

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
MAYARA ALVES ROSA NEVES

**PROPRIEDADES INTERFACIAIS E MORFOLÓGICAS DE FILMES
MONOMOLECULARES CONTENDO ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO**

São Bernardo do Campo

2022

MAYARA ALVES ROSA NEVES

**PROPRIEDADES INTERFACIAIS E MORFOLÓGICAS DE FILMES
MONOMOLECULARES CONTENDO 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.º
Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

São Bernardo do Campo

2022

Alves Rosa Neves, Mayara.

PROPRIEDADES INTERFACIAIS E MORFOLÓGICAS DE
FILMES MONOMOLECULARES CONTENDO ANFIFÍLICOS DO
PETRÓLEO / Mayara Alves Rosa Neves. São Bernardo do Campo, 2022.
99 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

1. Petróleo. 2. Fração SARA. 3. Asfaltenos. 4. Termodinâmica. 5.
Elasticidade. 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).

Aluno(a): Mayara Alves Rosa Neves

Matrícula: 420304-8

Título do Trabalho: Propriedades interfaciais e morfológica de filmes monomoleculares contendo anfífilos do petróleo

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador(a): Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data da realização da defesa: 21/12/2022

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

Aprovado

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

APROVADO

REPROVADO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Prof. Dr. Watson Loh

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Mayara Alves Rosa Neves

**PROPRIEDADES INTERFACIAIS E MORFOLÓGICAS DE FILMES
MONOMOLECULARES CONTENDO ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO**

Dissertação, apresentada ao Centro
Universitário FEI, como parte dos requisitos
necessários para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Comissão julgadora

Orientador e presidente

Examinador (1)

Examinador (2)

São Bernardo do Campo

2022

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais e familiares, por todo incentivo e colaboração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado força e coragem para conseguir desenvolver esta dissertação.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram e me apoiaram, me mantendo forte para conseguir alcançar meus objetivos.

Aos meus avôs, que sempre estão presentes em todos os momentos da minha vida, me passando confiança e segurança.

Ao meu orientador Ronaldo Gonçalves dos Santos, pela troca de conhecimentos e pela colaboração com o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao Centro Universitário FEI pela concessão da bolsa de estudos e pelo incentivo a pesquisa.

Aos técnicos do laboratório e aos demais funcionários do Centro de Laboratórios Químicos do Centro Universitário FEI, pelo auxílio e atenção no desenvolvimento das atividades no laboratório.

À Petrobras e aos envolvidos, pela concessão do óleo, possibilitando o desenvolvimento dessa dissertação e de outros projetos de pesquisa.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre o
ombro de gigantes.”

Isaac Newton

RESUMO

O presente trabalho descreve o comportamento interfacial de filmes contendo anfifílicos do petróleo, avaliando aspectos termodinâmicos e morfológicos, contribuindo com estudos de estabilidade do petróleo, a partir da descrição do comportamento reológico e da determinação dos parâmetros termodinâmicos. A metodologia experimental inclui a extração (procedimento IP 143) e caracterização das frações do petróleo (frações SARA), além da análise das propriedades dos filmes, através dos ensaios de histerese utilizando a Cuba de Langmuir. Observa-se através dos módulos de elasticidade obtidos que as frações Saturados e Aromáticos apresentam comportamentos semelhantes para compressão ($E_G < E_{LE} < E_{LC}$) e expansão ($E_G < E_{LE} < E_{LC}$), e as frações Resinas e Asfaltenos apresentam comportamento semelhante para compressão ($E_{LC} < E_{mix} < E_{LE}$). O comportamento do filme de Resinas no processo de histerese indica uma elevada interação entre as moléculas, a ponto de ocorrer uma queda acentuada da pressão superficial no momento da expansão, não sendo possível que o filme retorne ao seu estado inicial. Além disso, o filme de Saturados apresentou a menor energia dissipada no ciclo de histerese, em relação aos outros filmes, sendo que isso está relacionado com sua interação molecular mais fraca. O máximo valor obtido para as misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão foi de 80,515 mN/m e para expansão de 265,958 mN/m, sendo ambos para a mistura A60/R40. As áreas em excesso obtidas para as misturas Asfaltenos/Resinas indicam que no processo de compressão as interações moleculares são em sua maioria menos intensas e no processo de expansão as interações moleculares são mais intensas, em relação ao observado para os componentes puros. Observa-se comportamento similar para a energia de Gibbs em excesso e para a energia de Gibbs da mistura Asfaltenos/Resinas.

Palavras-chave: Petróleo. Fração SARA. Asfaltenos. Termodinâmica. Elasticidade.

ABSTRACT

This work describes the interfacial behavior of films containing petroleum amphiphiles, evaluating thermodynamic and morphological aspects, contributing to studies of petroleum stability, from the description of the rheological behavior and the determination of the thermodynamic. The experimental methodology includes the extraction (procedure IP 143) and characterization of the oil fractions (SARA fractions), in addition to the analysis of the properties of the films, through hysteresis tests using the Langmuir Trough. The elasticity modulus values shows that Saturate and Aromatic fractions have similar behavior for compression ($E_G < E_{LE} < E_{LC}$) and expansion ($E_G < E_{LE} < E_{LC}$), and that Resin and Asphaltene fractions have similar behavior for compression ($E_{LC} < E_{mix} < E_{LE}$). The behavior of the resin film in the hysteresis process indicates a high interaction between the molecules, leading to a sharp surface pressure drop at the time of expansion, so that the film cannot return to its initial estate. In addition, the Saturate film dissipated less energy in the hysteresis cycle than the other films, which is related to its weaker molecular interaction. The maximum value obtained for the Asphaltenes/Resins mixtures for the compression process was 80.515 mN/m and 265.958 mN/m for expansion, both for the A60/R40 mixture. The excess areas obtained for the Asphaltene/Resin mixtures indicate that in the compression process the molecular interactions are mostly less intense and, in the expansion process the molecular interactions are more intense, in relation to what was observed for the pure components. The behavior is similar to that observed for the excess Gibbs energy and for the Gibbs energy change of mixing Asphaltenes/Resins.

Keywords: Petroleum. SARA fractions. Asphaltene. Thermodynamics. Elasticity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Identificação da CAC a partir da curva de tensão interfacial em função da concentração de Asfaltenos em solução.....	22
Figura 2 – Ilustração do processo de agregação de moléculas de Asfaltenos.....	23
Figura 3 – Energia Potencial em função da distância da superfície.....	29
Figura 4 – Energia Potencial em função da distância de separação entre duas partículas.....	30
Figura 5 – Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.....	33
Figura 6 – Orientação dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos da molécula anfifílica.....	34
Figura 7 – Pressão Superficial em função da área para um filme considerando uma interface óleo/água e ar/água.....	35
Figura 8 – Ilustração do plano representado pela interface e a região influenciada pela sua presença – sistema real.....	36
Figura 9 – Trabalho de adesão e coesão.....	37
Figura 10 – Representação de uma gota de óleo suspensa sobre uma superfície da água.....	39
Figura 11 – Cuba/Calha de Langmuir: 1) calha; 2) mesa com amortecedores de vibração; 3) protetor transparente; 4) mecanismo de queda e levantamento de substratos; 5) substrato; 6) cuba elétrica Wilhelmy; 7) circuito de controle do motor; 8) controle do motor; 9) barreira móvel.....	40
Figura 12 - Fases de uma monocamada: a) gás bidimensional; b) líquido; c) cristal líquido e d) cristal sólido.....	41
Figura 13 – Pressão Superficial em função da área.....	43
Figura 14 – Pressão Superficial em função da área para o brometo de cetiltrimetilamônio em interfaces A/W e O/W.....	44
Figura 15 - Pressão Superficial em função da área para o ácido esteárico.....	45
Figura 16 - Pressão Superficial em função da área para o ácido oleico em água.....	46
Figura 17 – Definição de tensão de cisalhamento (σ), deformação de cisalhamento (γ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para um sólido Hookeano (a) e um líquido Newtoniano (b).....	47
Figura 18 – Módulo dilatacional em função do tempo para Asfaltenos e Resinas na interface Querosene/Água.....	48
Figura 19 – Ilustração da variação da velocidade entre duas placas para um fluido newtoniano.....	49
Figura 20 – Funcionamento do microscópio angular de Brewster - KSV NIMA MicroBAM, acoplado em uma Cuba de Langmuir.....	52

Figura 21 – Fluxograma de fracionamento do óleo para obtenção das frações SARA.....	54
Figura 22 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Asfaltenos de à 20 °C.....	58
Figura 23 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Resinas à 20 °C.....	59
Figura 24 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Aromáticos à 20 °C.....	59
Figura 25 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Saturados à 20 °C.....	60
Figura 26 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes das frações SARA do petróleo à 20 °C.....	60
Figura 27 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 30/70 com concentração de 2 g/L à 20 °C.....	63
Figura 28 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 40/60 com concentração de 2 g/L à 20 °C.....	63
Figura 29 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 50/50 com concentração de 2 g/L à 20 °C.....	64
Figura 30 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 60/40 com concentração de 2 g/L à 20 °C.....	64
Figura 31 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 70/30 com concentração de 2 g/L à 20 °C.....	65
Figura 32 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) das misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C.....	65
Figura 33 – Pressão Superficial em função da área por massa de Asfaltenos, para um processo de compressão.....	67
Figura 34 – Área molecular específica (A_o) dos componentes das misturas Asfaltenos/Resinas em função da fração mássica de Asfaltenos.....	73
Figura 35 – Área molecular superficial em função da fração mássica de Asfaltenos.....	76
Figura 36 – Área superficial em excesso em função da fração mássica de Asfaltenos.....	77
Figura 37 – Energia de Gibbs em excesso em função da fração mássica de Asfaltenos.....	80
Figura 38 – Energia de Gibbs da mistura Asfaltenos/Resinas em função da fração mássica de Asfaltenos.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes modelos estruturais da fração Asfaltenos.....	21
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para realização do ensaio de histerese na Cuba de Langmuir.....	55
Tabela 3 – Balanço material para cada uma das frações extraídas.....	57
Tabela 4 – Transição de fase em filmes anfifílicos do petróleo com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma π -A.....	68
Tabela 5 – Transição de fase em misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma π -A.	68
Tabela 6 – Compressibilidade isotérmica de filmes anfifílicos do petróleo com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma $\ln(A)$ - π	69
Tabela 7 – Módulo de elasticidade de filmes anfifílicos do petróleo com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da compressibilidade isotérmica (K_T).....	70
Tabela 8 – Compressibilidade isotérmica de misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma $\ln(A)$ - π	70
Tabela 9 – Módulo de elasticidade de misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da compressibilidade isotérmica (K_T).....	71
Tabela 10 – Área específica (A_o) dos filmes anfifílicos para o processo de compressão.....	72
Tabela 11 – Área específica (A_o) dos filmes anfifílicos para o processo de expansão.....	73
Tabela 12 – Área superficial para o processo de compressão.....	75
Tabela 13 – Área superficial para o processo de expansão.....	75
Tabela 14 – Área superficial em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão.....	76
Tabela 15 – Área superficial em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de expansão.....	77
Tabela 16 – Energia de Gibbs em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão.....	79
Tabela 17 – Energia de Gibbs em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de expansão.....	79
Tabela 18 – Energia de Gibbs para um sistema ideal das misturas Asfaltenos/Resinas.....	81

Tabela 19 – Energia de Gibbs das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão.....	81
Tabela 20 – Energia de Gibbs das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de expansão.....	82
Tabela 21 – Área de histerese para o ciclo compressão-expansão.....	83
Tabela 22 – Incertezas do modelo <i>Piecewise</i> sobre os valores de x_{i1} e x_{i2} aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de compressão e expansão.....	93
Tabela 23 - Incertezas do modelo <i>Piecewise</i> sobre os valores de k'_1, k'_2, k'_3 e a_1 aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de compressão.....	94
Tabela 24 - Incertezas do modelo <i>Piecewise</i> sobre os valores de k'_1, k'_2, k'_3 e a_1 aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de expansão.....	94
Tabela 25 - Incertezas do modelo <i>Piecewise</i> sobre os valores de k'_1, k'_2 e k'_3 aplicado sobre a isoterma $\ln(A) - \pi$ para o processo de compressão.....	95
Tabela 26 - Incertezas do modelo <i>Piecewise</i> sobre os valores de k'_1, k'_2 e k'_3 aplicado sobre a isoterma $\ln(A) - \pi$ para o processo de expansão.....	95
Tabela 27 – Parâmetros do modelo <i>Piecewise</i> aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de compressão.....	97
Tabela 28 – Parâmetros do modelo <i>Piecewise</i> aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de expansão.....	97
Tabela 29 – Parâmetros da equação da reta da fase mista para o processo de compressão.....	99
Tabela 30 – Parâmetros da equação da reta da fase mista para o processo de expansão.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

°API: *American Petroleum Institute gravity*

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

NMR: Ressonância Magnética Nuclear

CAC: Concentração de Agregação Crítica

PAH: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

O/W: Óleo/Água

SANS: Espalhamento de nêutrons de baixo ângulo

SAXS: Espalhamento de raio-X de baixo ângulo

IFT: Tensão Interfacial

HLB: Equilíbrio hidrofílico-lipofílico

DAN: Desvio hidrofílico-lipofílico

N: Nitrogênio

O: Oxigênio

S: Enxofre

V: Vanádio

Ni: Níquel

Fe: Ferro

O/O: Óleo/Óleo

A/W: Ar/Água

W/O: Água/Óleo

T/W: Tolueno/Água

RI: Índice de Refração

BHO: Petróleo Pesado Brasileiro (*Brazilian Heavy Oil*)

DCM: Diclorometano

LC: Líquido Comprimido

LE: Líquido Expandido

G: Gás

C5I: Asfaltenos insolúveis em n-pentano

PWL3: Modelo *piecewise* PWL3 Origin Lab

BAM: *Brewster angle microscopy*

A30/R70: Mistura Asfaltenos 30% mássico e Resinas 70% mássico

A40/R60: Mistura Asfaltenos 40% mássico e Resinas 60% mássico

A50/R50: Mistura Asfaltenos 50% mássico e Resinas 50% mássico

A60/R40: Mistura Asfaltenos 60% mássico e Resinas 40% mássico

A70/R30: Mistura Asfaltenos 70% mássico e Resinas 30% mássico

LISTA DE SÍMBOLOS

- V_A : Energia Potencial de interação referente a força atrativa de van der Waals
- V_R : Energia Potencial de interação referente a força de repulsão da dupla camada elétrica
- V : Energia Potencial total
- A : Área
- γ : Tensão superficial ou Deformação de cisalhamento (Equação 35)
- μ_i : Potencial químico do componente i
- μ_i^σ : Potencial químico do componente i na superfície
- n_i : Número de mols do componente i
- n_i^σ : Número de mols do componente i na superfície
- G_{mis} : Energia de Gibbs da mistura
- G^{id} : Energia de Gibbs ideal
- G^E : Energia de Gibbs em excesso
- G : Energia de Gibbs
- R : Constante universal dos gases
- T : Temperatura absoluta
- x_i : Fração mássica do componente i na mistura
- A_{mis} : Área da mistura
- A^{id} : Área ideal
- A^E : Área em excesso
- A_i : Área do componente i puro
- P : Pressão
- T : Temperatura
- V : Volume
- π : Pressão superficial
- γ_o : Tensão superficial da subfase pura
- Γ_i : Concentração superficial em excesso do componente i na mistura
- a_i : Atividade do componente i na mistura
- c_i : Concentração do componente i na mistura
- $W_{O/W}$: Trabalho de adesão do óleo/água
- $\gamma_{O/A}$: Tensão superficial do óleo/ar
- $\gamma_{W/A}$: Tensão superficial da água/ar

$\gamma_{o/w}$: Tensão interfacial do óleo/água

S : Coeficiente de espalhamento

σ : Tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento

ε : Módulo complexo dilatacional

ε_d : Módulo complexo referente a parte elástica

ε_η : Módulo complexo referente a parte viscosa

ω : Frequência angular

E : Módulo de elasticidade

K_T : Compressibilidade isotérmica

n_1 : índice de refração no ar

n_2 : Índice de refração na água

a_1 : coeficiente linear

k'_1, k'_2 e k'_3 : coeficientes angulares do modelo matemático

x_{i1} e x_{i2} : área estimada através do modelo (pontos de transição de fases)

E_{LC} : Módulo de elasticidade da fase líquido comprimido

E_{mix} : Módulo de elasticidade da fase mista

E_G : Módulo de elasticidade da fase gasosa

E_{LE} : Módulo de elasticidade da fase líquido expandido

K_{LC} : Compressibilidade isotérmica da fase líquido comprimido

K_{mix} : Compressibilidade isotérmica da fase mista

K_G : Compressibilidade isotérmica da fase gasosa

K_{LE} : Compressibilidade isotérmica da fase líquido expandido

A_o : Área molecular específica

a_B : Atividades relativas

$A_{HISTERESE}$: Área de histerese

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVOS GERAIS	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 ASPECTOS COLOIDAIIS DO PETRÓLEO	26
3.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS INTERFACIAIS	28
3.2.1 Interações em Interfaces Fluidas.....	28
3.2.2 Energia Interfacial.....	30
3.2.3 Tensão Superficial	33
3.2.4 Adsorção Superficial e a Equação de Gibbs	34
3.3 FILMES INTERFACIAIS.....	37
3.3.1 Espalhamento.....	37
<i>3.3.1.1 Adesão e Coesão</i>	<i>37</i>
<i>3.3.1.2 Espalhamento de um líquido sobre outro</i>	<i>38</i>
3.4 MONOCAMADAS DE LANGMUIR	39
3.4.1 Comportamento de fases de filmes interfaciais	42
<i>3.4.1.1 Filmes Gasosos</i>	<i>43</i>
<i>3.4.1.2 Filmes Condensados</i>	<i>45</i>
<i>3.4.1.3 Filmes Expandidos</i>	<i>45</i>
3.5 REOLOGIA DE INTERFACES	46
3.5.1 Viscosidade	48
3.5.2 Elasticidade	50
3.6 PROPRIEDADES ÓTICAS DE INTERFACES	51
3.6.1 Microscopia	51
4 METODOLOGIA.....	53
4.1 MATERIAIS	53
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	53

4.2.1. Fracionamento do Óleo Cru	53
4.2.2 Produção de Isoterma de Monocamada Binária e Monocamadas de Langmuir	55
4.2.3 Ensaio a compressão constante na Cuba de Langmuir	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 FRACIONAMENTO DO ÓLEO CRU	57
5.2 ENSAIOS DE PRESSÃO SUPERFICIAL NA CUBA DE LANGMUIR	57
5.2.1 Comportamento de fases de filmes anfifílicos do petróleo.....	57
<i>5.2.1.1 Ensaios de histerese para frações puras</i>	<i>58</i>
<i>5.2.1.2 Ensaios de histerese para misturas Asfaltenos/Resinas</i>	<i>62</i>
5.3 MODELAGEM PARA TRANSIÇÃO DE FASES DE FILMES ANFIFÍLICOS	66
5.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E REOLÓGICOS DE FILMES ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO	69
5.4 ÁREA ESPECÍFICA (A0)	72
5.5 ÁREA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO SUPERFICIAL	74
5.6 ENERGIA DE GIBBS SUPERFICIAL EM EXCESSO	78
5.7 ÁREA DE HISTERESE.....	83
6 CONCLUSÕES.....	84
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS	86
APÊNDICE A – TABELAS DE INCERTEZAS DO MODELO <i>PIECEWISE</i>	92
APÊNDICE B – TABELAS COM OS PARÂMETROS DO MODELO <i>PIECEWISE</i> ...	96
APÊNDICE C – TABELAS COM AS LEITURAS DAS RETAS DA FASE MISTA NO ORIGIN	98

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído por frações classificadas através da sua solubilidade e polaridade, denominadas frações SARA, que representa um acrônimo das frações *Saturados*, *Aromáticos*, *Resinas* e *Asfaltenos*, apresentadas em ordem crescente de polaridade (LOH et al., 2007). A proporção relativa e a composição de cada fração têm grande influência sobre a propriedade do óleo. Por exemplo, petróleos nos quais a fração Resinas contém elevado teor de oxigênio geralmente apresentam uma viscosidade maior. Além disso, óleos crus com maior °API (*American Petroleum Institute gravity*) tendem a apresentar maior teor de oxigênio na fração Asfaltenos, e óleos com menor °API apresentam maior teor de oxigênio na fração Resinas (GAWEL et al., 2014).

Técnicas analíticas, tais como análise elementar, NMR (Ressonância Magnética Nuclear) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), são geralmente utilizadas como ferramentas analíticas para caracterização do petróleo e das suas frações. A análise elementar fornece a quantidade de elementos químicos (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, dentre outros), o FTIR é usado para identificar grupos funcionais e o NMR fornece informações estruturais da molécula (AKMAZ et al., 2011). Além disso, técnicas avançadas têm identificado a estrutura molecular de Asfaltenos como ilha ou arquipélago, sendo que o modelo arquipélago consiste em um conjunto de anéis aromáticos ligados através de cadeias alifáticas e o modelo ilha (ou Yen-Mullins) consiste em um núcleo poliaromático com cadeias alifáticas laterais (SABBAH et al., 2011).

Devido a estrutura das moléculas, e composição das frações Asfaltenos e Resinas, ambas se destacam como os principais componentes polares do petróleo, sendo interfacialmente mais ativas (NORDLI et al., 1991). Segundo Rudyk (2018), a fração Resinas é insolúvel em propano e solúvel em pentano e hidrocarbonetos superiores. Segundo Nordli et al. (1991), os Asfaltenos são compostos solúveis em Tolueno e solventes aromáticos, e insolúveis em n-Alcanos, como por exemplo, n-Heptano e n-Pentano (NORDLI et al., 1991; LOH et al., 2007). Segundo Castellano et al. (2012), as interações Asfaltenos/Resinas ocorrem principalmente devido as forças eletrostáticas e de dispersão. Além disso, os complexos estáveis são formados, devido a formação de forças de van der Waals e das interações entre os orbitais π da fração Resinas e a ligação π da fração Asfaltenos (GHLOUM et al., 2019).

A fração Asfaltenos são macromoléculas de hidrocarbonetos em forma de anéis, e fazem parte dos componentes do petróleo denominados nafta. Os Asfaltenos podem apresentar

heterocompostos que possuem funcionalidades ácido/base em sua estrutura, e que tendem a se auto associar, incluindo os ácidos naftênicos (SEIFERT e HOWELLS, 1969). Os Asfaltenos representam a fração com maior massa molar do óleo, podendo ser formados por anéis aromáticos policondensados, com cadeias alifáticas, apresentando uma massa molar média numérica em torno de 2300 ± 200 e uma massa molar média de massas em torno de 3600 ± 200 (SPEIGHT, 2014; SANTOS et al., 2014, ACEVEDO et al., 2005). Além disso, a fração Asfaltenos apresenta diferentes modelos estruturais predominantes, como os apresentados na Tabela 1:

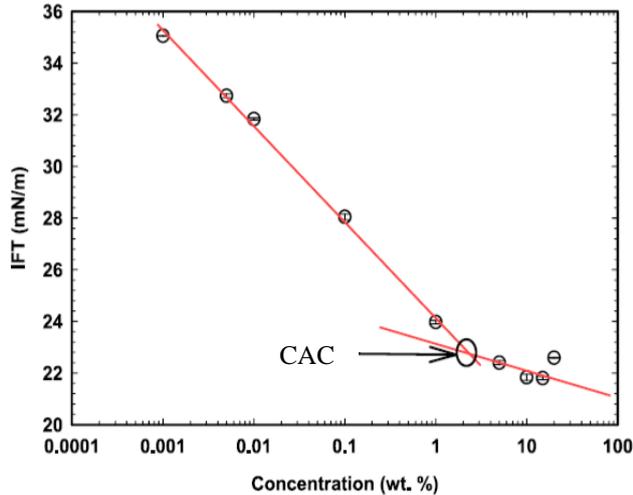
Tabela 1 – Diferentes modelos estruturais da fração Asfaltenos.

Modelo	Modelo Predominante	Ano	Referência
Yen	Modelo de ilha, apresenta um núcleo condensado com cadeias laterais e camadas aromáticas com massa molar entre 1200 e 3600	1967	Yen e Dickie (1967)
Mullins e Montanari	Modelo de ilha, apresenta PAHs como a espinha dorsal. Além disso, apresenta massa molar entre 500-1000 Da e estrutura de ilha nos núcleos aromáticos	2012	Mullins et al. (2012)
Strausz	Modelo de arquipélago, unidades de PAH e hidro-PAH com no máximo vinte anéis, ligações por pontes alifáticas e apresenta grau de condensação aromática menor que o modelo de Yen Mullins	1999	Strausz et al. (1999)
Speight	Modelo com moléculas aromáticas multinucleadas, formadas por menos de dez anéis	2006	Speight (2006)

Fonte: Autora “adaptado de” Zuo et al., 2019.

Os Asfaltenos são os componentes polares de maior massa molar e maior atividade superficial do petróleo (SPEIGHT, 2014). De acordo com o modelo de Yen-Mullins (MULLINS et al., 2012), as moléculas de Asfaltenos são formadas por núcleos poliaromáticos (constituídos por um número médio de seis anéis) e cadeias alifáticas, podendo formar agregados moleculares que diferem de uma micela convencional, apresentando uma Concentração de Agregação Crítica (CAC), como ilustrado na Figura 1 (ZHANG et al., 2018).

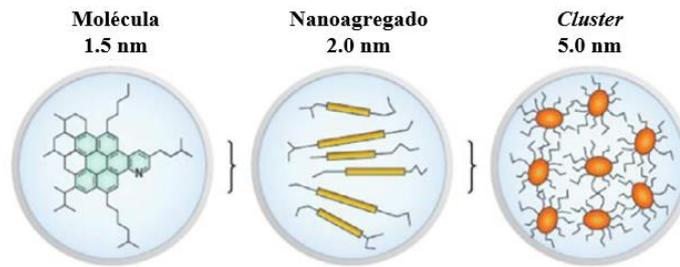
Figura 1 – Identificação da CAC a partir da curva de tensão interfacial em função da concentração de Asfaltenos em solução.



Fonte: Autora “adaptado de” Mohammadi et al., 2020.

Para concentrações acima da Concentração de Agregação Crítica (CAC), as partículas de Asfaltenos, que são adsorvidas na interface óleo/água (O/W), apresentam-se na forma de *clusters* (contendo cerca de 8 nanoagregados) (MOHAMMADI et al., 2020). Na Figura 2, pode-se observar a representação do modelo de Yen-Mullins (MULLINS et al., 2012), onde estudos de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo (SANS) e espalhamento de raio-X de baixo ângulo (SAXS) descrevem a estrutura de nanoagregados de Asfaltenos como um núcleo na forma de disco, formado por cadeias aromáticas, interligadas às cadeias alquilas laterais (SINHA et al., 2019). O modelo de Yen-Mullins descreve a formação de nanoagregados, que podem levar à formação de *clusters* (BALESTRIN e LOH, 2020). Portanto, não podemos afirmar que os resultados apresentados nessa dissertação, se referem somente a moléculas, existe também a possibilidade de que as frações estudadas possam existir como agregados ou *clusters*. Além disso, temos componentes do petróleo que não são totalmente caracterizados como uma das frações SARA, porém são interfacialmente ativos.

Figura 2 – Ilustração do processo de agregação de moléculas de Asfaltenos.



Fonte: Autora “adaptado de” Zuo et al., 2019 e Mullins et al., 2012.

Ghloum et al. (2019) relata que a desestabilização da fração Asfaltenos circundada por bons solventes (Resinas e/ou Aromáticos) e por maus solventes (Saturados), leva a problemas tanto nos setores de *upstream* e *downstream*. Asfaltenos geram problemas associados à sua deposição causados geralmente por variações de temperatura, pressão e composição. Mesmo em baixas concentrações, Asfaltenos apresentam tendência a se agregar e precipitar, gerando problemas na fase de produção e de refino (WIEHE, 2008; SPEIGHT e ANDERSEN, 1999; LEON, 2001; MURGICH et al., 1996). Devido a sua alta capacidade de agregação, os Asfaltenos podem causar grandes impactos na produção, transporte e refino do petróleo, devido a adsorção de agregados Asfaltênicos sobre interfaces óleo/água e óleo/ar, responsável pela estabilização de emulsões e espumas, afetando diretamente o custo do processo (LOH et al., 2007; YAN et al., 1999).

Os agregados de Asfaltenos formados dentro do poço ou rede de fluxo de tubulação podem ser transportados através de bolhas de gás ascendentes, reduzindo o diâmetro de fluxo efetivo e exigindo a limpeza frequente da rede de tubulação através de meios mecânicos ou da adição de produtos químicos para a remoção do material depositado (LOH et al., 2007). O uso de inibidores em baixas concentrações pode oferecer uma solução para a precipitação de Asfaltenos, podendo estabilizar Asfaltenos em solução e garantir o escoamento do óleo do reservatório para o local desejado. A eficiência de dispersão do inibidor está associada à sua capacidade de estabilizar a fração Asfaltenos, através das interações não-covalentes, impedindo que eles agreguem e precipitem, mantendo-os consequentemente suspensos no óleo. Estudos indicam que a presença de aromáticos, ácidos orgânicos polares e/ou grupos funcionais alcoólicos na solução de inibidores, contribuem para mitigação na precipitação dos Asfaltenos (GHLOUM et al., 2019).

Além disso, soluções de determinados surfactantes convencionais possuem a capacidade de deslocar betumes e óleos pesados devido à baixa tensão interfacial (IFT),

alterando a molhabilidade e produzindo dispersões de petróleo com baixa viscosidade (SANTOS, LOH e BANNWART et al., 2011; AHMADI et al., 2020). Um surfactante é definido pela sua habilidade de agregar em solução, adsorver na interface e reduzir a tensão superficial, o que resulta na redução da energia da superfície (SHAW, 1975; AHMADI et al., 2020; PORTER, 1993). Os surfactantes podem ser categorizados com base no equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de sua estrutura molecular e desvio hidrofílico-lipofílico (DAN) (AHMADI et al., 2020).

As propriedades do filme adsorvido sobre a interface e a composição dos Asfaltenos, são de suma importância na definição das principais propriedades de dispersão do petróleo e em fenômenos de molhabilidade da rocha-reservatório (ROSEN, 1989; EVERETT, 1989; KOKAL et al., 1992; FANG et al., 2001; KABBACH E SANTOS, 2018). Desta forma, a descrição de propriedades reológicas e interfaciais de filmes Asfáltênicos é de grande relevância para as atividades de recuperação e produção do petróleo.

Considerando o exposto, o principal objetivo deste trabalho é avaliar propriedades termodinâmicas de monocamadas contendo anfífilos do petróleo, a partir disso, essa dissertação está estruturada da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução sobre o tema/escopo e motivações da dissertação.

Capítulo 2 – Descrição dos objetivos gerais e específicos da dissertação.

Capítulo 3 – Revisão bibliográfica dos tópicos utilizados como base para o estudo e desenvolvimento desta dissertação, como por exemplo, aspectos coloidais do petróleo, termodinâmica, tensão superficial e etc.

Capítulo 4 – Materiais e métodos utilizados no desenvolvimento e levantamento de resultados desta dissertação.

Capítulo 5 – Resultados e discussões referentes aos ensaios realizados com a Cuba de Langmuir.

Capítulo 6 – Conclusões obtidas no desenvolvimento desta dissertação, através da análise dos resultados obtidos.

Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 8 – Referências bibliográficas utilizadas como base no desenvolvimento desta dissertação.

2 OBJETIVOS

Neste tópico apresenta-se os objetivos atingidos com o desenvolvimento desta dissertação.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os aspectos termodinâmicos de filmes contendo anfifílicos do petróleo. O estudo inclui avaliação das propriedades interfaciais de frações SARA: Asfaltenos, Resinas, Aromáticos e Saturados.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de alcançar o objetivo principal deste estudo, cita-se os tópicos apresentados abaixo como objetivos específicos:

- a. Descrição do comportamento reológico interfacial de anfifílicos do petróleo.
- b. Determinação do módulo de elasticidade interfacial de anfifílicos do petróleo.
- c. Determinação de parâmetros termodinâmicos interfaciais de anfifílicos do petróleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Aborda-se nesta seção os principais tópicos utilizados como base e fundamentação teórica para o desenvolvimento desta dissertação.

3.1 ASPECTOS COLOIDAIIS DO PETRÓLEO

O petróleo é definido como um líquido de coloração preta ou marrom escura, oleoso, onde encontram-se moléculas na forma dispersa ou de agregados coloidais (MURGICH et al., 1996, BARKER, 1985). Coloides referem-se a sistemas com um ou mais componentes que apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 μ m (SHAW, 1975). O petróleo é formado por moléculas de diferentes tamanhos e estruturas moleculares, sendo classificadas em quatro principais frações denominadas de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (abreviadas como frações SARA). A análise SARA é um método amplamente utilizado para descrever componentes do petróleo através de uma técnica cromatográfica que divide o óleo em quatro frações. O fracionamento do óleo utilizando o método SARA é realizado com base na polaridade dessas frações usando diferentes solventes e adsorventes (FAN et al., 2002; SANTOS, LOH e BANNWART et al., 2014).

A fração Saturados é um líquido translúcido e sua estrutura molecular é formada por hidrocarbonetos com cadeias lineares ou ramificadas. A fração Aromáticos é formada por hidrocarbonetos aromáticos com um ou mais anéis aromáticos ligados a cadeias alifáticas e heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio (RUDYK, 2018). A fração Asfaltenos é constituída por anéis de hidrocarbonetos aromáticos, com cadeias alifáticas periféricas, contendo heteroátomos como N, O e S, bem como elementos metálicos, como V, Ni e Fe (LOH et al., 2007; YAN et al., 1999). A fração Resinas pode ser líquida ou sólida a temperatura ambiente, dependendo da natureza do petróleo (leve, médio, pesado, betume, por exemplo). Além disso, as Resinas podem conter vanádio e níquel, e quanto mais profunda a extração do óleo, maior é a concentração de enxofre e metais (SPEIGHT, 2014). A fração Resinas é insolúvel em propano e n-pentano (SANTOS, LOH e BANNWART et al., 2014).

Segundo Mullins et al. (2000), existe uma correlação entre o tamanho de um sistema de anéis fundidos individuais em uma molécula de Asfaltenos e o tamanho total dessa molécula. Além disso, a fração Asfaltenos gerada a partir do carvão apresenta tamanho molecular muito menor, em relação a fração Asfaltenos gerada a partir do petróleo, sendo que, o tamanho molecular da fração Resinas e Asfaltenos gera uma distribuição contínua (MULLINS et al.,

2000). Por fim, a fração Asfaltenos, como é típico das misturas, não apresenta ponto de fusão definido e constitui a fração mais aromática e de maior massa molar do petróleo (ZUO et al. 2019).

Os fatores que contribuem para a natureza única de um sistema coloidal são: i) dimensões das partículas, ii) forma e deformabilidade das partículas, iii) propriedades superficiais (inclusive elétricas), iv) interações partícula-partícula e v) interações partícula-solvente (SHAW, 1975).

Os sistemas coloidais podem ser agrupados em três grupos (SHAW, 1975):

- i) *Dispersões coloidais*: são termodinamicamente instáveis, devido a sua elevada energia superficial, além de constituir sistemas irreversíveis, que não podem ser reconstituídos após sua separação de fases.
- ii) *Soluções verdadeiras de substâncias macromoleculares (naturais ou sintéticas)*: são termodinamicamente estáveis e reversíveis, devido a sua capacidade de serem reconstituídas após separação do soluto do solvente.
- iii) *Coloides de associação (eletrólitos coloidais)*: são termodinamicamente estáveis.

A dispersão de sistemas coloidais, geralmente envolve a degradação de partículas de dimensões maiores, ou a agregação de moléculas ou íons pequenos (SHAW, 1975).

Os efeitos dos coloides do petróleo na garantia do fluxo são particularmente importantes em óleos pesados e extrapesados contendo uma quantidade expressiva de Resinas e Asfaltenos. A precipitação de Asfaltenos durante a produção do petróleo pode ser causada como o resultado da variação de pressão ou composição (injeção de um solvente, por exemplo). Em subsuperfície, a precipitação de Asfaltenos contribui para a alteração da molhabilidade da superfície da rocha-reservatório (ALIMOHAMMADI et al., 2020; NURGALIEV et al., 2019).

Segundo Hemmati-Sarapardeh et al. (2020), o aumento da concentração de Asfaltenos leva a formação de agregados maiores ($> 100 \mu\text{m}$), ou com tamanho médio entre 8 e 15 μm . A estabilidade dos Asfaltenos depende da proporção de Asfaltenos em relação à proporção de Aromáticos e Resinas (SULAIMON et al., 2020; BUCKLEY et al., 2003). As Resinas tendem a estabilizar os Asfaltenos no óleo, mantendo-os dispersos e fazendo com que apresentem comportamento coloidal, sendo que, a sua diluição, leva à precipitação dos Asfaltenos (SALEHI et al., 2016).

As propriedades da solução contribuem para as propriedades de transporte de coloides, por exemplo, o aumento da força iônica gera uma compressão da espessura da dupla camada

elétrica e reduz a repulsão eletrostática entre coloides e superfícies de partículas (WANG et al., 2020).

3.2 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS INTERFACIAIS

As dispersões coloidais apresentam uma superfície de separação entre a fase dispersa e o meio de dispersão, que é denominada de interface (DAVIES, 1961). Para ilustrar os fenômenos interfaciais, pode-se utilizar suspensões sólido/líquido e/ou emulsões líquido/líquido, por exemplo.

Emulsões líquido/líquido são formadas por dois líquidos imiscíveis, sendo que, as gotículas de líquido que representam a fase dispersa, são dispersas em um meio líquido que representa a fase contínua. As emulsões podem ser de óleo em água (O/W), água em óleo (W/O) ou óleo em óleo (O/O) (TADROS, 2015).

3.2.1 Interações em Interfaces Fluidas

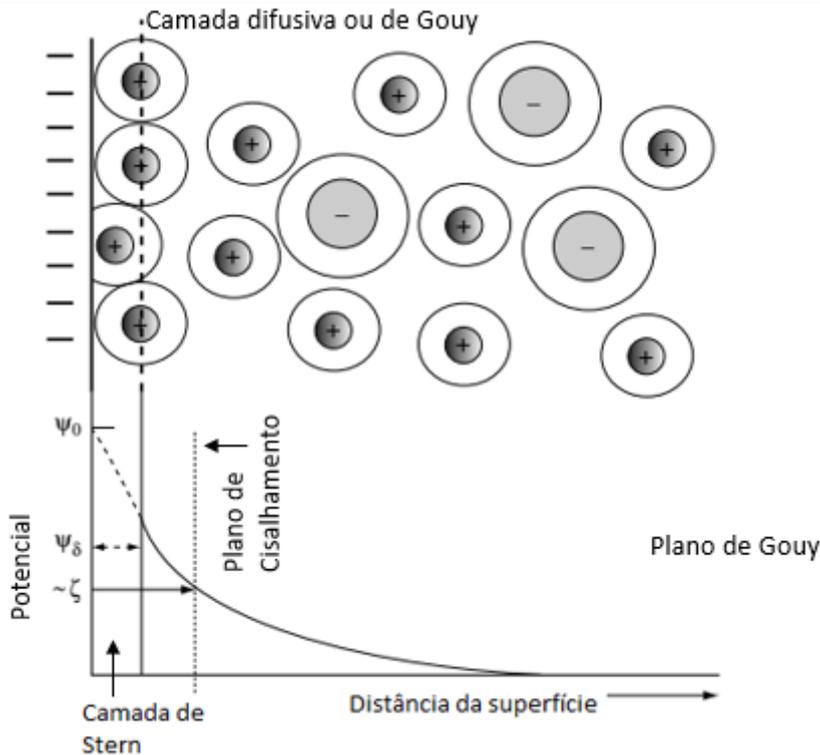
A estabilidade de qualquer sistema disperso é determinada pelas propriedades da região interfacial (TADROS, 2018; DAVIES, 1961). Caso a energia interfacial do sistema disperso seja positiva, as partículas se agregam ou se juntam entre si (DAVIES, 1961).

Quando se trata de dispersões coloidais, diversos fenômenos interfaciais podem estar envolvidos, incluindo: i) separação de cargas e formação de dupla camada elétrica, ii) molhabilidade, iii) adsorção superficial, e iv) redução da tensão interfacial (TADROS, 2015; DAVIES, 1961). Além disso, um sistema coloidal pode apresentar forças puramente eletrostáticas, forças puramente entrópicas, forças da mecânica quântica e forças em sistemas dispersos. (DAVIS, 1961). Nas dispersões coloidais aquosas, especificamente, pode haver forças de interação repulsiva e atrativa, como por exemplo a dupla camada elétrica e de van der Waals (LINDMAN et al., 2003).

As interfaces com cargas elétricas, são de grande importância, visto que, muitas substâncias, quando colocadas em contato com um meio polar, por exemplo, a água, adquirem uma carga elétrica superficial. Essas cargas podem ser geradas a partir da ionização, dissolução e/ou adsorção de íons e geram grande influência na distribuição dos íons no meio polar. Portanto, íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, já os íons de carga de mesmo sinal (co-íons), são repelidos para longe da superfície. Esse fato leva a formação da

dupla camada elétrica, que nada mais é do que a distribuição dos íons e a intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada (SHAW, 1975).

Figura 3 – Energia Potencial em função da distância da superfície.

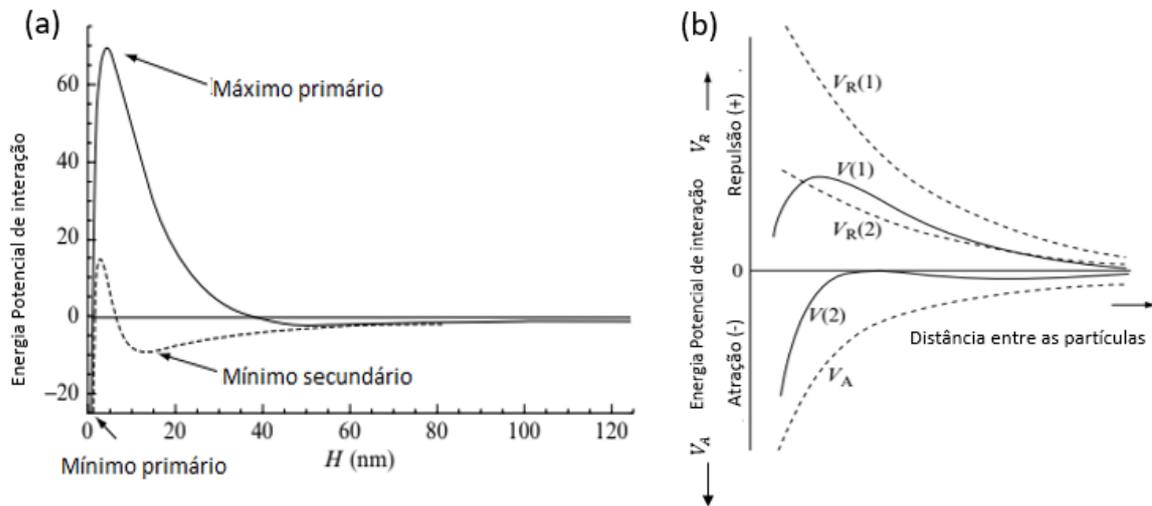


Fonte: Autora “adaptado de” Goodwin, 2004.

Observa-se através da Figura 3 que a Camada de Stern é constituída pelo Plano de Helmholtz interno e externo, e determina o plano de cisalhamento. Na camada de Stern, as partículas carregadas (contra-íons) são aderidas a superfície e se encontram estacionárias através de forças eletrostáticas. O Plano de Gouy determina o limite onde a partícula sente o efeito da carga, ou seja, a solução se move livremente, porém a partícula não é influenciada pelo impacto da carga superficial. A Camada Difusa representa uma região do meio disperso adjacente às partículas, onde os íons sentem o impacto da carga superficial. (GOODWIN, 2004)

As partículas carregadas dispersas sofrem interação superficiais repulsivas devido a dupla camada elétrica, e atrativas, devido a forças de van der Waals, como apresentado na Figura 04:

Figura 4 – Energia Potencial em função da distância de separação entre duas partículas.



Fonte: Autora “adaptado de” Goodwin, 2004 (a) e Lidman et al., 2003 (b).

Na Figura 4 (b) observa-se, V_A que é referente a força atrativa de van der Waals, V_R que é referente a força de repulsão da dupla camada elétrica. Os índices (1) e (2) representam respectivamente, uma carga forte nas partículas e uma carga fraca, e por fim, V representa a energia potencial total (LINDMAN et al., 2003). A curva de energia potencial total, mostrada na Figura 4 (a), apresenta dois mínimos, sendo um classificado como mínimo primário e o outro como mínimo secundário, sendo que, o mínimo primário refere-se à coagulação, agregação irreversível e partículas agregadas que não se dissociam sob agitação vigorosa. E o mínimo secundário refere-se à floculação, adesão reversível entre partículas, partículas fracamente aderidas (interação mais intensa que as forças do movimento Browniano) e partículas agregadas que se dissociam sob agitação vigorosa (GOODWIN, 2004).

3.2.2 Energia Interfacial

Sabe-se que a equação fundamental para um sistema aberto monofásico é descrita como (SMITH et al., 2007):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i^n \mu_i dn_i \quad (1)$$

A energia de Gibbs para um sistema aberto, homogêneo e considerando a energia associada a interações na interface advindas da tensão superficial é descrita como (STOKES e EVANS, 1977):

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (2)$$

Sendo descrita na forma intensiva como:

$$dG = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T,A,n} dP + \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,A,n} dT + \sum_i^n \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{P,T,A,n,j} dn_i + \left(\frac{dG}{dA}\right)_{T,P,n} dA \quad (3)$$

E na forma extensiva como:

$$d(nG) = \left(\frac{d(nG)}{dP}\right)_{T,A,n} dP + \left(\frac{d(nG)}{dT}\right)_{P,A,n} dT + \sum_i^n \left(\frac{d(nG)}{dn_i}\right)_{P,T,A,n,j} dn_i + \left(\frac{d(nG)}{dA}\right)_{T,P,n} dA \quad (4)$$

Analogicamente a equação termodinâmica de uma interface, ou energia de Gibbs de uma interface, considerando um sistema aberto a temperatura e pressão constantes, pode ser descrita como (STOKES e EVANS, 1977):

$$dG^\sigma = \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma + \gamma dA \quad (5)$$

Sendo que, A é a área da superfície, γ a tensão superficial, μ_i^σ é o potencial químico do componente i na superfície e n_i^σ é o número de mols do componente i na superfície.

A definição da energia de Gibbs em excesso aplicada a filmes interfaciais permite obter a energia de Gibbs da mistura interfacial (G_{mis}) da seguinte forma (HE et al., 2014; SMITH et al., 2007):

$$G_{mis} = G^{id} + G^E \quad (6)$$

Sendo que, G^{id} representa a energia de Gibbs ideal e G^E representa a energia de Gibbs em excesso.

A energia de Gibbs para um sistema ideal e uma mistura binária, pode ser descrita conforme apresentado na Equação 7 (HE et al., 2014; SMITH et al., 2007):

$$G^{id} = RT \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (7)$$

Sendo que, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e x_i é a fração molar ou mássica do componente i na mistura.

A área de uma mistura binária interfacial, pode ser descrita pela Equação 8 (HE et al., 2014; SMITH et al., 2007; CHANG et al., 2006; CHANG et al. 2000):

$$A_{mis} = A^{id} + A^E = x_1 A_1 + x_2 A_2 + A^E \quad (8)$$

Sendo que, A^E representa a área em excesso, A_{mis} representa a área efetiva de monocamadas, A^{id} representa a área de um sistema ideal, A_1 e A_2 as áreas correspondentes a moléculas na monocamada pura, considerando uma mesma pressão de superfície e x_1 e x_2 a fração mássica (CHANG et al., 2006; HE et al., 2014; CHANG et al. 2000).

Considerando pressão (P), temperatura (T) e número de mols (n_i) constantes, para um sistema ideal $A^E = 0$. $A^E < 0$ indica interação molecular mais intensa que a prevista no modelo ideal, enquanto que $A^E > 0$ indica interação molecular menos intensa que a prevista no modelo ideal (HE et al., 2014).

A energia de Gibbs em excesso para uma mistura binária, pode ser descrita conforme a Equação 9, determinada através das isotermas $\pi - A$ e através da área em excesso (HE et al., 2014; SMITH et al., 2007; CHANG et al., 2006; CHANG et al. 2000):

$$G^E = \int_0^\pi (A_{mis} - A_1 x_1 - A_2 x_2) d\pi \quad (9)$$

Sendo x_1 e x_2 as frações dos componentes na monocamada e A_1 e A_2 as áreas correspondentes na monocamada pura, considerando uma mesma pressão de superfície (CHANG et al., 2006; HE et al., 2014; CHANG et al. 2000).

Considerando pressão (P), temperatura (T) e número de mols (n_i) constantes, para misturas ideais $G^E = 0$. $G^E < 0$ indica desvio negativo da idealidade, enquanto que $G^E > 0$ indica desvio positivo da idealidade (SMITH et al., 2007; HE et al., 2014).

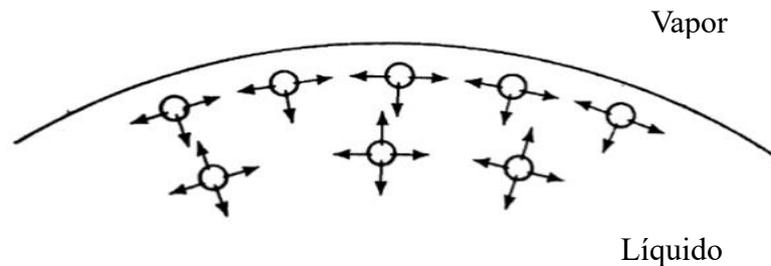
3.2.3 Tensão Superficial

Pode-se definir a tensão superficial como a energia necessária para aumentar a superfície em uma unidade de área, através de um processo reversível e isotérmico (SHAW, 1975; DAVIES, 1961), que pode ser dada pela razão entre a energia e a área correspondente.

$$\gamma = \frac{E}{A} \quad (10)$$

Com isso, as moléculas se deslocam da superfície para o interior do líquido, gerando certa contração espontânea da superfície. Ao analisarmos a interface, é preciso levar em conta a atividade superficial da mesma, ou seja, a adsorção em superfícies líquidas, ou na superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis formando camadas moleculares (SHAW, 1975). A Figura 5 mostra as forças de atração, representadas como setas, entre as moléculas, que são representadas como círculos. As moléculas no interior do líquido sofrem forças de atração em todos os sentidos, enquanto as moléculas da superfície do líquido sofrem atrações internas e laterais.

Figura 5 – Forças de atração entre moléculas na superfície e no interior de um líquido.



Fonte: Autora “adaptado de” Davies, 1961.

A tensão superficial pode ser descrita pela seguinte equação (DAVIES, 1961):

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P,n} \quad (11)$$

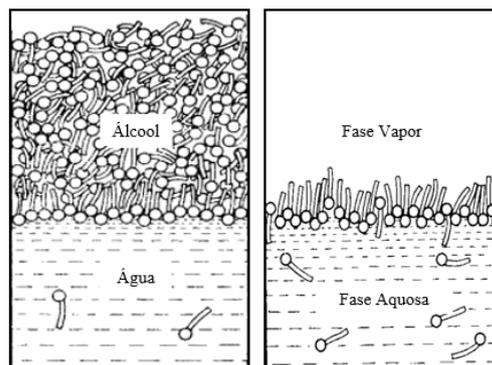
A tensão superficial para a maioria dos líquidos apresenta comportamento de redução com o aumento da temperatura, de maneira próxima a linear. Além disso, com a compressão/contração da área de superfície do filme, gera-se uma energia de Gibbs negativa,

considerando que a tensão superficial é positiva e aumenta com o processo de compressão/redução de área (DAVIES, 1961).

3.2.4 Adsorção Superficial e a Equação de Gibbs

Materiais tenso ativos são constituídos por moléculas contendo uma parte predominantemente polar e outra predominantemente apolar (anfifílicas). Quando moléculas anfifílicas se localizam numa superfície de separação óleo/água (O/W) ou ar/água (A/W), elas se orientam de forma a manter os grupos hidrofílicos na fase aquosa e as cadeias carbônicas lipofílicas na fase oleosa ou vapor, essa orientação é mais favorável do que a dissolução completa com as fases (SHAW, 1975; DAVIES, 1961).

Figura 6 – Orientação dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos da molécula anfifílica.

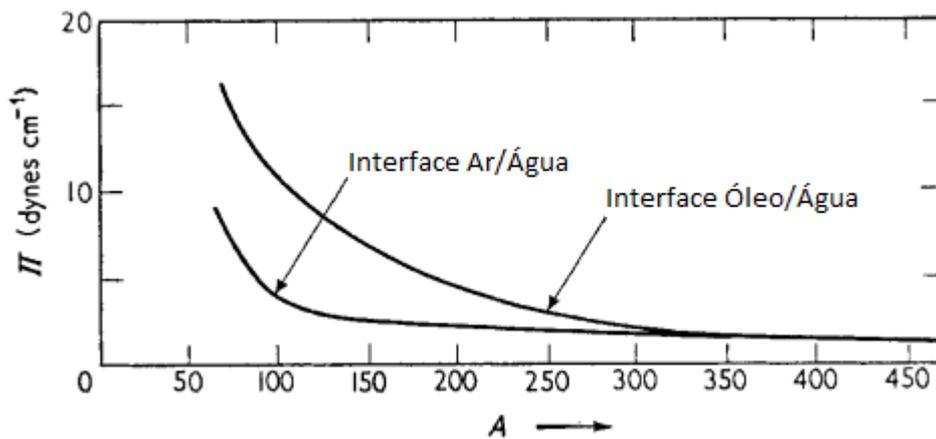


Fonte: Autora “adaptado de” Davies, 1961.

A forte adsorção de anfifílicos em superfícies de líquidos ou na superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis, é chamada de atividade superficial, onde ocorre a formação de camadas monomoleculares orientadas, ou monocamadas (SHAW, 1975).

O acúmulo das moléculas anfifílicas na interface favorece a expansão da mesma, com isso, ao se equilibrar à tendência da interface é de se contrair sob a ação das forças de tensão superficial.

Figura 7 – Pressão Superficial em função da área para um filme considerando uma interface óleo/água e ar/água.



Fonte: Autora “adaptado de” Davies, 1961.

Sabe-se que π é a pressão superficial de uma camada que sofreu adsorção de uma substância tenso ativa, portanto a tensão superficial ou interfacial será descrita como (SHAW, 1975; DAVIES, 1961):

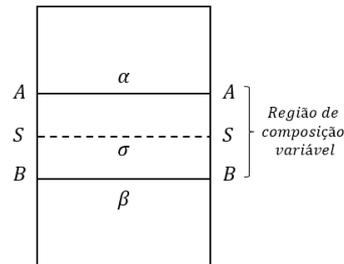
$$\gamma = \gamma_o - \pi \quad (12)$$

Sendo, γ_o a tensão superficial da subfase pura e γ a tensão superficial após a adição de uma substância.

Caso $\pi \geq \gamma_o$, os líquidos serão miscíveis entre si ou ocorrerá uma emulsificação espontânea, conseqüentemente o maior número possível de moléculas se deslocará da superfície para o interior do líquido e γ será negativo. Geralmente π é menor do que γ_o , e conseqüentemente γ é positivo e o filme tende a se contrair no menor volume possível (SHAW, 1975; DAVIES, 1961).

A equação da adsorção de Gibbs possibilita obter o grau de adsorção que ocorre em uma superfície líquida, através de dados de tensão superficial. A adsorção pode ser descrita como concentração superficial em excesso. Considerando a interface como um plano S e que sua presença influencia estruturas próximas a ele, como a ilustração abaixo apresenta, representado como região de composição variável (SHAW, 1975):

Figura 8 – Ilustração do plano representado pela interface e a região influenciada pela sua presença – sistema real.



Fonte: Autora “adaptado de” Shaw, 1975.

A partir da aproximação apresentada na Figura 8, obtêm-se a concentração superficial em excesso do componente i como (SHAW, 1975):

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (13)$$

A pressão e a temperatura constantes e considerando a equação que define a energia superficial em excesso descrita na Equação 13, temos (SHAW, 1975; DAVIES, 1961):

$$d\gamma = -\sum \frac{n_i^\sigma}{A} d\mu_i = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (14)$$

Considerando uma solução constituída por dois componentes, obtêm-se (SHAW, 1975; DAVIES, 1961):

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B \quad (15)$$

Considerando que a concentração superficial em excesso é igual a zero ($\Gamma_A = 0$) e que as variações de potencial químico são representadas por (SHAW, 1975):

$$d\mu_B = RT d \ln(a_B) \quad (16)$$

Sendo que, a_B representa as atividades relativas.

A concentração superficial em excesso, em relação ao soluto é descrita como (SHAW, 1975):

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln(a_B)} = -\frac{a_B}{RT} \frac{d\gamma}{da_B} \quad (17)$$

Para soluções diluídas, a equação de Gibbs pode ser descrita como:

$$\Gamma_B = -\frac{c_B}{RT} \frac{d\gamma}{dc_B} \quad (18)$$

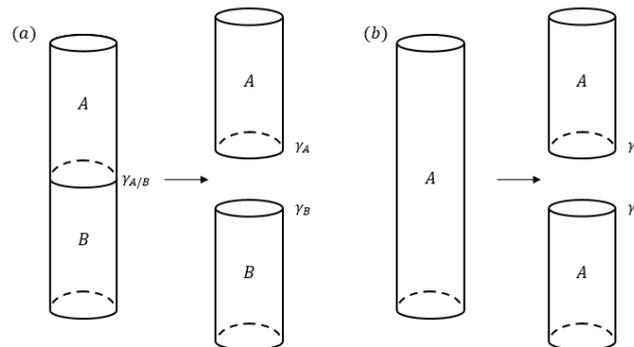
3.3 FILMES INTERFACIAIS

3.3.1 Espalhamento

3.3.1.1 Adesão e Coesão

O trabalho necessário para uma adesão de dois líquidos imiscíveis é igual ao trabalho de coesão de um líquido, formando duas interfaces individuais líquido/ar (SHAW, 1975).

Figura 9 – Trabalho de adesão e coesão.



Fonte: Autora “adaptado de” Shaw, 1975.

O trabalho de adesão entre óleo e água pode ser descrito como (DAVIES, 1961; SHAW 1975; GOODWIN, 2004):

$$W_{O/W} = \gamma_{O/A} + \gamma_{W/A} - \gamma_{O/W} \quad (19)$$

Todavia, o trabalho de coesão pode ser descrito como (DAVIES, 1961; SHAW, 1975; GOODWIN, 2004):

$$W_{\acute{o}leo} = 2\gamma_{O/A} \quad (20)$$

Sendo que, o subscrito O representa \acute{o}leo, A representa ar e W representa \acute{a}gua.

Se em cada um dos l\xedquidos as mol\acute{e}culas se atraem, isso faz com que elas se tornem completamente misc\xedveis, pois a energia de Gibbs diminui com a mistura. Isso tamb\em pode ser observado em termos de ades\~ao e coes\~ao, pois se o trabalho da ades\~ao do \acute{o}leo/\acute{a}gua \acute{e} maior que o do \acute{o}leo (DAVIES, 1961):

$$W_{O/W} \geq W_{\acute{o}leo} \quad (21)$$

E se o trabalho da ades\~ao do \acute{o}leo/\acute{a}gua \acute{e} maior que o da \acute{a}gua (DAVIES, 1961):

$$W_{O/W} \geq W_{\acute{a}gua} \quad (22)$$

Ent\~ao:

$$W_{O/W} \geq \frac{W_{\acute{a}gua}}{2} + \frac{W_{\acute{o}leo}}{2} \quad (23)$$

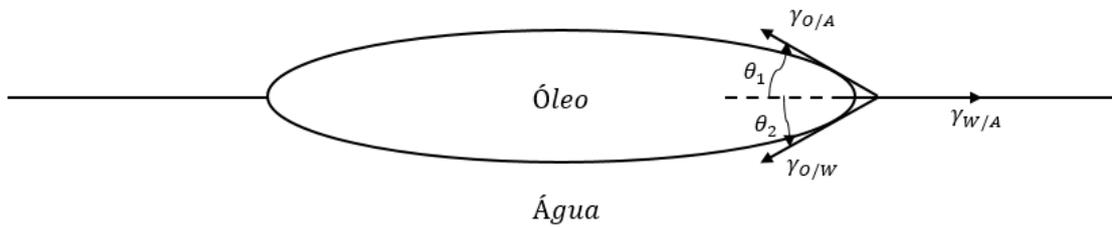
Conseq\~uentemente, para que a miscibilidade seja completa, a condi\~c\~ao necess\~aria \acute{e} (DAVIES, 1961):

$$\gamma_{O/W} \leq 0 \quad (24)$$

3.3.1.2 *Espalhamento de um l\xedquido sobre outro*

Ao colocar uma gota de \acute{o}leo em contato com uma superf\xedcie de \acute{a}gua, ela mant\em sua forma de gota, suspensa/flutuando sobre a superf\xedcie, como mostrado na Figura 10 (DAVIES, 1961):

Figura 10 – Representação de uma gota de óleo suspensa sobre uma superfície da água.



Fonte: Autora “adaptado de” Davies, 1961.

A gota de óleo pode se comportar de três maneiras distintas, sendo elas (SHAW, 1975):

- i) Permanecer na superfície aquosa sem espalhar-se sobre ela;
- ii) Espalhar-se sobre a superfície como um filme fino, até que forme um filme espesso, onde as duas interfaces sejam independentes (O/W);
- iii) Espelhar-se na forma de uma monocamada.

Harkins (1952) definiu o coeficiente inicial de espalhamento para a gota de óleo sobre a água como (DAVIES, 1961; SHAW, 1975; GOODWIN, 2004):

$$S = \gamma_{W/A} - (\gamma_{O/A} + \gamma_{O/W}) \quad (25)$$

As tensões interfaciais são medidas antes de atingirem-se a saturação mútua dos líquidos. Caso o óleo e a água sejam miscíveis, por exemplo, etanol e água, $\gamma_{O/W} = 0$ (DAVIES, 1961).

Substituindo a Equação 19 na Equação 25 obtêm-se (DAVIES, 1961; SHAW, 1975):

$$S = W_{O/W} - 2\gamma_{O/A} = W_{O/W} - W_{\acute{o}leo} \quad (26)$$

3.4 MONOCAMADAS DE LANGMUIR

Filmes de Langmuir são camadas monomoleculares de substâncias na interface entre um líquido, geralmente água, e um meio gasoso, geralmente ar. Quando essas monocamadas são transferidas para um substrato sólido, um filme sólido (monocamada ou multicamada) é formado, esse filme sólido é conhecido como um filme de Langmuir-Blodgett (BLINOV, 1988).

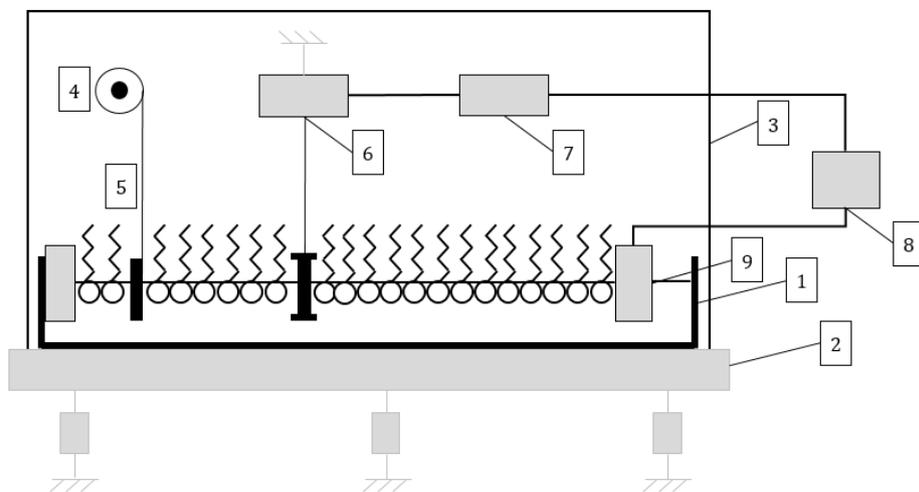
Ao colocar uma pequena quantidade de uma substância anfifílica em contato com a água, algumas moléculas serão dissolvidas, outras irão flutuar sobre a superfície da água e as

demais irão formar agregados. O aumento da concentração, gera uma camada monomolecular de moléculas anfifílicas sobre a superfície aquosa (BLINOV, 1988). Dependendo da composição química dos surfactantes e da fase hidrofóbica, as monocamadas podem se comportar como filmes solúveis ou insolúveis (MOTTOLA et al., 2019).

A termodinâmica de uma monocamada é investigada geralmente com o uso de uma Cuba/Calha de Langmuir, onde uma barreira flutuante altera a área da superfície da água ocupada pela substância a ser investigada, determinando a sua pressão superficial (BLINOV, 1988).

Na Figura 11, temos um exemplo da Cuba de Langmuir utilizada para desenvolvimento dos estudos das monocamadas:

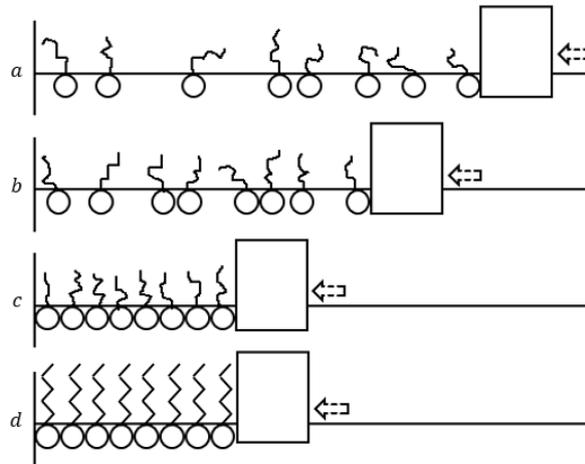
Figura 11 – Cuba/Calha de Langmuir: 1) calha; 2) mesa com amortecedores de vibração; 3) protetor transparente; 4) mecanismo de queda e levantamento de substratos; 5) substrato; 6) cuba elétrica Wilhelmy; 7) circuito de controle do motor; 8) controle do motor; 9) barreira móvel.



Fonte: Autora “adaptado de” Blinov, 1988.

Conforme o filme é comprimido ou expandido pelas barreiras móveis, ele passa pelas fases apresentadas na Figura 12:

Figura 12 – Fases de uma monocamada: a) gás bidimensional; b) líquido; c) cristal líquido e d) cristal sólido.



Fonte: Autora “adaptado de” Blinov, 1988.

As frações do petróleo podem ser misturadas com Diclorometano, a fim de gerar uma solução homogênea, que ao ser colocada em contato com uma superfície aquosa, gera um filme de Langmuir. Os Asfaltenos adsorvem nas interfaces ar/água e óleo/água, formando camadas moleculares que podem ser similares a filmes de Langmuir. As propriedades do filme interfacial envolvendo gotículas dispersas em emulsões de petróleo são principalmente dependentes da concentração de moléculas polares no óleo, da composição e pH da fase aquosa, e da temperatura. O comportamento das monocamadas anfifílicas pode ser observado através das isotermas da pressão superficial por área (π -A), obtidas a partir da compressão do filme interfacial (KABBACH e SANTOS, 2018; NEVES e SANTOS, 2021).

Segundo Ese et al. (1998), Asfaltenos formam filmes menos compressíveis e polares do que as Resinas, devido a sua maior capacidade de agregação intermolecular. Além disso, sabe-se que esse comportamento é influenciado pelo solvente e pela concentração de Asfaltenos (LOBATO et al., 2017). Zhang et al. (2003 e 2005) estudaram filmes Asfaltenos de Langmuir nas interfaces ar/água (A/W) e tolueno/água (T/W), e observaram que na interface líquido/líquido os Asfaltenos não migram das monocamadas para a subfase (tolueno ou água) (LOBATO et al., 2017). Segundo Lobato et al. (2017), frações de Asfaltenos se comportam de duas formas distintas, sendo que, os grupos polares com alto caráter anfifílico compensam as forças existentes na interface, gerando um filme mais estável e com área molecular aumentada/expandida a uma determinada pressão. Entretanto, os anéis aromáticos mais condensados e com uma baixa polaridade, aumentam as interações $\pi - \pi$ e a capacidade de se agregar, reduzindo a atividade superficial e a área molecular. Além disso, filmes condensados

com estruturas empilhadas são formados na interface e em sua maioria, não podem ser considerados como monocamadas, quando a concentração de Asfaltenos é muito alta (LOBATO et al., 2017).

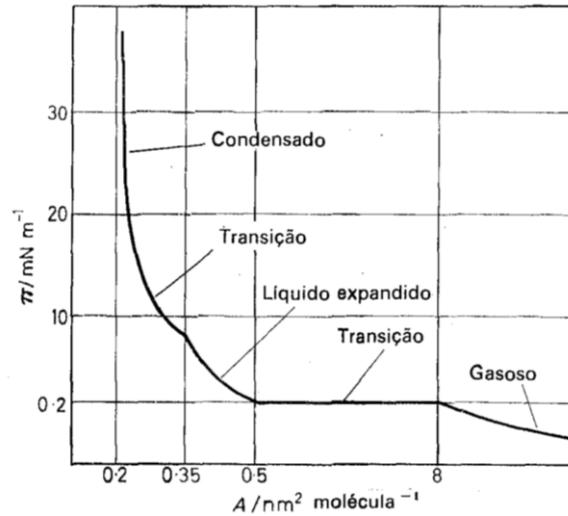
Em frações menos solúveis de Asfaltenos não ocorre a auto agregação das moléculas, as pressões superficiais são maiores, porém o filme apresenta aparência mais homogênea do que frações mais solúveis. Além do mais, frações mais solúveis possuem caráter mais elástico, devido a sua atividade superficial. Assim, frações menos solúveis apresentam uma atividade superficial menor, devido a sua capacidade de atingir facilmente o início do agrupamento das moléculas, com a posterior formação de estruturas heterogêneas na superfície da água (LOBATO et al., 2017).

3.4.1 Comportamento de fases de filmes interfaciais

O comportamento das monocamadas de Langmuir é avaliado a partir do ponto de transição de fase do filme, que pode apresentar características de gás, líquido ou sólido (KABBACH e SANTOS, 2018; NEVES e SANTOS, 2021). Monocamadas bidimensionais podem existir em diferentes estados físicos, analogamente, estado sólido, líquido ou gasoso. Fatores como ionização (pH do substrato) e temperatura têm um papel importante na determinação da natureza do filme (SHAW, 1975; NEVES e SANTOS, 2021).

Pode-se classificar analogamente o filme como: i) filmes condensados (sólidos): onde as moléculas se encontram muito próximas e com orientação em direção à superfície; ii) filmes coerentes: funcionam como se fossem líquidos altamente compressíveis e iii) filmes no estado gasoso ou vapor: onde as moléculas encontram-se separadas e movimentam-se livremente (SHAW, 1975). O comportamento dos filmes monomoleculares depende das forças de coesão laterais entre as moléculas.

Figura 13 – Pressão Superficial em função da área



Fonte: Shaw, 1975.

A partir do comprimento da cadeia, temperatura, geometria e orientação das moléculas do filme, a coesão será influenciada, gerando um comportamento diferente para o filme e favorecendo um comportamento específico (SHAW, 1975).

3.4.1.1 Filmes Gasosos

O principal requisito para um filme gasoso ser considerado ideal é que as moléculas que constituem o filme apresentem tamanho desprezível e não se aderem lateralmente. Monocamadas de substâncias solúveis normalmente apresentam comportamento de filme gasoso. Caso a solução composta pela substância tensoativa, for uma solução diluída, a redução da tensão superficial em relação a concentração será linear (SHAW, 1975).

$$\gamma = \gamma_0 - bc \quad (b \text{ é uma constante}) \quad (27)$$

$$\pi = bc e \frac{dy}{dc} = -b \quad (28)$$

Substituindo na equação de Gibbs (SHAW, 1975):

$$\Gamma = \frac{1}{A} = \frac{\pi}{kT} \quad (29)$$

Portanto a equação de estado para um filme gasoso pode ser descrita da seguinte forma (SHAW, 1975; DAVIES, 1961):

$$\pi A = kT \quad (30)$$

Sendo que, A é a área média por moléculas e π a pressão superficial do filme, considerando um movimento cinético apenas do filme superficial, sendo limitado em duas dimensões e possuindo energia cinética igual à $\frac{1}{2}kT$ para ambas as dimensões (DAVIES, 1961).

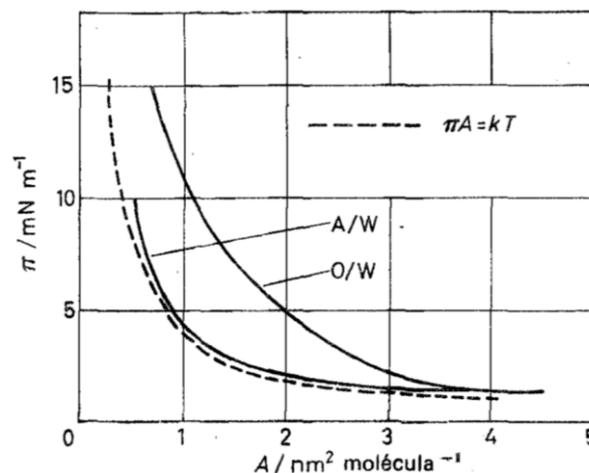
Partindo do pressuposto que a camada é totalmente móvel, a cinética para um filme gasoso é descrita pela Equação 31 (DAVIES, 1961):

$$\pi(A - A_0) = \pi_K(A - A_0) = kT \quad (31)$$

Sendo que, π_K é a pressão superficial calculada devido à energia cinética de uma molécula do filme, A_0 é a área ocupada pelas moléculas do filme na superfície, T é a temperatura e π é a pressão superficial total (DAVIES, 1961).

Normalmente, a fração Saturados e Aromáticos apresentam comportamento inicial da curva π - A de um filme gasoso, como ilustrado na Figura 14 para o brometo de cetiltrimetilamônio (NEVES e SANTOS, 2021; SHAW, 1975):

Figura 14 – Pressão Superficial em função da área para o brometo de cetiltrimetilamônio em interfaces A/W e O/W.



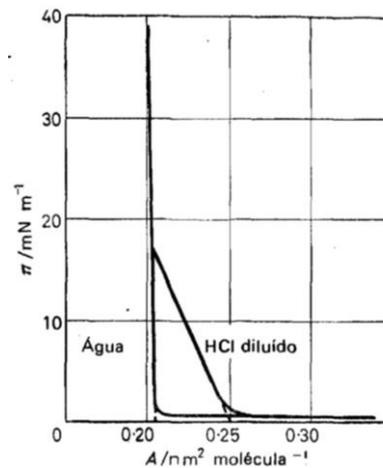
Fonte: Shaw, 1975.

3.4.1.2 Filmes Condensados

Ácidos de cadeia normal, geralmente se comportam como filmes condensados. Com uma área grande de filme, as moléculas não se separam completamente umas das outras, além disso, a coesão entre as cadeias carbônicas mantém as moléculas do filme na forma de pequenos agregados. Devido a coesão entre as moléculas, a pressão superficial permanece muito baixa no momento inicial da compressão do filme, crescendo significativamente rápido quando as moléculas começam a formar os agregados (SHAW, 1975).

As frações Asfaltenos e Resinas apresentam comportamento final da curva π -A de filme condensado, como ilustrado na Figura 15 para o ácido esteárico (NEVES e SANTOS, 2021; SHAW, 1975):

Figura 15 - Pressão Superficial em função da área para o ácido esteárico.



Fonte: Shaw, 1975.

3.4.1.3 Filmes Expandidos

Quando um filme é considerado expandido o valor de π será maior para qualquer valor de A (área média por moléculas). O processo de compressão das moléculas força as ligações duplas para cima da superfície, podendo gerar uma orientação vertical das cadeias carbônicas, porém de forma gradativa (SHAW, 1975).

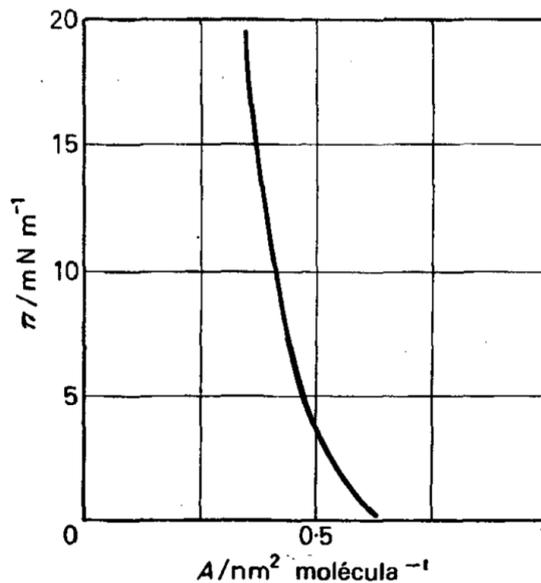
Um filme expandido, indica que a coesão entre as cadeias é aproximadamente constante, portanto, a equação de estado pode ser descrita da forma apresentada na Equação 32 (DAVIES, 1961; SHAW, 1975):

$$(\pi - \pi_s)(A - A_0) = kT \quad (32)$$

Sendo que, π_s é a pressão superficial devido as forças de atração de van der Waals, A_0 é a área ocupada pelas moléculas do filme na superfície, T é a temperatura e π é a pressão superficial total (DAVIES, 1961).

Segundo Davies (1961), para filmes com cadeias mais curtas, em áreas maiores ou temperaturas mais altas, os filmes passam do estado expandido para gasoso (DAVIES, 1961).

Figura 16 - Pressão Superficial em função da área para o ácido oleico em água.



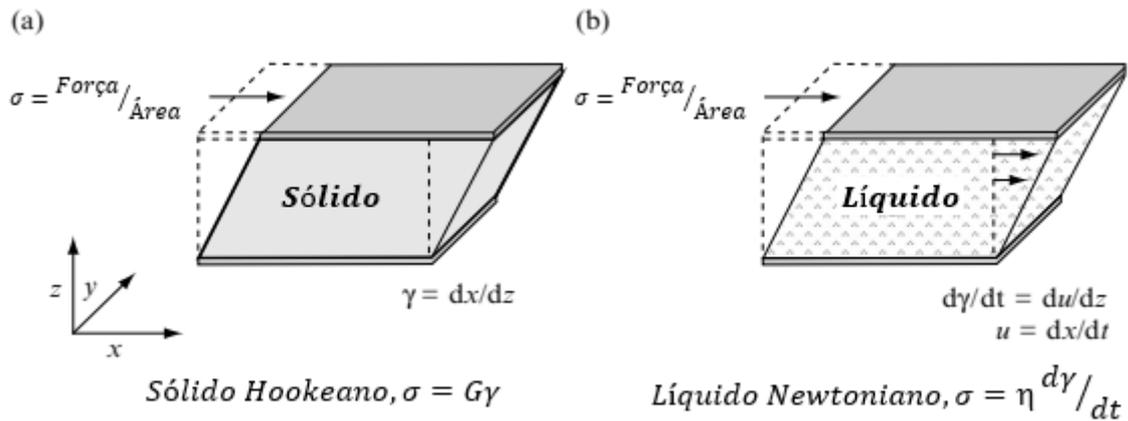
Fonte: Shaw, 1975.

3.5 REOLOGIA DE INTERFACES

As propriedades reológicas interfaciais têm tido grande destaque como um método eficiente para estudar características interfaciais em sistemas dispersos, visto que, é a ciência que estuda as deformações e fluxos da matéria (SHAW, 1975).

O comportamento reológico pode ser dividido em fluidos viscosos newtonianos, viscoelásticos (não newtonianos) ou elásticos Hookeanos (GOODWIN, 2004). Refletindo as características das partículas, interações partícula-partícula e partícula-solvente (SHAW, 1975). Propriedades mecânicas como a viscoelasticidade das interfaces após a dilatação/compressão ou cisalhamento são sensíveis a mudanças na adsorção, e na estrutura e composição das camadas (KARBASCHI et al., 2014).

Figura 17 – Definição de tensão de cisalhamento (σ), deformação de cisalhamento (γ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para um sólido Hookeano (a) e um líquido Newtoniano (b).



Fonte: Autora “adaptado de” Goodwin, 2004.

Os processos de relaxamento que ocorrem na interface são: reorientação molecular, mudanças conformacionais e processos de agregação, influenciados pela viscosidade dilatacional, que se refere aos processos de relaxamento dentro da camada interfacial em suas interações adjacentes (KARBASCHI et al., 2014). Além da viscosidade dilatacional, temos também a elasticidade dilatacional, que descreve o termo da energia elástica armazenada em camadas interfaciais, ou seja, a variação da tensão interfacial devido a mudança na área superficial, desconsiderando qualquer dissipação (KARBASCHI et al., 2014). O módulo dilatacional interfacial de Gibbs pode ser descrito como (ZHOU et al., 2018):

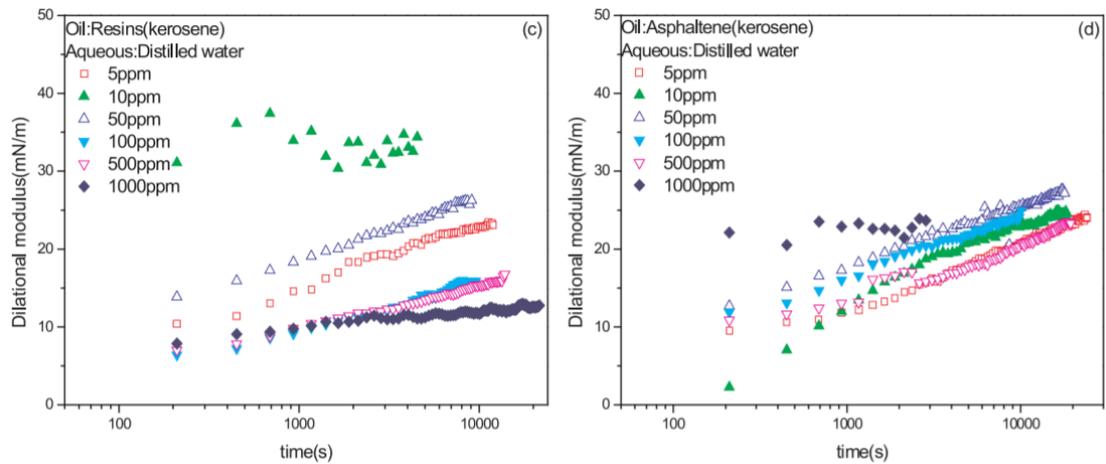
$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d(\ln A)} = A \frac{d\gamma}{dA} \quad (33)$$

O módulo complexo dilatacional (ε) é composto por um componente elástico (ε_d) e por um componente da viscosidade (ε_η) (ZHOU et al., 2018):

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_\eta \quad (34)$$

A Figura 18 apresenta um exemplo do módulo dilatacional para as frações Asfaltenos e Resinas (ZHOU et al., 2018):

Figura 18 – Módulo dilatacional em função do tempo para Asfaltenos e Resinas na interface Querosene/Água.



Fonte: Zhou et al., 2018.

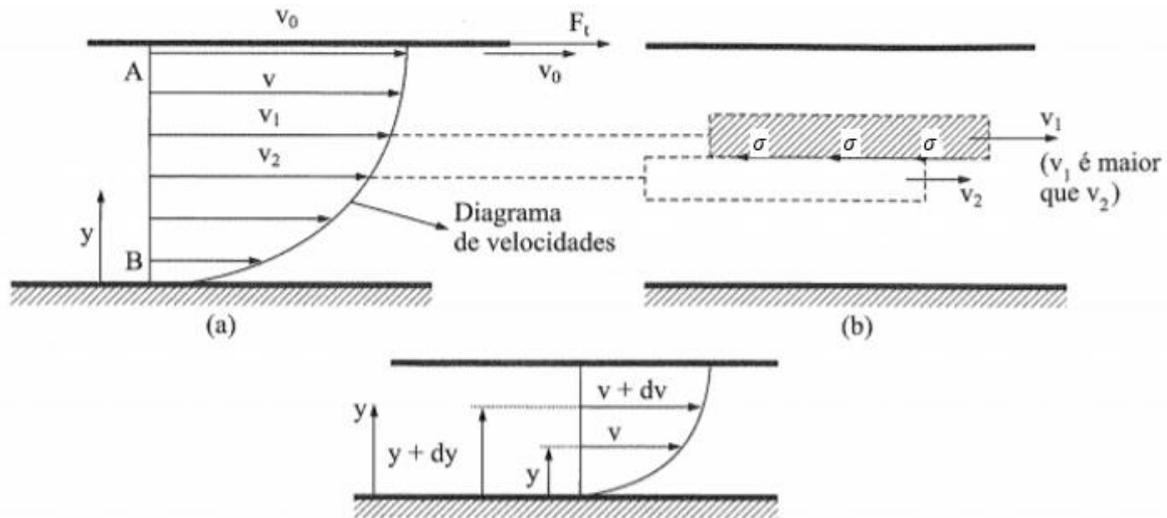
Zhou et al. (2018) relata que, quando a frequência de dilatação é muito mais alta, a taxa de deformação torna-se consequentemente rápida, não possibilitando a recuperação do filme interfacial da deformação sofrida. Portanto, a resposta à dilatação da interface é principalmente elástica e o módulo de dilatação aumenta, conforme a frequência de dilatação aumenta. Além disso, o ângulo de fase diminui com o aumento da frequência dilatacional, devido à redução do processo de relaxamento.

3.5.1 Viscosidade

Um fluido é considerado newtoniano, quando a força de cisalhamento por unidade de área (σ), entre dois planos paralelos de um líquido em movimento, for proporcional ao gradiente de velocidade entre os dois planos paralelos e sua viscosidade é constante com a variação da taxa de cisalhamento (BRUNETTI, 2008; GOODWIN, 2004).

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (35)$$

Figura 19 – Ilustração da variação da velocidade entre duas placas para um fluido newtoniano.



Fonte: Autora “adaptado de” Brunetti, 2008.

As principais causas de um fluido ser considerado não newtoniano são: i) a formação de uma estrutura através do sistema e ii) a orientação das partículas assimétricas (SHAW, 1975).

A viscosidade de um fluido pode ser medida através do método do fluxo capilar, e métodos rotacionais. Existem particularidades para sistemas diluídos, partículas esféricas, solvatação e assimetria, efeitos eletroviscosos (partículas com cargas) e massas moleculares relativas de polímeros obtidas através de medidas de viscosidade (SHAW, 1975). Malkin et al. (2016), em seu estudo com aproximadamente 200 amostras de petróleo bruto confirmou que um aumento no teor de Asfaltenos, gera um aumento na viscosidade e um impacto significativo na viscosidade do óleo. Li et al. (2019) encontrou uma relação exponencial entre a concentração de Asfaltenos e a viscosidade da solução de Asfaltenos/Tolueno. Além disso, temperaturas mais altas levam a uma redução da viscosidade da solução de Asfaltenos/Tolueno (LI et al., 2019).

A influência da viscosidade com a temperatura pode ser representada pela equação de Arrhenius. Para as viscosidades de soluções de Óleo/Tolueno/Heptano com diferentes concentrações de heptano, a viscosidade da solução Óleo/Tolueno/Heptano aumenta significativamente além da concentração limite de heptano de 60% vol, devido a formação e crescimento dos aglomerados de Asfaltenos, sendo maiores e mais densos em suspensões de Asfaltenos (LI et al., 2019).

Um fluido não newtoniano apresenta uma diminuição da viscosidade com o cisalhamento, diferente de um fluido newtoniano, apresentado anteriormente (SHAW, 1975; BRUNETTI, 2008).

3.5.2 Elasticidade

Ao submeter um sólido elástico a uma tração, ele irá deformar proporcionalmente à força aplicada, mantendo constante essa deformação enquanto permanecer constante a força aplicada, ou seja, ele obedece a Lei de Hooke (YOUNG e FREEDMAN, 2008). Assim que a força for removida, a energia elástica é armazenada no sólido, voltando a forma original.

A resposta do sistema a uma compressão infinitesimal ou expansão da superfície, gera um incremento da tensão superficial $\delta\gamma$, que não depende apenas da superfície deformação (área superficial (δA) no tempo), mas também das deformações anteriores (NOSKOV e BYKOV, 2018).

Conseqüentemente, temos uma relação integral entre a tensão superficial e a deformação superficial relativa $\frac{\delta A}{A}$. No caso de uma superfície sinusoidal infinitesimal, as deformações serão descritas como: $\delta A = (\delta A)_0 e^{i\omega t}$, sendo que, $(\delta A)_0$ é a amplitude de deformação e ω é a frequência angular. A resposta também é sinusoidal e pode ser descrita como: $\delta\gamma = (\delta\gamma)_0 e^{i\omega t}$ (NOSKOV e BYKOV, 2018).

A elasticidade da superfície de dilatação dinâmica complexa ou módulo dilatacional, pode ser descrita como (NOSKOV e BYKOV, 2018):

$$E = A \frac{\delta\gamma}{\delta A} \quad (36)$$

Sendo que, a compressibilidade isotérmica pode ser definida como (KABBACH e SANTOS, 2018; NEVES e SANTOS, 2021):

$$K_T = - \left[\frac{d(\ln A)}{d\pi} \right]_T = - \frac{1}{A} \left[\frac{dA}{d\pi} \right]_T \quad (37)$$

Pode-se definir o módulo de elasticidade, através da compressibilidade isotérmica como (KABBACH e SANTOS, 2018; NEVES e SANTOS, 2021):

$$E = (K_T)^{-1} \quad (38)$$

Fluidos viscoelásticos apresentam parte do comportamento Newtoniano e parte do comportamento Hookeano. Parte da energia é armazenada como energia elástica e parte da energia é dissipada sob a forma de calor (SHAW, 1975).

3.6 PROPRIEDADES ÓTICAS DE INTERFACES

3.6.1 Microscopia

A microscopia angular de Brewster permite visualizar através de imagens registradas, as monocamadas de Langmuir na interface ar/água (A/W). Além da observação em tempo real e o registro da estrutura/morfologia de monocamadas, sem interferir na camada de Langmuir, sendo possível analisar as transições morfológicas (IYER et al., 2006; CAMACHO et al., 2012).

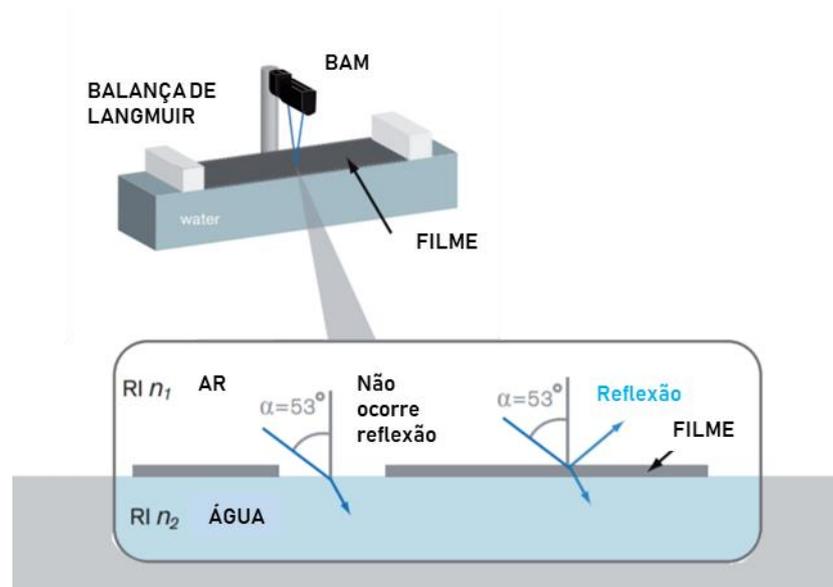
O microscópio angular de Brewster utiliza uma condição sem reflexão, que ocorre quando a luz p-polarizada é direcionada sob a interface ar/água (A/W), em um ângulo de incidência (53 graus). Este ângulo de incidência é chamado de ângulo de Brewster e pode ser determinado, através da Lei de Fresnel, dependendo dos índices de refração do sistema (IYER et al., 2006; MEUNIER e HÉNON, 1990; CAMACHO et al., 2012).

$$\tan(\alpha) = n_2/n_1 \quad (39)$$

Sendo α o ângulo de Brewster em radianos, n_1 representa o índice de refração do ar (aproximadamente 1) e n_2 representa o índice de refração da água (aproximadamente 1,33) (IYER et al., 2006; MEUNIER e HÉNON, 1990; CAMACHO et al., 2012).

O ângulo de Brewster para a interface ar/água (A/W) é de 53°. A imagem de uma superfície de água pura é completamente preta. Quando uma substância é adicionada sobre a interface ar/água (A/W), o índice de refração (RI) é alterado e uma pequena quantidade de luz é refletida e exibida na imagem (IYER et al., 2006; MEUNIER e HÉNON, 1990).

Figura 20 – Funcionamento do microscópio angular de Brewster - KSV NIMA MicroBAM, acoplado em uma Cuba de Langmuir.



Fonte: Autora “adaptado de” Biolin Scientific, 2021.

4 METODOLOGIA

Neste tópico, apresenta-se juntamente com os materiais utilizados, uma breve descrição dos procedimentos e da metodologia empregados no desenvolvimento desta dissertação.

4.1 MATERIAIS

Nessa dissertação utilizou-se amostras de óleo cru (BHO) com °API 17, classificado como pesado e obtido por extração *offshore* da reserva petrolífera brasileira. Solventes orgânicos, sendo o n-Pentano ($\geq 99,0\%$ de pureza), Tolueno ($\geq 99,9\%$ de pureza), Metanol ($\geq 99,9\%$ de pureza) e Diclorometano (DCM) ($\geq 99,9\%$ de pureza), foram obtidos da Sigma-Aldrich (Brasil) e utilizados sem um processo adicional de purificação. Utilizou-se água qualidade mili-Q, obtida através de um purificador de água por troca iônica, com condutividade de $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C , como subfase. Silica ativada (35-60 MESH, Sigma-Aldrich, Alemanha) foi utilizada como meio adsorvente nos ensaios de extração em coluna aberta.

Para pesagem das amostras utilizou-se uma balança Marte com incerteza de 0,001 gramas, máximo de 220 gramas e mínimo de 0,001 gramas.

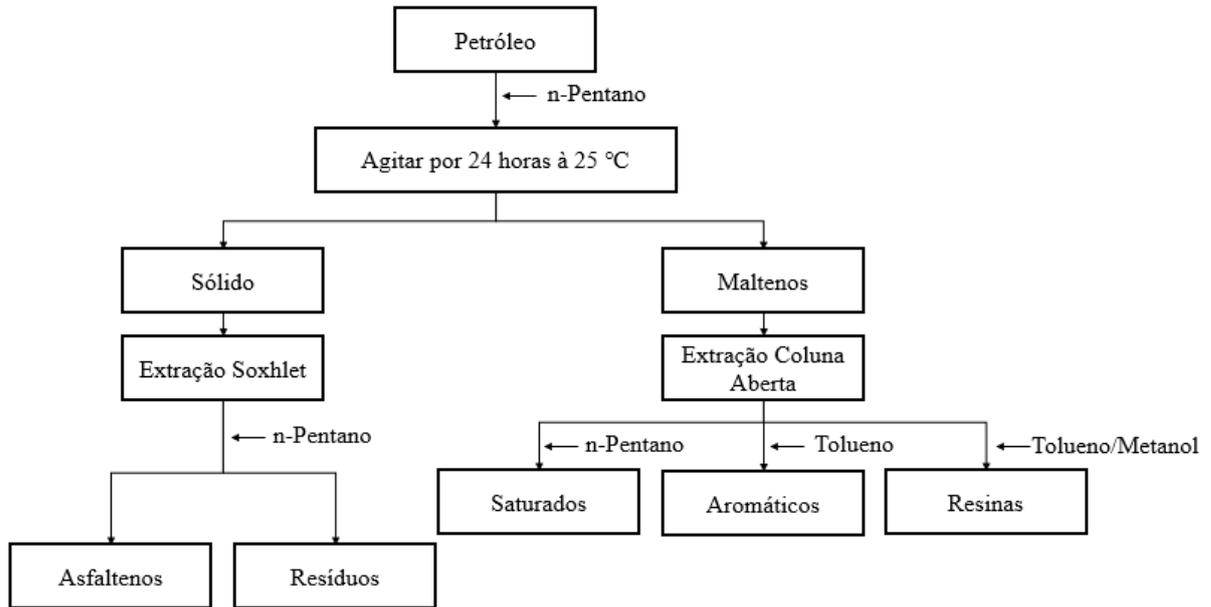
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste tópico apresenta-se uma breve descrição das metodologias experimentais utilizadas no desenvolvimento dessa dissertação.

4.2.1. Fracionamento do Óleo Cru

A Figura 21 descreve o procedimento para extração e quantificação das frações SARA do óleo cru.

Figura 21 – Fluxograma de fracionamento do óleo para obtenção das frações SARA.



Fonte: Autora, 2022.

Inicialmente, extraiu-se por precipitação os Asfaltenos, utilizando n-pentano (C5I), seguindo o procedimento IP 143. Adicionou-se 800 ml de n-pentano a 19,77 gramas de petróleo (proporção 40:1) em um frasco, onde a mistura foi mantida sob lenta agitação por aproximadamente 24 horas à temperatura ambiente. Após esse período, separou-se o precipitado formado utilizando filtração à vácuo. Para obter-se Asfaltenos livre de resíduos e impurezas, utilizou-se uma extração Soxhlet, mantendo-se o sólido precipitado sob refluxo durante aproximadamente 2 horas.

A fração líquida obtida na filtração, denominada Maltenos, passou pelo processo de extração em coluna aberta, a fim de obter-se as frações Saturados, Aromáticos e Resinas. Utilizou-se uma coluna de vidro com 22 mm x 400 mm empacotada com sílica ativada. A sílica foi ativada em mufla à 450 °C por aproximadamente 2 horas. Antes da adição à coluna, a fração Maltenos foi redissolvida em 10 ml de n-pentano e adicionada lentamente a coluna aberta. Extraiu-se a fração Saturados com 300 ml de n-pentano, a fração Aromáticos com 440 ml de Tolueno e a fração Resinas com 315 ml da mistura Tolueno/Metanol em uma proporção 80:20 (v/v). Cada uma das frações foi individualmente levada ao rotaevaporador até a eliminação do solvente utilizado na extração. Foram preparadas soluções com concentração de 2 g.L⁻¹ em diclorometano para cada uma das frações. Uma descrição do processo é apresentada por Loh et al. (2007) e Zhou et al. (2018).

4.2.2 Produção de Isotherma de Monocamada Binária e Monocamadas de Langmuir

As isothermas de monocamadas de Langmuir foram obtidas usando uma Cuba de Langmuir (Biolin Scientific, Suécia) que apresenta uma área de 242,25 cm², sendo 32,30 cm de largura e 7,50 cm de comprimento. A Cuba de Langmuir possui barreiras móveis, feitas de Delrin hidrofílico que permitem comprimir as partículas presentes na superfície da subfase. Com isso, é possível através do software KSV NIMA LB determinar a pressão superficial da solução.

Depositou-se uniformemente 50 µL da solução 2 g.L⁻¹ das frações puras de Alfastenos, Resinas, Aromáticos e Saturados, ou a solução formada a partir das misturas das frações Asfaltenos/Resinas sobre a interface ar/água (A/W) com uma seringa Hamilton. A temperatura da subfase foi mantida a 20 °C, com o auxílio de um banho termostático - (Julabo, Alemanha), com variação máxima de temperatura de 0,1 °C. Após o espalhamento da solução sobre a subfase, manteve-se o sistema em repouso, por um período de aproximadamente 25 minutos, para garantir a total vaporização do solvente, e em seguida, inicia-se o teste desejado. Os testes foram realizados em duplicatas e todas as soluções foram colocadas por 20 minutos no ultrassom, antes de serem depositadas sobre a subfase. O desvio padrão das medidas de pressão superficial é de +/- 2 mN/m.

4.2.3 Ensaio a compressão constante na Cuba de Langmuir

Para a realização dos ensaios a compressão constante utilizando a Cuba de Langmuir, necessita-se dos parâmetros apresentados na Tabela 2. Os ensaios a compressão constante foram executados em um ciclo de compressão-expansão de forma a delimitar o comportamento de histerese do filme.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para realização do ensaio de histerese na Cuba de Langmuir.

Opções de Configuração	Configuração	Valores
Parâmetros	Target	150 mN/m
	Taxa de compressão	10 mm/min
	Número de ciclos	2
	Tempo de espera depois da Compressão e da Expansão	30 segundos

Fonte: Autora, 2021.

Através desses ensaios, pode-se observar o comportamento da transição de fases e da viscoelasticidade do filme, a partir de uma taxa de compressão constante.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico apresenta-se os resultados deste trabalho, juntamente com suas respectivas análises, obtidas a partir dos ensaios realizados nesta dissertação.

5.1 FRACIONAMENTO DO ÓLEO CRU

O fracionamento do óleo cru, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.2.1, resultou nas massas apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Balanço material para cada uma das frações extraídas.

Fração	Massa [g]	Porcentagem [%]
Saturados	8,37	42,34
Aromáticos	4,05	20,49
Resinas	2,30	11,63
Asfaltenos	2,76	13,96
Massa total do óleo final	17,48	88,42
Massa total do óleo inicial	19,77	100,00
Perdas	2,29	11,58

Fonte: Autora, 2021.

5.2 ENSAIOS DE PRESSÃO SUPERFICIAL NA CUBA DE LANGMUIR

Abaixo apresenta-se os resultados obtidos através dos ensaios de pressão superficial utilizando-se a Cuba de Langmuir.

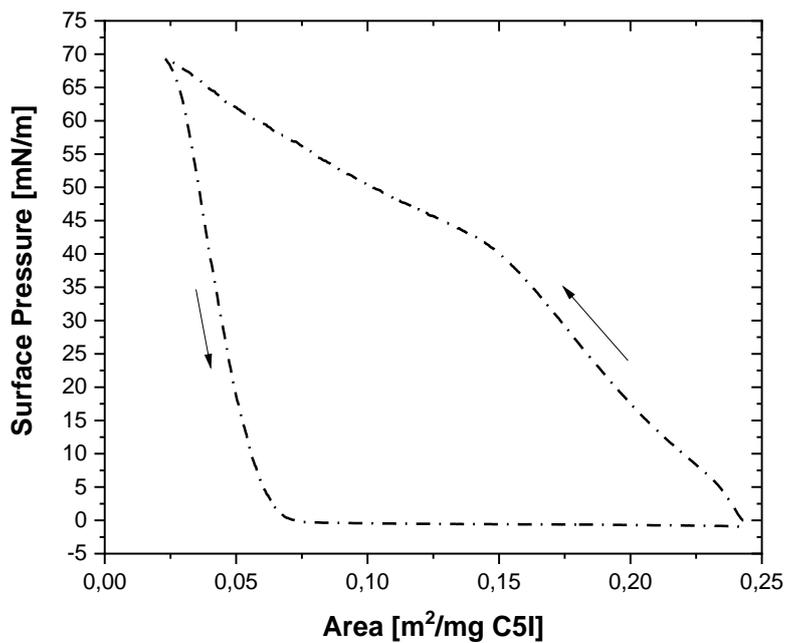
5.2.1 Comportamento de fases de filmes anfílicos do petróleo

O comportamento de filmes anfílicos do petróleo pode ocorrer de três formas distintas, sendo que, o filme pode se comportar como: i) filme gasoso, ii) filme expandido ou iii) filme condensado.

5.2.1.1 Ensaios de histerese para frações puras

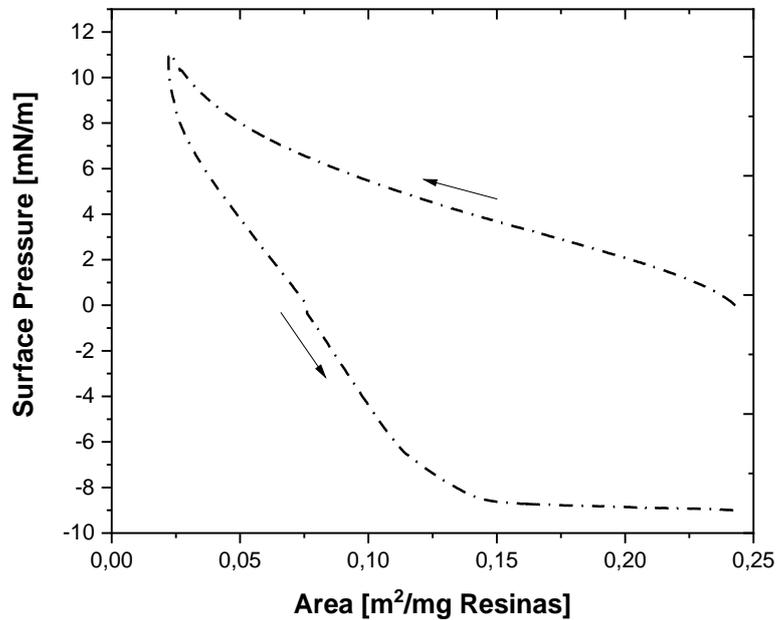
Os ensaios de histerese possibilitaram observar o comportamento do filme após o processo de compressão e expansão constante na Cuba de Langmuir. As Figuras 22-26 mostram o comportamento de filmes de anfífilos do petróleo, ao passarem por um processo de compressão e expansão. Os valores de área superficial reportados referem-se à respectiva área específica superficial da substância, ou seja, área superficial por massa de soluto depositado. Neste trabalho, a área superficial específica será denotada simplificada como área.

Figura 22 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Asfaltenos à 20 °C.



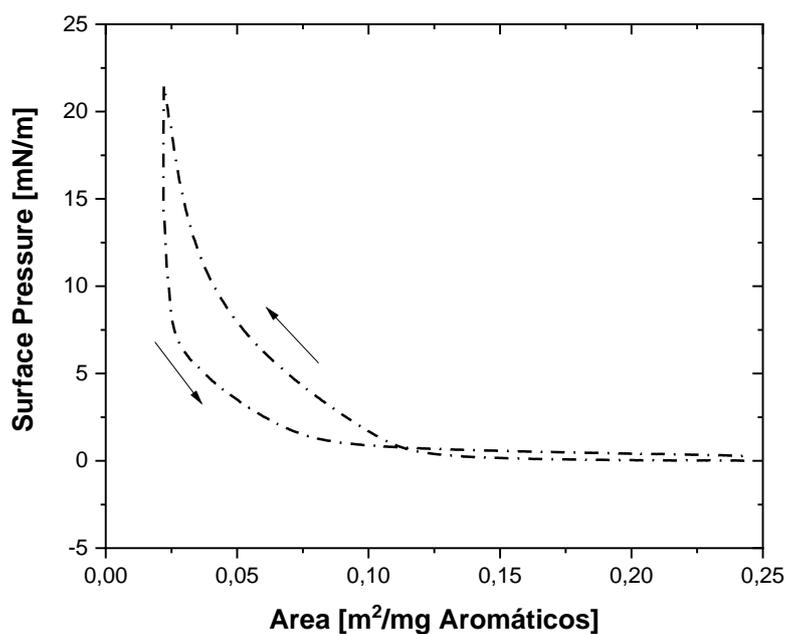
Fonte: Autora, 2021.

Figura 23 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Resinas à 20 °C.



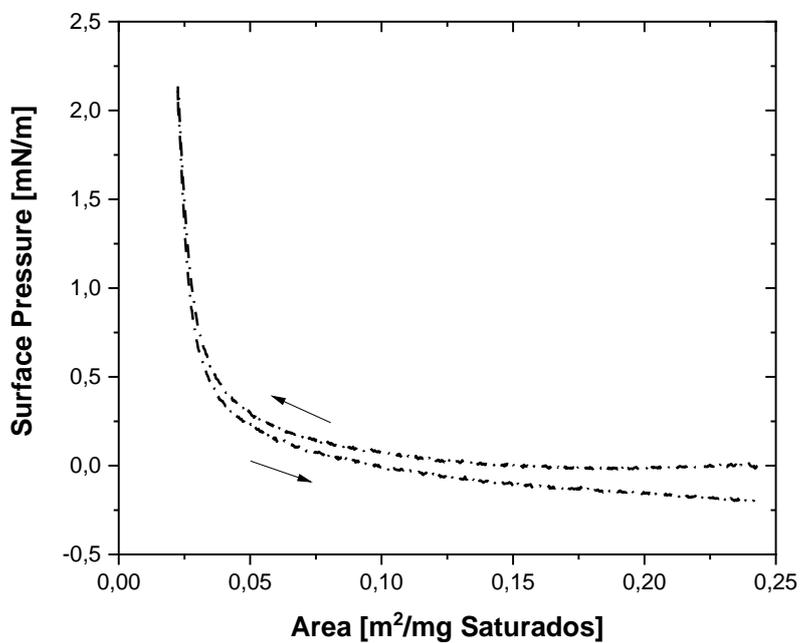
Fonte: Autora, 2021.

Figura 24 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) de filmes de Aromáticos à 20 °C.



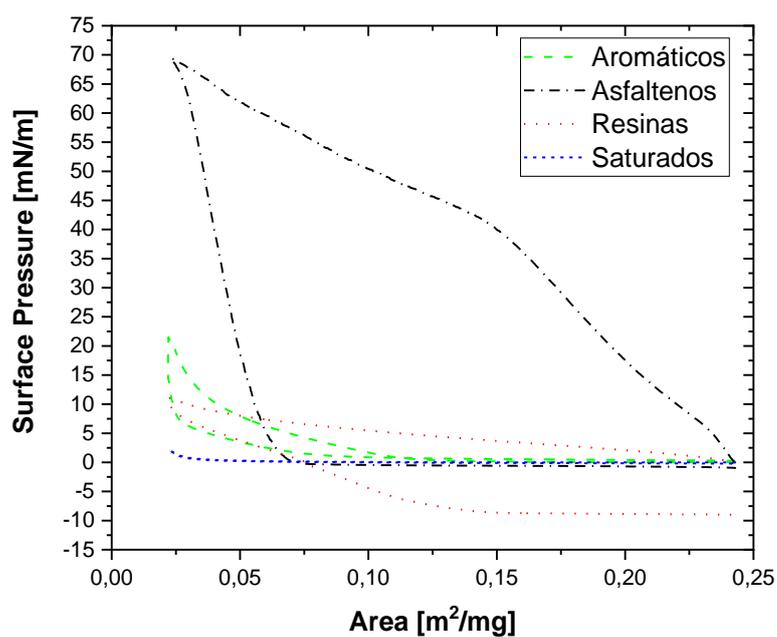
Fonte: Autora, 2021.

Figura 25 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (\leftarrow) e expansão (\rightarrow) de filmes de Saturados à 20 °C.



Fonte: Autora, 2021.

Figura 26 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (\leftarrow) e expansão (\rightarrow) de filmes das frações SARA do petróleo à 20 °C.



Fonte: Autora, 2021.

A isoterma de pressão superficial – área ($\pi - A$) produzida durante a compressão dos filmes Asfáltênicos (Figura 22) mostra um comportamento inicial de líquido expandido (LE), ocorrendo a primeira fase de transição em $0,146 \text{ m}^2/\text{mg}$. A partir desse ponto o filme apresenta o comportamento de um sistema bifásico misto, contendo as fases líquido expandido e líquido comprimido, sendo que, a continuidade da compressão gera um comportamento do filme de líquido comprimido (LC), ocorrendo a segunda transição de fase em $0,083 \text{ m}^2/\text{mg}$. A pressão superficial máxima obtida durante a compressão foi de $69,414 \text{ mN/m}$. A isoterma obtida durante o processo de expansão do filme de Asfaltenos mostra uma abrupta variação da pressão superficial com a mudança de área, levando a pressão superficial negligenciável ($\pi \sim 0 \text{ mN.m}^{-1}$) em $A = 0,069 \text{ m}^2/\text{mg}$. Isto equivale a uma taxa de cerca de $1006 \text{ mN.m}^{-1}/\text{m}^2.\text{mg}^{-1}$. O comportamento do filme de Asfaltenos durante a expansão do filme sugere que a compressão do filme leva a formação de estruturas associativas, onde as interações são suficientemente intensas para impedir a relaxação da estrutura e seu retorno ao estado inicial. Isto mostra que a compressão de Asfaltenos nas condições citadas é um processo irreversível. A presença de filmes Asfáltênicos com características de estado gasoso ou estado sólido não foram verificadas.

Para Resinas, a compressão do filme conduz à uma primeira transição de fase em que o filme líquido expandido (LE) é levado para uma região mista, com características de líquido expandido-líquido comprimido (LE/LC). A compressão subsequente conduz à uma segunda transição de fase, onde o filme se comporta apenas como líquido comprimido (LC). Os menores valores de pressão superficial obtidos para os filmes de Resinas indicam uma menor interação entre as moléculas da fração Resinas, em comparação com o comportamento da fração Asfáltênica. A curva de expansão para filmes de Resinas mostra inicialmente uma rápida variação da pressão superficial com a variação da área, similar a fração Asfaltenos, em um curto intervalo de área. Com a ampliação da área, a taxa de variação da pressão superficial com a área é reduzida, mostrando uma relaxação das interações e/ou rearranjo das moléculas do filme. Em $A = 0,076 \text{ m}^2/\text{mg}$, a pressão superficial é zero. Uma expansão adicional da área leva a valores negativos de pressão superficial, que pode estar relacionado a solubilidade parcial de alguns componentes da fração Resinas na fase aquosa.

As isotermas de compressão ($\pi - A$) para filmes Saturados e Aromáticos mostram uma região inicial extensa, correspondente ao comportamento de filme gasoso (G), que estão relacionadas às fracas interações intermoleculares. Para o filme de Aromáticos, a estruturação do filme líquido expandido ocorre em área reduzida ($A = 0,107 \text{ m}^2/\text{mg}$). A continuidade da compressão leva a um comportamento de filme líquido com elevada compressibilidade (LC).

Durante a expansão do filme, observa-se a formação de uma área de histerese menor em relação as frações Asfaltenos e Resinas. A Figura 24 mostra que a compressão leva a formação de um filme com fracas interações intermoleculares, resultante possivelmente do empilhamento molecular. A Figura 25 mostra que a isoterma alcança um valor máximo de 2,149 mN/m sob compressão e retorna ao seu estado original após a expansão, indicando que um filme estável não é formado durante a compressão das moléculas de Saturados.

Observa-se que o filme de Aromáticos apresenta um ponto máximo de pressão superficial, pós compressão, maior que o ponto máximo obtido para a fração Resinas. Isso pode ser justificado pela menor interação molecular da fração Resinas. Observa-se após o fracionamento do óleo, que a fração Resinas apresenta uma coloração marrom escuro, porém em temperatura ambiente, encontra-se na forma líquida, o que pode indicar essa baixa interação molecular. Observa-se grande semelhança entre a viscosidade da fração Resinas e Aromáticos, após o fracionamento do óleo.

Neves e Santos (2021), também analisaram o comportamento das frações após o processo de compressão, para diferentes pHs. Observa-se que Aromáticos e Resinas, também possuem um comportamento semelhante para o óleo analisado (BHO – Offshore - °API 13), porém a fração Resinas apresentava em temperatura ambiente uma viscosidade maior, quando comparada com o óleo estudado nesta dissertação, apresentando um comportamento praticamente sólido. Segundo Speight (2014) a viscosidade da fração Resinas a temperatura ambiente dependendo da natureza do petróleo.

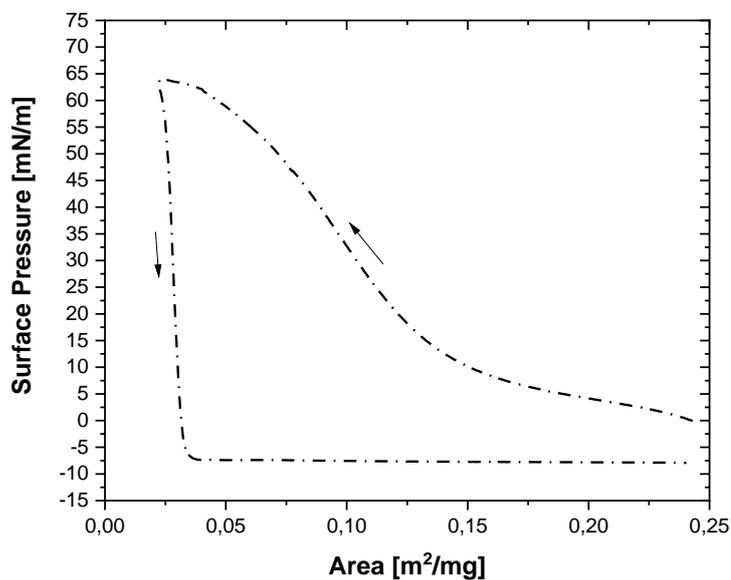
A fração Asfaltenos apresenta maior interação molecular, isso pode ser observado através da Figura 26, além disso, a fração Asfaltenos é a única fração onde pode-se observar com facilidade o ponto de transição de fase, principalmente para o processo de compressão.

Os dados com as transições de fases podem ser observados na Tabela 4.

5.2.1.2 Ensaios de histerese para misturas Asfaltenos/Resinas

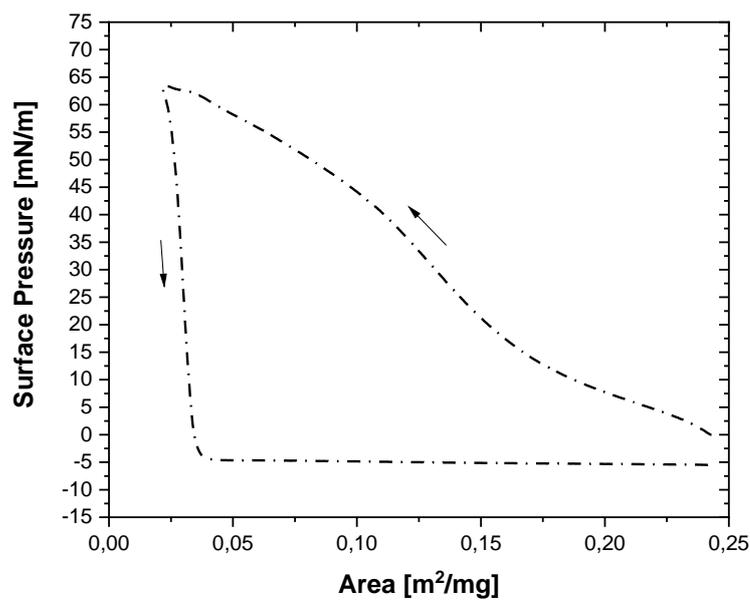
As Figuras 27-32 mostram o comportamento de filmes formados a partir das misturas de Asfaltenos/Resinas, ao passarem por um processo de compressão e expansão. As isotermas de compressão ($\pi - A$) para as misturas Asfaltenos/Resinas apresentam um comportamento inicial de líquido expandido (LE), ocorrendo a primeira transição de fase, em seguida os filmes apresentam o comportamento de um sistema bifásico misto, ou seja, líquido expandido-líquido comprimido, e a continuidade da compressão gera um comportamento dos filmes monofásicos líquido comprimido (LC).

Figura 27 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 30/70 com concentração de 2 g/L à 20 °C.



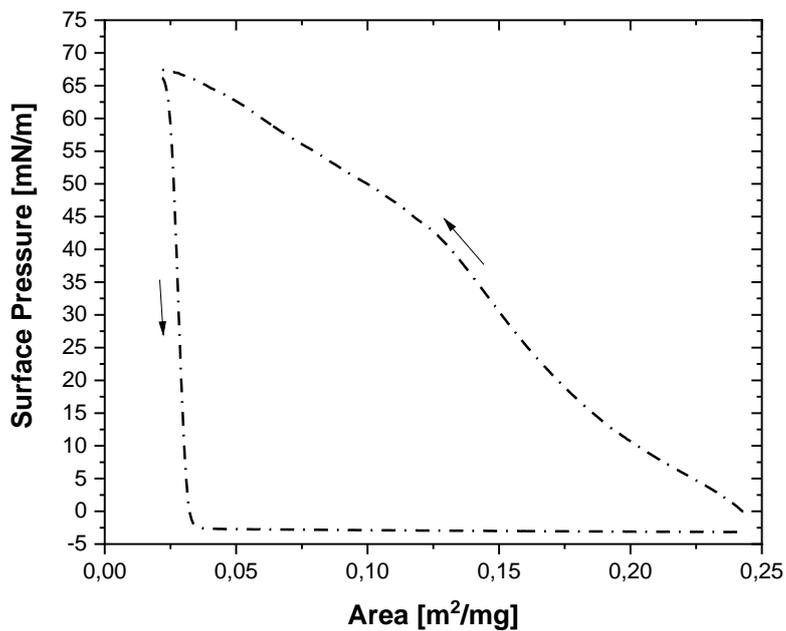
Fonte: Autora, 2022.

Figura 28 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (←) e expansão (→) da mistura Asfaltenos/Resinas 40/60 com concentração de 2 g/L à 20 °C.



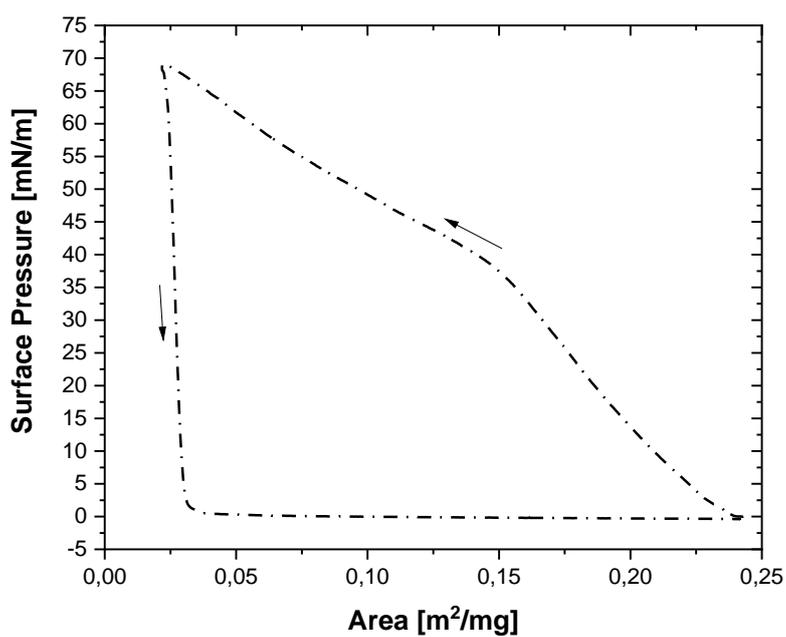
Fonte: Autora, 2022.

Figura 29 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (\leftarrow) e expansão (\rightarrow) da mistura Asfaltenos/Resinas 50/50 com concentração de 2 g/L à 20 °C.



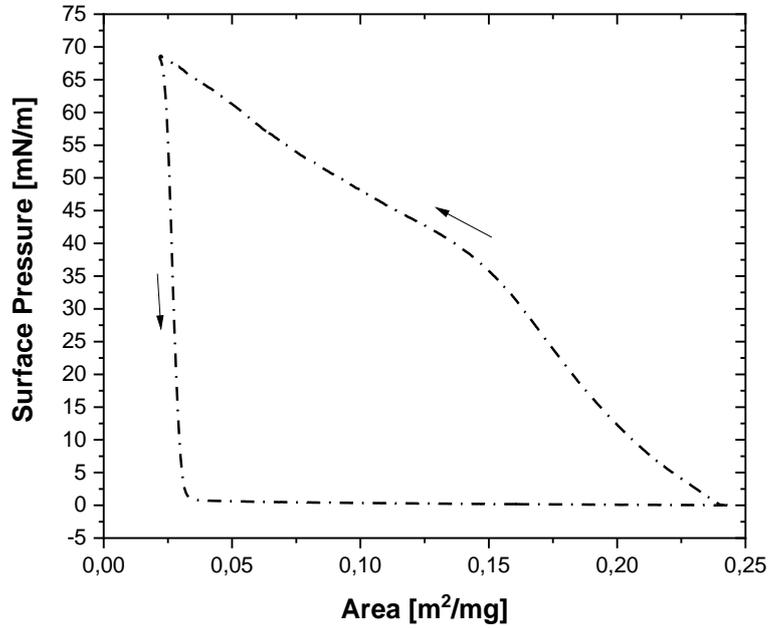
Fonte: Autora, 2022.

Figura 30 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (\leftarrow) e expansão (\rightarrow) da mistura Asfaltenos/Resinas 60/40 com concentração de 2 g/L à 20 °C.



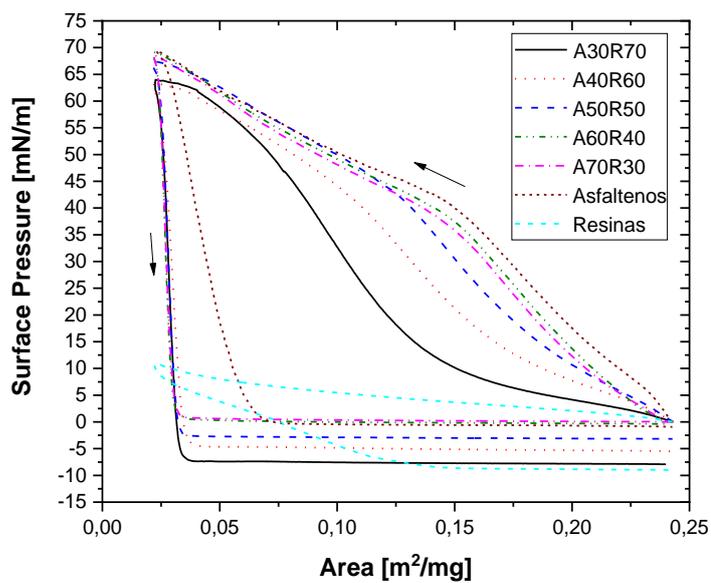
Fonte: Autora, 2022.

Figura 31 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (\leftarrow) e expansão (\rightarrow) da mistura Asfaltenos/Resinas 70/30 com concentração de 2 g/L à 20 °C.



Fonte: Autora, 2022.

Figura 32 – Pressão Superficial em função da área para o processo de compressão (\leftarrow) e expansão (\rightarrow) das misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C.



Fonte: Autora, 2022.

As Figuras 27-32 mostram que a presença de Resinas altera as propriedades dos filmes de Asfaltenos, especialmente seu comportamento de fases e sua elasticidade. Embora não haja mudanças na pressão superficial final dos filmes (exceto para misturas contendo 70% de Resinas), a presença de Resinas reduz a área de histerese dos filmes de Asfaltenos.

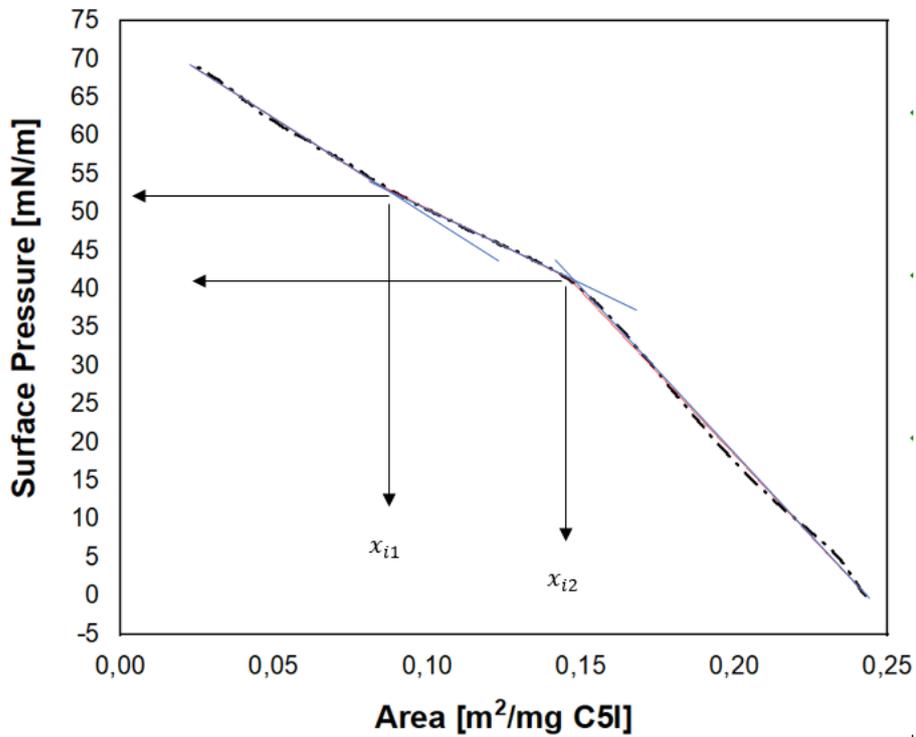
Observando o processo de compressão, têm-se em ordem decrescente a área [m^2/mg] obtida para a primeira e segunda transição de fase como: A50/R50 > A40/R60 > A30/R70 > A60/R40 > A70/R30, ou seja, nota-se um empacotamento maior das moléculas para a proporção 50% Asfaltenos e 50% Resinas. A proporção de Asfaltenos não segue uma ordem crescente quando se observa o empacotamento das moléculas, conforme apresentado anteriormente. Os valores de transição de fases podem ser observados na Tabela 5.

Os valores obtidos de área [m^2/mg] para a mistura A50/R50 são próximos dos valores obtidos através da regra da mistura, ou seja, calculando a área de transição de fases para a mistura, através da soma ponderada pela fração mássica das áreas de transição de fases dos componentes puros, nesse caso Asfaltenos e Resinas. Para o processo de compressão, observando a primeira e segunda transição de fases, os valores obtidos através dos ensaios realizados são respectivamente 0,181 m^2/mg e 0,121 m^2/mg , e para o processo de expansão 0,025 m^2/mg e 0,030 m^2/mg . Aplicando a regra da mistura, considerando um valor de fração mássica de 0,5 e os valores de transição de fases apresentados na Tabela 4 para as frações Asfaltenos e Resinas, obtêm-se para o processo de compressão para a primeira e segunda transição de fases, respectivamente 0,187 m^2/mg e 0,074 m^2/mg e para o processo de expansão 0,024 m^2/mg e 0,047 m^2/mg . Os valores para a primeira transição de fases em ambos os processos, expansão e compressão, são mais próximos dos valores experimentais obtidos.

5.3 MODELAGEM PARA TRANSIÇÃO DE FASES DE FILMES ANFIFÍLICOS

Estima-se os pontos de transição de fases e o módulo de elasticidade de filmes contendo frações SARA, através da modelagem matemática das isotermas de compressão π -A.

Figura 33 – Pressão Superficial em função da área por massa de Asfaltenos, para um processo de compressão.



Fonte: Autora, 2021.

Utilizou-se o modelo *piecewise* descrito abaixo:

$$y = a_1 + k'_1 x \quad (x < x_{i1}) \quad (40)$$

$$y = y_{i1} + k'_2 (x - x_{i2}) \quad (x_{i1} \leq x < x_{i2}) \quad (41)$$

$$y = y_{i2} + k'_3 (x - x_{i2}) \quad (x \geq x_{i2}) \quad (42)$$

$$y_{i1} = a_1 + k'_1 x_{i1} \quad (43)$$

$$y_{i2} = y_{i1} + k'_2 (x_{i2} - x_{i1}) \quad (44)$$

Sendo que:

a_1 : coeficiente linear.

k'_1 , k'_2 e k'_3 : coeficientes angulares.

x_{i1} e x_{i2} : área estimada através do modelo (pontos de transição de fases).

Tabela 4 – Transição de fase em filmes anfifílicos do petróleo com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma π -A.

Fração	Compressão				Expansão			
	Primeira Transição de Fase		Segunda Transição de Fase		Primeira Transição de Fase		Segunda Transição de Fase	
	Área	Pressão Superficial	Área	Pressão Superficial	Área	Pressão Superficial	Área	Pressão Superficial
	[m ² /mg]	[mN/m]	[m ² /mg]	[mN/m]	[m ² /mg]	[mN/m]	[m ² /mg]	[mN/m]
Saturados	0,051	0,220	0,029	0,710	0,028	0,768	0,041	0,266
Aromáticos	0,107	0,489	0,040	9,092	0,026	6,407	0,075	1,044
Resinas	0,229	0,994	0,066	6,734	0,026	8,164	0,037	5,740
Asfaltenos	0,146	41,467	0,083	53,931	0,022	76,346	0,056	7,686

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 5 – Transição de fase em misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma π -A.

Mistura	Compressão				Expansão			
	Primeira Transição de Fase		Segunda Transição de Fase		Primeira Transição de Fase		Segunda Transição de Fase	
	Área	Pressão Superficial	Área	Pressão Superficial	Área	Pressão Superficial	Área	Pressão Superficial
	[m ² /mg]	[mN/m]	[m ² /mg]	[mN/m]	[m ² /mg]	[mN/m]	[m ² /mg]	[mN/m]
A30R70	0,152	9,202	0,061	57,416	0,026	54,401	0,031	2,949
A40R60	0,167	14,130	0,096	46,423	0,026	53,077	0,034	2,695
A50R50	0,181	15,926	0,121	44,722	0,025	59,966	0,030	8,417
A60R40	0,144	35,342	0,074	54,874	0,024	62,638	0,030	3,910
A70R30	0,138	39,725	0,079	52,828	0,024	62,635	0,030	5,839

Fonte: Autora, 2022.

Para o processo de compressão temos a primeira transição de fase em uma área maior e a segunda transição de fase em uma área menor, ou seja, x_{i2} representa a primeira transição de fase e x_{i1} representa a segunda transição de fase. Para o processo de expansão, partimos de uma

área menor para uma área maior, ou seja, x_{i1} representa a primeira transição de fase e x_{i2} representa a segunda transição de fase.

5.4 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS E REOLÓGICOS DE FILMES ANFIFÍLICOS DO PETRÓLEO

A compressibilidade isotérmica (K_T) é definida como:

$$K_T = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_T = - \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \pi} \right)_T \quad (45)$$

Onde:

A: área [m²/mg].

π : pressão superficial [mN/m].

T: temperatura.

Determinou-se o valor de K_T a partir da inclinação da isoterma de compressão $\ln(A)$ versus π , como apresentado na Equação 45. A partir da compressibilidade isotérmica, pode-se determinar o módulo de elasticidade, sendo descrito como:

$$E = (K_T)^{-1} \quad (46)$$

Tabela 6 – Compressibilidade isotérmica de filmes anfifílicos do petróleo com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma $\ln(A)$ - π .

Fração	Compressão			Expansão		
	K_{LE}	K_{mix}	K_{LC}	K_{LC}	K_{mix}	K_{LE}
	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]
Resinas	0,106	0,208	0,272	0,064	0,152	0,108
Asfaltenos	0,012	0,048	0,088	0,040	0,011	0,034
Fração	K_G	K_{LE}	K_{LC}	K_{LC}	K_{LE}	K_G
	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]
Saturados	4,362	1,716	0,269	0,190	1,119	2,942
Aromáticos	2,636	0,119	0,054	0,024	0,209	1,592

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 7 – Módulo de elasticidade de filmes anfifílicos do petróleo com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da compressibilidade isotérmica (K_T).

Fração	Compressão			Expansão		
	E_{LE}	E_{mix}	E_{LC}	E_{LC}	E_{mix}	E_{LE}
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Resinas	9,419	4,808	3,681	15,667	6,577	9,195
Asfaltenos	81,169	20,713	11,348	24,698	87,951	29,061
Fração	E_G	E_{LE}	E_{LC}	E_{LC}	E_{LE}	E_G
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
Saturados	0,229	0,583	3,714	5,238	0,893	0,340
Aromáticos	0,379	8,375	18,261	40,800	4,783	0,628

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 8 – Compressibilidade isotérmica de misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da isoterma $\ln(A)-\pi$.

Mistura	Compressão			Expansão		
	K_{LE}	K_{mix}	K_{LC}	K_{LC}	K_{mix}	K_{LE}
	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]	[m/mN]
A30R70	0,055	0,019	0,117	0,015	0,004	0,007
A40R60	0,028	0,019	0,095	0,018	0,005	0,010
A50R50	0,017	0,017	0,083	0,028	0,004	0,007
A60R40	0,012	0,049	0,108	0,018	0,004	0,101
A70R30	0,013	0,048	0,111	0,020	0,004	0,036

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 9 – Módulo de elasticidade de misturas Asfaltenos/Resinas com concentração de 2 g/L à 20 °C, obtido através da compressibilidade isotérmica (K_T).

Mistura	Compressão			Expansão		
	E_{LE}	E_{mix}	E_{LC}	E_{LC}	E_{mix}	E_{LE}
	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
A30R70	18,322	53,220	8,543	67,751	270,270	154,321
A40R60	36,232	51,840	10,536	55,773	207,039	103,520
A50R50	58,754	59,347	12,044	36,324	264,550	139,082
A60R40	80,515	20,329	9,299	56,561	265,958	9,907
A70R30	76,570	20,678	8,982	49,383	265,252	27,678

Fonte: Autora, 2022.

A Tabela 7 apresenta o módulo de elasticidade para as frações puras submetidas aos ensaios de compressão e expansão (histerese) na Cuba de Langmuir. Nota-se que as frações Saturados e Aromáticos seguem comportamentos semelhantes, ou seja, $E_G < E_{LE} < E_{LC}$ para a compressão e $E_G < E_{LE} < E_{LC}$ para a expansão. Observa-se um comportamento semelhante para as frações Resinas e Asfaltenos, onde: $E_{LC} < E_{mix} < E_{LE}$ para o processo de compressão, seguindo o comportamento inverso das frações Aromáticos e Saturados.

O módulo de elasticidade para as frações Resinas e Asfaltenos não segue uma ordem crescente para o processo de expansão. O valor máximo obtido para o processo de compressão observando as frações puras foi de 81,169 mN/m e para o processo de expansão 87,951 mN/m, ambos para a fração Asfaltênica, indicando a maior capacidade de compressão do filme.

As misturas A70/R30 e A60/R40 apresentam comportamento semelhante as frações Asfaltenos e Resinas para o processo de compressão, sendo $E_{LC} < E_{mix} < E_{LE}$ e as misturas A50/R50, A40/R60 e A30/R70 apresentam um comportamento semelhante a fração Asfaltenos para o processo de expansão, sendo $E_{LC} < E_{LE} < E_{mix}$.

O valor máximo obtido de módulo de elasticidade para o processo de compressão para as misturas Asfaltenos/Resinas foi de 80,515 mN/m e para expansão de 265,958 mN/m, sendo ambos para a mistura A60/R40. As misturas A60/R40 e A70/R30 são as misturas que apresentam valores de módulo de elasticidade mais próximos da fração Asfaltenos para o processo de compressão.

Observando o processo de expansão, obtêm-se valores de 2,35 a 3,07 vezes maior para a região mista (E_{mix}), quando comparamos os valores obtidos para as misturas e para a fração Asfaltenos, indicando um aumento na rigidez e uma maior capacidade de compressão do filme.

Sabe-se que o módulo de elasticidade é influenciado pela temperatura e pelo pH da subfase. Neves e Santos (2021), apresentam um estudo sobre o comportamento do módulo de elasticidade das frações SARA frente a alteração do pH da subfase.

5.4 ÁREA ESPECÍFICA (A_o)

A partir dos ensaios de histerese para as frações puras e para as misturas Asfaltenos/Resinas, obteve-se as isotermas $\pi - A$, que são exibidas da Figura 22-32. Através das isotermas, pode-se obter a área específica correspondente para cada substância através da extrapolação da reta que descreve a relação π -A para cada fase, para a pressão superficial nula ($\pi = 0$).

Após a aplicação do modelo *piecewise* sobre as isotermas $\pi - A$, obtêm-se os coeficientes angulares apresentados na Tabela 27 e Tabela 28 para o processo de compressão e de expansão, sendo k'_2 o coeficiente angular para a fase mista.

Tabela 10 – Área específica (A_o) dos filmes anfifílicos para o processo de compressão.

Fração/Mistura	Compressão	
	Equação da reta	Área específica (A_o) [m^2/mg]
Saturados	$y = -22,802x + 1,389$	0,061
Aromáticos	$y = -129,160x + 14,301$	0,111
Resinas	$y = -35,205x + 8,973$	0,255
Asfaltenos	$y = -196,715x + 70,259$	0,357
A30R70	$y = -191,579x + 38,953$	0,209
A40R60	$y = -457,531x + 90,402$	0,198
A50R50	$y = -483,405x + 102,881$	0,213
A60R40	$y = -221,077x + 71,367$	0,323
A70R30	$y = -221,971x + 70,433$	0,317

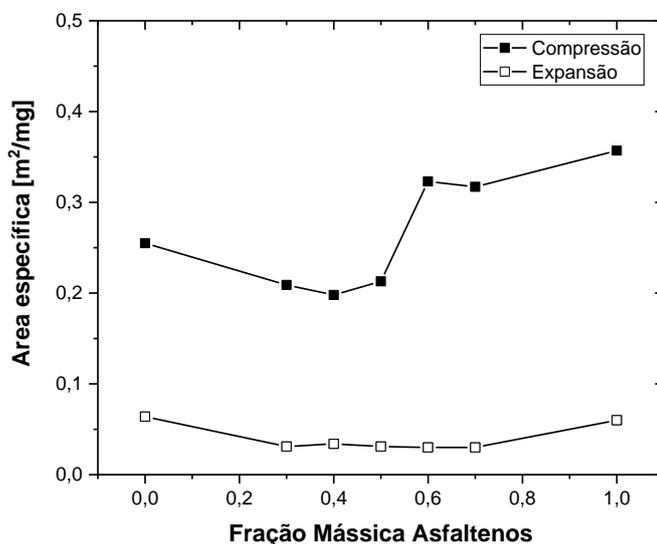
Fonte: Autora, 2022.

Tabela 11 – Área específica (A_o) dos filmes anfílicos para o processo de expansão.

Fração/Mistura	Expansão	
	Equação da reta	Área específica (A_o) [m^2/mg]
Saturados	$y = -36,496x + 1,761$	0,048
Aromáticos	$y = -110,426x + 9,271$	0,084
Resinas	$y = -210,956x + 13,430$	0,064
Asfaltenos	$y = -2009,342x + 119,679$	0,060
A30R70	$y = -9475,042x + 289,171$	0,031
A40R60	$y = -6818,748x + 230,087$	0,034
A50R50	$y = -10068,251x + 313,255$	0,031
A60R40	$y = -10936,346x + 323,442$	0,030
A70R30	$y = -10479,118x + 312,163$	0,030

Fonte: Autora, 2022.

Figura 34 – Área específica (A_o) dos componentes das misturas Asfaltenos/Resinas em função da fração mássica de Asfaltenos.



Fonte: Autora, 2022.

Observa-se que para o processo de expansão a área específica é praticamente constante, sendo cerca de 10 vezes menor que os valores obtidos para o processo de compressão.

Quando pensamos no processo de redução de área devido ao aumento da pressão superficial, onde as moléculas então sendo comprimidas e conseqüentemente ficam mais

próximas umas das outras, a área específica é maior do que no processo de expansão, onde as moléculas estão mais espalhadas sobre a subfase. A Figura 34 mostra que as moléculas permanecem associadas após a retirada da força de pressurização do filme, indicando o estabelecimento de interações entre as moléculas. Além disso, a área específica calculada refere-se a área de agregados e não de moléculas.

5.5 ÁREA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO SUPERFICIAL

A área superficial específica das frações SARA e suas misturas foi determinada a partir das suas respectivas isotermas (Figuras 22-32). A área específica, que representa a área ocupada por uma unidade mássica da substância, reflete o grau de associação molecular e sua disposição na superfície. Além disso, refere-se a área de agregados e não de moléculas. As Tabelas 12 e 13 apresentam as áreas específicas obtidas a diferentes pressões para as frações Asfaltenos e Resinas e suas misturas sob os processos de compressão e expansão, respectivamente. As áreas obtidas na compressão são consideravelmente maiores que as áreas registradas no processo de expansão do filme. Durante os processos de compressão e de expansão, observa-se uma contínua redução da área específica da fração Resinas, enquanto a área para as frações Asfaltenos sofre pequenas alterações. O comportamento é melhor observado na Figura 35.

Tabela 12 – Área superficial para o processo de compressão.

Fração/Mistura	Área superficial [m ² /mg]			
	$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$
Resinas	0,261	0,235	0,180	0,082
Asfaltenos	0,241	0,240	0,250	0,249
A30R70	0,245	0,241	0,220	0,200
A40R60	0,247	0,250	0,245	0,240
A50R50	0,240	0,246	0,241	0,240
A60R40	0,237	0,234	0,235	0,233
A70R30	0,238	0,235	0,232	0,229

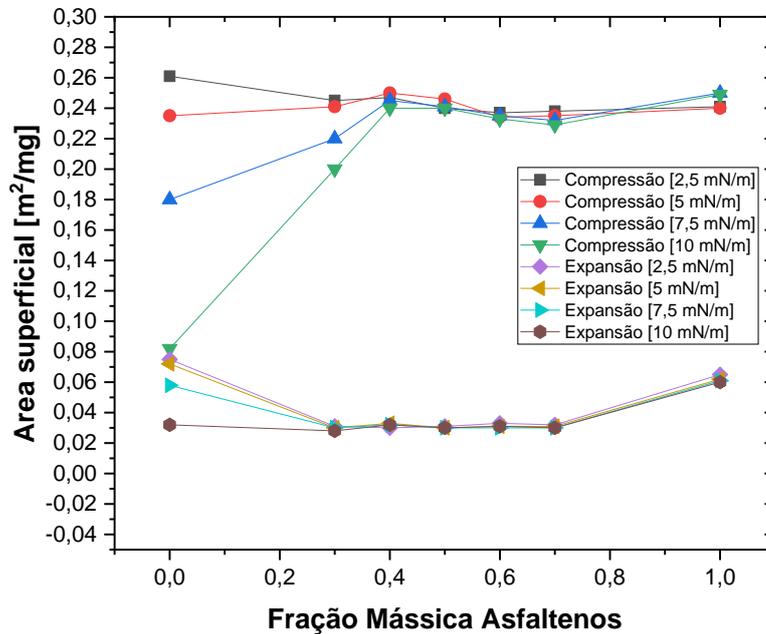
Fonte: Autora, 2022.

Tabela 13 – Área superficial para o processo de expansão.

Fração/Mistura	Área superficial [m ² /mg]			
	$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m}\right]$
Resinas	0,075	0,072	0,058	0,032
Asfaltenos	0,065	0,062	0,061	0,060
A30R70	0,031	0,030	0,030	0,028
A40R60	0,030	0,033	0,032	0,032
A50R50	0,031	0,030	0,030	0,030
A60R40	0,033	0,031	0,030	0,031
A70R30	0,032	0,031	0,030	0,030

Fonte: Autora, 2022.

Figura 35 – Área superficial em função da fração mássica de Asfaltenos.



Fonte: Autora, 2022.

A partir das áreas apresentadas na Tabela 12, Tabela 13 e da Equação 8, foi calculada a área superficial em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas.

Tabela 14 – Área superficial em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Área superficial em excesso [m ² /mg]			
			$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m}\right]$
A30R70	0,3	0,7	-0,010	0,005	0,019	0,068
A40R60	0,4	0,6	-0,006	0,013	0,037	0,091
A50R50	0,5	0,5	-0,011	0,009	0,026	0,075
A60R40	0,6	0,4	-0,012	-0,004	0,013	0,051
A70R30	0,7	0,3	-0,009	-0,004	0,003	0,030

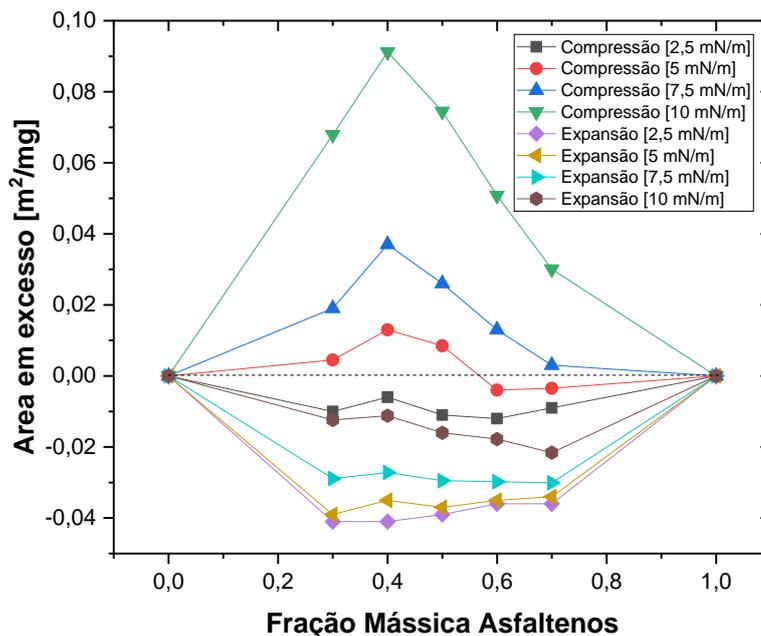
Fonte: Autora, 2022.

Tabela 15 – Área superficial em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de expansão.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Área superficial em excesso [m^2/mg]			
			$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m}\right]$
A30R70	0,3	0,7	-0,041	-0,039	-0,029	-0,012
A40R60	0,4	0,6	-0,041	-0,035	-0,027	-0,011
A50R50	0,5	0,5	-0,039	-0,037	-0,030	-0,016
A60R40	0,6	0,4	-0,036	-0,035	-0,030	-0,018
A70R30	0,7	0,3	-0,036	-0,034	-0,030	-0,022

Fonte: Autora, 2022.

Figura 36 – Área superficial em excesso em função da fração mássica de Asfaltenos.



Fonte: Autora, 2022.

A área em excesso (A^E) é a diferença entre a área real da mistura (A_{mis}) e a área obtida considerando o comportamento ideal, onde a área ideal (A^{id}) é a soma ponderada pela fração mássica das áreas superficiais dos componentes puros na mistura. Sendo assim, quando a área em excesso é negativa, podemos dizer que a área da mistura é menor que a área referente aos componentes puros, e, portanto, a interação é mais intensa que a prevista pelo modelo ideal. Se

a área em excesso é positiva, podemos dizer que a área da mistura é maior que a área referente aos componentes puros, e, portanto, é menos intensa que a prevista pelo modelo ideal. Observa-se no processo de compressão que as áreas em excesso para as misturas são em sua maioria positivas, o que pode indicar interações menos intensas, em relação ao observado para os componentes puros e que as frações não são facilmente misturadas. Para pressões superficiais menores pode-se observar uma interação mais intensa, em relação ao observado para os componentes puros.

Comparando os valores obtidos da área em excesso para as pressões superficiais de 5 mN/m e 10 mN/m o processo de compressão, pode-se concluir que as áreas em excesso para a pressão de 10 mN/m são de 7 - 15 vezes maiores do que as áreas obtidas na pressão de 5 mN/m.

Para o processo de expansão observa-se interações mais intensas para todas as misturas Asfaltenos/Resinas. Além disso, os valores de área em excesso são próximos para todas as misturas, quando observamos as pressões superficiais de 2,5, 5 e 7,5 mN/m. Para a pressão superficial de 10 mN/m obteve-se valores de área em excesso de 1-3 vezes maiores que as áreas em excesso obtidas para a pressão superficial de 5 mN/m.

5.6 ENERGIA DE GIBBS SUPERFICIAL EM EXCESSO

Através das áreas obtidas, pode-se calcular a energia de Gibbs em excesso a partir da Equação 9. Os valores de área superficial para as frações puras e para as misturas Asfaltenos/Resinas estão disponíveis na Tabela 12 para o processo de compressão e na Tabela 13 para o processo de expansão. Os valores da energia de Gibbs em excesso para misturas Asfaltenos/Resinas são apresentados na Tabela 16 e 17.

Tabela 16 – Energia de Gibbs em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Energia de Gibbs em excesso [m.mN]			
			$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m}\right]$
A30R70	0,3	0,7	-0,025	0,023	0,143	0,679
A40R60	0,4	0,6	-0,015	0,065	0,278	0,912
A50R50	0,5	0,5	-0,028	0,043	0,195	0,745
A60R40	0,6	0,4	-0,030	-0,020	0,098	0,508
A70R30	0,7	0,3	-0,023	-0,018	0,023	0,301

Fonte: Autora, 2022

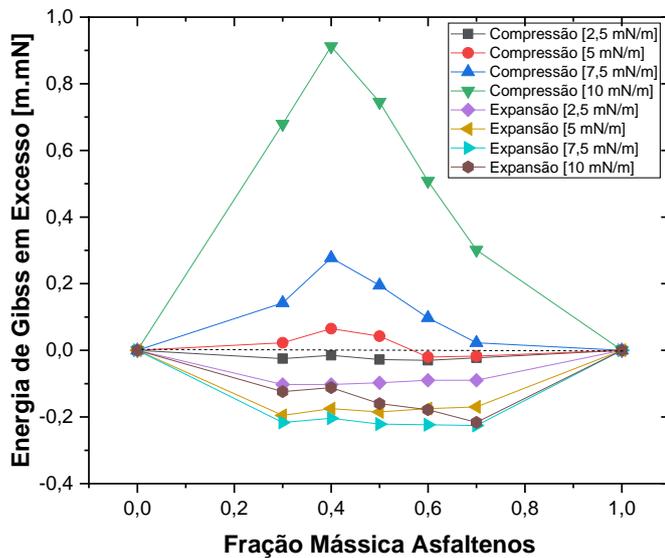
Tabela 17 – Energia de Gibbs em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de expansão.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Energia de Gibbs em excesso [m.mN]			
			$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m}\right]$
A30R70	0,3	0,7	-0,103	-0,195	-0,217	-0,124
A40R60	0,4	0,6	-0,103	-0,175	-0,204	-0,112
A50R50	0,5	0,5	-0,098	-0,185	-0,221	-0,160
A60R40	0,6	0,4	-0,090	-0,175	-0,224	-0,178
A70R30	0,7	0,3	-0,090	-0,170	-0,226	-0,216

Fonte: Autora, 2022.

O processo de expansão apresenta uma energia de Gibbs em excesso negativa, que pode indicar interações mais intensas entre as moléculas dos dois componentes (Asfaltenos/Resinas) que aquelas previstas pelo modelo ideal. Já o processo de compressão, apresenta para a pressão superficial de 2,5 mN/m forças menos intensas que aquelas previstas pelo modelo ideal. Para a pressão de 5 mN/m, observa-se desvio negativo para fração mássica superior a 0,5 de Asfaltenos e desvio positivo para fração mássica igual e inferior à 0,5.

Figura 37 – Energia de Gibbs em excesso em função da fração mássica de Asfaltenos.



Fonte: Autora, 2022.

Observa-se que para o processo de compressão quanto maior é a pressão superficial, maior é sua energia de Gibbs em excesso, ou seja, ocorre um aumento no desvio da idealidade. Para o processo de expansão entre a pressão superficial de 2,5 e 7,5 mN/m observa-se uma queda da energia de Gibbs em excesso, ou seja, ocorre um aumento das forças que são menos intensas do que as forças dos componentes puros. Um ponto de destaque é a pressão superficial de 10 mN/m, onde observamos uma queda nos valores de energia de Gibbs em excesso, chegando em valores próximos dos obtidos para a pressão superficial de 2,5 mN/m quando observamos as frações mássicas de 0,3 e 0,4 de Asfaltenos, valores próximos dos obtidos para a pressão superficial de 5 mN/m quando observamos as frações mássicas de 0,5 e 0,6 de Asfaltenos e por fim, valores próximos dos valores obtidos para a pressão superficial de 7,5 mN/m quando observamos a fração mássica de 0,7 de Asfaltenos.

Para o processo de compressão observa-se picos nos valores de energia de Gibbs para a fração mássica de 0,4 de Asfaltenos e uma posterior queda nos valores para as demais misturas.

Para o processo de expansão observa-se comportamentos lineares praticamente constantes para as misturas Asfaltenos/Resinas para grande parte das pressões superficiais, exceto para a pressão superficial de 10 mN/m, onde seu comportamento é linear e decrescente. Obteve-se através da Equação 7 que descreve a energia de Gibbs para um sistema ideal, considerando o uso da constante de Boltzmann no lugar da constante universal dos gases ideais,

o valor da energia de Gibbs ideal para as misturas Asfaltenos/Resinas, a fim de obter-se posteriormente a energia de Gibbs das misturas Asfaltenos/Resinas.

Tabela 18 – Energia de Gibbs para um sistema ideal das misturas Asfaltenos/Resinas a 20°C.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Energia de Gibbs Ideal [m.mN]
A30R70	0,3	0,7	$-2,472 \cdot 10^{-21}$
A40R60	0,4	0,6	$-2,724 \cdot 10^{-21}$
A50R50	0,5	0,5	$-2,805 \cdot 10^{-21}$
A60R40	0,6	0,4	$-2,724 \cdot 10^{-21}$
A70R30	0,7	0,3	$-2,472 \cdot 10^{-21}$

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 19 – Energia de Gibbs das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de compressão.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Energia de Gibbs das misturas [m.mN]			
			$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m} \right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m} \right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m} \right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m} \right]$
A30R70	0,3	0,7	-0,025	0,023	0,143	0,679
A40R60	0,4	0,6	-0,015	0,065	0,278	0,912
A50R50	0,5	0,5	-0,028	0,043	0,195	0,745
A60R40	0,6	0,4	-0,030	-0,020	0,098	0,508
A70R30	0,7	0,3	-0,023	-0,018	0,023	0,301

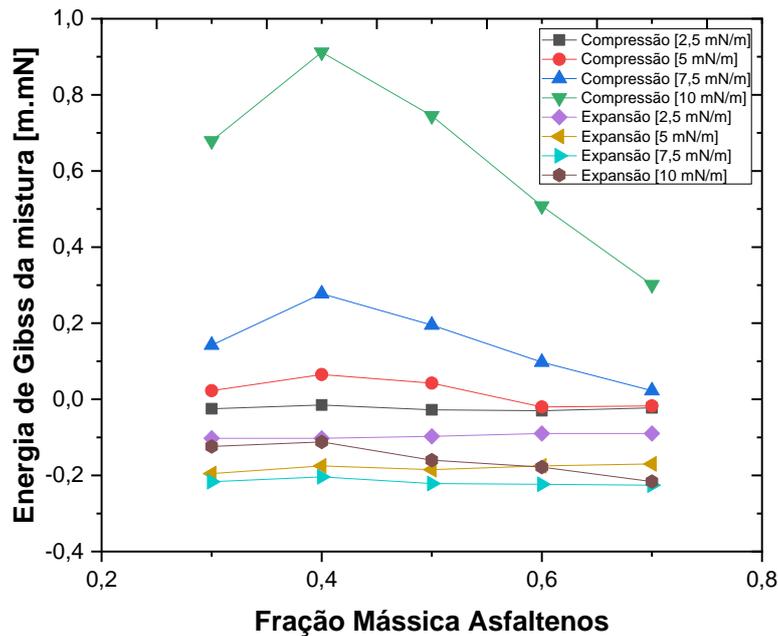
Fonte: Autora, 2022.

Tabela 20 – Energia de Gibbs das misturas Asfaltenos/Resinas para o processo de expansão.

Mistura	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Energia de Gibbs das misturas [m.mN]			
			$\pi = 2,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 5,0 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 7,5 \left[\frac{mN}{m}\right]$	$\pi = 10 \left[\frac{mN}{m}\right]$
A30R70	0,3	0,7	-0,103	-0,195	-0,217	-0,124
A40R60	0,4	0,6	-0,103	-0,175	-0,204	-0,112
A50R50	0,5	0,5	-0,098	-0,185	-0,221	-0,160
A60R40	0,6	0,4	-0,090	-0,175	-0,224	-0,178
A70R30	0,7	0,3	-0,090	-0,170	-0,226	-0,216

Fonte: Autora, 2022.

Figura 38 – Energia de Gibbs da mistura Asfaltenos/Resinas em função da fração mássica de Asfaltenos.



Fonte: Autora, 2022.

O comportamento da energia de Gibbs das misturas Asfaltenos/Resinas é igual ao comportamento da energia de Gibbs em excesso das misturas Asfaltenos/Resinas.

5.7 ÁREA DE HISTERESE

Foram calculadas as áreas de histerese entre as curvas de compressão e expansão exibidas nas Figuras 22-32, onde a pressão superficial é dada em mN/m e a área superficial é dada em m²/mg. A área de histerese foi obtida utilizando o método da aproximação da área por polígonos, através do software Origin. Os resultados, dados em unidades de área (u.a), são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Área de histerese para o ciclo compressão-expansão.

Mistura/Fração	Fração mássica Asfaltenos	Fração mássica Resinas	Fração mássica Aromáticos	Fração mássica Saturados	A_{HISTERESE} [u.a]
A30R70	0,3	0,7	0	0	6,739
A40R60	0,4	0,6	0	0	7,405
A50R50	0,5	0,5	0	0	8,168
A60R40	0,6	0,4	0	0	7,989
A70R30	0,7	0,3	0	0	7,680
Asfaltenos	1	0	0	0	7,407
Resinas	0	1	0	0	2,024
Aromáticos	0	0	1	0	0,288
Saturados	0	0	0	1	0,024

Fonte: Autora, 2022.

A magnitude da área de histerese representa a capacidade de reposição do sistema para suas condições iniciais. O aumento da proporção de Asfaltenos na mistura gera um aumento da área de histerese, alcançando um ponto máximo para a mistura 50% de Asfaltenos e 50% de Resinas. A partir desta proporção, o aumento da fração mássica de Asfaltenos na mistura gera uma queda da área de histerese. Observa-se que as áreas de histerese para as misturas são próximas a área de histerese obtida para a fração de Asfaltenos pura, indicando que as misturas seguem predominantemente o comportamento da fração Asfaltenos, como apresentado anteriormente nas Figuras 27-32.

A fração Asfaltenos possui a maior área de histerese quando comparada com as demais frações puras, e a fração Saturados possui a menor área. Isso se dá principalmente pela interação molecular entre a molécula do filme e a subfase.

6 CONCLUSÕES

O comportamento das isotermas de compressão-expansão para as frações SARA mostram que as frações Asfaltenos e Resinas apresentam menor reversibilidade do filme após o processo. As áreas específicas e superficiais para o processo de compressão são maiores do que as áreas obtidas no processo de expansão do filme, o que mostra intensas interações. Além disso, as áreas em excesso para as misturas no processo de compressão e expansão indicam desvios da idealidade. O mesmo pode ser observado para a energia de Gibbs em excesso e para a energia de Gibbs da mistura Asfaltenos/Resinas, sendo que, para o processo de compressão observa-se um ponto de máximo na fração 0,4 de Asfaltenos e para o processo de expansão não observa-se um ponto de máximo e mínimo aparente.

Além disso, o comportamento das isotermas de compressão-expansão indicam que, ocorre um aumento na rigidez do filme com o processo de compressão para as frações Aromáticos e Saturados. A redução do módulo de elasticidade para as frações de Asfaltenos e Resinas, a partir do aumento da pressão superficial, sinaliza possíveis interações intermoleculares das moléculas.

A abordagem utilizada nessa dissertação pode ser utilizada para qualquer sistema coloidal.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Desenvolver o ensaio de histerese para diferentes temperaturas e pH da subfase, a fim de observar também a influência delas no comportamento das frações no processo de expansão e compressão.

REFERÊNCIAS

- ACEVEDO, S. et al. Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes: A Comparison of between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1548-1560, 2005.
- AHMADI, M.; HOU, Q. WANG, Y. et al. Interfacial and molecular interactions between fractions of heavy oil and surfactants in porous media: Comprehensive review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 102242, 2020.
- AKMAZ, S. et al. The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 29, p. 160–171, 2011.
- ALIMOHAMMADI, S.; AMIN, J. S.; NIKKHAH, S. et al., Development of a new scaling model for asphaltene precipitation in light, medium, and heavy crude oil. **Journal of Molecular Liquids**, v.312, p. 112974, 2020.
- BALESTRIN, L. B. S.; LOH, W. Recent Developments on the Elucidation of Colloidal Aspects of Asphaltenes and Their Relevance to Oilfield Problems. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 230-243, 2020.
- BARKER, C. Origin, Composition and Properties of Petroleum, *In*: DONALDSON, E. C.; CHILINGARIAN, G. V.; YEN, T. F. **Enhanced Oil Recovery, I Fundamentals and Analyses**. Amsterdam, 1985.
- BIOLIN SCIENTIFIC. **Brewster Angle Microscopy**. Disponível em: <<https://www.biolinscientific.com/measurements/brewster-angle-microscopy>>. Acesso em 30.03.2021.
- BIOLIN SCIENTIFIC. **MICROBAM Brewster Angle Microscope**. Disponível em: <<https://www.biolinscientific.com/measurements/brewster-angle-microscopy>>. Acesso em 30.03.2021.
- BLINOV, L. M. **Langmuir films**. Moscow: Soviet Physics Uspekhi, Institute of Crystallography of the USSR Academy of Sciences, v.155, p. 443-480 1988. DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.0155.198807c.0443>.
- BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- BUCKLEY, J. S.; WANG, J. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents The Influence of Oil Composition. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 1445-1451, 2003.
- CAMACHO, L. et al. Revisiting the Brewster Angle Microscopy: The relevance of the polar headgroup. **Journal Advances in Colloid and Interface Science**, v. 173, p. 12-22, 2012.
- CASTELLANO, O.; GIMON, R.; CANELON, C. et al. Molecular interactions between orinoco belt resins. **Energy Fuel**, v. 26, p. 2711–2720, 2012.

CHANG, C. H.; CHOU, T. H. Thermodynamic Characteristics of Mixed DPPC/DHDP Monolayers on Water and Phosphate Buffer Subphases. **Langmuir**, v. 16, p. 3385-3390, 2000.

CHANG, C. H. et al. Thermodynamic characteristics and Langmuir-Blodgett deposition behavior of mixed DPPA/DPPC monolayers at air/liquid interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p. 647-654, 2006.

DAVIES, J. T. **Interfacial Phenomena**. 2. ed. New York and London: Academic Press, 1961.

ESE, M. H.; YANG, X.; SJÖBLOM, J. Film forming properties of asphaltenes and resins. A comparative Langmuir–Blodgett study of crude oils from North Sea, European continent and Venezuela: **Colloid Polym Sci**, v. 276, p. 800–9, 1998.

EVERETT, D. H. **Basic Principles of Colloid Science**. The Royal Society of Chemistry, 1989. ISBN: 978-0-85186-443-3

FAN, T.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S., Evaluating crude oils by SARA analysis. *In: Proceedings of SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*. Tulsa, Oklahoma. p. 13-17, 2002.

FANG, H. B.; ZHANG, L.; LUO, L. et al. A study of thin liquid films as related to the stability of crude oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 238 (1), p. 177-182, 2001.

GAWEL, B.; EFTEKHARDADKHAH, M.; OYE, G. Elemental Composition and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis of Crude Oils and Their Fractions. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 997-1003, 2014.

GHLOUM, E. F.; RASHED, A. M.; SAFA, M. A. et al. Mitigation of asphaltenes precipitation phenomenon via chemical inhibitors. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 175, p. 495-507, 2019.

GOODWIN, J. W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction. *In: Polymer International*. Portland, Oregon, USA: Interfacial Dynamics Corporation, v. 53, p. 1581-1899, 2004. ISBN 0-470-84143-5.

HARKINS, W. D. **The Physical Chemistry of Surface Films**. New York: Reinhold, 1952.

HE, G.; SUN, R.; HAO, C. et al. Thermodynamic analysis and AFM study of the interaction of palmitic acid with DPPE in Langmuir monolayers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 441, p. 184-194, 2014.

HEMMATI-SARAPARDEH, A. et al. Effect of asphaltene structure on its aggregation behavior in toluene-normal alkane mixtures. **Journal of Molecular Structure**, v. 1220, p. 128605, 2020.

IYER, N.; KHATAVKAR, R.; JOSHI, B. Brewster Angle Microscope – An Excellent Tool for Nanoscience Researchers. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic,*

and Nano-Metal Chemistry. **Taylor & Francis**, v. 36, p. 227-229, 2006.

KABBACH, C. B.; SANTOS, R. G. Effects of pH and temperature on the phase behavior and properties of asphaltene liquid films. **Energy & Fuels**, v. 32 (3), p. 2811-2818, 2018.

KARBASCHI, M.; LOTFI, M.; KRÄGEL, J. et al. Rheology of interfacial layers. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 19, p. 514–519, 2014.

KOKAL, S. L.; MIANI, B.; WOO, R. Flow of emulsions in porous-media. **Advances in Chemistry Series**, v. 231, p. 219-262, 1992.

LEON, V. Visión Molecular de la Tensión Superficial. Solubilidad y Estabilidad en un Crudo Pesado. **Visión Tecnológica**, v. 8, p. 103-110, 2001.

LI, X.; CHI, P.; GUO, X. et al. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity. **Fuel**, v. 255, p. 115825, 2019.

LINDMAN, B. et al. **Surfactants and Polymers in aqueous solution**. 2. ed. John Wiley & Sons, Ltda, 2003. ISBN:9780470856420.

LOBATO, M. D.; GÁMEZ, F.; LAGO, S. et al. The influence of the polarity of fractionated asphaltenes on their Langmuir-film properties. **Fuel**, v. 200, p. 162-170, 2017.

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

MALKIN, A. Y.; RODIONOVA, G.; SIMON, S. et al. Some compositional viscosity correlations for crude oils from Russia and Norway. **Energy Fuels**, v. 30, p. 9322-8, 2016.

MEUNIER, J.; HÉNON, S. Microscope at the Brewster angle: Direct observation of firstorder phase transitions in monolayers. Review of Scientific Instruments. **American Institute of Physics**, v. 62, p. 936-939, 1991.

MOHAMMADI, M.; ZIRRAHI, M.; HASSANZADEH, H. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Heptol–Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 34, p. 3144-3152, 2020.

MOTTOLA, M.; CARUSO, B.; PERILLO, M. A. Langmuir films at the oil/water interface revisited. **Scientific Reports**, 2019.

MULLINS, O. C.; GROENZIN, H. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy & Fuels**, v. 14, p. 677-684, 2000.

MULLINS, O. C. et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model. **Energy & Fuels**. **American Chemical Society**, v. 26, 2012.

MURGICH, J.; RODRIGUEZ, J.; ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. **Energy Fuels**, v.10, n. 1, p. 68-76, 1996.

NEVES, M. A. R.; SANTOS, R. G. Phase behavior of surface films of SARA fractions extracted from heavy oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 618, 2021.

NORDLI, K. G.; SJOBLOM, J.; KIZLING, J. et al. Water-in-crude oil-emulsions from the Norwegian continental-shelf monolayer properties of the interfacially active credo-oil fraction. **Colloids and Surfaces A**, v. 57 (1-2), p. 83-98, 1991.

NORDGARD, E. L.; LANDSEM, E.; SJOBLOM, J. Langmuir Films of Asphaltene Model Compounds and Their Fluorescent Properties. **Langmuir**, v. 24, p. 8742-8751, 2008.

NOSKOV, B. A.; BYKOV, A. G. Dilational rheology of monolayers of nano- and microparticles at the liquid-fluid interfaces. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 37, p. 1-12, 2018.

NURGALIEV, D. K. et al. Determination of SARA fractions of crude oils by NMR technique. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 179, p. 1-6, 2019.

PORTER, M. R. **Handbook of Surfactants**. New York: Springer Science e Business Media, 1993. ISBN 978-1-4757-1295-7

ROSEN, M.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants And interfacial phenomena**. 4.ed. John Wiley & Sons. New York, 1989. ISBN: 978-0-470-54194-4.

RUDYK, S. Relationships between SARA fractions of conventional oil, heavy oil, natural bitumen and residues. **Fuel**, v. 216, p. 330-340, 2018.

SABBAH, H. et al. Evidence for Island Structures as the Dominant Architecture of Asphaltenes. **Energy Fuels**, v. 25, p. 1597-1604, 2011.

SALEHI, M. M. et al. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2016.

SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C. et al. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 571-590, 2014.

SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C. et al. Physico-chemical properties of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by mixtures of ionic and non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactants and medium chain alcohols. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 7, p. 957-967, 2011.

SEIFERT, W. K.; HOWELLS, W. G. Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols. **Analytical Chemistry**, v. 41, p. 554-562, 1969.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SINHA, U.; DINDORUK, B.; SOLIMAN, M. Y. Development of a new correlation to determine relative viscosity of heavy oils with varying asphaltene content and temperature. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 173, p. 1020-1030, 2019.

SMITH, J. M. et al. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. São Paulo: LTC, 2007.

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I. **Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation**. J. Pet. Sci. Eng, v. 22, n. 1-3, p. 53-66, 1999.

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

SPEIGHT, J. G. **The Chemical and Technology of Petroleum**. Chemical Industries. CRC Press, v. 5, 2014.

STOKES, R. J. e EVANS, D. F. **Fundamentals of Interfacial Engineering**. Wiley-VCH, 1997.

STRAUSZ, O. P. et al. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. Energy & Fuels. **American Chemical Society**, v. 13, 1999.

SULAIMON, A. A. et al. New correlations and deposition envelopes for predicting asphaltene stability in crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 190, 2020.

TADROS, T. F. **Formulation Science and Technology: Basic Theory of Interfacial Phenomena and Colloid Stability**. De Gruyter, v. 1, 2018.

TADROS, T. F. **Interfacial Phenomena and Colloid Stability: Industrial Applications**. 1. ed. De Gruyter, 2015.

WANG, C.; CAO, X.; GUO, L. et al. Effect of molecular structure of catanionic surfactant mixtures on their interfacial properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 601-612, 2016.

WANG, Y.; LU, T.; ZHANG, H. et al. Factors affecting the transport of petroleum colloids in saturated porous media. **Colloids and Surfaces A**, v. 585, p. 124134, 2020.

WIEHE, I. A. Introduction to the Processing of Petroleum Macromolecules. Characterization of Petroleum Macromolecules. Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Resids. Phase Behavior. Separation of Petroleum. *In: Process Chemistry of petroleum Macromolecules*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008. ISBN 9780367577506.

YAN, Z.; ELLIOT, J. A. W.; MASLIYAH, J. H. Roles as various bitumen components in the stability of water-in-diluted-bitumen emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 329-337, 1999.

YEN, T. F.; DICKIE, J. P. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. Pittsburgh: **Meilon Institute of Carnegie-Mellon University**, v. 39, 1967.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. Energia Potencial e Conservação da Energia. *In: Física I*. Brasil: Pearson Education, p. 222, 2008.

ZHANG, S.; ZHANG, L.; LU, X. et al. Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. **Fuel**, v. 212, p. 387-394, 2018.

ZHANG, L. Y.; LAWRENCE, S.; XU, Z. et al. Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air–water interface. **Journal Colloid Interface Sci.**, v. 264, p. 128-40, 2003.

ZHANG, L. Y.; LOPETINSKY, R.; XU, Z. et al. Asphaltene monolayers at a toluene/water interface. **Energy Fuels**, v. 19, p. 1330-6, 2005.

ZHOU, H. CAO, X. GUO, L. et al. Studies on the interfacial dilational rheology of films containing heavy oil fractions as related to emulsifying properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 541, p. 117-127, 2018.

ZUO, P.; QU, S.; SHEN, W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 34, p. 186-207, 2019.

APÊNDICE A – TABELAS DE INCERTEZAS DO MODELO *PIECEWISE*

Tabela 22 – Incertezas do modelo *Piecewise* sobre os valores de x_{i1} e x_{i2} aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de compressão e expansão.

Fração/Mistura	Compressão		Expansão	
	Área [m ² /mg]			
	Primeira Transição de Fase	Segunda Transição de Fase	Primeira Transição de Fase	Segunda Transição de Fase
Saturados	$\pm 3,4 \cdot 10^{-4}$	$\pm 7,4 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6,7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,8 \cdot 10^{-4}$
Aromáticos	$\pm 3,6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 5,4 \cdot 10^{-5}$	$\pm 3,4 \cdot 10^{-4}$
Resinas	$\pm 1,1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 3,7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 8,7 \cdot 10^{-5}$	$\pm 3,2 \cdot 10^{-4}$
Asfaltenos	$\pm 3,2 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,37 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,0$	$\pm 3,2 \cdot 10^{-4}$
A30R70	$\pm 4,1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,31 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,1 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,0$
A40R60	$\pm 2,5 \cdot 10^{-4}$	$\pm 3,3 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,0$
A50R50	$\pm 2,4 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6,3 \cdot 10^{-5}$	$\pm 1,2 \cdot 10^{-4}$
A60R40	$\pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,9 \cdot 10^{-3}$	$\pm 8,5 \cdot 10^{-5}$	$\pm 5,3 \cdot 10^{-5}$
A70R30	$\pm 6,9 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,5 \cdot 10^{-3}$	$\pm 9,0 \cdot 10^{-5}$	$\pm 6,9 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Autora, 2022.

Os valores de y_{i1} e y_{i2} , pressão superficial para a primeira e segunda transição de fases, são determinados através dos valores de x_{i1} , x_{i2} , k'_1 , k'_2 , k'_3 e a_1 , aplicação das Equações apresentadas da Equação 40 até a Equação 44. Sendo que os demais parâmetros também apresentam incertezas referentes a aplicação do modelo, que são apresentadas na Tabela 23 e Tabela 24.

Tabela 23 - Incertezas do modelo *Piecewise* sobre os valores de k'_1, k'_2, k'_3 e a_1 aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de compressão.

Fração/Mistura	Compressão			
	k'_1	k'_2	k'_3	a_1
Saturados	$\pm 2,49$	$\pm 0,51$	$\pm 0,06$	$\pm 0,06$
Aromáticos	$\pm 6,48$	$\pm 0,95$	$\pm 0,34$	$\pm 0,02$
Resinas	$\pm 0,71$	$\pm 0,10$	$\pm 3,83$	$\pm 0,03$
Asfaltenos	$\pm 1,71$	$\pm 1,56$	$\pm 0,82$	$\pm 0,10$
A30R70	$\pm 2,41$	$\pm 26,17$	$\pm 4,75$	$\pm 0,22$
A40R60	$\pm 1,13$	$\pm 1,20$	$\pm 1,09$	$\pm 0,07$
A50R50	$\pm 0,62$	$\pm 1,32$	$\pm 1,27$	$\pm 0,05$
A60R40	$\pm 2,81$	$\pm 1,85$	$\pm 1,13$	$\pm 0,14$
A70R30	$\pm 3,32$	$\pm 3,16$	$\pm 1,40$	$\pm 0,18$

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 24 - Incertezas do modelo *Piecewise* sobre os valores de k'_1, k'_2, k'_3 e a_1 aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de expansão.

Fração/Mistura	Expansão			
	k'_1	k'_2	k'_3	a_1
Saturados	$\pm 3,47$	$\pm 1,01$	$\pm 2,80 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,09$
Aromáticos	$\pm 39,89$	$\pm 1,14$	$\pm 0,17$	$\pm 0,95$
Resinas	$\pm 13,65$	$\pm 2,72$	$\pm 0,43$	$\pm 0,32$
Asfaltenos	$\pm 6,15 \cdot 10^7$	$\pm 13,47$	$\pm 40,07$	$\pm 0,00$
A30R70	$\pm 195,75$	$\pm 104,66$	$\pm 0,00$	$\pm 4,59$
A40R60	$\pm 182,50$	$\pm 75,33$	$\pm 0,00$	$\pm 4,35$
A50R50	$\pm 184,46$	$\pm 106,12$	$\pm 522,42$	$\pm 4,32$
A60R40	$\pm 363,95$	$\pm 130,58$	$\pm 96,51$	$\pm 8,31$
A70R30	$\pm 346,31$	$\pm 134,91$	$\pm 172,94$	$\pm 7,92$

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 25 - Incertezas do modelo *Piecewise* sobre os valores de k'_1, k'_2 e k'_3 aplicado sobre a isoterma $\ln(A) - \pi$ para o processo de compressão.

Fração/Mistura	Compressão		
	K_{LE} [m/mN]	K_{mix} [m/mN]	K_{LC} [m/mN]
Resinas	$\pm 9,5*10^{-4}$	$\pm 6,6*10^{-4}$	$\pm 3,0*10^{-4}$
Asfaltenos	$\pm 7,0*10^{-5}$	$\pm 2,1*10^{-4}$	$\pm 4,2*10^{-4}$
A30R70	$\pm 9,8*10^{-4}$	$\pm 1,4*10^{-4}$	$\pm 1,9*10^{-3}$
A40R60	$\pm 1,2*10^{-3}$	$\pm 1,7*10^{-4}$	$\pm 10,0*10^{-4}$
A50R50	$\pm 0,0$	$\pm 1,5*10^{-4}$	$\pm 8,5*10^{-4}$
A60R40	$\pm 7,9*10^{-5}$	$\pm 2,0*10^{-4}$	$\pm 9,9*10^{-4}$
A70R30	$\pm 6,7*10^{-5}$	$\pm 1,6*10^{-4}$	$\pm 8,8*10^{-4}$
Fração	K_G [m/mN]	K_{LE} [m/mN]	K_{LC} [m/mN]
Saturados	$\pm 3,0*10^{-2}$	$\pm 2,8*10^{-2}$	$\pm 8,1*10^{-3}$
Aromáticos	$\pm 3,7*10^{-2}$	$\pm 8,3*10^{-4}$	$\pm 1,3*10^{-3}$

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 26 - Incertezas do modelo *Piecewise* sobre os valores de k'_1, k'_2 e k'_3 aplicado sobre a isoterma $\ln(A) - \pi$ para o processo de expansão.

Fração/Mistura	Expansão		
	K_{LE} [m/mN]	K_{mix} [m/mN]	K_{LC} [m/mN]
Resinas	$\pm 1,9*10^{-3}$	$\pm 4,2*10^{-4}$	$\pm 5,8*10^{-4}$
Asfaltenos	$\pm 1,1*10^{-3}$	$\pm 6,0*10^{-5}$	$\pm 1,1*10^{-3}$
A30R70	$\pm 4,7*10^{-4}$	$7,1*10^{-5}$	$\pm 6,1*10^{-3}$
A40R60	$\pm 7,1*10^{-4}$	$\pm 9,7*10^{-5}$	$\pm 7,5*10^{-3}$
A50R50	$\pm 1,9*10^{-3}$	$\pm 8,6*10^{-5}$	$\pm 2,2*10^{-3}$
A60R40	$\pm 1,8*10^{-3}$	$\pm 9,0*10^{-5}$	$\pm 5,0*10^{-3}$
A70R30	$\pm 1,9*10^{-3}$	$\pm 8,4*10^{-5}$	$\pm 2,8*10^{-3}$
Fração	K_G [m/mN]	K_{LE} [m/mN]	K_{LC} [m/mN]
Saturados	$\pm 7,7*10^{-3}$	$\pm 2,6*10^{-2}$	$\pm 2,4*10^{-2}$
Aromáticos	$\pm 1,9*10^{-3}$	$\pm 1,1*10^{-3}$	$\pm 7,7*10^{-3}$

Fonte: Autora, 2022.

APÊNDICE B – TABELAS COM OS PARÂMETROS DO MODELO *PIECEWISE*

Tabela 27 – Parâmetros do modelo *Piecewise* aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de compressão.

Fração/Mistura	Compressão			
	k'_1	k'_2	k'_3	a_1
Saturados	-189,4858	-22,8018	-2,6568	6,2867
Aromáticos	-613,9422	-129,1604	-4,6426	33,8462
Resinas	-89,2883	-35,2053	-65,4140	12,5863
Asfaltenos	-256,5426	-196,7149	-426,7994	75,1498
A30R70	-497,4918	-191,5791	-87,8214	82,3867
A40R60	-250,3642	-457,5307	-180,8047	70,4451
A50R50	-244,5418	-483,4052	-254,9114	74,3262
A60R40	-281,7140	-221,0768	-439,6776	75,8332
A70R30	-283,5288	-221,9712	-418,5807	75,2495

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 28 – Parâmetros do modelo *Piecewise* aplicado sobre a isoterma $\pi - A$ para o processo de expansão.

Fração/Mistura	Expansão			
	k'_1	k'_2	k'_3	a_1
Saturados	-250,8088	-36,4959	-5,2677	7,6958
Aromáticos	-2059,9612	-110,4262	-5,1283	59,9041
Resinas	-622,8379	-210,9559	-147,3682	24,0833
Asfaltenos	-1673,0892	-2009,3424	-560,4720	113,0198
A30R70	-2967,3914	-9475,0420	-9426,6776	129,8997
A40R60	-2369,9750	-6818,7480	-6049,0941	114,9817
A50R50	-2138,5726	-10068,2510	-4837,98566	113,8583
A60R40	-2600,8217	-10936,3460	-597,9443	125,6040
A70R30	-2570,5098	-10479,1185	-1313,7332	125,0474

Fonte: Autora, 2022.

**APÊNDICE C – TABELAS COM AS LEITURAS DAS RETAS DA FASE MISTA NO
ORIGIN**

Tabela 29 – Parâmetros da equação da reta da fase mista para o processo de compressão.

Fração/Mistura	Compressão			
	$k'_2 = a$ Coeficiente Angular	x Área molecular média	y Pressão superficial	b Coeficiente Linear
Saturados	-22,802	0,034	0,614	1,389
Aromáticos	-129,160	0,051	7,714	14,301
Resinas	-35,205	0,154	3,551	8,973
Asfaltenos	-196,715	0,124	45,866	70,259
A30R70	-191,579	0,156	9,067	38,953
A40R60	-457,531	0,158	18,112	90,402
A50R50	-483,405	0,149	30,854	102,881
A60R40	-221,077	0,118	45,280	71,367
A70R30	-221,971	0,119	44,018	70,433

Fonte: Autora, 2022.

Tabela 30 – Parâmetros da equação da reta da fase mista para o processo de expansão.

Fração/Mistura	Expansão			
	$k'_2 = a$ Coeficiente Angular	x Área molecular média	y Pressão superficial	b Coeficiente Linear
Saturados	-36,495	0,038	0,374	1,761
Aromáticos	-110,426	0,063	2,314	9,271
Resinas	-210,956	0,032	6,679	13,430
Asfaltenos	-2009,342	0,038	43,324	119,679
A30R70	-9475,042	0,029	14,395	289,171
A40R60	-6818,748	0,031	18,706	230,087
A50R50	-10068,251	0,029	21,276	313,255
A60R40	-10936,346	0,027	28,161	323,442
A70R30	-10479,118	0,027	29,227	312,163

Fonte: Autora, 2022.