CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
CLARA BOTARELLI KABBACH

VISCOELASTICIDADE DE FILMES MONOMOLECULARES CONTENDO COMPONENTES ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO

São Bernardo do Campo
2020

CLARA BOTARELLI KABBACH

VISCOELASTICIDADE DE FILMES MONOMOLECULARES CONTENDO COMPONENTES ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

São Bernardo do Campo
2020

Botarelli Kabbach, Clara.
VISCOELASTICIDADE DE FILMES MONOMOLECULARES CONTENDO COMPONENTES ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO / Clara Botarelli Kabbach. São Bernardo do Campo, 2020.
62 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

1. Petróleo. 2. Fração SARA. 3. Reologia. 4. Termodinâmica de interfaces. 5. Filmes monomoleculares. I. Gonçalves dos Santos, Ronaldo , orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Clara Botarelli Kabbach **Matrícula:** 418107-9

Título do Trabalho: Viscoelasticidade de filmes monomoleculares contendo componetes anfifílicos do petróleo.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data da realização da defesa: 21/10/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

_____

_____

_____

_____

_____

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos Ass.: _____

Prof. Dr. Rodrigo Condotta Ass.: _____

Prof. Dr. Luciano Caseli Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Para minha família, que me oferece o suporte e apoio para que eu alcance todas as minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

A minha família que não mediu esforços para me oferecer apoio para a realização desse trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, pela oportunidade de aprendizado, pelo seu tempo e paciência.

Ao Centro de Laboratórios Químicos (CLQ-FEI), aos técnicos do laboratório e demais funcionários, pelo auxílio nas atividades experimentais.

Ao Centro Universitário da FEI pelo incentivo à pesquisa.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

E a todos que, que de alguma maneira, estiveram presentes e contribuíram para a realização deste trabalho em meio a tantos desafios.

“Dizem que a vida é para quem sabe viver. Mas ninguém nasce pronto. A vida é para quem é corajoso o suficiente para se arriscar e humilde o bastante para aprender. ”

Clarice Lispector

RESUMO

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos, com preponderância de hidrocarbonetos e com menor ocorrência de heterocompostos. Componentes interfacialmente ativos do petróleo estão envolvidos em diversos processos das etapas de produção e transporte de petróleo e tem forte impacto sobre a formação e estabilização de emulsões e espumas, inversão de molhabilidade e deposição e adesão de sólidos sobre superfícies. Asfaltenos e resinas constituem frações do petróleo compostas por estruturas supramoleculares com maior polaridade e com alta atividade interfacial. O presente trabalho descreve o comportamento interfacial de filmes contendo anfifílicos extraídos do petróleo. Especificamente, o estudo visa descrever o comportamento de fases de monocamadas contendo asfaltenos e maltenos (saturados, aromáticos e resinas) do petróleo e a reologia interfacial de monocamadas de asfaltenos do petróleo, cada um analisado individualmente. Filmes de asfaltenos foram submetidos à ensaios oscilatórios realizados na cuba de Langmuir Blodgett com o objetivo de analisar a influência da pressão superficial no módulo de elasticidade dos filmes e filmes das frações SARA foram submetidos à ensaios com a compressão constante com um ciclo de histerese com o objetivo de analisar o comportamento de fases durante a compressão e expansão do filme. Os resultados demonstram que os filmes de asfaltenos são influenciados pela alteração da pressão superficial e frequência da barreira de compressão à qual estão submetidos. Os ensaios de varredura de frequência proporcionaram a observação de uma leve tendência à diminuição do módulo de elasticidade conforme o aumento da frequência (de 25 a 250mHz), bem como a diminuição do módulo elástico (de 137,11 a 8,0 mN/m) e por sua vez o aumento do comportamento de componentes viscoso. O comportamento de fases para as misturas de asfaltenos e resinas mostra a semelhança ao comportamento do filme da fração asfaltenos. Obteve-se a compressibilidade isotérmica de 0,0095 mN/m a 0,1208 mN/m nos ensaios de compressão e de 0,0035 mN/m a 0,0389 mN/m nos ensaios de expansão, corroborando com a irreversibilidade dos filmes.

Palavras-chave: Petróleo. Fração SARA. Reologia. Termodinâmica de interfaces. Filmes monomoleculares.

ABSTRACT

Petroleum is a mixture of organic compounds, with a preponderance of hydrocarbons and minor occurrence of heterocompounds. The oil interface-active components are involved in various stages of the production and transport processes. They have a strong impact on the formation and stabilization of emulsions and foams, inversion of wettability and deposition and adhesion of solids on surfaces. Asphaltenes and resins fractions are composed of supramolecular structures with greatest polarity and highest interfacial activity. The present work describes the interfacial behavior of films containing amphiphiles extracted from oil. Specifically, the study reports the behavior of interfacial monolayer containing asphaltenes and maltenes (saturates, aromatics and resins) in petroleum and the monolayer interfacial rheology of each individual fraction. Asphaltenes films were subjected to oscillatory tests carried out in the Langmuir Blodgett trough to analyzing the non-dilatational surface pressure. Films of the SARA fractions were submitted to compression and expansion tests. The results demonstrate that the asphaltene films are influenced by the change in surface pressure and the compression frequency. The frequency sweep tests provided the observation of a slight tendency to decrease the dilatational modulus of elasticity as the frequency increased (from 25 to 250mHz), as well as the decrease in the elastic modulus (from 137.11 to 8.0 mN /m). In general, the viscous behavior of the components is increased with the frequency increasing. The phase behavior for mixtures of asphaltenes and resins shows similarity to the behavior of the asphaltene fraction film. Isothermal compressibility of 0.0095 mN/m to 0.1208 mN/m was obtained in the compression tests and 0.0035 mN/m to 0.0389 mN/m in the expansion tests, corroborating the irreversibility of the monolayers.

Keywords: Petroleum. SARA fraction. Rheology. Interface thermodynamics. Monolayers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Estruturas representativas de asfaltenos e de resinas 16
Figura 2- Representação do modelo de formação de agregados de asfaltenos e resinas 17
Figura 3- Sistema binário contendo a representação das forças de interação de uma monocamada de moléculas anfifílicas 19
Figura 4- Representação da interface contendo moléculas anfifílicas em um sistema binário 21
Figura 5- Espalhamento de óleo em água formando uma monocamada 25
Figura 6 - Sistema formado pela cuba de Langmuir e o filme monomolecular deposto sobre ela 28
Figura 7- Isoterma e representação do espalhamento de moléculas de acordo com os estados do filme 28
Figura 8- Fluxograma do processo de extração das frações do petróleo 34
Figura 9- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =10 mN/m 38
Figura 10- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =20 mN/m 38
Figura 11- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =30 mN/m 39
Figura 12- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =40 mN/m 39
Figura 13- Módulo de elasticidade (E) como função da frequência a diferentes pressões superficiais 40
Figura 14- Ângulo de fase (δ) como função da frequência a diferentes pressões superficiais. 41
Figura 15- Representação do ajuste do modelo piecewise PWL3 42
Figura 16- Isoterma de compressão e expansão do filme de asfaltenos à T = 20°C 44
Figura 17- Isoterma de compressão e expansão da fração saturados à T=20 °C 44
Figura 18- Isoterma de compressão e expansão da fração aromáticos à T = 20°C 45
Figura 19- Isoterma de compressão e expansão da fração resina à T= 20°C 45
Figura 20- Isoterma de compressão e expansão da solução do óleo cru original à T= 20°C ... 46
Figura 21- Isotermas de compressão e expansão das frações puras à T=20 °C. 46
Figura 22- - Curva de pressão superficial (mN/m) por área (cm²/mg) Isoterma de compressão-expansão da mistura 20% asfaltenos e 80% resinas à 20°C 48

Figura 23- Isoterma de compressão-expansão da mistura 40% asfaltenos e 60% resinas à 20°C 49
Figura 24- Isoterma de compressão-expansão da mistura 60% asfaltenos e 40% resinas à 20°C 49
Figura 25- Isoterma de compressão-expansão Curva de pressão superficial (mN/m) por área (cm²/mg) da mistura 80% asfaltenos e 20% resinas à 20°C 50
Figura 26- Isotermas e compressão-expansão das misturas, fração resina e fração asfaltenos à 20°C 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros de configuração dos ensaios a compressão constante 35
Tabela 2- Proporções das misturas de asfaltenos e resinas submetidas ao ensaio de compressão constante 35
Tabela 3- Parâmetros de configuração dos ensaios no método de barreira oscilatória 36
Tabela 4- Valores de pressão superficial e frequência adotados nos ensaios de varredura de frequência 36
Tabela 5- Resultado do balanço de massa para o óleo fracionado em duplicata..... 37
Tabela 6- Resultados obtidos por meio dos ensaios de compressão constante referente às transições de fase de cada filme das frações puras analisadas 43
Tabela 7- Transições de fases de filmes interfaciais de misturas de resinas e asfaltenos sob compressão à 20 °C 48
Tabela 8- Módulo de elasticidade dilatacional das misturas asfalteno/resina à T = 20 °C 52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11
2 OBJETIVOS 14
2.1 OBJETIVOS GERAIS 14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
3.1 FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO 15
3.2 PROPRIEDADES INTERFACIAIS 18
3.2.1 Tensão superficial 19
3.2.2 Termodinâmica de Interfaces 20
3.2.2.1 Equilíbrio de fases 23
3.2.2.2 ***Compressibilidade isotérmica*** 24
3.2.3 Espalhamento 25
3.2.4 Filmes Monomoleculares Interfaciais 26
3.2.5 Reologia de Interfaces 29
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 33
4.1 MATERIAIS 33
4.2 MÉTODOS 33
4.2.1 Fracionamento SARA 33
4.2.2 Ensaios com a Cuba de Langmuir-Blodgett 34
4.2.2.1 Ensaios a compressão constante 35
4.2.2.2 Ensaios com barreiras oscilatórias 36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 37
5.1 FRACIONAMENTO SARA 37
5.2 REOLOGIA DILATACIONAL 37
5.2.1 Ensaio de varredura de frequência 37
5.2.1.1 Módulo de elasticidade e seus componentes 38
5.2.1.2 Influência da pressão superficial no módulo de elasticidade. 40

5.2.1.3 Influência da pressão superficial no ângulo de fase 41

5.3 COMPORTAMENTO DE FASES DE FILMES DOS ANFÍFILICOS DO PETRÓLEO. 41

5.3.1 Frações puras 43

5.3.2 Mistura de asfaltenos com resinas 48

5.3.3 Elasticidade dilatacional de filmes das misturas de asfaltenos e resinas 52

6 CONCLUSÃO 55

REFERÊNCIAS 56

APÊNDICE A - TABELAS 60

1 INTRODUÇÃO

As atividades da indústria petrolífera envolvem uma vasta gama de processos com elevada complexidade. Especificamente, operações de produção e transporte que empregam a injeção de fluidos ao reservatório e a movimentação de óleo e gás por entre os poros da rocha-reservatório, envolvem fenômenos que ocorrem na interface entre as fases presentes. Fenômenos interfaciais são originados por foças que atuam na interface, resultando na formação e estabilização de emulsões e espumas, inversão de molhabilidade e formação, deposição e adsorção de material coloidal sobre a superfície da rocha-reservatório. Estes fenômenos têm como princípio forças interfaciais, de origem termodinâmica relacionadas às interações intermoleculares, que incluem interações de solvatação, interações da dupla camada elétrica, interações estéricas, interações de van der Waals e interações hidrofóbicas (DAVIE; RIDEAL, 1963; BUCKLEY; LIU, 1998; BUCKLEY, 2001; LOH et al., 2007). A adsorção de moléculas sobre interfaces produz uma camada com características específicas que impacta globalmente sobre a termodinâmica e a fluidodinâmica do sistema. O fenômeno de adsorção interfacial é decorrente da tendência de escape do contato entre a molécula e o solvente, impulsionada pela presença de grupos liofóbicos. A adição sucessiva de moléculas por adsorção resulta na saturação da interface, ocasionando o fenomeno de agregação (DAVIES; RIDEAL, 1963; SHAW, 1975). A associação de moléculas através da adsorção na interface resulta na formação de filmes estruturados que controlam as propriedades da interface (ROSEN, 1989; EVERETT, 1988; KOKAL et al., 1992). Os filmes formados por uma única camada de moléculas são tipicamente chamados de filmes monomoleculares ou apenas monocamadas. A espessura do filme depende da quantidade de camadas moleculares e da estrutura e orientação das moléculas (SHAW, 1975). A resistência mecânica do filme interfacial é essencial para a estabilidade da dispersão, uma vez que a ruptura do filme tende a favorecer coalescência das partículas dispersas (EVERETT, 1988). Propriedades reológicas de filmes definem a resistência e a deformabilidade da interface das partículas dispersas adicionando características peculiares ao sistema (MILLER; LIGGIERI, 2009; ZHOU et al., 2018).

A descrição de sistemas contendo moléculas anfifílicas, capazes de adsorver sobre a interface e reduzir a tensão interfacial, requer informações sobre a concentração e a orientação de moléculas na interface. A concentração de anfifílicos na interface é uma medida da área da superfície ocupada por essas moléculas, enquanto a sua orientação está relacionada à hidrofilicidade da superfície. A relação entre a tensão interfacial e a acumulação de espécies na interface é dada pela equação de adsorção de Gibbs, qual provê uma indireta via para a

determinação da quantidade de material adsorvido interfacialmente por unidade de área a partir de medidas experimentais de tensão interfacial (DAVIES; RIDEAL, 1963; SHAW, 1975).

Moléculas anfifílicas estão presentes numa grande variedade de processos industriais, incluindo sistemas contendo macromoléculas e particulados. Especificamente, processos da indústria do petróleo experimentam diversos fenômenos resultantes de forças interfaciais, devido a presença de compostos anfifilicos no petróleo. Estruturas anfifilicas são concentradas em frações que contem os compostos de maior massa molar e maior polaridade, categorizadas pelo parâmetro de solubilidade e separados por extração por solvente (SPIECKER et al, 2003; SPEIGHT, 2007). A categorização do petróleo por meio da solubilidade de seus compostos produz as frações SARA (derivada do acronismo Saturados, Aromaticos, Resinas e Asfaltenos).

Asfaltenos e resinas são frações do petróleo que compreendem os seus componentes com maior polaridade e a maior parte dos componentes interfacialmente ativos. Em solução orgânica, estas frações tem a habilidade de reduzir a tensão superficial e apresentam comportamento associativo, similares a surfactantes convencionais (NORDLI, 1991; SPIECKER et al, 2003; LOH et al., 2007). Asfaltenos são representados pela fração do petróleo insolúvel em n-alcanos de baixa massa molar e solúvel em solventes orgânicos polares, tais como tolueno, benzeno, dissulfeto de carbono e compostos clorados (LOH et al., 2007). Resinas apresentam solubilidade em n-pentano ou n-heptano e são insolúveis em propano (SPIECKER et al., 2003; SPEIGHT, 2007).

Devido ao seu caráter anfifílico, asfaltenos e resinas tendem a agregar em solventes orgânicos e adsorver sobre interfaces como uma via de reduzir a quantidade de energia produzida na interação entre a porção liofóbica da molécula e o solvente (LOH et al., 2007; SHAW, 1975). O fenômeno de autoassociação está relacionado à redução da afinidade molécula-solvente e tende a produzir aglomerados moleculares de elevada massa molar média (LOH et al., 2007).

Depósitos contendo asfaltenos, resinas e parafinas de alta massa molar tem sido encontrados em vários pontos do sistema de produção do petróleo, reduzindo o fator de recuperação do óleo e aumentando o custo de manuatenção e limpeza (LOH et al, 2007; RODGERS et al., 2013). A redução da solubilidade de asfaltenos e resinas no petróleo favorece as interações com superfícies sólidas, como as da rocha-reservatório e de oleodutos, podendo provocar mudanças significativas na molhabilidade da rocha e o total bloqueio da tubulação e interrupção da produção (LEONTARITIS; MANSOORI, 1988; LOH et al., 2007).

A adsorção de anfifílicos do petróleo sobre interfaces óleo/água e óleo/ar é também responsável pela estabilização de emulsões e espumas (YAN; ELLIOT; MASLIYAH, 1999;

SANTOS et al., 2014). Anfifílicos do petróleo adsorvem sobre superfícies fluidos através de mecanismos similares aos dos surfactantes convencionais. Para remediação dos efeitos prejudiciais de anfifílicos do petróleo, é essencial a descrição do comportamento de fases e da reologia interfacial dos filmes organizados na interface, a fim de entender a interação e agregação de moléculas e fornecer embasamento para o desenvolvimento de medidas alternativas para as consequências causadas pelos compostos associativos do petróleo (KARBASCHI et al., 2014; LOBATO; PEDROSA; LAGO2014; KABBACH; SANTOS, 2018).

Desta forma, o presente trabalho apresenta um estudo experimental que investigou propriedades interfaciais de filmes contendo frações SARA extraídas de óleos pesados de origem nacional, de modo a contribuir com o entendimento do comportamento de fases e do comportamento viscoelástico em filmes interfaciais em sistemas do petróleo. O estudo está relacionado com a demanda da indústria petrolífera por produtos e processos para a estabilização e desestabilização de emulsões e espumas, para melhoramento do escoamento em dutos e poros da rocha-reservatório, para desidratação e dessalgação e para a remediação de solos e águas contatadas pelo petróleo.

2 OBJETIVOS

Nesta seção são apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal desse trabalho é avaliar as propriedades interfaciais de sistemas contendo anfifílicos do petróleo, com ênfase no comportamento de fases e no comportamento reológico de filmes monomoleculares formados por frações SARA.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo principal, pretende-se obter:

a) A descrição do comportamento de fases de filmes interfaciais contendo frações SARA, com ênfase sobre asfaltenos e maltenos;

b) A descrição do comportamento reológico de filmes contendo frações SARA, com ênfase sobre asfaltenos e maltenos;

c) Parâmetros termodinâmicos (coeficiente de expansão isobárica e compressibilidade isotérmica) de filmes contendo asfaltenos e maltenos;

d) A determinação de parâmetros reológicos (módulos puramente elásticos e viscosos) de filmes interfaciais contendo asfaltenos e maltenos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os conceitos e métodos fundamentais nos quais o trabalho se baseia são apresentados nesta seção.

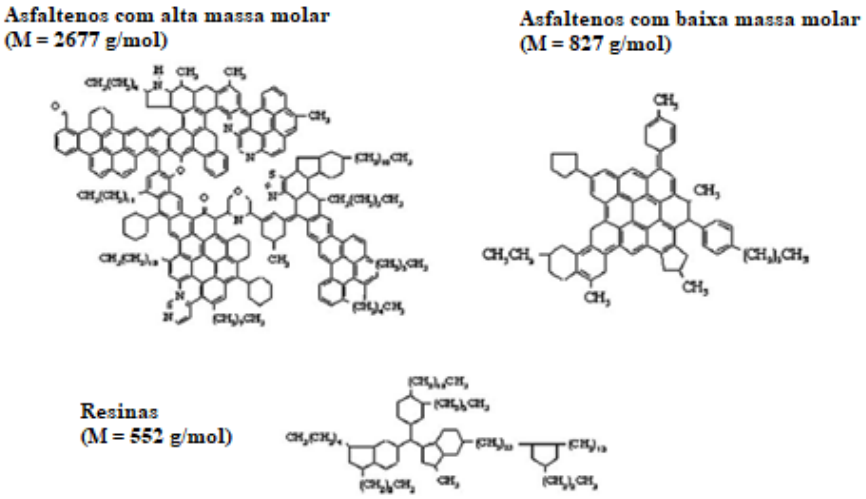
3.1 FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura formada principalmente por compostos hidrocarbonetos, com menor ocorrência de heterocompostos contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre e traços de compostos metálicos. A distribuição de compostos influência nas suas propriedades físicas, tais como viscosidade, densidade, ponto de ebulição e cor. Tipicamente, o petróleo possui 83-87% de carbono, 10-14% de hidrogênio, 0,1-2% de nitrogênio, 0,05-1,5% de oxigênio, 0,05-6% de enxofre. A presença de metais é geralmente inferior a 1000 ppm, constituída normalmente níquel e vanádio (SPEIGHT, 2007).

Resinas e asfaltenos são as frações que apresentam alta atividade interfacial no óleo (SPIECKER, 2003; MULLINS, 2010). Frações contendo componentes com caráter ácido-básico podem ser caracterizadas pelo número ácido total (TAN – *"total acid number"*) e pelo número base total (TBN – *"total base number"*). O caráter ácido-básico dos asfaltenos está relacionado com os processos de precipitação e adsorção (ZUO et al, 2019). Componentes ácidos geralmente estão relacionados com a presença de grupamentos oxigenados, normalmente na forma de ácidos naftênicos. Componentes básicos estão geralmente presentes como compostos de nitrogênio, principalmente derivados da piridina, quinolina e indolina, e de enxofre, derivados principalmente do tiol e do tiofeno (MULLER; PAUCHARD; HAJI, 2009; GAWEL et al, 2014).

A elasticidade de filmes moleculares de asfaltenos é afetada pela ionização de grupos ácidos e básicos presentes na estrutura dos asfaltenos (KABBACH; SANTOS, 2018; BUCKLEY; LIU, 1998), tendo implicações direta na estabilização de emulsões e espumas (SANTOS et al., 2014). A figura 1 apresenta esquemas de estruturas de modo a representar as funcionalidades químicas das moléculas de asfaltenos e resinas. Tal esquema não deve ser considerado como representação verídica da molécula.

Figura 1- Estruturas representativas de asfaltenos e de resinas



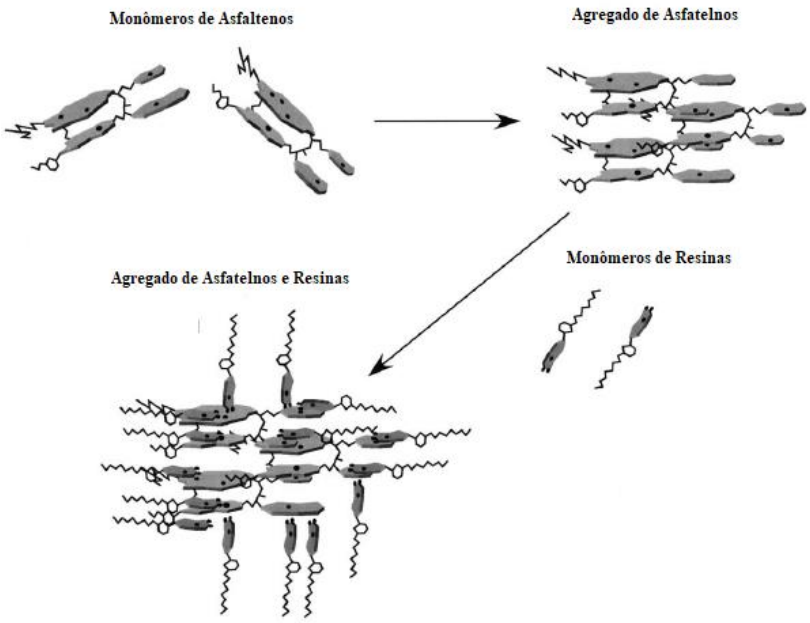
Fonte: Autora “adaptado de” Loh et al, 2007

A estrutura dos asfaltenos é objeto de diversos estudos por não ser uma estrutura completamente elucidada, podendo ser representada por espécies químicas mais polares e moléculas mais pesadas do petróleo. A estrutura está fortemente relacionada com o método de fracionamento utilizado para isolar essa fração e com as fontes geológicas das quais são extraídas. Estudos demonstram que asfaltenos possuem maior aromaticidade que maltenos (SPEIGHT, 2004) e ainda que as estruturas podem ser classificadas como microestruturas e macroestruturas de acordo com o espaçamento de interação molecular, as microestruturas apresentam ligação de curto alcance com espaçamento de 0,05 a 0,2 nm e macroestruturas refere-se à interação molecular em distâncias de 2 nm a 200 nm (ZUO et al, 2019; RODGERS et al, 2013, LOH et al, 2007). A massa molar pode ser estimada por meio de técnicas de espectrometria de massa (ZUO et al, 2019), difusão molecular (BADRE et al, 2006) e osmometria da fase vapor (WIEHE, 2007). Os resultados da análise de massa molar têm mostrado valores entre 700 e 10.000 g/mol (ACEVEDO et al, 1985; ANDERSEN et al, 1997; GROENZIN; MULLINS, 1999; LOH et al, 2007).

Sistemas coloidais apresentam a característica de alta relação área/volume para as partículas envolvidas. Asfaltenos do petróleo se comportam como coloides clássicos quando em agregados com partículas dispersas. Eles apresentam propriedades interfaciais ativas, uma tendência a auto-associação que modula a solução e o comportamento interfacial levando a formação de agregados, deposição de sólidos e alteração da molhabilidade de superfícies. Agregados de asfaltenos são formados por anéis aromáticos ligados a cadeias alifáticas e anéis de menor polaridade. O modelo de agregação chamado de “arquipélago” consiste em anéis

aromáticos com grupos funcionais polares conectados por cadeias alifáticas de polimetileno e aneis contendo sulfeto e carbolina (SPIECKER et al, 2003), conforme representação da figura 2. Moléculas de resinas tendem a adsorver em partículas de asfaltenos em um processo peptização, similar ao processo de agregação de dispersões sólidas (LOH et al, 2007).

Figura 2- Representação do modelo de formação de agregados de asfaltenos e resinas



Fonte: Autora “adaptado de” Spiecker et al, 2003

Asfaltenos e resinas possuem capacidade de adsorver sobre interfaces, formando filmes viscoelásticos. As propriedades interfaciais das monocamadas de asfaltenos formadas na interface óleo-água são de extrema importância para a estabilização ou quebra de emulsões. A dinâmica da estabilidade das emulsões depende da rigidez do filme entre a gota dispersa e o meio continuo (LOH et al, 2007; SPEIGHT, 2007).

As características do filme estão relacionadas às condições a qual o sistema está submetido, como alterações do pH e variações de temperatura (LOH et al, 2007; KABBACH; SANTOS, 2018). Filmes de asfaltenos podem ser estudados de modo similar às monocamadas de Langmuir de surfactantes convencionais, embora a definição da real formação de monocada depende da fração asfaltênica especifica.

3.2 PROPRIEDADES INTERFACIAIS

A interface é definida como a região que separa duas fases. Para que duas fases coexistam em contato é necessário que exista uma região em que propriedades intensivas do sistema variem de uma fase para outra. Um sistema heterogêneo, composto por fases dissimilares, por exemplo água e óleo, tendem a constituir uma superfície de separação. Essa situação é energicamente mais favorável do que a dissolução completa em qualquer uma das fases (SHAW, 1975).

A adsorção de materiais com a característica anfifílica na interface entre líquidos imiscíveis ou na superfície de separação entre dois fluidos, formando monocamadas orientadas, é consequência da atividade superficial. Esse comportamento resulta do equilíbrio entre a tendência de adsorção e a tendência a mistura ou dissolução completa devido ao movimento térmico das moléculas. O processo de formação de uma monocamada adsorvida na superfície não é um processo instantâneo, ele é governado pela taxa de difusão do surfactante através da solução para a interface. (SHAW, 1975).

As moléculas no interior de um líquido estão sujeitas a forças de atrações iguais em todas as direções. As moléculas presentes na superfície de separação estão submetidas a forças de atração não-balanceadas ou não-equilibradas, do que resulta uma força em direção ao interior do líquido. Estas forças criam uma superfície com tensão mensurável devido a diferença de magnitude entre elas, isso é, as moléculas de cada fluido tentado interagir entre si e também com o fluido. No sistema representado na figura 3, as moléculas anfifílicas da solução orgânica se posicionam na zona interfacial com a parte polar da molécula voltada para a solução e a parte apolar voltada para a fase vapor formando assim a monocamada (DANDEKAR, 2013).

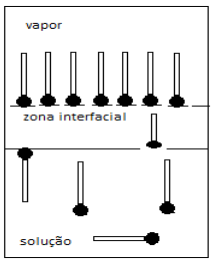
As moléculas situadas na superfície de separação líquido-ar submetidas as forças de atração não balanceadas resultam em uma força em direção ao interior do líquido com tendência a se contrair espontaneamente, explicáveis em termos de forças de atração de van der Waals (Shaw, 1975). As moléculas presentes na interface apresentam propriedades diferentes daqueles presentes nas fases do bulk que estão distantes da interface, essas contribuições possuem um papel significativo na termodinâmica de sistemas com fluidos imiscíveis em contato e devem ser consideradas quando os respectivos sistemas são objeto de estudo (EVERETT, 1988; DANDEKAR, 2013).

A adsorção molecular é um processo dinâmico e as propriedades das camadas adsorvidas são significantemente influenciadas pelo tempo de análise. A análise temporal da superfície formada e da pressão superficial fornece informações sobre os mecanismos

envolvidos na formação da interface. No entanto, propriedades mecânicas como a viscoelasticidade da interface, depois da expansão e compressão ou do cisalhamento da monocamada, fornece informações significativas por ser propriedades muito sensíveis a mudanças (KARBASCHI et al., 2014).

O estudo da dinâmica de adsorção na interface de uma monocamada pode ser realizado por meio de medidas de tensão superficial ao longo do tempo. No entanto, para um estudo mais completo do comportamento dinâmico interfacial é necessário estudar também a reologia dilatacional, entre outras propriedades (KARBASCHI et al., 2014).

Figura 3- Sistema binário contendo a representação das forças de interação de uma monocamada de moléculas anfifílicas



Fonte: Autora "adaptado de" Evans, Wennerstrom, 1999

3.2.1 Tensão superficial

A tensão superficial originada pelas forças não balanceadas presente na interface é expressa pela diferença de energia das moléculas localizadas na superfície do material. Essa propriedade representa a energia em excesso associada com interações intermoleculares na interface proveniente da adsorção de componentes da fase fluida na interface (DANDEKAR, 2013).

Como citado anteriormente, a presença de interface afeta a termodinâmica do sistema, em particular a energia superficial. Considerando processo de quebra de uma coluna de material da área de seção transversal A, o aumento da energia potencial do sistema que acompanha esse processo é medido pela quantidade de trabalho necessária para separar as "partes" reversivelmente contra as forças coesivas de atração entre elas. Se considerar que o processo é realizado a temperatura constante, o trabalho executado sobre o sistema corresponde ao aumento global de energia. Quando as "partes" estão completamente separadas, o aumento da energia é proporcional a área superficial criada e a energia é chamada de energia superficial em excesso, conforme descrito na equação 1 (EVERETT, 1988):

$$\Delta G = W = \gamma . \Delta A \qquad (1)$$

Onde G é a energia de Gibbs, W é o trabalho de formação da superfície, γ é a tensão superficial, dada em unidades de forca por comprimento, e A é a área superficial. O aumento da energia de Gibbs resulta da diferença entre as forças intermoleculares de moléculas da superfície em comparação com as que estão presentes na fase *"bulk"* (EVERETT, 1988). Na ausência de energia suficiente para realizar o trabalho, as fases irão se misturar formando um sistema monofásico (SHAW, 1975). Em um processo não-ideal, o aumento da energia é menor do que o trabalho realizado no processo, parte do trabalho é degradado em processo de fricção e se manifesta como calor (EVERETT, 1988).

A tensão superficial é definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área, por um processo isotérmico e reversível (EVANS; WENNERSTROM, 1999). À temperatura e pressão constantes, o trabalho de aumento de área contribui para o diferencial total de energia de Gibbs do sistema e define formalmente a tensão superficial, conforme as equações 2 e 3 (EVANS; WENNERSTROM, 1999).

$$dG = \gamma \, dA \tag{2}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial A}\right)_{T,P} \tag{3}$$

Onde γ é a tensão superficial, G é a energia de Gibbs, e A é a área superficial.

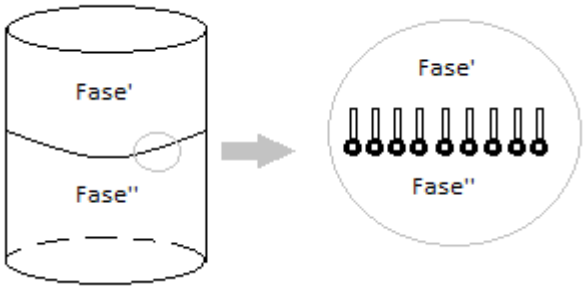
3.2.2 Termodinâmica de Interfaces

Considerando a divisão de um sistema em três partes, sendo o volume das fases *bulk* V' e V'' e a superfície que as separa é possível escrever a energia atribuída a essa superfície conforme a Equação 4:

$$U^{\sigma} = U - u'V' - u''V'' \tag{4}$$

Onde U é a energia interna do sistema e *u'* e *u"* são as energias internas por unidade de volume das duas fases.

Figura 4- Representação da interface contendo moléculas anfifílicas em um sistema binário



Fonte: Autora, 2019

No sistema representado na figura 4, assume-se quantidades extensivas de energia e volume de modo a facilitar o entendimento em relação a quantidades que variam continuamente na interface. O mesmo é considerado para a composição molecular de uma dada espécie *i* nas Equações 5 e 6 para um sistema de duas fases multicomponente:

$$n'_i = c'_i V' \tag{5}$$

$$n''_i = c''_i V'' \tag{6}$$

Onde n'_i e n''_i são o número de mols do componente i em cada fase;

c'_i e c''_i são as concentrações molares do componente i em cada fase;

V' e V'' são os volumes das fases presentes.

O número de mols total do componente i na interface é dado pela equação 7:

$$n_i^\sigma = n_i - c'_i V' - c''_i V'' \tag{7}$$

Sendo n_i o número de mols do componente i no sistema.

Com isso é possível definir a concentração do componente i na superfície, ou seja, a concentração superficial em excesso (Γ_i) do componente i, como dada através da equação 8:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \tag{8}$$

Onde o número de moles do componente i na interface é divido pela área superficial (A).

A energia interna total de um sistema aberto é dada pela equação 9:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \tag{9}$$

Analogamente às relações termodinâmicas utilizadas em sistemas de duas fases, a equação 10 é a equação correspondente para a energia interna de uma fase superficial σ:

$$U^{\sigma} = TS^{\sigma} - pV^{\sigma} + \gamma A + \sum_{i} \mu_i n_i^{\sigma} \tag{10}$$

Onde: p é a pressão do sistema;

V^{σ} é o volume superficial;

γ é a tensão superficial;

A é e área superficial;

S^{σ}é a entropia superficial;

μ_i é o potencial químico do componente i;

n_i^{σ} é o número de mols do componente i na interface;

T é a temperatura.

Diferenciando a equação 10 e combinando com a primeira e segunda leis da termodinâmica tem-se a Equação de Adsorção de Gibbs, equação 11, que relaciona a concentração em excesso, com a tensão superficial e o potencial químico do soluto. O potencial químico é o potencial de transformação a condições de temperatura, pressão e números de moles do sistema (exceto o do soluto) constantes. A Equação de Adsorção de Gibbs é uma das principais equações da termodinâmica de superfícies por relacionar a tensão superficial com o acúmulo de espécies na interface, permitindo a estimativa indireta de material adsorvido na interface (EVERETT, 1988).

$$S^{\sigma} dT - V^{\sigma} dp + A d\gamma + \sum_{i} n_i^{\sigma} d\mu_i = 0 \tag{11}$$

Logo, a pressão e temperatura constantes, obtém-se a isoterma de Gibbs, equação 12, que está relacionada com a tensão superficial (dγ) através da concentração em excesso do componente i:

$$- d\gamma = \sum_{i} \frac{n_i^{\sigma}}{A} d\mu_i = \sum_{i} \Gamma_i d\mu_i \tag{12}$$

Simplificando a Equação 12 para um sistema binário, resulta-se na Equação 13:

$$- d\gamma = (\Gamma_1 \, d\mu_1 + \Gamma_2 \, d\mu_2) \tag{13}$$

Para um sistema contendo moléculas anfifílicas (figura 4), a tensão superficial diminui com o aumento da concentração da solução, tendendo a alcançar um patamar de estabilidade quando a superfície for saturada. Quando a concentração aumenta, o potencial químico também

aumenta e diminui a tensão superficial que influência o processo de adsorção interfacial (EVANS; WENNERSTROM, 1999).

3.2.2.1 Equilíbrio de fases

A Regra de fase de Gibbs define o número de variáveis independentes que necessitam ser conhecidas para definir o estado termodinâmico do equilíbrio de fases, qual representa o grau de liberdade do sistema. A equação de estado de um sistema de um componente pode ser escrita pela equação 14. Ela demonstra que, para um sistema monocomponente, três variáveis independentes determinam o estado de equilíbrio. É possível diferenciar as variáveis em extensivas, isto é, variáveis que variam de acordo com o tamanho do sistema (V e n) e variáveis intensivas, que são independentes da quantidade do sistema (T e P).

$$F(V, n, P, T) = 0 \tag{14}$$

Em um sistema contendo dois componentes, uma terceira variável independente deve ser adicionada. Esta representa a fração molar do segundo componente, descrita na equação 15. Com isso, o número de graus de liberdade desse sistema é igual a 3.

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{15}$$

Generalizando para sistemas com número de componentes (c) e número de fases (p) define-se a Regra de Fase de Gibbs, conforme equação 16.

$$f + p = c + 2 \tag{16}$$

Para um sistema com duas fases (α e β) em equilíbrio, as energias de Gibbs de cada componente em cada uma das fases são iguais (equação 17):

$$G_\alpha^0(T, P) = G_\beta^0(T, P) \tag{17}$$

À temperatura e pressão constantes, o estado de equilíbrio de um sistema bifásico contendo misturas binárias entre as fases α e β é definido pelo mínimo valor da energia de Gibbs, segundo as equações 19 e 20. As respectivas mudanças de energia de Gibbs são descritas pelas equações 21 e 22.

$$G = G^\alpha + G^\beta \tag{19}$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta \tag{20}$$

$$dG^{\alpha} = \mu_1^{\alpha} dn_1^{\alpha} + \mu_2^{\alpha} dn_2^{\alpha} \quad (21)$$

$$dG^{\beta} = \mu_1^{\beta} dn_1^{\beta} + \mu_2^{\beta} dn_2^{\beta} \quad (22)$$

Como a quantidade de matéria é constante: $dn_1^{\beta} = -dn_1^{\alpha}$ e $dn_2^{\beta} = -dn_2^{\alpha}$, com essa simplificação é possível obter a equação 23.

$$dG = (\mu_1^{\alpha} - \mu_1^{\beta}) dn_1^{\alpha} + (\mu_2^{\alpha} - \mu_2^{\beta}) dn_2^{\alpha} \quad (23)$$

A partir da equação 23 conclui-se que o $dG = 0$ ocorre quando o potencial químico de ambos componentes é igual nas duas fases e podem variar independentemente de acordo com a fração molar de cada fase. A equação 24 apresenta a definição do potencial químico.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,nj} \quad (24)$$

Sendo μ_i o potencial químico do componente i, G a energia de Gibbs e n_i é o número de moles do componente i.

Para sistemas coloidais complexos, a estabilidade do sistema é controlada pelas mudanças na tensão superficial e na área, conforme equação 25.:

$$dG = \gamma . dA + A . d\gamma \quad (25)$$

Onde dG corresponde ao diferencial da energia de Gibbs, γ corresponde a tensão superficial e A a área superficial.

3.2.2.2 *Compressibilidade isotérmica*

Compressibilidade isotérmica é definida, na equação 26, como (DAVIES; RIDEAL, 1963):

$$K_T = -\frac{1}{A}\left(\frac{\partial A}{\partial \pi}\right)_T = -(\partial lnA/\partial \pi)_T \quad (26)$$

Onde K_T é a compressibilidade isotérmica (m/mN);

A é a área superficial (m²/mg);

π é a pressão superficial (mN/m);

T é a temperatura.

A compressibilidade isotérmica está relacionada com a elasticidade do filme. O módulo de elasticidade (E) é definido como o recíproco da compressibilidade isotérmica (K_T^{-1}). Elevados valores do módulo de elasticidade indicam filmes altamente compressíveis (DAVIES; RIDEAL, 1963; SMABY et al., 1997).

Para filmes com o produto π.A igual a uma constante, o módulo de elasticidade tende ao valor da pressão superficial, portanto, para uma superfície livre de compostos superficiais o valor do módulo de elasticidade é igual a zero e aumenta com a presença de materiais com atividade interfacial. Em geral, o módulo de elasticidade está relacionado com o estado do filme, aumentando conforme mais condensado é o filme (DAVIES; RIDEAL, 1963).

3.2.3 Espalhamento

Quando uma gota de óleo insolúvel é colocada sobre uma superfície limpa de água ela pode se comportar de acordo com diferentes situações. A gota pode permanecer com uma lente em cima da água, ou pode espalhar-se como um filme duplo (SHAW, 1975), como ilustrado na figura 5.

Figura 5- Espalhamento de óleo em água formando uma monocamada

Fonte: Autora “adaptado de” Shaw, 1975

O coeficiente inicial de espalhamento é definido na equação 27. As diferentes tensões interfaciais da equação 27 são medidas antes de ocorrer a saturação mútua dos líquidos em questão. A condição para um espalhamento inicial é, portanto, coeficiente inicial de espalhamento nulo ou positivo (DAVIES; RIDEAL, 1963).

$$S = \gamma_{água/ar} - (\gamma_{óleo/ar} + \gamma_{óleo/água}) \quad (27)$$

Onde S é o coeficiente de espalhamento, $\gamma_{água/ar}$ é a tensão interfacial na superfície água/ar, $\gamma_{óleo/ar}$ é a tensão interfacial na superfície óleo/ar e $\gamma_{óleo/água}$ é a tensão interfacial na superfície óleo/água.

O coeficiente inicial de espalhamento para a situação de formação de uma monocamada com uma gota de óleo depositada sobre uma superfície de água pode ser relacionado aos trabalhos de adesão do óleo sobre água e coesão do óleo, equações 28 e 29 respectivamente, na equação 30. O trabalho de adesão representa o trabalho para separar uma unidade de área de interface líquido-líquido, com a formação de duas interfaces separadas. Por outro lado, o trabalho de coesão representa o trabalho necessário para remover uma coluna de líquido de seção transversal de área unitária. Isso significa que ocorre um espalhamento quando a adesão do óleo sobre a água é mais forte que a coesão entre as moléculas do óleo (DAVIES; RIDEAL, 1963).

$$W_{óleo/água} = \gamma_{óleo/ar} + \gamma_{água/ar} - \gamma_{óleo/água} \quad (28)$$

$$W_{óleo} = 2\gamma_{óleo/ar} \quad (29)$$

$$S = W_{óleo/água} - 2\gamma_{\frac{óleo}{ar}} = W_{óleo/água} - W_{óleo} \quad (30)$$

Onde S é o coeficiente de espalhamento, $W_{óleo/água}$ é o trabalho de adesão do óleo na superfície água, $\gamma_{óleo/ar}$ é a tensão interfacial na superfície óleo/ar, $\gamma_{óleo/água}$ é a tensão interfacial na superfície óleo/água, $\gamma_{água/ar}$ é a tensão superficial da superfície de água pura em contato com o ar e $W_{óleo}$ é o trabalho de coesão do óleo.

Impurezas na fase óleo podem reduzir a tensão interfacial entre óleo e água o suficiente para deixar o coeficiente de espalhamento inicial positivo. Impurezas na fase aquosa geralmente reduzem o coeficiente, já que a tensão superficial da água diminui mais do que a tensão interfacial óleo/água por ação das impurezas, especialmente se a tensão do óleo em água apresenta um valor baixo. Assim, o óleo se espalhará sobre uma superfície limpa de água, mas não sobre uma superfície contaminada (DAVIES; RIDEAL, 1963).

O coeficiente inicial de espalhamento não leva em consideração a saturação mútua de um líquido com o outro. A saturação dos líquidos influencia na tensão interfacial, alterando, portanto, o valor do coeficiente de espalhamento, tornando-o negativo, ou seja, o estado final da interface se mostra desfavorável ao espalhamento, cessando o espalhamento inicial e provocando uma retração do filme, que passa a formar lentes achatadas (DAVIES; RIDEAL, 1963; SHAW, 1975).

3.2.4 Filmes Monomoleculares Interfaciais

Em um sistema bifásico composto por moléculas anfifílicas e uma fase aquosa e outra orgânica, as moléculas anfifílicas tendem a formar uma superfície de separação com os grupos

hidrofílicos voltados para a fase aquosa e os grupos hidrofóbicos voltados para a fase óleo, formando um filme molecular insolúvel, que representa um caso de adsorção em superfícies líquidas onde as moléculas envolvidas se concentram na interface em uma camada monomolecular (SHAW, 1975).

Por meio do estudo das propriedades da monocamada é possível obter informações a respeito do tamanho, forma e orientação das moléculas isoladas. As monocamadas bidimensionais podem existir em estados físicos diferentes, dependendo da intensidade das forças adesivas laterais entre as moléculas do filme, analogamente ao que acontece em estruturas tridimensionais e os estados gasoso, líquidos e sólido (SHAW, 1975).

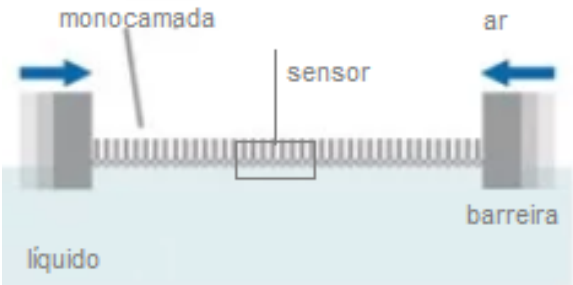
Técnicas experimentais, tais como a cuba de Langmuir, permitem a estruturação de monocamadas interfaciais com um controle preciso de espessura, orientação molecular e densidade de empacotamento. O estudo de monocamadas superficiais possibilita a obtenção de informações sobre a compressibilidade e relaxação de filmes, que refletem efeitos de interações intermoleculares e transição de fase. Estudos da reologia de filmes interfaciais fornecem informações sobre a viscoelasticidade que impactam fortemente sobre a estabilidade de emulsões e espumas.

Um filme de Langmuir consiste em uma camada monomolecular de compostos com características anfifílicas. A monocamada é construída espalhando-se a subfase sobre a superfície da cuba e adicionando a amostra a ser analisada sobre ela, a monocamada é comprimida pelas barreiras para reduzir a área molecular média de cada molécula, enquanto isso, o sensor de pressão (placa de Wilhelmy) monitora as alterações desse parâmetro, a figura 6 demonstra esse sistema. Conforme a compressão acontece, as moléculas começarão a interagir, causando aumento na pressão superficial (π) de acordo com a equação 31 (SHAW, 1975):

$$\pi = \gamma_o - \gamma \tag{31}$$

Onde γ representa a tensão superficial na presença de monocamada e γo representa a tensão superficial na ausência de monocamada (condição de subfase pura).

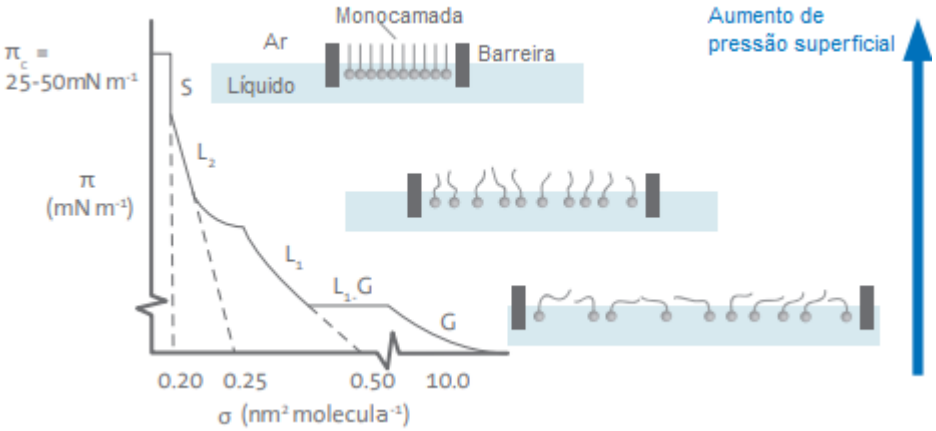
Figura 6 - Sistema formado pela cuba de Langmuir e o filme monomolecular deposto sobre ela



Fonte: Biolin Scientific, 2019.

Uma isoterma pressão-área fornece informações sobre a área média por molécula, sobre as interações entre as moléculas e sobre a compressibilidade da monocamada. A isoterma geralmente descreve o estado de filmes interfaciais, que podem ser categorizadas de acordo com as interações intermoleculares estabelecidas no filme, como filme gasoso (G), filme líquida (L) e filme sólido (S). A isoterma e o modelo de dispersão das moléculas nas diferentes fases que constituem o estado do filme estão exemplificados na figura 7 (BIOLIN SCIENTIFIC, 2019).

Figura 7- Isoterma e representação do espalhamento de moléculas de acordo com os estados do filme



Fonte: Biolin Scientific, 2019

A classificação dos filmes moleculares se baseia nas forças de adesão lateral entre as moléculas do filme. Fatores como ionização, pH da subfase, temperatura, geometria e orientação das moléculas do filme exercem grande influência na determinação da natureza do filme. Os filmes condensados apresentam forte empacotamento de moléculas orientadas em direção à superfície, a coesão de cadeias carbônicas é suficiente para manter as moléculas sob forma de pequenos agregados sobre a superfície, devido a isso a pressão superficial permanece

baixa à medida que o filme é comprimido e aumenta conforme as moléculas começam a se agrupar. A tentativa de comprimir o filme nesse estado além de sua área limitante pode levar à ruptura do filme. Filmes expandidos não apresentam semelhança às estruturas tridimensionais, nesse estado a área ocupada é maior que a dos filmes condensados e apresentam comportamento de líquidos altamente compressíveis. Nos filmes gasosos as moléculas devem ter baixa relação entre tamanho molécula e área disponível e não deve haver significante adesão lateral entre elas, de modo a apresentar movimento livre sobre a superfície.

Através de testes com variação de frequência de oscilação das barreiras é possível determinar propriedades reológicas de filmes interfaciais como, por exemplo, o módulo de elasticidade e seus componentes elástico e viscoso. As barreiras oscilam a uma frequência determinada previamente a partir do ensaio de varredura de frequência, alterando a área molecular.

Na pressão máxima, a resistência da monocamada pode atingir o seu limite, levando ao colapso do filme. Esse ponto é observado com uma quebra acentuada na isoterma, que representa o colapso da monocamada e uma tendência à sobreposição das moléculas. Em geral, a pressão de colapso é o valor máximo de pressão superficial atingido durante a compressão antes de sofrer a ruptura e fragmentação do filme (BRANDAL, 2005).

3.2.5 Reologia de Interfaces

A reologia é a ciência das deformações e fluxos de matéria e estuda como a matéria se deforma ou escoa quando submetida a esforços originados por forças externas. Por meio do estudo da reologia é possível obter informações de como o fluido se comporta em diversas etapas da produção do petróleo. A definição de parâmetros reológicos permite especificar e qualificar fluidos, materiais viscosificantes, petróleo e derivados (MACHADO, 2002).

A deformação de um corpo pode ser elástica, isto é, espontânea e reversível ou pode ser uma deformação irreversível, conhecida como uma deformação viscosa. O trabalho utilizado na deformação elástica do corpo é recuperado quando o corpo retorna completamente ao seu estado original não deformado. Na deformação viscosa, o trabalho utilizado para manter o escoamento é dissipado como calor e não é mecanicamente recuperado (EVERETT, 1988; MACHADO, 2002).

Define-se como corpo elástico ideal o material que se deforma reversivelmente quando um esforço é aplicado e recupera seu volume e forma original, bem como a energia de deformação, imediatamente após o alívio. A deformação resultante é proporcional à tensão

aplicada. Um corpo elástico ideal pode ser representado através de uma mola, a qual está sujeita a se deformar por meio de esforços oscilantes, quando a tensão for máxima, a deformação também será.

Um sistema viscoso ideal pode ser representado por um amortecedor hidráulico, onde o pistão está imerso em fluido viscoso dentro de um cilindro e pode se deslocar por meio do eixo pivotado. A deformação viscosa pode ser expressa em função da taxa de cisalhamento que é a relação entre a variação da velocidade de escoamento e a distância entre camadas ou partículas discretas de fluido.

O comportamento viscoelástico é abordado teoricamente por meio da combinação dos modelos de mola e amortecedor hidráulico pela teoria de Kelvin-Voigt por associação em paralelo onde a tensão total é a soma das tensões parciais de cada componente e a deformação é calcula de forma senoidal, e pela teoria de Maxwell por meio de associação em série onde a tensão total é igual a tensão de cada componente e a deformação total é a soma da deformação de cada parcela (MACHADO, 2002).

A elasticidade dilatacional da superfície descreve o termo de energia elástica armazenada em monocamadas, se refere principalmente a variação de tensão interfacial com o alcance de superfície relativa devido a uma mudança na área superficial, desconsiderando qualquer dissipação. A viscosidade dilatacional, por sua vez, se refere aos processos de relaxamento dentro da interface com as interações com a subfase. Enquanto as interações com a subfase são controladas principalmente por difusão, os processos de relaxamento que acontecem na interface são reorientação molecular, mudanças conformacionais e processo de agregação (KARBASCHI et al., 2014).

Materiais de natureza coloidal evidenciam geralmente um comportamento viscoelástico, isto é, intermediário ao comportamento dos fluidos viscosos newtonianos e dos sólidos elásticos *hookeanos*. Quando esses materiais são estressados, parte da energia é armazenada elasticamente, com partes do sistema sendo deformadas em novas posições de desequilíbrio em relação umas às outras, e o restante da energia é dissipara como calor, com várias partes do sistema fluindo para novas posições de equilíbrio em relação umas às outras. Se o movimento relativo das partes em desequilíbrio é dificultado, a deformação elástica e recuperação do material é dependente do tempo, apresentando assim, uma elasticidade retardada (SHAW, 1975). O módulo de elasticidade E, como dado pela Equação 32, pode ser expresso pela razão entre a tensão aplicada e a deformação gerada (MACHADO, 2002):

$$E = \frac{\tau_{máx}}{d^*_{máx}} \tag{32}$$

Onde E representa a resistência total de um material a uma deformação aplicada e $\tau_{máx}$ e $d^*_{máx}$ são a tensão e a taxa de cisalhamento máximas, respectivamente.

O módulo de elasticidade (E) é definido como o recíproco da compressibilidade isotérmica (K_T^{-1}), correspondendo ao inverso da compressibilidade isotérmica, conforme a equação 33.

$$E = -\left(\frac{d\pi}{d\ lnA}\right)_T = -A.\left(\frac{d\pi}{dA}\right)_T \tag{33}$$

O módulo de elasticidade E pode ser descrito contendo uma parte real e uma parte imaginária, que contempla suas componentes viscosa e elástica, na equação 34 (MACHADO, 2002):

$$E = E' + iE'' \tag{34}$$

Sendo E' o módulo elástico, representado pela equação 35, que indica a parcela equivalente de energia proveniente da tensão aplicada que é temporariamente armazenada na interface. E'' é o módulo viscoso, que expressa a energia utilizada no escoamento, definida matematicamente pela equação 36 (MACHADO, 2002).

$$E' = E^*.\cos\delta = \frac{\tau_{máx}}{d^*_{máx}}.\cos\delta \tag{35}$$

$$E'' = E^*.\operatorname{sen}\delta = \frac{\tau_{máx}}{d^*_{máx}}.\operatorname{sen}\delta \tag{36}$$

Sendo δ o ângulo de fase, também denominado de ângulo de perda, definido pela equação 37. Se o filme for perfeitamente elástico, o ângulo de fase é igual à zero, o módulo viscoso é zero e consequentemente o módulo de elasticidade (E) será igual ao módulo elásticos (E') e se o filme for perfeitamente viscoso, o ângulo de fase é 90°, resultando em módulo elástico igual à zero e o módulo de elasticidade (E) igual ao módulo viscoso (E'') (MACHADO, 2002). O ângulo de fase dos materiais viscoelásticos encontram-se entre $0 < \delta < 90°$. Ele pode ser obtido relacionando os módulos elástico e viscoso, conforme equação 37. Se o ângulo for maior que 1, a monocamada apresenta comportamento viscoso predominante, enquanto que se for menor que 1, o comportamento elástico predomina (MACHADO, 2002).

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \tag{37}$$

Para materiais viscoelásticos, o módulo de elasticidade (E) e a tangente do ângulo de fase dependem da frequência empregada. Os resultados experimentais de E e δ, dentro de um intervalo de frequência, fornecerá curvas reológicas que fornecem informações a respeito da viscosidade do material analisado. Um declínio na curva de ângulo de fase versus frequência, com intervalo entre 0 e 90° sugere um decréscimo da viscosidade e um aumento correspondente no comportamento elástico do líquido testado (MACHADO, 2002).

Filmes estáveis são caracterizados pela variação da espessura que leva ao aumento da energia livre. Esses filmes respondem lentamente a mudanças para que o equilíbrio seja mantido, contudo, muitos dos distúrbios aos quais os filmes são submetidos, por exemplo, vibrações e correntes de ar, são de curta duração. Sobre estas condições, se o filme é esticado rapidamente, a concentração superficial do surfactante diminui e de acordo com a equação de Gibbs (13), a tensão superficial aumenta, assim opondo-se ao movimento de alongamento. Da mesma forma, na compressão da superfície, a concentração aumenta, a tensão superficial diminui e a região comprimida é esticada novamente pelo gradiente de tensão superficial, com isso o filme apresenta elasticidade. No entanto, se essa variação for muito grande, a concentração do filme pode ser tão reduzida que moléculas adsorvidas não apresentam mais o impedimento energético necessário e o filme entrará em colapso. Uma vez que um trecho se afina, ele se propaga espontaneamente, reduzindo a área de superfície do sistema e todo o filme é interrompido (EVERETT, 1988).

O módulo de elasticidade de monocamadas é uma propriedade de grande importância para estabilidade de espumas e emulsões, para retardo da circulação em quedas e para o amortecimento de ondas e ondulações (DAVIES; RIDEAL, 1963). E como descrito anteriormente, asfaltenos e resinas são considerados responsáveis pela estabilização de emulsões água em óleo e essas emulsões são indesejáveis por diversas razões, incluindo corrosão da tubulação, custos adicionais com recuperação e transporte do óleo e maior impacto ambiental no derramamento no oceano (LOBATO et al, 2017).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção são descritos os materiais utilizados e os procedimentos realizados.

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de óleo cru oriundo da reserva petrolífera nacional.

Os solventes orgânicos utilizados foram: tolueno, n-pentano, diclorometano e metanol. Todos os solventes são da marca Sigma.

4.2 MÉTODOS

A seguir são descritos os procedimentos realizados.

4.2.1 Fracionamento SARA

O procedimento envolve a extração e quantificação das frações SARA do óleo cru. Asfaltenos são extraídos por precipitação com n-alcanos de baixa massa molecular, segundo o procedimento padrão IP 143 definido pelo Instituto do Petróleo. Resinas, saturados e aromáticos são separados por extração em fase sólida com sílica ativada, utilizando coluna cromatográfica aberta e eluição com solvente.

As frações asfaltenos (C5I) são extraídas, em função de sua solubilidade, por precipitação com n-pentano, conforme descrito a seguir e esquematicamente ilustrada na figura 8. Em geral, 800 ml de floculante (n-pentano ou n-heptano) são adicionados a 20 g de petróleo e a mistura é mantida sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente (~20ºC). O precipitado sólido produzido, contendo a fração asfaltênica, deve ser filtrado a vácuo com filtro de papel Whatman 42 e separado da fase solúvel (óleo desasfaltenizado). Os asfaltenos são extraídos do precipitado utilizando-se um extrator Soxhlet com n-pentano (para extração da fração C5I) por tempo suficiente para garantir que a solução em contato com o sólido apresente total translucidez.

Figura 8- Fluxograma do processo de extração das frações do petróleo

Fonte: Autora "adaptado" de Santos et al., 2006

O óleo desasfaltenizado, livre de asfaltenos, deve ser levado a uma coluna cromatográfica para separação das frações saturado, aromático e resina, por meio de extração em fase sólida. Uma descrição do processo é apresentada por Loh et al (2007). Foi empregado o método de extração em coluna aberta, utilizado uma coluna de vidro. A coluna é preenchida com sílica ativada. O óleo desasfaltenizado é alimentado na coluna e adsorve sobre a sílica. A fração *saturados* deve ser eluída com n-alcano. A fração *aromáticos* deve ser eluída com tolueno. Por fim, uma mistura tolueno/metanol é adicionada à coluna para a recuperação da fração resina. Para cada fração separada, o solvente é eliminado por meio de rotoevaporação e o extrato livre de solvente é analisado em termos composicionais e de atividade interfacial.

4.2.2 Ensaios com a Cuba de Langmuir-Blodgett

A avaliação da orientação das moléculas no filme, sua natureza e sua homogeneidade é realizada pelo levantamento das curvas π x A (pressão superficial - área), através da construção de monocamadas de Langmuir. Foram avaliados sistemas contendo as frações SARA e o óleo puro e também sistemas de misturas da fração asfaltenos com resinas em diferentes proporções.

A determinação da pressão superficial é realizada em uma cuba de Langmuir-Blodgett (Biolin Scientific, Suécia), com área de 242,25 cm² (32,3 × 7,5 cm). A cuba é equipada com duas barreiras móveis construídas em Delrin hidrofílico com o propósito de se reduzir a área superficial entre elas. Água desionizada e bidestilada, com pH e condutividade controlada, foi utilizada como subfase. A temperatura da subfase foi mantida constante 20°C, através de um

banho de refrigeração (Julabo, Alemanha). As amostras a serem analisadas são espalhadas na superfície da água a partir de soluções de diclorometano. O volume de 50 µl de solução de diclorometano foi utilizada em cada teste. O sistema deve permanecer estático por no mínimo 30 minutos antes das medidas para que o solvente possa evaporar, formando uma monocamada. Testes foram realizados com velocidade da barreira constante a 10 mm.min-1. A placa de Wilhelmy é o sensor responsável por identificar as alterações da pressão superficial do filme conforme as barreiras se movimentam e comprimem a amostra em análise.

4.2.2.1 Ensaios a compressão constante

Foram realizados ensaios com o modo da barreira a compressão constante com os parâmetros descritos na Tabela 1, para avaliar o comportamento de transição de fases com a histerese entre as curvas de pressão superficial e, consequentemente, avaliar a viscoelasticidade do filme. As amostras submetidas a esse teste foram: solução de asfaltenos, solução de saturados, solução de aromáticos, solução de resinas, solução de óleo puro e soluções com a mistura de asfaltenos e resinas em diferentes proporções conforme Tabela 2.

Tabela 1- Parâmetros de configuração dos ensaios a compressão constante

Método de Compressão	Constante
Opção de gravação	Do Go até o Stop
Opção de Target	Pressão Superficial
Parâmetros de Compressão	Target = 150 mN/m Taxa = 10 mm/min Número de ciclos = 2 Tempo de espera antes de iniciar a expansão= 30s

Fonte: Autora, 2020

Tabela 2- Proporções das misturas de asfaltenos e resinas submetidas ao ensaio de compressão constante

Misturas	C5I	Resina
1	0,2	0,8
2	0,4	0,6
3	0,6	0,4
4	0,8	0,2

Fonte: Autora, 2020

4.2.2.2 Ensaios com barreiras oscilatórias

Adicionalmente, a viscoelasticidade do filme superficial foi avaliada através de ensaios com mudança contínua da área por meio de expansão e compressão (modo barreira oscilante) com os parâmetros descritos na Tabela 3.

Inicialmente foram realizados testes de varredura de frequência para quatro pressões superficiais diferentes, selecionadas como "target", isto é, quando o filme atingir essa pressão superficial, inicia-se a oscilação. A medição deve continuar por no mínimo 10 oscilações para garantir um resultado satisfatório para análise. Para cada valor de pressão superficial, realizou-se o ensaio com dez valores diferentes frequência de oscilação das barreiras, conforme Tabela 4.

Tabela 3- Parâmetros de configuração dos ensaios no método de barreira oscilatória

Método de Compressão	Barreira Oscilatória
Opção de gravação	Do Target até o Stop
Opção de Target	Pressão Superficial
Parâmetros de Compressão	Target (mN/m) Frequência (mHz) Tempo de espera após o target atingido = 60s

Fonte: Autora, 2020

Tabela 4- Valores de pressão superficial e frequência adotados nos ensaios de varredura de frequência

Pressão Superficial (mN/m)	10, 20, 30, 40
Frequência (mHz)	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250

Fonte: Autora, 2020

Fornecendo os valores de deformação máxima e frequência, nesse caso, a pressão superficial é inserida como parâmetro de resposta referente a deformação máxima, o software retorna os valores do módulo de elasticidade e ângulo de fase em função da frequência.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados e a discussão dos dados obtidos.

5.1 FRACIONAMENTO SARA

Foram realizadas duas extrações do mesmo óleo, para obter-se a quantidade suficiente para a realização dos testes. Na primeira extração foram pesados 20g do óleo, colocado em agitação com 800 ml de n-pentano e na segunda extração utilizou-se 15g de óleo com 600 ml de n-pentano. As massas das frações resultantes da extração encontram-se descritas na Tabela 5.

Tabela 5- Resultado do balanço de massa para o óleo fracionado em duplicata

	Extração 1		**Extração 2**	
Frações	**Massa (g)**	**(%)**	**Massa (g)**	**(%)**
Asfaltenos	1,40	7,00	1,60	10,67
Saturados	5,66	28,30	6,93	46,20
Aromáticos	6,99	34,95	3,40	22,67
Resinas	1,04	5,20	0,42	2,80
Total	15,09		12,35	
Massa de óleo pesada	20,00		15,00	
Perdas (%)	24,55		17,67	

Fonte: Autora, 2020

A porcentagem de perda resultante do procedimento experimental realizado foi de 24,55% para a primeira extração e de 17,67% para a segunda extração.

5.2 REOLOGIA DILATACIONAL

A reologia dilatacional foi estudada por meio de uma série de ensaios de varredura de frequência a fim de identificar comportamento de filmes viscoelásticos.

5.2.1 Ensaio de varredura de frequência

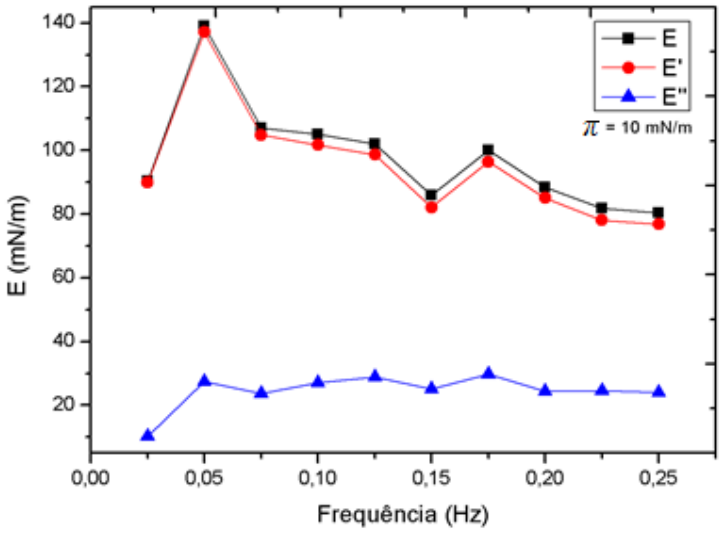
Na configuração de “barreiras oscilatórias” realizou-se os ensaios de varredura de frequência, com quatro valores de pressão superficial estipulados como “*target*” e obteve-se os

valores do módulo de elasticidade (E) e seus componentes, o módulo elástico (E') e o módulo de viscoso(E'') e também o resultado do ângulo de fase (**δ**)**.** Os resultados para os diferentes "targets" encontram-se nas Tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4 no apêndice A.

5.2.1.1 Módulo de elasticidade e seus componentes

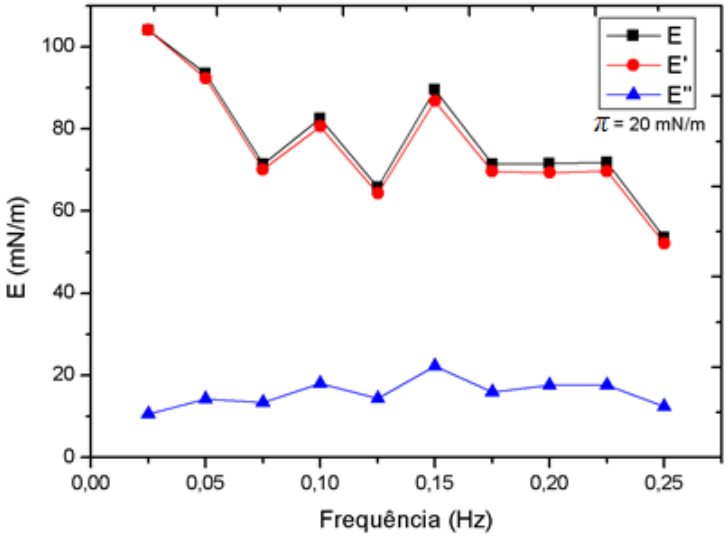
Os gráficos obtidos por meio da realização dos ensaios estão representados nas figuras 9, 10, 11 e 12 para as pressões superficiais igual à 10 mN/m, 20 mN/m, 30 mN/m e 40 mN/m, respectivamente.

Figura 9- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =10 mN/m



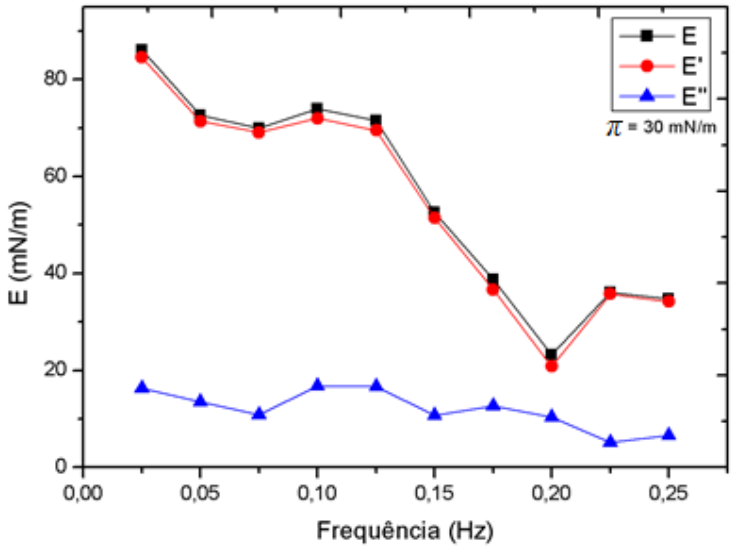
Fonte: Autora, 2020

Figura 10- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =20 mN/m



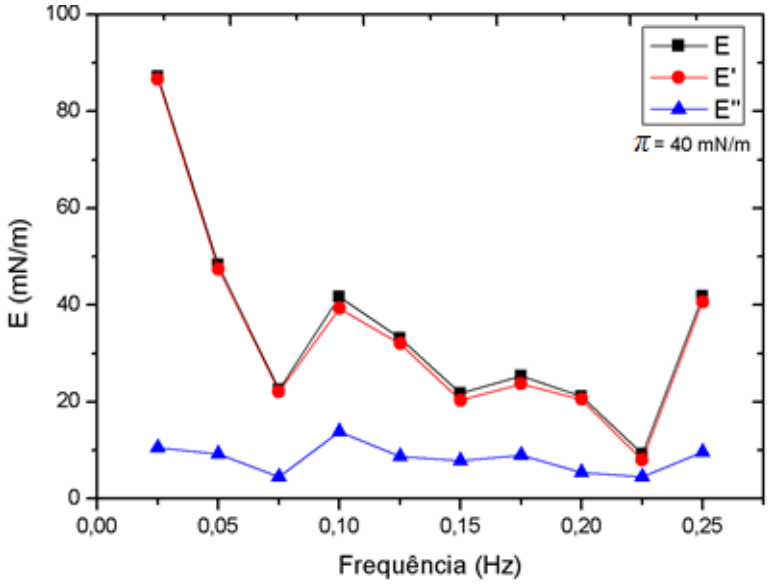
Fonte: Autora, 2020

Figura 11- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =30 mN/m



Fonte: Autora, 2020

Figura 12- Módulo de elasticidade dilatacional de filmes de asfaltenos C5I à T = 20 °C e π =40 mN/m



Fonte: Autora, 2020

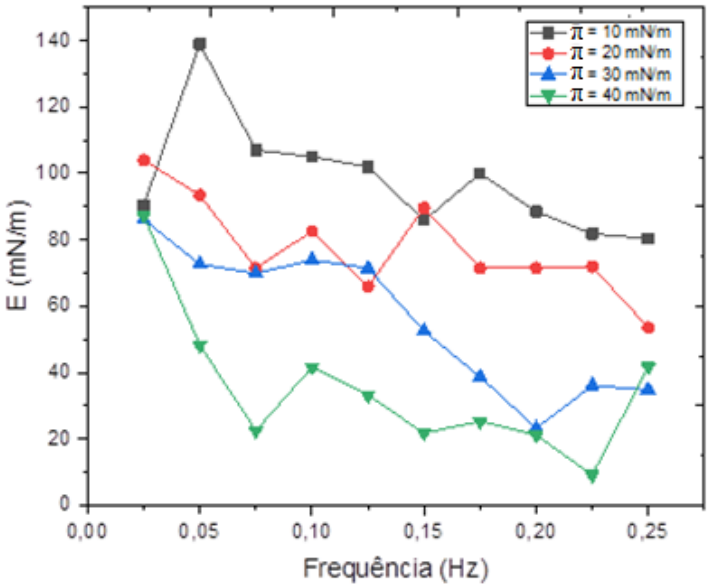
Os resultados dos testes de varredura de frequência mostram que filmes de asfaltenos extraídos do petróleo apresentam comportamento predominantemente elástico, qual é denotado pela maior contribuição do módulo elástico sobre o módulo de elasticidade. Este

comportamento é típico de filmes sólidos. O aumento da frequência de oscilação causa redução no módulo elástico, enquanto tem pequena influência sobre que o módulo viscoso. Desta forma, o aumento da frequência de oscilação torna o valor do módulo elástico mais próximo do valor do viscosos, caracterizando comportamento típico de filmes viscoelásticos. As figuras 9-12 mostram que à medida que a pressão superficial do sistema aumenta, o módulo viscoso é reduzido. Nestes testes, não foram verificadas regiões de regime viscoelástico linear.

5.2.1.2 Influência da pressão superficial no módulo de elasticidade.

Os ensaios com barreira oscilante, variando frequência para cada valor de pressão superficial selecionado como "target" proporcionam a análise da influência da variação da pressão no módulo de elasticidade, conforme figura 13.

Figura 13- Módulo de elasticidade (E) como função da frequência a diferentes pressões superficiais



Fonte: Autora, 2020

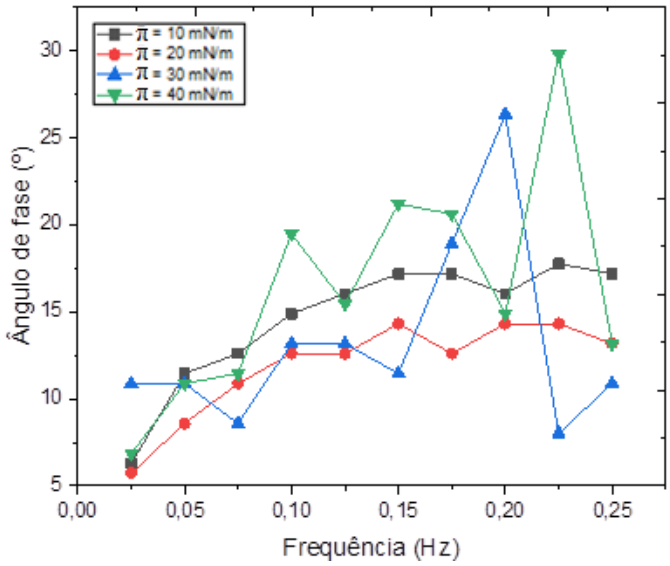
Os valores do módulo de elasticidade estão relacionados com o estado físico do filme. A figura 13 mostra que o módulo de elasticidade decresce com o aumento da pressão superficial, seguindo a ordem E_{10} (π=10mN/m) > E_{20} (π=20mN/m) E_{30} (π=30mN/m) > E_{10} (π=40mN/m). Os valores de E de filmes de asfaltenos variam de ~140mN/m (π=10mN/m, f=0,05Hz) à ~10 mN/m (π=40mN/m, f=0,225Hz). Em pressões superficiais elevadas (π > 30

mN/m), para dada frequência de oscilação, há uma leve tendência de aumento do módulo de elasticidade, indicando um arranjo molecular do filme.

Com o aumento da frequência, é possível observar a diminuição do módulo de elasticidade para todas as pressões estudadas, isto é, quando o filme está submetido a uma maior agitação das barreiras, as moléculas não possuem tempo para se reorientarem fazendo com que o comportamento elástico diminua, mas ainda se encontra como a parcela dominantes sobre a atividade das moléculas.

5.2.1.3 Influência da pressão superficial no ângulo de fase

Figura 14- Ângulo de fase (δ) como função da frequência a diferentes pressões superficiais



Fonte: Autora, 2020

O ângulo de fase dos materiais viscoelásticos encontram-se entre $0 < \delta < 90°$. Os valores obtidos nos ensaios estão entre 6° e 29° aproximadamente. Para as pressões superficiais de 10 mN/m e 20 mN/m o ângulo de fase mostra um aumento conforme o aumento da frequência. Para as pressões de 30 mN/m e 40 mN/m há grande oscilação do ângulo de fases à medida que a frequência aumenta, refletindo os efeitos das interações intermoleculares em filmes mais comprimidos. Comparando resultados de módulo de elasticidade e ângulo de fase para as pressões superficiais de 10 mN/m e 20 mN/m é possível identificar o comportamento inverso dos parâmetros analisados. Conforme a frequência aumenta, o módulo de elasticidade diminui e o ângulo de fase aumenta. Isso ocorre devido a redução do processo de relaxação.

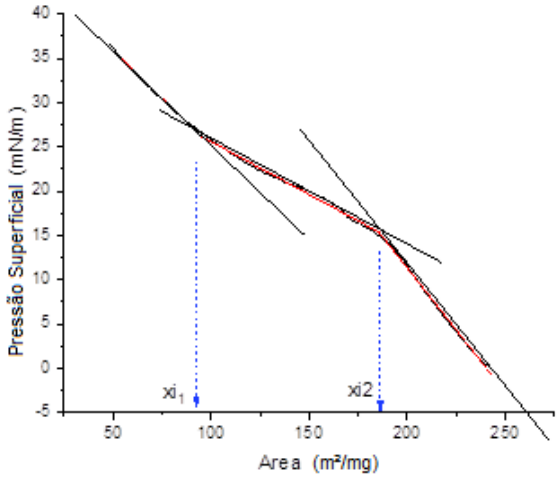
5.3 COMPORTAMENTO DE FASES DE FILMES DOS ANFÍFILICOS DO PETRÓLEO.

Na configuração de “compressão constante” realizou-se os ensaios com um ciclo de compressão e expansão do filme com o objetivo de visualizar a histerese e o comportamento de fase de cada uma das frações analisadas em relação ao tempo, sendo elas: saturados, aromáticos, asfaltenos, resinas, óleo puro e soluções das misturas de resinas e asfaltenos em diferentes proporções, conforme descrito na Tabela 2.

Como resultado obteve-se a curva de pressão superficial em função da área superficial específica (área superficial por massa de fração adicionada), uma vez que a distribuição da massa molecular média de asfaltenos não foi determinada. A partir do ajuste por meio do modelo adequado à curva obteve-se dados de transição de fases.

Por meio do software Origin as curvas obtidas foram ajustadas seguindo o modelo piecewise PWL3, ilustrado na figura 15, e descrito pelas Equações 38 a 42, este uniu em uma equação ajustes singulares para cada inclinação encontrada na curva, permitindo que as curvas fossem ajustadas por um único modelo.

Figura 15- Representação do ajuste do modelo piecewise PWL3



Fonte: Autora, 2020

Sendo Transição 1 (xi2) referente a primeira transição de fase;

Transição 2 (xi1) referente a segunda transição de fase;

Pressão superficial (y1 e y2) em que ocorre as transições.

$$y = a_1 + k_1 x \qquad (x < x_{i1}) \tag{38}$$

$$y = y_{i1} + k_2(x - x_{i1}) \qquad (x_{i1} \leq x < x_{i2}) \tag{39}$$

$$y = y_{i3} + k_3(x - x_{i2}) \qquad (x \geq x_{i2}) \tag{40}$$

$$y_{i1} = a_1 + k_1 x_{i1} \tag{41}$$

$$y_{i2} = y_{i1} + k_2(x_{i2} - x_{i1}) \tag{42}$$

Onde: a_1 é o coeficiente linear;

k_1, k_2 e k_3 são os coeficientes angulares;

x_{i1} e x_{i2}são os pontos de intersecção que representam a área em que a transição de fase ocorre.

5.3.1 Frações puras

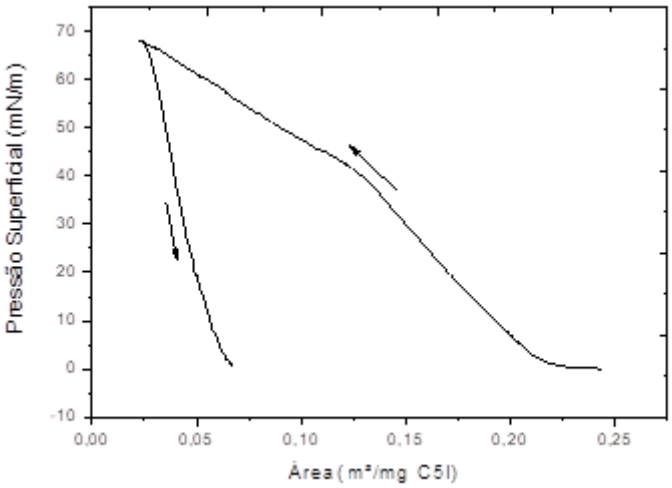
A tabela 6 descreve os valores das duas transições de fases dos ensaios de compressão e expansão das frações puras e do óleo descritas pelo modelo de ajuste. No entanto, as curvas de compressão e expansão de saturados, as curvas de compressão e de expansão resinas e o trecho de compressão do óleo não se ajustaram de maneira satisfatória ao modelo de acordo com os valores do coeficiente de ajuste (R^2) obtidos, por apresentarem valores inferiores à 0,997. Estes comportamentos não podem ser descritos por ajustes lineares e outro modelo deverá ser estudado para o ajuste dessas curvas. O coeficiente de ajuste representa a aderência do modelo à curva a qual ele foi aplicado, quando mais próximo de 1, significa melhor aderência, caracterizando um bom ajuste. Para as frações e a curva referente ao movimento de expansão do óleo que tiveram resultados aderentes ao modelo, o valor de R^2 de cada curva está compreendido dentro do intervalo de 0,99703 a 0,99979, o que indica ajustes satisfatórios. As curvas estão presentes nas figuras 16 a 21.

Tabela 6- Resultados obtidos por meio dos ensaios de compressão constante referente às transições de fase de cada filme das frações puras analisadas

	Compressão				**Expansão**			
	Primeira transição		Segunda transição		Primeira transição		Segunda transição	
Fração	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)
Asfaltenos	0,2099	2,87	0,127	40,56	0,0288	62,63	0,0493	19,57
Saturados	-	-	-	-	-	-	-	-
Aromáticos	0,0754	0,76	0,0531	4,62	0,0332	6,07	0,0526	1,23
Resinas	-	-	-	-	-	-	-	-
Óleo	-	-	-	-	0,0394	9,21	0,066	1,96

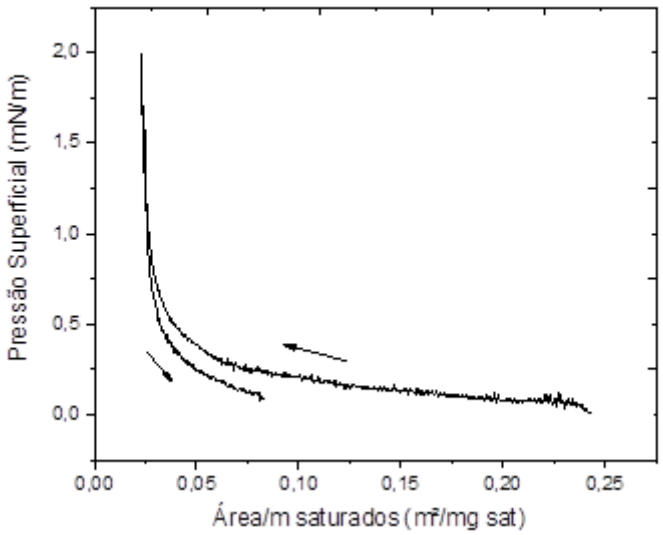
Fonte: Autora, 2020

Figura 16- Isoterma de compressão e expansão do filme de asfaltenos à T = 20°C



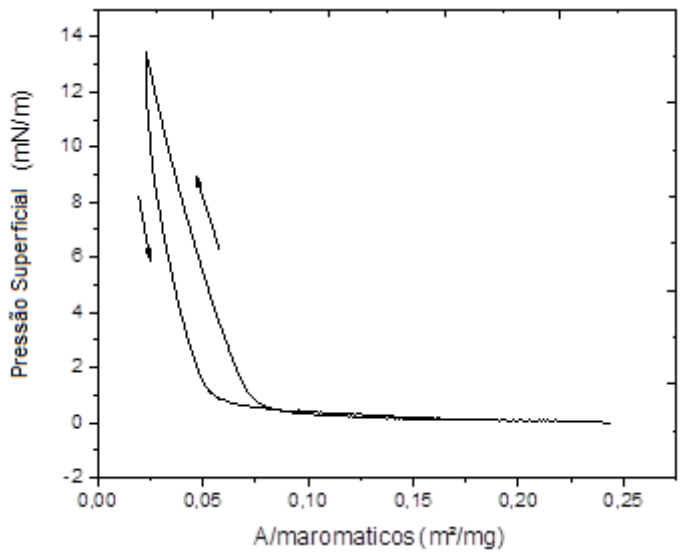
Fonte: Autora, 2020

Figura 17- Isoterma de compressão e expansão da fração saturados à T=20 °C



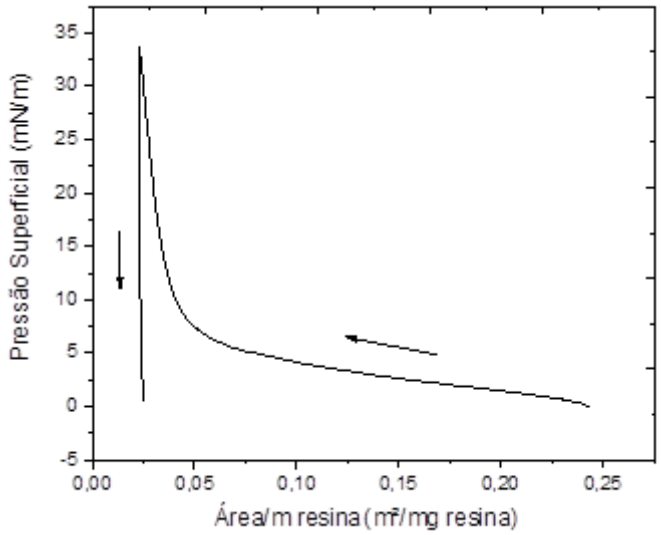
Fonte: Autora, 2020

Figura 18- Isoterma de compressão e expansão da fração aromáticos à T = 20°C



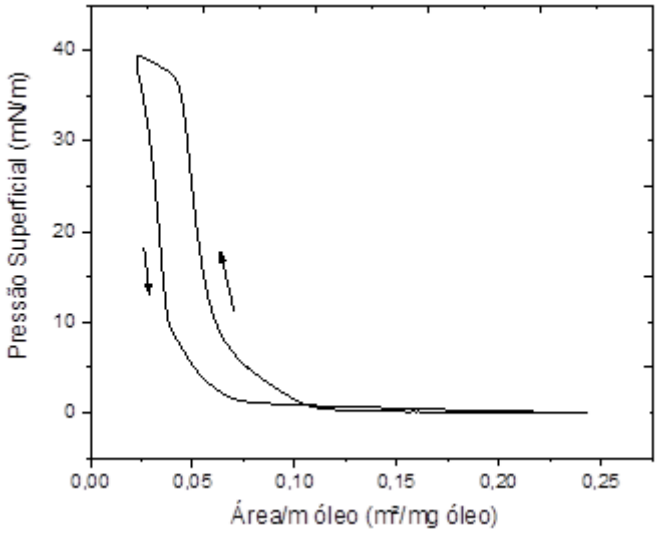
Fonte: Autora, 2020

Figura 19- Isoterma de compressão e expansão da fração resina à T= 20°C



Fonte: Autora, 2020

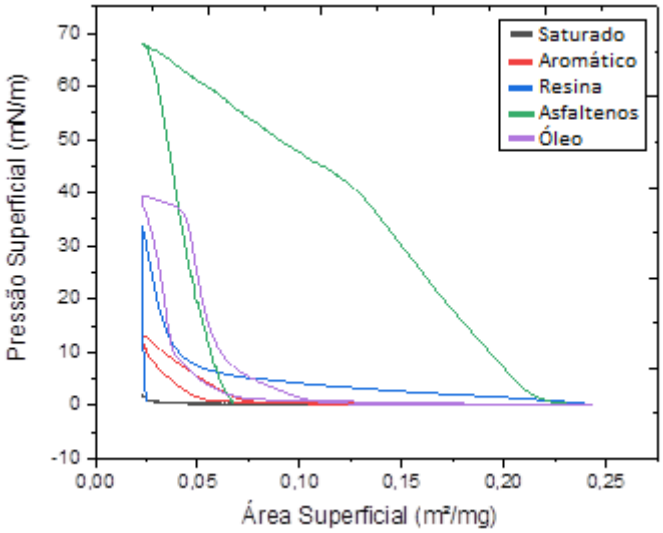
Figura 20- Isoterma de compressão e expansão da solução do óleo cru original à T= 20°C



Fonte: Autora, 2020

.

Figura 21- Isotermas de compressão e expansão das frações puras à T=20 °C.



Fonte: Autora, 2020

O resultado do ensaio de fração asfaltenos, descrito na figura 16, mostra transições de fase bem definidas durante a compressão com resultados semelhantes aos descritos na literatura por Lobato et al. (2017) e Kabbach e Santos (2018) para asfaltenos extraídos de diferentes óleos. A isoterma de compressão π-A de filmes formados por asfaltenos mostra um comportamento de fase gasosa a partir do trecho de aproximadamente 0,21 m²/mg, a partir do qual inicia a transição de fase para o estado de líquido expandido. A redução de área, acompanhada do aumento de pressão superficial, produz a segunda transição de fase do filme, produzindo um filme líquido condensado a partir de 0,127 m²/mg e a uma pressão de 40,56 mN/m. Referente ao trecho de expansão, pode-se observar a ausência de transição de fases marcantes. Semelhante

aos resultados apresentados por Lobato et al. (2017), os filmes de asfaltenos mostraram uma substancial região de histerese, resultante de interações irreversíveis entre moléculas constituindo o filme.

A isoterma do filme contendo a fração saturados, figura 17, apresenta menor histerese entre o comportamento do filme durante a compressão e a expansão, o que mostra que as interações são menos intensas e o filme tende a retornar em alguma extensão ao seu estado original.

A isoterma da fração aromáticos, figura 18, inicia com extensa região correspondente a fase gasosa, mostrando transição de fase gás - líquido expandido em 0,7611 m²/mg e do líquido expandido para a fase de líquido condensado em 4,6239 m²/mg. Uma região de histerese é observada, entretanto o filme tende a recuperar seu estado original em áreas superiores a 0,09 m²/mg.

A isoterma de compressão-expansão de filmes constituídos por resinas (figura 19) mostra uma região bifásica no início da compressão, contendo fase líquido expandido e fase líquido condensado. A compressão do filme produz uma rápida mudança de fases, produzindo filme condensado. A curva de expansão mostra que moléculas presentes no filme exibem forte interação intermolecular que impedem que o filme retorne ao seu estado inicial.

A isoterma de compressão – expansão para o filme formado por moléculas presentes no óleo cru não fracionado é mostrado na figura 20. A compressão do filme produz inicialmente um filme gasoso, indicando fracas interações. A redução da área produz duas transições de fases evidentes e distintas, correspondem a G-LE e LE-LC. Apesar da existência de evidente histerese, o perfil de comportamento do filme sobre compressão é semelhante ao comportamento observado sob expansão.

A figura 21 salienta a diferença das curvas de compressão e expansão das frações anfifílicas do petróleo. As pressões máximas atingidas pelo comportamento do filme em cada uma das frações demonstram a intensidade das interações intermoleculares e compressibilidade do filme. O filme constituído pela fração asfaltenos atingiu o maior valor de pressão superficial, aproximadamente 70 mN/m, condizente com a maior polaridade e atividade superficial. A fração saturados, por outro lado, apresentou pressão superficial máxima de aproximadamente 2 mN/m, indicando baixa atividade superficial. A solução de óleo por sua vez, mostrou um valor de pressão superficial atingido intermediário aos extremos de saturados e asfaltenos, aproximadamente igual a 40 mN/m, o que reflete as diferentes interações presentes nas frações anfifílicas do petróleo.

5.3.2 Mistura de asfaltenos com resinas

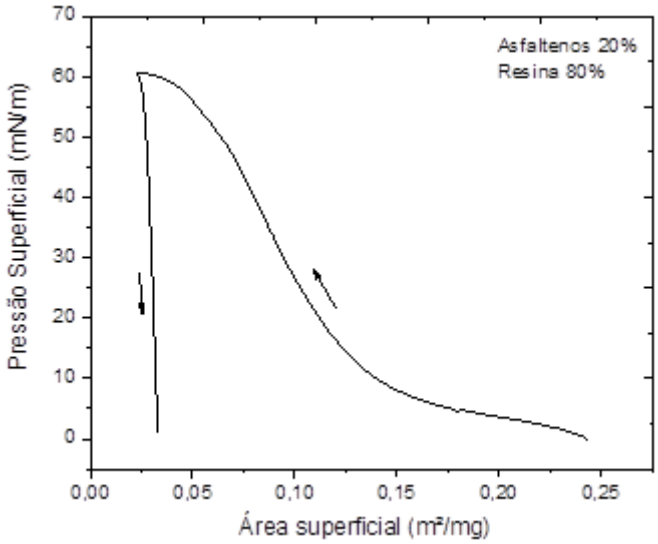
A tabela 7 descreve os valores das duas transições de fases das curvas obtidas a partir dos ensaios de compressão e expansão da fração asfaltenos e das misturas de asfaltenos e resinas em diferentes proporções que estão apresentadas nas figuras 22 a 26. Os valores das transições foram obtidos por meio da aplicação do modelo de ajuste. As curvas de pressão superficial por área superficial dos movimentos de compressão e de expansão das misturas apresentaram valores do coeficiente de ajuste R^2 compreendidos no intervalo 0,99898 e 0,99985, o que indica ajustes satisfatórios.

Tabela 7- Transições de fases de filmes interfaciais de misturas de resinas e asfaltenos sob compressão à 20 °C

	Compressão				**Expansão**			
	1ª transição		2ª transição		1ª transição		2ª transição	
Fração	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)	Área (m²/mg)	Pressão Superficial (mN/m)
Resina	-	-	-	-	-	-	-	-
A20/R80	0,1490	8,51	0,0114	47,22	0,0262	55,10	0,0286	43,50
A40/R60	0,1766	16,00	0,1157	45,50	0,0286	57,98	0,0312	45,44
A60/R40	0,1590	38,32	0,0913	61,74	0,0262	54,29	0,0311	10,24
A80/R20	0,1418	40,82	0,0894	61,32	0,0277	62,80	0,0356	5,44
Asfaltenos	0,2099	2,87	0,1270	40,56	0,0288	62,63	0,0494	19,57

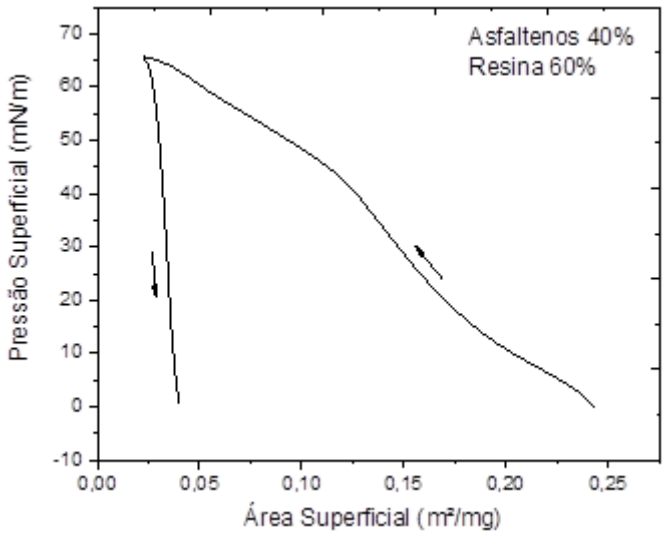
Fonte: Autora, 2020

Figura 22- - Curva de pressão superficial (mN/m) por área (cm²/mg) Isoterma de compressão-expansão da mistura 20% asfaltenos e 80% resinas à 20°C



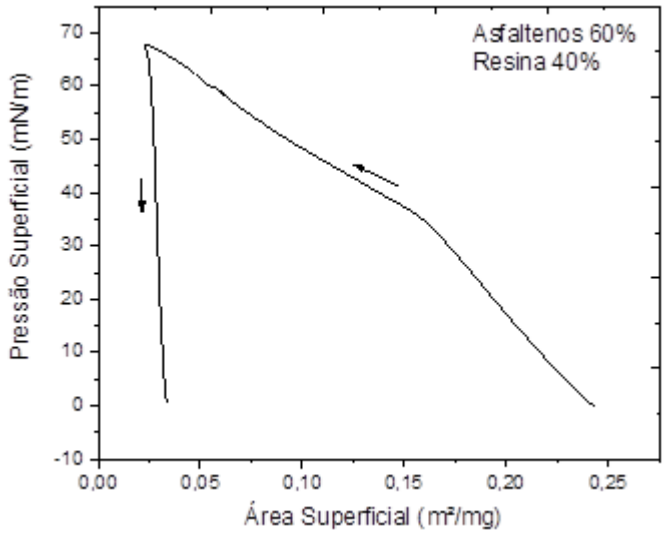
Fonte: Autora, 2020

Figura 23- Isoterma de compressão-expansão da mistura 40% asfaltenos e 60% resinas à 20°C



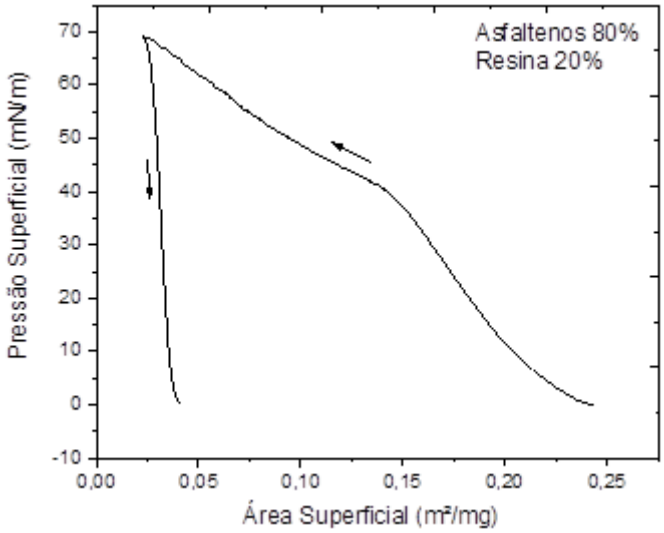
Fonte: Autora, 2020

Figura 24- Isoterma de compressão-expansão da mistura 60% asfaltenos e 40% resinas à 20°C



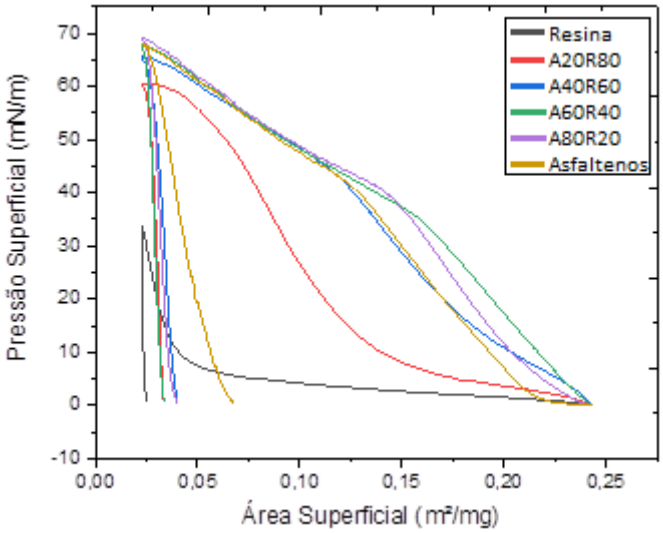
Fonte: Autora, 2020

Figura 25- Isoterma de compressão-expansão Curva de pressão superficial (mN/m) por área (cm²/mg) da mistura 80% asfaltenos e 20% resinas à 20°C



Fonte: Autora, 2020

Figura 26- Isotermas e compressão-expansão das misturas, fração resina e fração asfaltenos à 20°C



Fonte: Autora, 2020

De maneira geral, o perfil das curvas das misturas se assemelham às curvas de asfaltenos puros, conforme é possível observar na figura 26, independente da concentração. As curvas refletem a forte influência de asfaltenos na atividade superficial da mistura resina/asfalteno. A pressão superficial máxima de filme asfaltenicos é aproximadamente 70 mN/m, resinas apresentam pressão superficial máxima de aproximadamente 34 mN/m. Os resultados da figura 26 mostram que a pressão superficial máxima das misturas asfalteno/resina aumenta à medida que a fração resinas diminui em cada mistura.

Uma clara diferença entre as curvas das misturas asfalteno/resina e as curvas contendo somente asfalteno é a presença de uma fase gasosa na curva do componente puro, enquanto esse estado não é observado nas curvas de mistura. As curvas de mistura apresentam os estados de líquido expandido (LE), passando pela primeira transição dando origem a uma região bifásica e por fim, a segunda transição formando o estado de líquido condensado (LC). A grande área de histerese apresentada por essas curvas evidencia um processo irreversível de agregação das moléculas, conforme a compressão do filme acontece. Outra diferença que se destaca é a semelhança das curvas de mistura referente ao movimento de expansão das barreiras com o mesmo o mesmo trecho da curva de resinas pura, evidenciando rápidas transições de fase com fraca evidencia de rearranjo molecular, enquanto que esse trecho para a fração asfaltenos indica que as transformações demoram um pouco mais para acontecer.

Em relação a etapa de compressão dos filmes, a curva que apresenta valores mais próximos à curva de asfaltenos é a da mistura A40/R60, com a transição de LE para região bifásica a pressão superficial de 16 mN/m e transição da região bifásica para LC a pressão superficial igual a 45,50 mN/m. A segunda transição de fase (região bifásica – LC) da curva da mistura A20/R80 acontece com uma área superficial de 0,0114 m²/mg, aproximadamente dez vezes menor que a área superficial para essa mesma transição para a curva da fração asfaltenos, 0,1270 m²/mg. As misturas A60/R40 e A80/R20 apresentam valores de primeira e segunda transição semelhantes em relação a pressão superficial e a posição nas quais as transições acontecem.

Sobre a etapa de expansão dos filmes, a atividade superficial dos filmes foi capturada até o momento em que a pressão superficial se aproximou de 0 mN/m, finalizando assim o movimento de expansão das barreiras. Todas as curvas de expansão se adequaram ao modelo proposto, no entanto, as transições de fase não são tão definidas como nos trechos de compressão e acontecem de forma rápida, o que indica fraca habilidade de rearranjo molecular. As misturas A20/R80 e A40/R60 apresentam valores de primeira e segunda transição próximos, para a primeira mistura citada pressão superficial na primeira transição é igual a 55,10 mN/m enquanto que para a mistura A40/R60 é igual a 57,98 mN/m e para a segunda transição, pressão superficial da mistura A20/R80 é igual a 43,50 mN/m e para a segunda mistura é 45,44 mN/m. Ambas as transições para as misturas em questão aconteceram também com posições de barreira próximas (área superficial). A mistura A60/R40 apresentou a primeira transição de fase (LE – região bifásica) acontecendo ao menor valor de pressão superficial, igual a 54,29 mN/m, enquanto a mistura que a isoterma apresentou menor valor de pressão superficial para a segunda transição de fase (região bifásica-LC) foi a A80/R20, com valor igual a 5,44 mN/m. O valor de

pressão superficial na primeira transição de fase da isoterma da mistura A80/R20 é igual a 62,80 mN/m enquanto que para a fração asfaltenos é 62,63 mN/m, valores de pressão superficial para a mesma transição muito próximos. Foi possível observar que as misturas com maior porcentagem de resinas (A20/R80 e A40/R60) mostram valores de pressão superficial na segunda transição de fase (LC-região bifásica) semelhantes (43,50 e 45,44 mN/m) enquanto para as misturas com menor quantidade de asfaltenos e fração asfaltenos puro o valor de pressão superficial atingido nessa transição foi significantemente inferior, demonstrando uma menor atividade superficial, reforçando o fenômeno de auto-associação à medida que há mais asfaltenos na mistura.

O diferente perfil das curvas de expansão, em relação ao perfil das curvas de compressão, é consequência da agregação irreversível que acontece durante a compressão dos filmes, evidenciando que essas moléculas não retornam ao comportamento inicial e tampouco interagem entre si.

5.3.3 Elasticidade dilatacional de filmes das misturas de asfaltenos e resinas

Por meio do modelo *piecewise*, descrito nas equações 38 a 42, também foi possível obter a compressibilidade isotérmica a partir da equação 26. A compressibilidade isotérmica foi obtida a partir de curvas do logaritmo da área superficial específica (lnA) em função da pressão superficial. Como resultado, os valores do módulo de elasticidade dilatacional (E) para as fases de líquido expandido (LE), a região bifásica (B) e líquido condensado (LC), que correspondem ao inverso da compressibilidade isotérmica (equação 33), são apresentados na tabela 8. Os valores de coeficientes de ajuste (R^2) de cada curva de expansão e de compressão das misturas estão compreendidos no intervalo entre 0,99967 a 0,99727.

Tabela 8- Módulo de elasticidade dilatacional das misturas asfalteno/resina à T = 20 °C

	Compressão			**Expansão**		
	E_{LE}	E_B	E_{LC}	E_{LE}	E_B	E_{LC}
Resina	-	-	-	-	-	-
A20/R80	32,62	54,76	14,09	-	-	-
A40/R60	60,24	76,92	105,26	52,49	120,77	208,33
A60/R40	8,28	22,17	81,37	144,51	283,29	143,47
A80/R20	10,21	21,65	85,91	42,70	202,43	53,05
Asfaltenos	10,05	22,55	76,28	25,73	84,25	50,99

Fonte: Autora, 2020

Os resultados de modulo de elasticidade dilatacional para asfaltenos do óleo pesado analisado neste trabalho submetido à compressão, tem ordem de grandeza semelhantes aqueles encontrados por Kabbach e Santos, 2018, provenientes da análise de óleo leve. Um maior valor de módulo de elasticidade representa um filme mais compressível (DAVIES; RIDEAL, 1963). Para o filme de asfaltenos submetido à compressão, os valores do módulo de elasticidade seguem a ordem LC > B > LE. Comportamento semelhante é observado para as misturas A60/R40 (60% asfaltenos) e A80/R20 (80% asfaltenos), os quais possuem maior proporção de asfaltenos em relação às resinas. Estes dados mostram que as interações entre asfaltenos são predominantes. Esse padrão de maior valor de E_{LC} e menor de E_{LE} se mantém para a mistura A40/R60 mas com E_{LE} em ordem de grandeza de aproximadamente 6 vezes maior que para o filme da fração asfaltenos, o que indica que a mistura apresenta um filme altamente compressível em relação ao filme contendo as frações isoladamente. A mistura A20/R80 apresenta módulo de elasticidade das fases na seguinte ordem: LC < LE < B, o que mostra uma região bifásica com maior compressibilidade. Esses valores maiores de E para as misturas A40/R60 e A20/R80 indica o relaxamento das interações fortes entre asfaltenos pela presença das moléculas de resinas e a nova interação que surge com a presença dessa molécula.

Os valores de módulo de elasticidade apresentados na tabela 9 mostram que os filmes analisados não retornam às condições iniciais. Para a solução de asfaltenos os valores de E_{LE} e E_B durante a expansão são aproximadamente 2,5 vezes maiores e 4 vezes maiores respectivamente que os valores para compressão, enquanto o valor de E_{LC} durante a expansão difere substancialmente ao obtido por compressão. Isso faz sentido tendo em vista que o estado de líquido condensado se encontra ao final do movimento de compressão, durante o período de relaxamento do filme e no início do movimento de expansão, mas uma vez que o movimento de expansão continua, os filmes são submetidos às transições de fase passando pela região bifásica e chegando a fase de líquido expandido porém com valores de módulo de elasticidade superiores aos valores obtidos durante o movimento de compressão, o que evidência uma menor atividade superficial em relação aos ensaios de compressão pois as moléculas de asfaltenos e resinas estão associadas e mais uma vez a característica irreversível dos filmes de asfaltenos puro e para as duas misturas com maiores proporções de asfaltenos, A60/R40 e A80/R20, é verificada. Ainda sobre a mistura A60/R40, E_{LC} e E_{LE} apresentam praticamente o mesmo valor, 144,51 mN/m e 0143,47 mN/m respectivamente. Este fato mostra que as fases líquido condensado e líquido comprimido formados sob expansão possui características muitos similares. Durante a expansão as moléculas tendem a se rearranjar, alcançam a região bifásica contendo líquido expandido e líquido condensado, no entanto as regiões de fases são

suficientemente curtas para que as propriedades das fases sejam similares, conforme indicado na tabela de transição de fases.

O ensaio de varredura de frequência da fração asfaltenos (figura 9) demonstrou valores de módulo de elasticidade de 9 mN/m a 139 mN/m, considerando o valor mínimo e máximo respectivamente entre os valores de módulo de elasticidade para as diferentes pressões e frequências analisadas, sendo o menor valor obtido para o ensaio com pressão superficial de 40 mN/m e frequência 0,225 Hz e o maior valor no ensaio com pressão superficial de 10 mN/m e frequência 0,05 Hz. Para os valores de módulo de elasticidades obtidos por meio dos ensaios de compressão e expansão da fração asfaltenos e misturas de resinas e asfaltenos (tabela 8) o intervalo no qual os módulos estão compreendidos é de 8,28 mN/m a 283,29 mN/m. O valor máximo de 283,29 mN/m foi encontrado para a região bifásica no movimento de expansão da mistura A60/R40, o que evidencia um filme mais compressível do que os filmes de asfaltenos puro. Apesar de diferentes valores máximo de módulo de elasticidade entre os dois métodos de ensaio, a ordem de grandeza dos intervalos de módulos obtidos é a mesma, isso demonstra a influência das resinas no comportamento do filme, mas evidencia que o comportamento de asfaltenos ainda prevalece nas misturas.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, frações SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) foram extraídas do petróleo.

A curva de pressão superficial de asfaltenos apresentou perfil semelhante ao encontrado na literatura. A isoterma de compressão - expansão apresentou grande região de histerese e evidenciou a irreversibilidade do processo. O óleo cru constituiu um filme com região de histerese bem menor em relação a da fração asfaltenos. A curva de compressão do filme contendo as moléculas do óleo não fracionado demonstram que asfaltenos são os principais responsáveis pela atividade superficial do petróleo.

Misturas das principais frações do óleo cru (asfaltenos e resinas) constituem filmes com comportamento semelhante ao de asfaltenos, evidenciando a sua alta influência que resulta na agregação das moléculas e define o comportamento do filme mesmo em alta concentração de resinas. Por meio dos valores de compressibilidade isotérmica obtidos, observou-se que misturas com maior proporção de asfaltenos apresentam filmes com comportamento menos compressível.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, S. et al. Asphaltenes and resins from the Basin Orinoco. **Fuel**, 64, 1741-1747, 1985. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016236185904028. Acesso em: 10 de mar de 2019.

ANDERSEN, S. I.; KEUL, A.; STENBY, E. Variation in Composition of Subfractions of Petroleum Asphaltenes. **Petroleum scienceand technology**, 15 (7 e 8), 611-645, 1997. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916469708949678 Acesso em: 10 de mar de 2019.

BADRE, S. et al. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. **Fuel**, 85, 1−11, 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236105002024 Acesso em: 10 de mar de 2019.

BIOLIN SCIENTIFIC. Langmuir and Langmuir-Blodgett Deposition Troughs. 2019. Disponível em: https://www.biolinscientific.com/hubfs/Pdf/KSV%20NIMA/Brochures/KSV%20NIMA%20L&LB.pdf Acesso em: 12 de fev de 2019.

BIOLIN Scientific. Software Manual - Langmuir and Langmuir-Blodgett devices All Models. Revision 1.7. 2019.

BRANDAL, O. **Interfacial (o/w) Properties of Naphthenic Acids and Metal Naphthenates, Naphthenic Acid Characterization and Metal Naphthenate Inhibition.** 2005. 69 f. Doutorado em Engenharia Química – Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2005.

BUCKLEY, J. S. Effective wettability of minerals exposed to crude oil. **Current Opinion in Colloid & Interface Science,** 6, 191-196, 2001. Disponível em https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029401000838 Acesso em: 14 de ago de 2019.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y. Some Mechanisms of Crude Oil/Brine/Solid Interactions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 20, 155-160, 1998. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410598000151 Acesso em: 25 de maio de 2019.

DANDEKAR, A. Y. Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties. **CRC Press**, second edition, 2013.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. Interfacial Phenomena. **Academic Press**, second edition, 1963.

EVANS, D. F.; WENNERSTROM, H. The Colloidal Domain: Where physics, chemistry, biology and technology meet. **Wiley-VCH**, 2ª edição, 1999.

EVERETT, D.H. Basic Principles of Colloid Science. **The Royal Society of Chemistry**. 1988.

GAWEL, B.; EFTEKHARDADKHAH, M.; OYE, G. Elemental Composition and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Crude Oils and Their Fractions**. Energy Fuels**, 28, 997-1003, 2014. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef402286y Acesso em: 25 de jul de 2019.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Asphaltene Molecular Size and Structure. **The Journal of Physical Chemistry A**, 103, 11237-11245, 1999. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp992609w Acesso em: 25 de jul de 2019

KABBACH, C. B.; SANTOS, R. G. Effects of pH and Temperature on the Phase Behavior and Properties of Asphaltene Liquid Films. **Energy Fuels**, 32,3, 2811-2818, 2018. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.7b03098 Acesso em: 10 jan de 2019.

KARBASCHI, M. et al. Rheology of interfacial layers. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, 514-519, 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029414000855 Acesso em: 10 jan de 2019.

KOKAL, S. L.; MAINI, B.; WOO, R. Flow of emulsions in porous-media. **Advances in Chemistry Series**, 231, 219-262, 1992. Diponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1992-0231.ch006 Acesso em: 10 jan de 2019.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research ap- proaches. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 1, 229-239, 1988. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0920410588900137 Acesso em: 10 jan de 2019.

LOBATO, M. D.; PEDROSA, J. M.; LAGO, S. Effects of Block Copolymer Demulsifiers on Langmuir Films of Heavy and Light Crude Oil Asphaltenes. **Energy Fuels**, 28, 745-753, 2014. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef402055v Acesso em: 25 de jul de 2019.

LOBATO, M. et al. The influence of the polarity of fractionated asphaltenes on their Langmuir-film properties. **Fuel**, 200, 162-170, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117303320 Acesso em: 28 de dez de 2019.

LOH, W.; MOHAMED, R.S.; SANTOS, R. G. Crude Oil Asphaltenes: Colloidal Aspects. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, 1:1, 1-18, 2007.

MACHADO, J. C. V**. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo.** Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda - Petrobras, 2002.

MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial Rheology**. CRC Press, v.1, p. 1-24, 2009.

MULLER, H.; PAUCHARD, V. O.; HAJJI, A. A. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low Total Acid Number (TAN)/High Asphaltenes Oil: Characterization of the Interfacial Chemistry. **Energy Fuels**, 23, 1280-1288, 2009. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800620e Acesso em: 25 de jul de 2019.

MULLINS, O. C. The Modified Yen Model. **Energy Fuels**, 24, 2179-2207, 2010. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900975e Acesso em: 20 de mar de 2019.

NORDLI, K. G. et al. Water-in-crude oil-emulsions from the Norwegian continental-shelf .4. monolayer properties of the interfacially active crude-oil fraction. **Colloids and Surfaces**, 57, 83-98, 1991. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/016666229180182N Acesso em: 20 de mar de 2019.

RODGERS, R. P. et al. Heavy Petroleum Composition. 3. Asphaltene Aggregation. **Energy & Fuels**, 27, 1246-1256, 2013. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef3018578 Acesso em: 20 de mar de 2019.

ROSEN, M. Surfactants and interfacial phenomena**. John Wiley & Sons.** New York. 1989.

SANTOS, R. G. et al. Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 51 (1-2), 9-16, 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410505001907 Acesso em: 31 de jul de 2020.

SANTOS, R. G.; BANNWART, A. C.; LOH, W. Phase segregation, shear thinning and rheological behavior of crude oil-in-water emulsions. **Chemical Engineering Research and Design**, 92, 1629-1636, 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876213005169 Acesso em: 24 de jul de 2019.

SMABY, J. M. et al. Phosphatidylcholine acyl unsaturation modulates the decrease in interfacial elasticity induced by cholesterol. **Biophysical Journal**, 73, 1492-1505, 1997. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349597781815 Acesso em: 28 de dez de 2019.

SHAW, D. J**. Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1975.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4 ed. Estados Unidos: CRC, 2007.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, 59, 5, 467-4, 2004.

SPIECKER, P. M. et al. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 220, 9-27, 2003. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775703000797 Acesso em: 24 de jul de 2019.

WIEHE, I. A. In defense of vapor pressure osmometry for measuring molecular weight. **J. Dispersion Sci. Technol**, 28 (3), 431−435, 2007. Disposnível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932690601107799 Acesso em: 10 de mar de 2019.

YAN, Z.; ELLIOT, J. A.W.; MASLIYAH, J. H. Roles of various bitumen components in the stability of water-in-diluted-bitumen emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 220, 329–337, 1999. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979799965335 Acesso em: 03 de jul de 2019.

ZHOU, H. et al. Studies on the interfacial dilational rheology f films containing heavy oil fractions as related to emulsifying properties**. Colloids and Surfaces A**, 541, 117-127, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775718300384 Acesso em: 20 de jul de 2019.

ZUO, P.; QU, S.; SHEN, W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. **Journal of Energy Chemistry,** v.34, 186-207, 2019. Disponível em https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095495618308222#! Acesso em: 28 de dez de 2019.

APÊNDICE A - TABELAS

Tabela A.1 - Resultados dos ensaios de varredura de frequência para Target igual à 10 mN/m

Pressão Superficial = 10 mN/m				
Frequência (mHz)	**E (mN/m)**	**E' (mN/m)**	**E'' (mN/m)**	**δ(°)**
25	90,46	89,87	10,27	6,30
50	139,00	137,11	27,47	11,45
75	107,00	104,83	23,65	12,60
100	105,00	101,68	27,05	14,89
125	102,00	98,65	28,77	16,04
150	85,84	82,11	25,02	17,18
175	100,00	96,45	29,66	17,18
200	88,47	85,07	24,30	16,04
225	81.83	78,05	24,57	17,76
250	80.44	76,80	23,95	17,18

Fonte: Autora, 2020

Tabela A.2 - Resultados dos ensaios de varredura de frequência para Target igual à 20 mN/m

Pressão Superficial = 20 mN/m				
Frequência (mHz)	**E (mN/m)**	**E' (mN/m)**	**E'' (mN/m)**	**δ(°)**
25	104,00	104,09	10,57	5,73
50	93,47	92,38	14,21	8,59
75	71,42	70,15	13,40	10,89
100	82,61	80,61	18,01	12,61
125	65,86	64,28	14,36	12,61
150	89,63	86,82	22,25	14,32
175	71,48	69,68	15,94	12,61
200	71,54	69,35	17,56	14,32
225	71,91	69,70	17,67	14,32
250	53,61	52,15	12,44	13,18

Fonte: Autora, 2020

Tabela A.3 – Resultados dos ensaios de varredura de frequência para Target igual à 30 mN/m

Pressão Superficial = 30 mN/m				
Frequência (mHz)	**E (mN/m)**	**E' (mN/m)**	**E'' (mN/m)**	**δ(°)**
25	86,09	84,54	16,27	10,89
50	72,63	71,36	13,54	10,89
75	69,9	69,06	10,78	8,59
100	73.92	72,00	16,77	13,18
125	71,48	69,52	16,63	13,18
150	52,54	51,45	10,67	11,46
175	38,77	36,66	12,62	18,91
200	23,26	20,83	10,35	26,36
225	36,10	35,74	5,09	8,02
250	34,81	34,19	6,58	10,89

Fonte: Autora, 2020

Tabela A.4 – Resultados dos ensaios de varredura de frequência para Target igual à 40 mN/m

Pressão Superficial = 40 mN/m				
Frequência (mHz)	**E (mN/m)**	**E' (mN/m)**	**E'' (mN/m)**	**δ(°)**
25	87,2	86,57	10,50	6,88
50	48,31	47,41	9,29	10,89
75	22,54	22,09	4,48	11,46
100	41,65	39,30	13,8	19,48
125	33,19	32,01	8,77	15,47
150	21,80	20,35	7,82	21,20
175	25,37	23,72	9,02	20,63
200	21,18	20,49	5,37	14,90
225	9,20	8,00	4,54	29,79
250	41,78	40,65	9,68	13,18

Fonte: Autora, 2020