journal of adhesion science and technology*, v. 16, n. 7, p. 887-903, 2002.
- RAJ, G.; LESIMPLE, A.; WHELAN, J.; NAUMOV, P. Direct Observation of Asphaltene Nanoparticles on Model Mineral Substrates. *Langmuir*, 2017.
- RAMOS, A. C.S.; HARAGUCHI, L.; NOTRISPE, F.R.; LOH, W.; MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, p. 201– 216, 2001.
- ROSEN, M.; KUNJAPPU, J. Surfactants and Interfacial Phenomena. *John Wiley & Sons*, 600 p., 2012.
- SALVADOR, M. A. Analise de superfície de filmes finos poliméricos utilizando técnicas de processamento de imagens. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, Brasil, 2009.
- SARID, D. Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic, and atomic forces. Oxford University Press on Demand, 1994.
- SCHULER, B.; MEYER, G.; PEÑA, D.; MULLINS, O. C.; GROSS, L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 31, p. 9870-9876, 2015.
- SCHRAMM, L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge University Press, 2000.
- SHAW, D. J., Introdução à Química de Colóides e Superfícies; Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Ed., S.P., 1975.
- SOORGHALI, F.; ZOLGHADR, A.; AYATOLLAHI, S. Effects of Native and Non-Native Resins on Asphaltene Deposition and the Change of Surface Topography at Different Pressures: An Experimental Investigation. *Energy and Fuels*, v. 29, n. 9, p. 5487–5494, 2015.
- SILVA, F. B. Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em

- Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2013.
- SILVA, A. L. F. da. et al. Processamento primário do petróleo. Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias, ed. Rosana Kunert, Rio de Janeiro, RJ-Brasil, 2007.
- SIMON, S.; Jestin, J.; Palermo, T.; Barre, L., Relation between Solution and Interfacial Properties of Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 1, p. 306-313, 2009.
- SIMON, S.; JESTIN, J.; PALERMO, T.; BARRÉ, L. Relation between solution and interfacial properties of asphaltene aggregates. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 1, p. 306-313, 2008.
- SJÖBLOM, J.; SIMON, S.; XU, Z.. Model molecules mimicking asphaltenes. *Advances in colloid and interface science*, v. 218, p. 1-16, 2015.
- SPIECKER, P. M.; Gawrys, K. L.; Trail, C. B.; Kilpatrick, P. K., Effects of petroleum resin on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 220, (1-3), p. 9-27, 2003.
- SPEIGHT, J. The chemistry and technology of petroleum. CRC press, 2014.
- SYUNYAEV, R. Z.; BALABIN, R. M.; AKHATOV, I. S.; SAFIEVA, J. O. Adsorption of petroleum asphaltenes onto reservoir rock sands studied by near-infrared (NIR) spectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 3, p. 1230-1236, 2009.
- SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Precipitation Models: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 2691, n. September, p. 92, 2015.
- SZUKOWSKI, M. D.; YARRANTON, H. W.; Rheology of Asphaltene-Toluene/Water Interfaces. *Langmuir*, v. 21, p. 11651-11658, 2005.
- TEMPEL, M. Van Den. Surface Rheology. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 2, p. 205-219, 1977.
- THOMAS, J. Fundamentos de engenharia de petróleo. Interciência, 2001.
- TOULHOAT, H; PRAYER, C; ROUQUET, G. Characterization by atomic force microscopy of adsorbed asphaltenes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 91, p. 267-283, 1994.
- TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A.D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V.M.;

- CARVALHO, R. S.; BARRAGAM, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.
- USUI, K.; KIDENA, K.; MURATA, S.; NOMURA, M.; TRISUNARYANTI, W. Catalytic hydrocracking of petroleum-derived asphaltenes by transition metal-loaded zeolite catalysts. *Fuel*, v. 83, n. 14, p. 1899-1906, 2004.
- SCHÖNHERR, H; VANCISO, G. Scanning force microscopy of polymers. Vienna: Springer, 248 p. 2010.
- VARFOLOMEEV, M. A.; GALUKHIN, A.; NURGALIEV, D. K.; KOK, M. V. Thermal decomposition of Tatarstan Ashal'cha heavy crude oil and its SARA fractions. *Fuel*, v. 186, p. 122–127, 2016.
- WEN, J.; ZHANG, J.; WANG, Z.; ZHANG, Y. Correlations between emulsification behaviors of crude oil-water systems and crude oil compositions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 146, p. 1–9, 2016.
- WILLIAMS, J.M.; KOKAL, S.L. Fluid sampling. In: LAKE, L.W. (ed) Petroleum Engineering Handbook, *Society of Petroleum Engineers*, v. 1, cap. 4, 2006.
- WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 135, p. 498–504, 2015.
- XING, P.; BOUSMINA, M.; RODRIGUE, D.; KAMAL, M. R. Critical experimental comparison between five techniques for the determination of interfacial tension in polymer blends: model system of polystyrene/polyamide-6. *Macromolecules*, v. 33, n. 21, p. 8020-8034, 2000.
- YARRANTON, H. W.; SZTUKOWSKI, D. M.; URRUTIA, P. Effect of interfacial rheology model emulsion coalescence I. Interfacial rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, p. 246-252, 2007.
- YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. H. Water-inhydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 228, n.1, p. 52–63, 2000.

- YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILLPATRICK. Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1343-1349, 2007.
- YASAR, M.; AKMAZ, S.; GURKAYNAK, M. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes. *Fuel*, v. 86, n. 12, p. 1737-1748, 2007.
- YEN, Teh Fu; ERDMAN, J. Gordon; POLLACK, Sidney S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Analytical chemistry*, v. 33, n. 11, p. 1587-1594, 1961.
- ZARKAR, S.; PAUCHARD, V.; FAROOQ, U.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. Interfacial properties of asphaltenes at toluene–water interfaces. *Langmuir*, v. 31, n. 17, p. 4878-4886, 2015.
- ZHANG, Y.; TAKANOHASHI, T.; SATO, S.; SAITO, I.; TANAKA, R. Observation of glass transition in asphaltenes. *Energy & fuels*, v. 18, n. 1, p. 283-284, 2004.
- ZHANG, L. Y., BREEN, P., XU, Z., & MASLIYAH, J. H. Asphaltene films at a toluene/water interface. *Energy & fuels*, v. 21, n. 1, p. 274-285, 2007.
- ZHANG, S.; ZHANG, L.; LU, X.; SHI, C.; TANG, T.; WANG, X.; ZENG, H. Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. *Fuel*, v. 212, p. 387-394, 2018.