

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Luis Claudio Braga da Silva



AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL DE ASFALTENOS
ORIUNDOS DE ÓLEO DO PRÉ-SAL

RIO DE JANEIRO

2022

Luis Claudio Braga da Silva

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE
ÓLEO DO PRÉ-SAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientadores: Profa. Ana Mehl
DSc. Agatha Densy dos Santos Francisco

Rio de Janeiro

2022

CIP - Catalogação na Publicação

SS86a Silva, Luis Claudio Braga da
Avaliação da atividade interfacial de asfaltenos oriundos de óleo do pré-sal / Luis Claudio Braga da Silva. -- Rio de Janeiro, 2022.
65 f.

Orientadora: Ana Mehl.
Coorientadora: Agatha Densy dos Santos Francisco.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Asfaltenos. 2. Tensão Interfacial. 3. Recuperação Avançada de Petróleo. I. Mehl, Ana, orient. II. Francisco, Agatha Densy dos Santos, coorient. III. Título.

Luis Claudio Braga da Silva

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL DE ASFALTENOS ORIUNDOS DE
ÓLEO DO PRÉ-SAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 15 de dezembro de 2022.

Ana Mehl, D.Sc, EQ-UFRJ

Agatha Densy dos Santos Francisco, D.Sc, LRAP/COPPE-UFRJ

Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc, EQ-UFRJ

Priscila Frias de Oliveira, D.Sc, IMA-UFRJ

Rio de Janeiro
2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me permitido chegar até aqui e pelas incontáveis bênçãos que me concede todos os dias.

Aos meus pais, Claudio e Claudia. Muito obrigado pelo esforço de vocês para que eu pudesse ter uma educação de qualidade, mesmo que isso as vezes significasse abrir mão de coisas que vocês queriam. Sem vocês com certeza eu não conseguiria chegar até aqui. À toda a minha família, principalmente minhas avós Clotilde e Raimunda, que tanto me ajudaram em toda a vida.

A todos os amigos que essa faculdade me proporcionou. Sem dúvidas me ajudaram muito a passar por essa etapa e sem vocês esses 5 anos e meio seriam horríveis. Agradeço à Mariana (embora tenha nos abandonado) e ao Igor (queixada), parceiros de almoço desde o primeiro período, ao Matheus (vai carregar?), Dudu (tá malhando?), Victor (tu é técnico?) e demais componentes do bonde do 10 por todo o companheirismo e amizade, antes, durante e depois da pandemia.

A todos do LRAP/COPPE-UFRJ, por toda a disponibilidade e todo o aprendizado que me transmitiram nesse ano de 2022. À Agatha Densy, por ter me escolhido para ser seu IC lá no início do ano, por ter topado me orientar nesse trabalho e por ter me ensinado tanta coisa nesses meses que trabalhamos juntos. Ao Leandro, por todas as broncas que me deu, tenho certeza que uma grande parte do meu crescimento profissional foi devido a você. Ao Carlos, Arthur, Junior, Maira, Tiago, Paulo, André, Shay, Marcelo, Anete, Emily, David e todos que de alguma forma me ensinaram alguma coisa. À Vitória, que foi a melhor dupla de IC possível e que me ajudou muito enquanto trabalhávamos juntos. À professora Ana Mehl, por ter topado me orientar e por todos os conselhos, sem a senhora esse trabalho com certeza não existiria. Ao Isaque (Newton), por ter me falado sobre a vaga no LRAP: se não fosse por você eu sequer saberia que esse laboratório existia e esse trabalho definitivamente não existiria.

A todos os meus amigos de fora da Escola de Química, que foram essenciais para que eu pudesse passar por esses 5-6 anos de faculdade: Pedro, Melissa, Patrick, Abid, Luiz Vitor, Andreas, Thamires e todos os amigos virtuais que fiz durante a pandemia. Muito obrigado por todas as brincadeiras, conversas, conselhos, etc.

A todos do grupo de caronas Fundação-Nilópolis por deixarem o trajeto casa-faculdade e faculdade-casa muito mais rápido, confortável, seguro e, principalmente, alegre.

À Shell, pela generosa bolsa durante esse ano de 2022.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que esse trabalho pudesse acontecer.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário”.
Albert Einstein

“Now the monsters are the one that I have to face, no band-aids for the growing pains”.
Alessia Cara

RESUMO

SILVA, Luis Claudio Braga da. **Avaliação da Atividade Interfacial de Asfaltenos Oriundos de Óleo do Pré-sal**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Os asfaltenos, conhecidos como surfactantes naturais do petróleo, representam um grande desafio para a indústria do petróleo devido à sua propensão a se depositar nos tubos, causando sérios problemas para o processo de recuperação de óleo. Nessa perspectiva, estudar o comportamento dos asfaltenos é muito importante para os métodos químicos de recuperação avançada de petróleo (EOR). Tais métodos têm como objetivo diminuir as forças capilares do reservatório, e os asfaltenos são cruciais para eles pois conseguem se adsorver na interface óleo-água e alterar as propriedades dessa região, como a tensão interfacial (IFT). Deste modo, investigar as propriedades interfaciais dos asfaltenos contribui para o desenvolvimento de novas tecnologias para a EOR, o que é de grande importância para a indústria do petróleo. Por isso, esse trabalho busca avaliar a atividade interfacial dos asfaltenos oriundos do Pré-sal brasileiro por meio de ensaios de IFT, a fim de ampliar o entendimento sobre essa complexa fração do petróleo. Para essa finalidade, os asfaltenos foram extraídos de uma amostra de óleo do Pré-sal brasileiro usando n-heptano e caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e pela medição de tamanho de partícula. As propriedades interfaciais dos asfaltenos foram avaliadas através de medidas de IFT, pelo método da gota pendente a 60 °C, no qual avaliou-se os efeitos da concentração de asfaltenos, salinidade e pH da fase aquosa. Os testes foram realizados no analisador da forma da gota (*Drop shape analyser* - DSA 100 e - KRUSS). O espectro de FTIR dos asfaltenos mostrou a diversidade de grupos funcionais em sua estrutura, tais como OH, NH₂ e anéis aromáticos. Os resultados de tamanho de partícula mostraram a tendência dos asfaltenos à formação de *clusters*. Os resultados de IFT confirmaram a alta atividade interfacial dos asfaltenos em comparação ao sistema modelo. A IFT das soluções de asfaltenos diminuiu em função do aumento da concentração de asfaltenos, da salinidade e do pH da fase aquosa. Além disso, constatou-se que os asfaltenos tem mais afinidade com os íons divalentes (Mg²⁺) do que com os íons monovalentes (Na⁺).

Palavras-chave: asfaltenos; tensão interfacial; recuperação avançada de petróleo.

ABSTRACT

SILVA, Luis Claudio Braga da. **Avaliação da Atividade Interfacial de Asfaltenos Oriundos de Óleo do Pré-sal**. Rio de Janeiro, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

Asphaltenes, known as natural petroleum surfactants, represent a great challenge for the petroleum industry due to their propensity to deposit in pipes, causing serious problems in the oil recovery process. In this perspective, asphaltenes become very important for chemical methods of enhanced oil recovery (EOR), whose objective is to reduce the capillary forces of the reservoir, since they can adsorb at the oil-water interface and change the properties of this region, such as interfacial tension (IFT). Thus, investigating the interfacial properties of asphaltenes contributes to developing new technologies for EOR, which is of fundamental importance for the oil industry. Therefore, this work seeks to evaluate the interfacial activity of asphaltenes from the Brazilian pre-salt through IFT tests, to broaden the understanding of this complex fraction of oil. For this purpose, asphaltenes were extracted from a Brazilian pre-salt oil sample using n-heptane and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and particle size technique. The interfacial properties of asphaltenes were evaluated through IFT measurements using the pendant drop method at 60 °C, in which the effects of asphaltene concentration, salinity, and pH of the aqueous phase were evaluated. The tests were performed on a drop shape analyzer (Drop shape analyzer - DSA 100 e - KRUSS). The FTIR spectrum of asphaltenes showed the diversity of functional groups in its chemical structure, such as OH, NH₂, and aromatic rings. Particle size results showed the tendency of asphaltenes to form clusters. The IFT results confirmed the high interfacial activity of asphaltenes compared to the model system. The interfacial tension of the asphaltenes solutions decreased as a function of the increase in asphaltenes concentration and salinity, as well as with the increase of the pH of the aqueous phase. Furthermore, it was found that asphaltenes have more affinity with divalent ions (Mg²⁺) than with monovalent ions (Na⁺).

Keywords: asphaltenes; interfacial tension; enhanced oil recovery.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição dos fluidos numa rocha molhável à água (a) e numa rocha molhável a óleo (b).....	4
Figura 2 - Representação gráfica do ângulo de contato.....	5
Figura 3 - Cálculo do fator de forma a partir do ajuste da equação de Young-Laplace às dimensões da gota utilizando 3 equações adimensionais.	6
Figura 4 - Representação de um reservatório de petróleo.	8
Figura 5 - Esquema simplificado dos principais métodos de recuperação avançada de petróleo.	10
Figura 6 - Representação de diferentes moléculas de asfaltenos.....	12
Figura 7 – Estrutura da molécula de asfaleno. (a): Segundo o modelo ilha ou continente. (b): Segundo o modelo arquipélago.	13
Figura 8 - Macroestrutura de asfaleno segundo o modelo Yen. A: Cristalitos; B: Agrupamento em Cadeia; C: Partículas; D: Micela; E: Ligação Fraca; F: Lacuna; G: Associação Intracluster; H: Associação Intercluster; I: Resina; J: Camada Simples; K: Petroporfirina.	15
Figura 9 - Visão do modelo de Yen-Mullins.	16
Figura 10 - Características moleculares dos asfaltenos precipitados por hidrocarbonetos saturados.	17
Figura 11 - Representação da extração de asfaltenos e resinas a partir do óleo cru.....	17
Figura 12 - Esquema para a avaliação da atividade interfacial dos asfaltenos.....	23
Figura 13 - Asfaltenos sólidos.	25
Figura 14 - Representação de um ensaio de IFT.	28
Figura 15 - Espectro de FTIR do óleo cru.	31
Figura 16 - Espectro de FTIR da solução de asfaltenos.	33
Figura 17 - Tamanho de partícula dos asfaltenos em função da concentração a 60 °C.	35
Figura 18 - Tensão interfacial dinâmica entre o sistema tolueno-água e asfaleno-água a 60 °C.	37
Figura 19 - Tensão interfacial de equilíbrio entre as salmouras (NaCl e MgCl ₂) em diferentes concentrações e tolueno ou a solução de asfaltenos (1000 ppm) a 60 °C.	38
Figura 20 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos em diferentes concentrações e a solução de NaCl 1,0 mol/L a 60°C.....	40
Figura 21 - Representação da migração de asfaltenos para a interface.	41
Figura 22 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de NaCl em diferentes concentrações a 60°C.....	42
Figura 23 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de MgCl ₂ em diferentes concentrações a 60°C.	42
Figura 24 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de MgCl ₂ e NaCl 1,0 mol/L a 60°C.....	43
Figura 25 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de NaCl em pH = 4, pH = 7 e pH = 10 a 60 °C.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de molhabilidade segundo o ângulo de contato.	5
Tabela 2 - Frações típicas do petróleo.	7
Tabela 3 - Análise elementar do óleo cru.	8
Tabela 4 - Variação de massa molecular dos asfaltenos x técnicas utilizadas para sua determinação.....	14
Tabela 5 - Resumo de todos os artigos.	21
Tabela 6 - Equipamentos utilizados nos experimentos.	24
Tabela 7 - Preparo das soluções de NaCl.	26
Tabela 8 - Preparo das soluções de MgCl ₂	27
Tabela 9 - Fluidos utilizados nos ensaios de IFT.	29
Tabela 10 - Propriedades do óleo.	30
Tabela 11 - Análise SARA.	30
Tabela 12 - Interpretação das bandas presentes no espectro de FTIR do óleo.....	32
Tabela 13 - Interpretação das bandas presentes no espectro de FTIR dos asfaltenos.	33
Tabela 14 - Caracterização das salmouras utilizadas.	36
Tabela 15 - Raio iônico de diferentes íons.	44
Tabela 16 - Tensão interfacial dinâmica de equilíbrio dos sistemas contendo tolueno, soluções de asfaltenos e salmouras de NaCl e MgCl ₂ a 60 °C – Efeito da concentração, salinidade e pH.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API	<i>American Petroleum Institute</i>
CII	<i>Colloidal Instability Index</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IFT	<i>Interfacial Tension</i>
LRAP	Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo
LSW	<i>Low Salinity Water</i>
O&G	Óleo e Gás
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SPE	<i>Society of Petroleum Engineers</i>
TAN	<i>Total Acid Number</i>
TBN	<i>Total Basic Number</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Tensão Interfacial (mN/m)
ρ	Densidade (g/mL)
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
R	constante universal dos gases (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Γ	Concentração de excesso (mol/L)
I	Força iônica (mol/L)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
2.1. FENÔMENOS INTERFACIAIS	3
2.1.1. Descrição Geral.....	3
2.1.2. Molhabilidade	3
2.1.2.1. Medidas de ângulo de contato.....	4
2.1.3. Tensão interfacial (IFT)	5
2.1.3.1. Medição da Tensão Interfacial	6
2.2. PETRÓLEO E MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO.....	7
2.2.1. Petróleo	7
2.2.2. Métodos de recuperação de petróleo	8
2.2.2.1. Injeção de água de baixa salinidade	10
2.3. ASFALTENOS	11
2.3.1. Estrutura molecular dos asfaltenos	12
2.3.2. Massa molecular dos asfaltenos.....	13
2.3.3. Agregação dos asfaltenos	14
2.3.4. Obtenção dos asfaltenos	16
3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE ASFALTENOS.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1. MATERIAIS	23
4.2. PROCEDIMENTOS	24
4.2.1. Caracterização do óleo	24
4.2.2. Extração dos asfaltenos	24
4.2.3. Preparação das soluções de asfaltenos.....	25
4.2.4. Caracterização dos asfaltenos e de suas soluções	26
4.2.5. Preparação das salmouras	26
4.2.6. Caracterização das salmouras.....	27
4.2.7. Medição da tensão interfacial.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DOS ASFALTENOS.....	30
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS	32
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SALMOURAS	35

5.4.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL DOS ASFALTENOS	36
5.4.1.	Verificação da atividade interfacial dos asfaltenos	36
5.4.2.	Efeito da concentração de asfaltenos no IFT	39
5.4.3.	Efeito da salinidade	41
5.4.4.	Efeito do pH	45
6.	CONCLUSÃO.....	47
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos, variando desde o metano até compostos com elevada massa molar, como resinas e asfaltenos. Seus derivados são utilizados em diversos setores da sociedade, e sua versatilidade faz com que ele seja responsável por 40% de toda a produção energética mundial atual (THOMAS, 2004). No entanto, o petróleo é uma matéria prima não-renovável e apresenta variações em sua composição de acordo com sua formação, sendo diferente em cada lugar do mundo, bem como ao longo da sua produção de um mesmo reservatório. O óleo bruto pesado, tipo de óleo mais abundante no Brasil, por exemplo, é considerado uma fonte complexa não convencional devido à dificuldade de processamento. Somando-se a isso, o aumento crescente na demanda por derivados de petróleo, é de suma importância estudar esse tipo de petróleo e a viabilidade econômica de seu processamento (HAMMAMI & RATULOWSKI, 2007).

O óleo bruto pesado é um tipo de petróleo altamente viscoso que apresenta em sua composição estruturas asfálticas com altíssima massa molar, o que dificulta seu processamento e atrapalha a recuperação do óleo e sua garantia de escoamento. Os asfaltenos são um dos grupos mais pesados e polares do petróleo, formados por cadeias aromáticas poli condensadas ligadas a cadeias alifáticas. Em termos práticos, os asfaltenos são definidos como a fração do petróleo solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno e benzeno, mas insolúvel em n-alcenos de baixo ponto de ebulição, como n-heptano e n-pentano. Essa fração é um dos grandes obstáculos ao processamento do petróleo por ter alto poder de agregação, formando depósitos que ficam aderidos às superfícies sólidas, causando problemas como entupimento das tubulações e, conseqüentemente, diminuição do fator de recuperação de petróleo (LIAO *et al.*, 2009). Além disso, eles são os responsáveis por tornar a molhabilidade da rocha reservatório molhável ao óleo, o que dificulta o processo de recuperação do óleo.

O baixo fator de recuperação obtido nos métodos convencionais de recuperação de petróleo tem motivado a indústria petrolífera a desenvolver métodos de recuperação mais eficientes e que sejam capazes de reduzir as forças capilares do reservatório. Esses métodos são conhecidos como métodos de recuperação avançada (em inglês, *Enhanced Oil Recovery*, ou EOR). Um dos principais fatores que limitam a recuperação de um método convencional são as forças capilares do reservatório, tais como a alta tensão interfacial entre o óleo e o fluido de injeção, pressão capilar e a molhabilidade da rocha. Nesse cenário, o fluido injetado tem dificuldade de deslocar o óleo dos poros do reservatório, atingindo alta saturação residual de

óleo e diminuindo a eficiência da recuperação do óleo. Tendo em vista que os asfaltenos são conhecidos como surfactantes naturais, ou seja, eles são capazes de adsorver na interface óleo-água, o desenvolvimento de sistemas que possam interagir com eles, pode promover a redução das forças capilares do reservatório e também melhorar a estabilidade dessas frações. A injeção de água de baixa salinidade e de *smart water* como método de EOR tem crescido na literatura devido a sua alta eficiência e mostra-se uma técnica interessante devido ao seu baixo custo e disponibilidade de matérias-primas (DABIRI *et al.*, 2020).

Sendo assim, o entendimento da atividade interfacial dos asfaltenos torna-se muito importante para a indústria do petróleo e promove a busca pela compreensão dos fenômenos interfaciais presentes nesse cenário. Deste modo, a avaliação das propriedades interfaciais de asfaltenos oriundos do Pré-sal brasileiro mostra-se urgente e de interesse tecnológico evidente, não só pela escassez de dados sobre essa fração, mas também devido a oportunidade de desenvolver sistemas eficientes.

A partir do exposto, o objetivo geral desse trabalho é avaliar a atividade interfacial dos asfaltenos a partir de medidas de tensão interfacial. Para atingir esse objetivo, foi necessário extrair os asfaltenos do óleo cru, caracterizá-los através da técnica de tamanho de partícula e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e analisar a influência do pH, carga do íon e salinidade na atividade interfacial dos asfaltenos.

Este trabalho está estruturado em sete (8) capítulos. O capítulo 1, já apresentado, contém a introdução e os objetivos a serem atingidos nesse trabalho. No capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura, abordando conceitos sobre fenômenos interfaciais, asfaltenos e petróleo e seus métodos de recuperação. O capítulo 3 contém uma revisão da literatura sobre a avaliação da atividade interfacial dos asfaltenos. No capítulo 4 são abordadas as metodologias e os materiais utilizados nos procedimentos desse trabalho. O capítulo 5 apresenta e discute os resultados do trabalho, o capítulo 6 expõe suas conclusões, o capítulo 7 apresenta as sugestões para continuação da pesquisa. O capítulo 8 é reservado para as referências bibliográficas utilizadas nesse trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo é destinado à revisão da literatura e tem o objetivo de apresentar estudos anteriores e atuais sobre os principais tópicos desse trabalho. Ele está dividido em três seções: (i) fenômenos interfaciais - considerando as propriedades de tensão interfacial e de molhabilidade; (ii) petróleo e métodos de recuperação - apresentando os conceitos básicos do petróleo e sua composição, além de apresentar os métodos de recuperação focando na recuperação avançada de petróleo (EOR) e (iii) asfaltenos - onde serão apresentadas as características de composição, os problemas e oportunidades que eles podem causar para a indústria do petróleo. Por fim, é apresentada uma visão geral sobre os estudos atuais relacionados às propriedades interfaciais dos asfaltenos. As seções são pautadas pela apresentação dos conceitos e também por uma análise crítica da literatura em relação às metodologias utilizadas e aos resultados relevantes desses estudos.

2.1. FENÔMENOS INTERFACIAIS

2.1.1. Descrição Geral

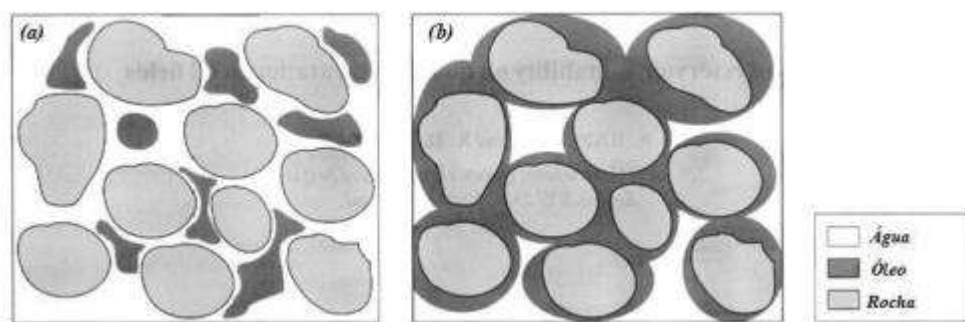
Os fenômenos interfaciais podem ser definidos como fenômenos que ocorrem na interface entre duas ou mais fases devido à diferença de propriedades entre elas. Todas as tecnologias relacionadas à recuperação de petróleo necessitam do conhecimento desses fenômenos, pois eles influenciam diretamente a escolha do melhor método de recuperação (HOLMBERG, 2001). Molhabilidade e tensão interfacial são fenômenos interfaciais muito relevantes para a indústria do petróleo, sendo este último o tema discutido no presente trabalho.

2.1.2. Molhabilidade

A molhabilidade é um fenômeno que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos. Ela pode ser definida como a tendência que um fluido possui de aderir-se ou espalhar-se sobre uma superfície sólida, em presença de outros fluidos (CRAIG, 1971). No contexto da recuperação de petróleo, a molhabilidade pode ser entendida como a tendência de uma rocha-reservatório preferir estar em contato com um determinado fluido em um sistema com duas ou mais fases. No caso de um sistema padrão rocha/óleo/água de formação, a molhabilidade da rocha define com qual fluido ela prefere estar em contato, em detrimento do outro (AGBALAKA *et al.*, 2008).

Identificar a molhabilidade de uma rocha é essencial para a escolha da estratégia de recuperação do petróleo. Por exemplo, para uma rocha molhável à água, o óleo se localiza no meio dos poros grandes, enquanto a água está nos poros menores e em contato com a superfície sólida nos poros maiores, facilitando, assim, a retirada do petróleo. Já nas rochas molháveis a óleo, a água fica nos poros grandes, enquanto o óleo está nos poros pequenos e sobre a superfície sólida dos poros maiores, dificultando a recuperação do petróleo, como ilustrado na Figura 1. Os asfaltenos são apontados como os principais responsáveis pela alteração da molhabilidade de rochas carbonáticas, tornando-as molháveis ao óleo, dificultando, assim, a retirada de óleo (FRANCO *et al.*, 2013).

Figura 1 - Distribuição dos fluidos numa rocha molhável à água (a) e numa rocha molhável a óleo (b).



Fonte: ROSA *et al.*, 2006.

Em escala de laboratório, a molhabilidade da rocha em relação a determinados fluidos é mensurada a partir do ensaio de ângulo de contato. Porém, outros métodos podem ser utilizados, como o teste de embebição espontânea e avaliação da permeabilidade relativa (ABDALLAH *et al.*, 2007).

2.1.2.1. Medidas de ângulo de contato

Os principais métodos para a medição do ângulo de contato são o prato de *wilhelmy*, a *captive bubble* e a *sessile drop*, sendo esses dois últimos os mais utilizados por serem métodos diretos e simples. A medição do ângulo de contato está representada na Figura 2. Nela é possível observar o ângulo entre uma gota do fluido sobre a superfície de um sólido (BAEK *et al.*, 2012).

Figura 2 - Representação gráfica do ângulo de contato.



Fonte: <<<https://www.sorocaba.unesp.br#!/pesquisa/laptec/linhas-de-pesquisa/caracterizacao-de-materiais/angulo-de-contato/>>>. Acesso em 10/05/2022.

Quando uma gota de um fluido entra em contato com a superfície de um sólido, ela pode se espalhar completamente sobre a superfície do sólido ($\theta = 0$) ou organizar-se num formato semiesférico. Nesse caso, um certo ângulo teta (θ) diferente de 0 será observado, como representado na Figura 2.

Pela definição de Anderson (1986), que estudou a molhabilidade de diferentes sistemas fluido-rocha-fluido, para um sistema sólido-água-óleo e utilizando o ângulo de contato da água com o sólido como referência, quando $\theta = 0$, a superfície é classificada como fortemente molhável à água. Já para $\theta = 180^\circ$, a superfície é classificada fortemente molhável a óleo. Além disso, existe uma faixa de molhabilidade neutra. A Tabela 1 apresenta a classificação da molhabilidade através de medidas de ângulo de contato elaborada por Anderson (1986).

Tabela 1 - Classificação de molhabilidade segundo o ângulo de contato.

Ângulo de contato	Molhável à água	Molhabilidade neutra	Molhável a óleo
Mínimo	0	60 a 75	105 a 120
Máximo	60 a 75	105 a 120	180

Fonte: ANDERSON, 1986.

2.1.3. Tensão interfacial (IFT)

A tensão interfacial (IFT) é uma propriedade molecular que mensura a diferença da magnitude das forças intermoleculares entre as duas fases que estão em contato. Ela também pode ser vista como a propriedade que sustenta a interface entre as duas fases, ou seja, a interface desaparece quando a IFT é zero, pois as fases se tornaram completamente miscíveis (PEREIRA, 2016). Nos processos de recuperação de petróleo que tem injeção de fluidos, quanto maior a tensão interfacial entre o óleo e fluido injetado, maior será a pressão necessária para

que o óleo seja deslocado pelo fluido. Por isso, deseja-se que a tensão interfacial entre o óleo e os fluidos tenha o menor valor possível (DREXLER, 2018).

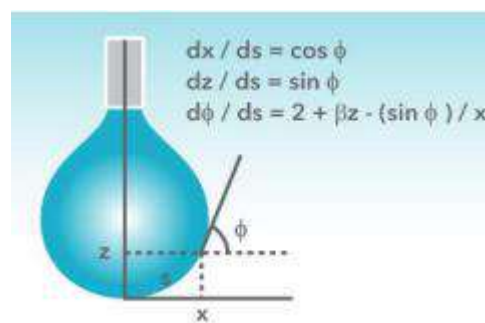
Nos métodos de EOR, a IFT pode ser alterada através da adição de surfactantes, álcali, polímeros solubilizados na água de injeção e também pela injeção de água de baixa salinidade (SHENG, 2010).

2.1.3.1. Medição da Tensão Interfacial

Há diversos métodos para a determinação da tensão interfacial de sistemas líquido-líquido e de sistemas gás-líquido. Drellich e colaboradores (2006), descreveram cinco (5) deles como os mais utilizados: ascensão capilar, placa de *wilhelmy*, anel *du Nouy*, gota giratória e gota pendente. O método da gota pendente tem sido muito utilizado ultimamente devido à sua versatilidade e precisão, até em condições extremas como altas pressões e altas temperaturas (DRELICH *et al.*, 2006; DANDEKAR, 2013).

O método de gota pendente é capaz de calcular a IFT através da suspensão de uma gota de uma fase (e.g., óleo) num sistema contendo uma fase circundante (e.g., solução aquosa) na temperatura e na pressão de interesse. A IFT é calculada a partir do ajuste da equação de Young-Laplace às dimensões da gota, a partir das equações da Figura 3, utilizando as densidades dos dois fluidos, que são previamente medidas, como mostrado na Equação 1:

Figura 3 - Cálculo do fator de forma a partir do ajuste da equação de Young-Laplace às dimensões da gota utilizando 3 equações adimensionais.



Fonte: PEREIRA, 2014.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R^2}{\beta} \quad (1)$$

Onde γ é tensão interfacial, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre os fluidos, g é gravidade, R é raio da gota no seu ápice e β é o fator de forma, calculado a partir da equação de Young-Laplace.

2.2. PETRÓLEO E MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO

2.2.1. Petróleo

O petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água e composta por uma mistura de compostos químicos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos e derivados sulfurados, nitrogenados e oxigenados. O petróleo possui centenas de componentes, tornando impossível a sua separação em substâncias puras. Por isso, a sua separação em frações ocorre em função de seu ponto de ebulição (THOMAS, 2004). A Tabela 2 apresenta as frações típicas que são obtidas através da destilação do petróleo e seu respectivo uso.

Tabela 2 - Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos mais comuns
Gás residual	-	C ₁ -C ₂	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ -C ₄	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C ₅ -C ₁₀	Combustível de automóveis, solventes
Querosene	175-235	C ₁₁ -C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato
Gasóleo Leve	235-305	C ₁₃ -C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	305-400	C ₁₈ -C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ -C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	510+	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Fonte: THOMAS, 2004.

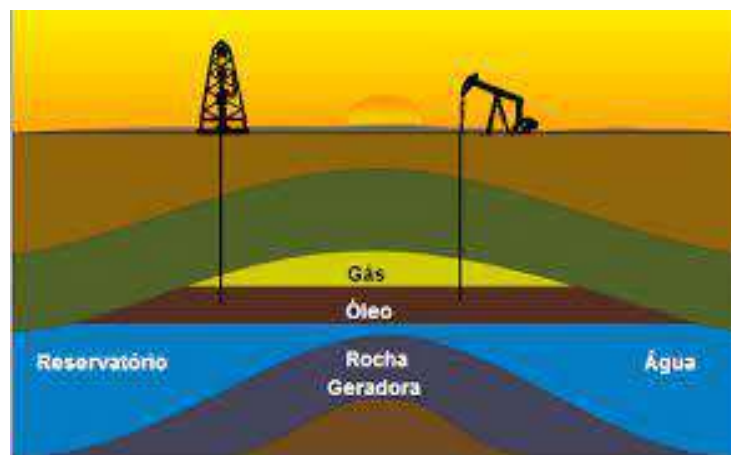
As características e propriedades dos óleos são dependentes dos reservatórios ao qual foram extraídos. Assim, alguns podem ser pretos, densos e viscosos, enquanto outros podem ser castanhos, com baixa viscosidade e densidade. Apesar disso, todos os óleos possuem uma análise elementar bastante semelhante, expressa na Tabela 3.

Tabela 3 - Análise elementar do óleo cru.

Elemento	% em peso
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2
Metais	Até 0,3

Fonte: THOMAS, 2004.

Na natureza, o petróleo é encontrado preso nos poros em algumas formações de rochas subterrâneas, chamadas rochas-reservatório, como é ilustrado na Figura 4. Frequentemente, o óleo se associa a água e ao gás natural e essas 3 fases se distribuem nos poros da rocha de acordo com suas densidades relativas e molhabilidade da rocha (PAULINO, 2007).

Figura 4 - Representação de um reservatório de petróleo.

Fonte: THOMAS, 2004.

2.2.2. Métodos de recuperação de petróleo

A vida produtiva de um reservatório de petróleo pode ser dividida de forma cronológica em métodos de recuperação primária, secundária e terciária (THOMAS *et al.*, 2001). A aplicação de um método em detrimento de outro se dá principalmente pela eficiência de recuperação, mas também pelas características do óleo e do reservatório (VELOSO *et al.*, 2014).

O método primário está relacionado aos reservatórios que utilizam a energia do próprio reservatório disponível para produzir o petróleo para a superfície (como gás em solução e influxo de água). Seu fator de recuperação está estimado em 15%, ou seja, sua eficiência é muito baixa, por isso a maior parte do petróleo é obtido através de métodos secundários ou terciários (BORGES, 2009).

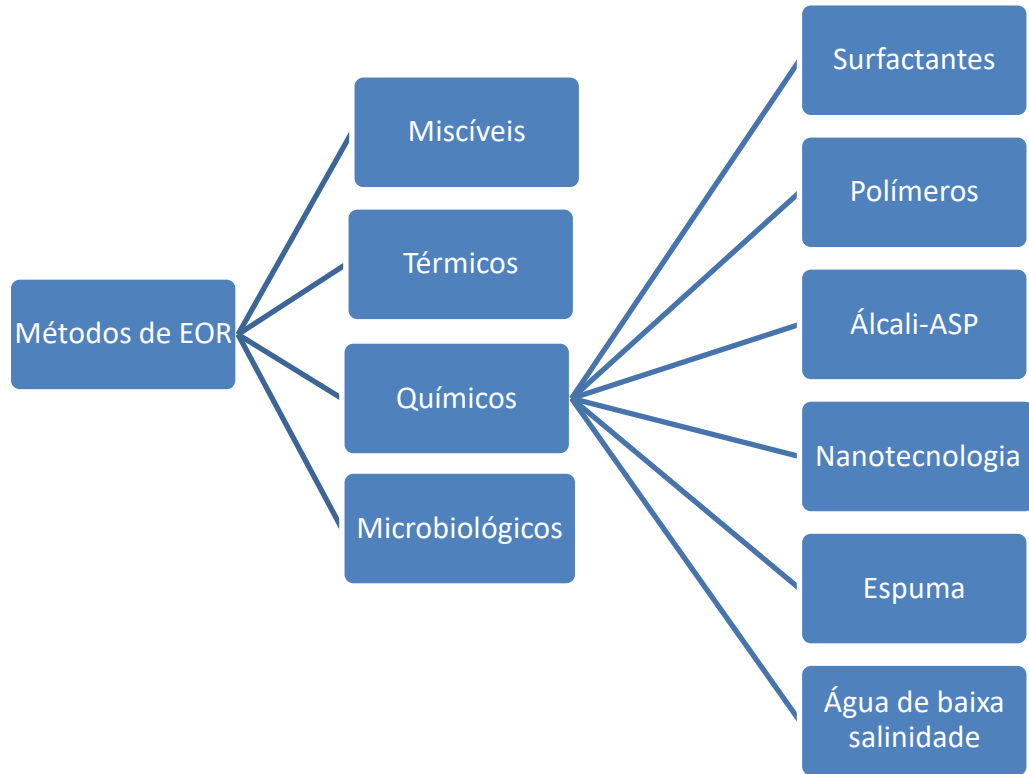
Os métodos de recuperação secundária, também chamado de convencionais, são utilizados a partir do momento em que o método primário não é mais eficiente, ou seja, quando não há mais energia do próprio reservatório para elevar o óleo a superfície. Nesse tipo de recuperação, há a injeção de um fluido (água ou gás natural) no reservatório com a finalidade de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha-reservatório e manter a pressão do reservatório (THOMAS, 2004). As estimativas para o fator de recuperação estão em torno de 30%, ou seja, cerca de 70% do petróleo permanece retido no reservatório após a utilização dos métodos de recuperação secundária (THOMAS, 2004).

Nas ocasiões onde os métodos convencionais falharam, ou falhariam se fossem utilizados, emprega-se os chamados métodos de recuperação avançada (em inglês *Enhanced Oil Recovery*, ou EOR). O fator de recuperação de um método convencional é baixo, devido principalmente à elevada viscosidade do óleo do reservatório e das forças capilares (THOMAS, 2004). Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do óleo, o fluido deslocante (água ou gás) encontra caminhos preferenciais, o que diminui a eficiência de varrido do reservatório. Por outro lado, tensões interfaciais elevadas e a molhabilidade do reservatório ao óleo também dificultam o deslocamento do óleo no interior dos poros (THOMAS, 2004). Os métodos de EOR visam alterar as propriedades físico-químicas dos fluidos do reservatório, afim de obter-se a maximização da produção de óleo. Os principais métodos são os térmicos, os químicos e os miscíveis. A estratégia utilizada para a escolha do método de EOR considera as características do óleo, do reservatório, assim como os custos e a viabilidade econômica.

A principal característica dos métodos químicos é a interação entre o fluido injetado e o fluido de reservatório. Os principais métodos químicos de EOR são a injeção de álcali, de surfactantes e de polímeros. Recentemente, a injeção de nanomateriais e de água de baixa salinidade estão em ascensão na literatura. A Figura 5 apresenta um esquema simplificado

contendo os principais métodos de EOR. Na próxima seção a injeção de água de baixa salinidade será discutida detalhadamente, por ser objeto de estudo desse trabalho.

Figura 5 - Esquema simplificado dos principais métodos de recuperação avançada de petróleo.



Fonte: elaboração própria

2.2.2.1. Injeção de água de baixa salinidade

No simpósio da sociedade de petróleo (SPE) sobre recuperação avançada de petróleo em Tulsa, em 2006, a injeção de água de baixa salinidade (em inglês *low salinity water*, ou LSW) foi classificado como método de EOR pela primeira vez no mundo. Nesse método, há a injeção de uma salmoura contendo íons específicos, cuja concentração de sais encontra-se entre 1000 – 5000 ppm no reservatório e cujo intuito é a redução das forças capilares e um aumento no fator de recuperação.

Os principais mecanismos de ação que envolvem a aplicação da água de baixa salinidade como um dos métodos de EOR são a alteração da molhabilidade, migração de finos, expansão da dupla camada e redução da tensão interfacial (AL SHALABI & SEPEHRNOORI, 2017).

As pesquisas relacionadas a injeção de LSW estão em ascensão na literatura, pois sua eficiência e baixo custo aumentam a aplicabilidade desses sistemas (SALAS, 2014).

Olayiwola e colaboradores (2019), investigaram a interação entre nanopartículas, surfactantes e LSW para EOR. Os resultados revelaram que a adição de nanopartículas ao sistema de LSW não alterou a molhabilidade das rochas. Também foi visto, que a combinação de surfactantes com LSW produz dois impactos opostos: a diminuição da IFT e o aumento do ângulo de contato aumenta com o aumento da salinidade da LSW.

Esfandiarian e colaboradores (2020), investigaram o mecanismo de sinergia entre a injeção de LSW, surfactante e álcali para EOR. Foi observado que há uma concentração ótima da LSW para a redução do IFT, em torno de 1000 ppm. Outra conclusão foi que, na presença do álcali e do surfactante, a atividade interfacial da LSW aumentava substancialmente, alcançando valores de IFT de 0,30 mN/m.

Rahimi e colaboradores (2020), estudaram o comportamento da IFT de sistemas contendo LSW carbonatada, ou seja, contendo o CO₂ dissolvido e também na presença de cátions monovalentes de determinados íons. Observou-se que a LSW diminui a IFT cerca de 50% a mais do que o sistema com alta salinidade. Assim, concluiu-se que a injeção de LSW carbonatada pode ser considerada um método eficiente de recuperação avançada de petróleo.

Honarvar e colaboradores (2020), estudaram a influência da LSW alcalina (pH > 7) no ângulo de contato de um sistema óleo-salmoura-rocha carbonática e na redução da IFT. A partir dos resultados, foi observado que a LSW alterou a molhabilidade da rocha e diminuiu a IFT consideravelmente na presença de NaOH, evidenciando que a injeção de LSW alcalina para EOR em rochas carbonáticas é altamente recomendada.

Dabiri e colaboradores (2020), avaliaram o impacto de um surfactante da família Gemini e da LSW na redução do IFT e na alteração da molhabilidade. Os resultados dos ensaios de *core flooding* mostraram que a injeção de LSW atingiu um fator de recuperação de 69,7%. Enquanto que com a injeção do sistema LSW + surfactante, o FR aumentou para 82,2%. Esse resultado confirma que a presença do surfactante na LSW reduziu a IFT e alterou a molhabilidade da rocha.

Safari e colaboradores (2022), combinaram nanopartículas e LSW para investigar seu impacto no IFT. Eles observaram que a combinação entre nanopartículas e LSW diminui a IFT e aumenta o tempo de absorção durante o processo de injeção.

2.3. ASFALTENOS

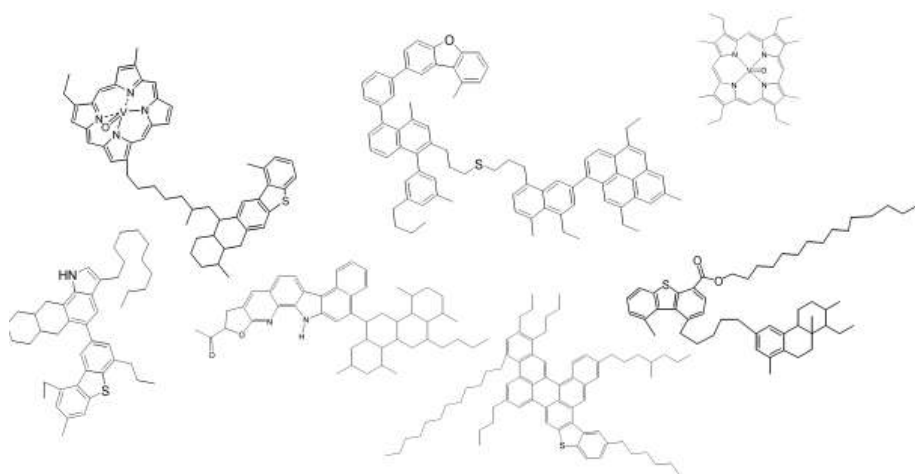
Os asfaltenos são uma mistura molecular complexa - composta principalmente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio - e dispersa de forma coloidal no petróleo, sendo uma de suas frações mais pesadas (GROENZIN & MULLINS, 1999). Eles são definidos

como a fração do petróleo solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno, mas insolúvel em hidrocarbonetos parafínicos, como n-pentano e n-heptano, sendo esses os compostos mais utilizados para a extração de asfaltenos do petróleo através de precipitação (LIAO et al, 2009). Segundo Speight (2004), nos asfaltenos a razão H/C varia de 0,65 a 1,65 e as porcentagens mássicas de N, S e O variam de 0,6 a 3,3 %, 0,3 a 10,3 % e 0,3 a 4,9 %, respectivamente (SPEIGHT, 2004).

2.3.1. Estrutura molecular dos asfaltenos

Como os asfaltenos são definidos pela classe de solubilidade, eles não apresentam uma estrutura química única que consiga representá-los fielmente (SPEIGHT, 2004). Segundo Juyal e colaboradores (2005), é difícil prever a estrutura dos asfaltenos primariamente porque sua composição depende de diversos fatores, tais como origem do petróleo, técnica empregada e agente floculante. O número de unidades aromáticas por molécula de asfalteno varia entre 1 e 20, e para cada unidade estariam presentes de 4 até 20 anéis fundidos. Possíveis moléculas de asfaltenos são apresentadas na Figura 6 (JUVAL *et al.*, 2005; GROENZIN & MULLINS, 1999).

Figura 6 - Representação de diferentes moléculas de asfaltenos.

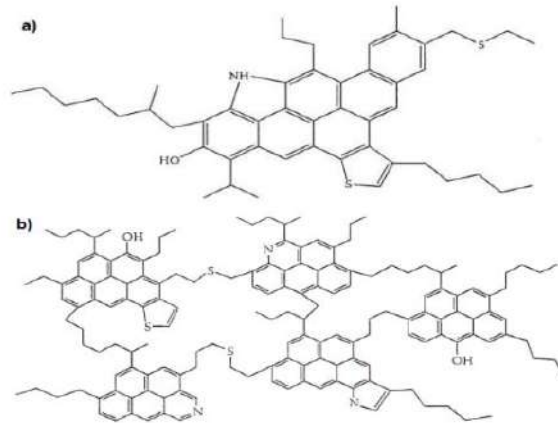


Fonte: <<<https://sites.ualberta.ca/~gray/Links%20&%20Docs/Asphaltenes%20web%20page.pdf>>>. Acesso em 24/05/2022.

Há duas arquiteturas moleculares diferentes propostas para o arranjo estrutural dos asfaltenos na literatura: a estrutura “arquipélago” (vista na Figura 7b) e a estrutura “ilha” ou “continente” (vista na Figura 7a). De acordo com a estrutura “arquipélago”, os asfaltenos são compostos por grupos aromáticos que, através de ligações saturadas, estão ligados entre si. Já

a estrutura “ilha” ou “continente” se baseia em um único anel aromático policíclico que tem alcanos como substituintes periféricos (FORTE & TAYLOR, 2015).

Figura 7 – Estruturas propostas de moléculas de asfalto, (a): Segundo o modelo ilha ou continente. (b): Segundo o modelo arquipélago.



Fonte: SILVA, 2013.

2.3.2. Massa molecular dos asfaltos

A medição da massa molecular dos asfaltos é imprecisa devido à polidispersão dos asfaltos e sua capacidade de se agregar, o que resulta em grande amplitude de faixas. Badre e colaboradores (2006), reportam uma série de métodos para a tentativa de medição da massa molecular dos asfaltos: espectrometria de massa, pressão de vapor osmótica, espalhamento de luz, cromatografia de permeação por gel, elevação do ponto de ebulição e diminuição do ponto de congelamento. Os resultados, no entanto, apresentam grande discrepância, devido a sua baixa reprodutibilidade. Isso ocorreu devido a massa molecular estar em função do tipo de óleo, da metodologia e do solvente empregado na precipitação. A Tabela 4 apresenta a variação de massa molecular encontrada a partir das técnicas citadas acima (BADRE *et al.*, 2006).

Tabela 4 - Variação de massa molecular dos asfaltenos x técnicas utilizadas para sua determinação.

Método utilizado	Faixa da massa molecular obtida (g/mol)
Espectrometria de massa	500 a 1800
Pressão de Vapor Osmótica	1100 a 12000
Espalhamento de luz	1000 a 4000
Cromatografia de permeação por gel	1000 a 7200
Elevação do ponto de ebulição	2500 a 4000
Diminuição do ponto de congelamento	600 a 6000

Fonte: BADRE *et al.*, 2006.

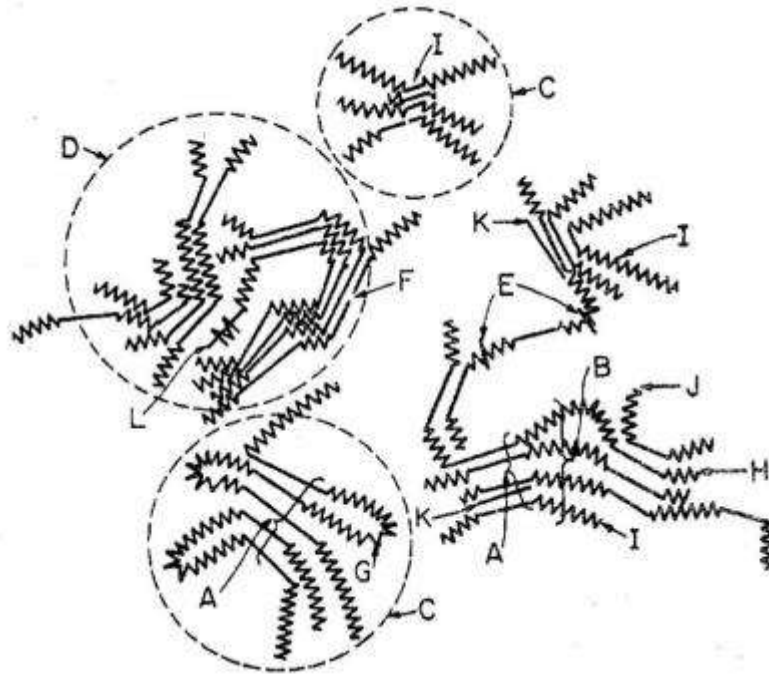
2.3.3. Agregação dos asfaltenos

Há dois modelos que descrevem o mecanismo da estabilidade dos asfaltenos no óleo: o modelo coloidal e o modelo termodinâmico (FORTE & TAYLOR, 2015).

Proposto primeiramente por Nellensteyn na década de 20 e desenvolvido posteriormente por outros pesquisadores, o modelo coloidal sugere que os asfaltenos estejam suspensos no petróleo como substâncias coloidais. As resinas estão agindo como surfactantes, pois ficam adsorvidas nas micelas de asfaltenos para estabilizar a suspensão coloidal (SJOBLOM *et al.*, 2007).

Yen e Dickie (1967), depois de uma série de ensaios, como raio-x, cromatografia de permeação em gel e espectroscopia de massa, propuseram um modelo (conhecido como modelo Yen). Segundo o modelo Yen, moléculas de asfaltenos, compostas por anéis aromáticos e cadeias alifáticas laterais, se associam em agrupamentos formando partículas e estas partículas se arranjam na forma de micelas, como mostrado na Figura 8 (MULLINS, 2010).

Figura 8 - Macroestrutura de asfalto segundo o modelo Yen. A: Cristalitos; B: Agrupamento em Cadeia; C: Partículas; D: Micela; E: Ligação Fraca; F: Lacuna; G: Associação Intracluster; H: Associação Intercluster; I: Resina; J: Camada Simples; K: Petroporfirina.

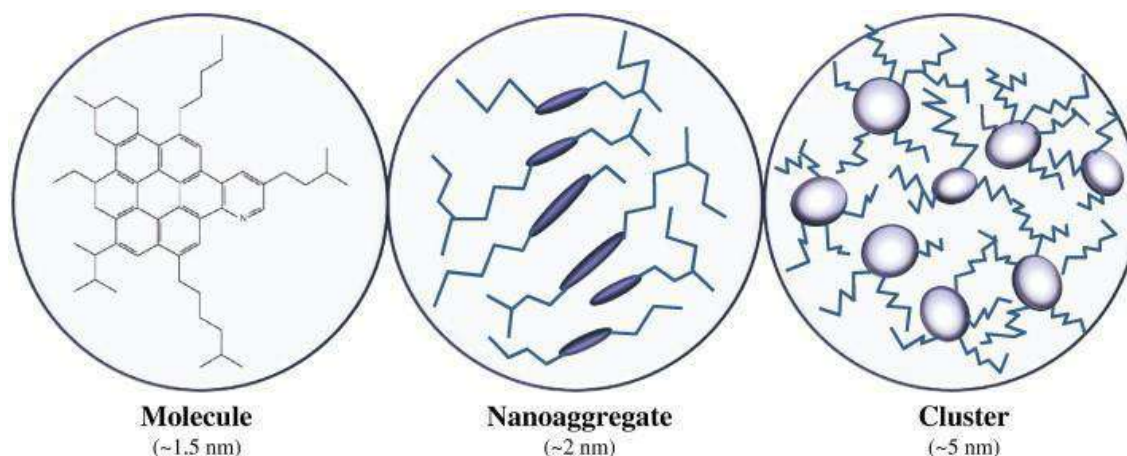


Fonte: Mullins, 2010

Com base no modelo Yen, Mullins (2010) postulou um modelo que fosse capaz de prever o comportamento das moléculas de asfaltos, nomeado modelo Yen-Mullins.

Segundo Mullins, os asfaltos se organizam em níveis hierárquicos. A maior parte da sua estrutura é composta por anéis aromáticos condensados com substituintes alifáticos, podendo conter heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e metais. As interações entre as moléculas de asfaltos, segundo esse modelo, ocorrem principalmente entre os anéis aromáticos, de forma que a região exterior dos nanoagregados é dominada pelas cadeias alifáticas laterais, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Visão do modelo de Yen-Mullins.



Fonte: FORTE & TAYLOR, 2015.

A estrutura molecular (ilha ou continente) dos asfaltenos é vista na Figura 9a. Os asfaltenos podem formar nanoagregados com número de agregação aproximadamente 6, como na Figura 9b. Estes podem sofrer agregação secundária, dando origem aos clusters, com número de agregação aproximadamente 8, mostrados na Figura 9c (FORTE & TAYLOR, 2015).

Há um modelo alternativo quanto à estabilidade dos asfaltenos, chamado de modelo termodinâmico. Nesse modelo, relatado pela primeira vez por Hirschberg, as resinas são consideradas como parte do solvente. Essa visão implica que os monômeros e os agregados de asfaltenos estão solvatados e estão em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, a distinção entre o modelo coloidal e o modelo termodinâmico reside na questão se os coloides de asfalto estão solvatados ou em suspensão (SJOBLOM *et al.*, 2007).

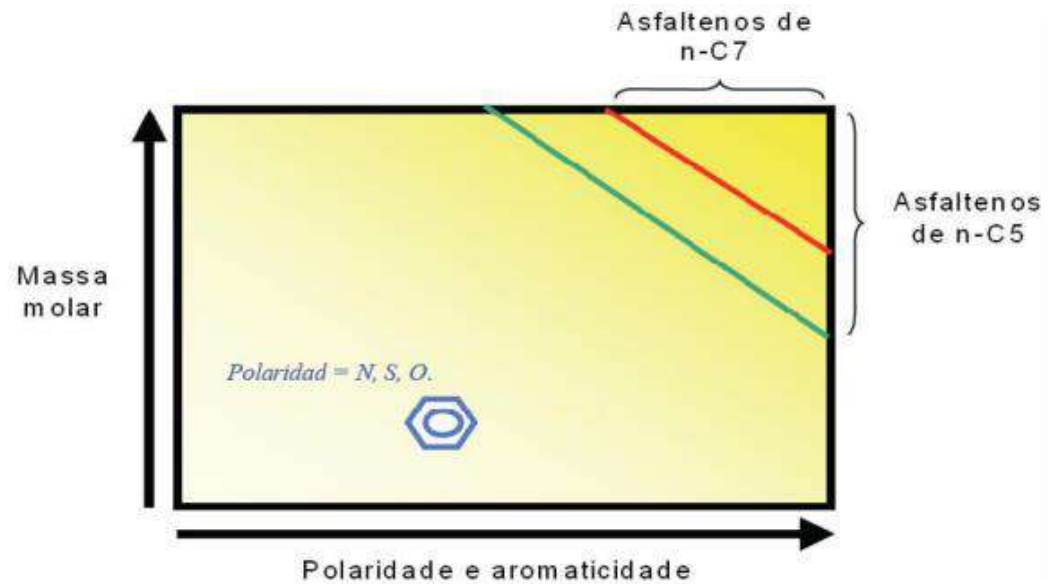
2.3.4. Obtenção dos asfaltenos

Os asfaltenos podem ser obtidos através do petróleo cru ou a partir de resíduos oriundos do seu processamento, como os da destilação atmosférica e da destilação a vácuo. Devido à sua solubilidade, diferentes frações asfaltênicas podem ser extraídas do mesmo óleo, a depender do hidrocarboneto saturado utilizado no processo de extração (SILVA, 2013).

As subclasses de asfaltenos mais reportadas na literatura são as obtidas através de precipitação utilizando n-pentano, designada de C5, e n-heptano, designada de C7. A fração que não precipita nesses hidrocarbonetos é denominada de maltenos, o qual possui uma grande quantidade de resinas (MAIA FILHO, 2010). A Figura 10 exhibe o diagrama hipotético que representa as características dos asfaltenos precipitados a partir de n-pentano (C5) e a partir de n-pentano (C7). Nele pode-se perceber que propriedades como massa molar, polaridade e

aromaticidade dos asfaltenos são diretamente proporcionais ao tamanho da cadeia carbônica do agente floculante (n-pentano e n-heptano) a partir do qual eles foram obtidos.

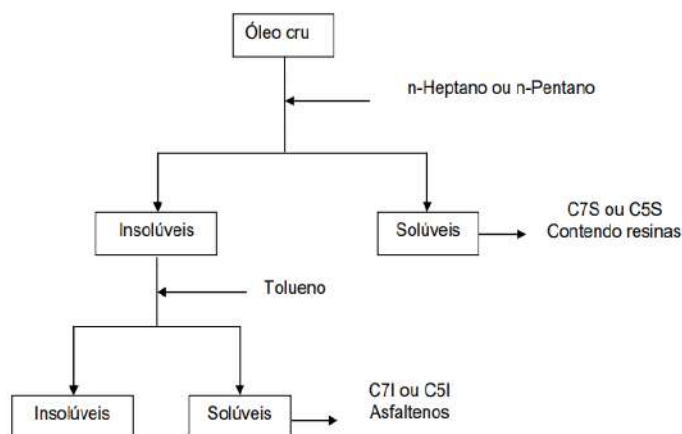
Figura 10 - Características moleculares dos asfaltenos precipitados por hidrocarbonetos saturados.



Fonte: SILVA, 2013.

No procedimento para extrair asfaltenos e resina do petróleo, adiciona-se um solvente (geralmente n-heptano ou n-pentano) ao óleo cru. Para a obtenção dos asfaltenos, solubiliza-se o precipitado em tolueno e realiza-se a evaporação do solvente (SILVA, 2013). O processo de extração de asfaltenos está ilustrado na Figura 11:

Figura 11 - Representação da extração de asfaltenos e resinas a partir do óleo cru.



Fonte: SILVA, 2013.

3. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE ASFALTENOS

O entendimento das propriedades interfaciais de asfaltenos pode ajudar a solucionar os problemas de garantia de escoamento, de estabilidade de petróleo e também melhorar a recuperação de óleo. A interação entre asfaltenos e outros aditivos químicos utilizados na indústria de O&G, a adsorção dessas frações na interface e o efeito do solvente precipitante tem sido discutido na literatura.

Mohammadi e colaboradores (2020) estudaram a cinética de adsorção dos asfaltenos na interface heptol-água utilizando proporções diferentes de heptano:tolueno (heptol) e o efeito da concentração de asfaltenos. Foi observado que a IFT diminui com o aumento da concentração de asfaltenos, independente da proporção do solvente utilizado. Por outro lado, para determinada concentração de asfaltenos, quanto maior a proporção heptano:tolueno, mais evidente é a migração dos asfaltenos do seio da solução para a interface heptol-água.

Soleymanzadeh e colaboradores (2020) investigaram o efeito da salinidade e da presença de asfaltenos em um óleo iraniano na IFT com uma salmoura. Surpreendentemente, observou-se que o principal parâmetro para analisar o efeito dos asfaltenos na IFT não foi a sua concentração ou a proporção asfalto/resina, mas sim o *colloidal instability index* (CII). A estabilidade do óleo relaciona-se com sua migração dos asfaltenos para a interface. Eles observaram que quanto mais instável era o óleo, mais asfaltenos migravam para a interface e conseqüentemente diminuía a IFT e vice-versa.

Hamidian e colaboradores (2020) avaliaram o efeito de diferentes eletrólitos na atividade interfacial de asfaltenos e resinas por meio de medidas de IFT usando o modelo de decaimento mono-exponencial. Os resultados revelaram que a atividade superficial de resinas pouco aromáticas e com muitos oxigênios foi maior que a atividade dos asfaltenos, o que sugere que a presença desses heteroátomos favoreçam a migração dessa fração para a interface. Para os sais de cloreto, foi visto que os cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) possuem mais afinidade pelas resinas e asfaltenos, quando comparados aos cátions monovalentes (K^+ e Na^+). Já para os sais de sulfato (SO_4^{2-}), não foram observados a redução da IFT de modo significativo. Outro ponto relevante foi o aumento da atividade interfacial dos asfaltenos em alta temperatura. Ao contrário do observado com os sistemas contendo resinas, os asfaltenos, a 75 °C, apresentaram uma IFT menor com os sais de cátions monovalentes do que com os sais de cátions bivalentes.

Farhadi e colaboradores (2021) investigaram o efeito da salinidade na IFT entre óleo cru e salmoura de modo experimental e simulado. Eles mediram a tensão interfacial entre o óleo e

água do mar com diferentes níveis de salinidade e observaram que os dados obtidos corroboram o modelo teórico. Para salmouras de baixa salinidade, a redução no IFT aumenta de forma diretamente proporcional à salinidade. Porém, a máxima redução de IFT ocorre no ponto ótimo de salinidade e o aumento de salinidade prejudica a redução da IFT.

Alves e colaboradores (2022), estudaram a influência de asfaltenos, resinas e suas misturas na estabilidade de emulsão e na tensão interfacial água-óleo. O tamanho molecular é um fator crucial no comportamento desses materiais na interface, já que as moléculas de asfaltenos e as de resinas de baixa fração molar apresentaram uma maior atividade interfacial causando maior redução do IFT e longos tempos de equilíbrio. Por outro lado, as frações com alto peso molar obtiveram uma redução sutil da IFT e tempos de equilíbrio menor. Esse comportamento foi observado apesar do efeito da solvatação das resinas modificar a condição dispersiva dos asfaltenos no seio da solução, o que levaria à uma redução do IFT.

Zhang e colaboradores (2021) estudaram a relação entre a estrutura molecular e a migração dos asfaltenos para a interface. Os autores propuseram um modelo que presume o processo de difusão das moléculas polares do óleo para a interface. Os resultados mostraram que nos sistemas contendo óleo cru, o modelo proposto funciona adequadamente. No entanto, para os sistemas contendo apenas os asfaltenos, houve algumas diferenças entre o experimental e o simulado. O valor de IFT no sistema asfaltenos-água apresenta uma queda contínua de IFT, entretanto quando há um surfactante de um único componente, o IFT se aproxima assintoticamente a um valor fixo, sugerindo que os asfaltenos tem mais de um componente ativo na interface.

Morales e colaboradores (2021), estudaram o efeito dos asfaltenos e do naftenato de sódio na redução do IFT e formação de emulsões estáveis através de simulações baseado em modelos matemáticos. Eles observaram que as moléculas de asfaltenos sem heteroátomos são menos ativas na interface óleo-água, quando comparados com os asfaltenos com oxigênios na sua estrutura. Tal comportamento reforça que a presença de heteroátomos do tipo oxigênio favorecem a redução de IFT. Para as simulações contendo as moléculas de asfaltenos sem heteroátomos foi necessária uma concentração de naftenato quase 10 vezes maior para o sistema alcançar o IFT de 35 mN/m quando comparada com as simulações contendo os asfaltenos com átomos de oxigênio. No primeiro caso, a redução de tensão é devido a um filme uniforme de naftenato que se forma na interface e direciona as moléculas de asfaltenos para a fase oleosa. Já no caso de asfaltenos com oxigênio, asfaltenos e naftenatos permanecem juntos na interface, diminuindo ainda mais o IFT.

Ashoorian e colaboradores (2021), analisaram a evolução das camadas adsorvidas de asfaltenos na interface óleo-água através de IFT e de um novo procedimento de caracterização baseado na equação de Young-Laplace. Os resultados mostraram que esse novo procedimento obteve êxito para detectar o parâmetro de interesse do estudo (evolução da camada de asfaltenos adsorvida), pois através de seus picos foi possível detectar a formação de multicamadas de asfaltenos. Eles observaram que o tempo é um fator crucial para a transição de uma camada normal de asfaltenos adsorvidos para um filme complexo e rígido. O tempo mínimo para a migração foi de cerca de 3200 segundos.

A injeção de surfactantes como método de EOR é frequentemente estudada e por isso, alguns autores avaliaram a atividade interfacial de asfaltenos na presença de surfactantes, como Kiani *et al.*, (2020), Liu *et al.*, (2021) e Wang *et al.*, (2022).

Kiani e colaboradores (2020) analisaram as interações entre os asfaltenos e um surfactante de baixa energia superficial. Eles observaram a diminuição do tamanho dos agregados de asfaltenos de 1,4 para 0,7 nm, e, conseqüentemente, redução da tensão interfacial água-óleo. Liu e colaboradores (2021), analisaram o efeito sinérgico entre asfaltenos e um surfactante na interface óleo-água. A estabilidade da interface estudada é dependente da concentração tanto de asfaltenos quanto do surfactante. Além disso, notou-se um efeito sinérgico ou competitivo entre os dois na interface óleo-água que governa o tipo de emulsão formada. Wang e colaboradores (2022) estudaram o mecanismo da redução da IFT através da ação dos asfaltenos, no qual analisaram a eficiência dos asfaltenos em reduzir essa tensão na presença de sal e de surfactante. Tanto a adição de asfaltenos quanto a de surfactante provocam a redução da IFT. A adição de asfaltenos na fase óleo e a de surfactante na fase aquosa simultaneamente reduz ainda mais a tensão interfacial devido ao efeito sinérgico existente. Por fim, foi observado que, para uma faixa de concentração específica, a capacidade dos asfaltenos em reduzir o IFT e a taxa de adsorção na interface aumentam com o decréscimo da concentração.

A precipitação de asfaltenos é um grave problema para o escoamento do petróleo produzido e a predição quanto a precipitação e a estabilidade desse sistema é de suma importância para a indústria de O&G. Shamsavani e colaboradores (2021), estudaram o impacto da fase aquosa emulsionada em óleo sintético na precipitação de dois tipos de asfaltenos (M1 e A1). Eles observaram que as emulsões contendo o asfalteno M1 foram desestabilizadas a 70 °C e a maior parte dos asfaltenos encontram-se distante da interface, o que provocou o aumento da sua precipitação. Já as emulsões contendo os asfaltenos A1 resistiram a temperaturas de até 70 °C, e por isso sua precipitação não teve um aumento significativo. Yarranton e Baydak (2022) estudaram o impacto da composição da fase orgânica na estabilidade de emulsões água-

óleo. Eles observaram que a precipitação dos asfaltenos tem efeito na estabilidade da emulsão, principalmente porque ela diminui a oferta de estabilizadores de emulsão, prejudicando sua estabilidade. Além disso, os resultados também mostraram que emulsões preparadas com n-alcenos tendem a aumentar a medida que o número de carbonos do n-alceno aumenta.

Tabela 5 - Resumo de todos os artigos.

Propriedade interfacial	Efeitos avaliados	Concentração de asfaltenos	Ano	Referência
IFT e Adsorção	Cinética de adsorção na interface heptol-água	0,001-30% em massa	2020	Mohammadi <i>et al.</i>
IFT	Efeito da salinidade e dos asfaltenos no IFT	3-10% em massa	2020	Aboozar <i>et al.</i>
IFT	Efeito das nanoestruturas dos asfaltenos	4 g/L	2020	Schuler <i>et al.</i>
IFT	Efeito do surfactante na tensão asfaleno-água	0-1 g/L	2020	Kiani <i>et al.</i>
IFT	Atividade interfacial de asfaltenos e resinas	4-10% em massa	2020	Hamidian <i>et al.</i>
IFT	Relação entre estrutura e atividade interfacial dos asfaltenos	0-5% em massa	2021	Zhang <i>et al.</i>
IFT	Dinâmica dos asfaltenos na interface óleo-água	0-0,2 mol/L	2021	Morales <i>et al.</i>
Adsorção	Evolução das camadas de asfaltenos na interface	3 g/L	2021	Ashoorian <i>et al.</i>
IFT	Efeito de surfactantes e asfaltenos na interface tolueno-água	0-1000 ppm	2021	Liu <i>et al.</i>
Precipitação de asfaltenos	Instabilidade de asfaltenos na presença de emulsões aquosas	1000-3000 ppm	2021	Shahsavani <i>et al.</i>
IFT	Efeito da salinidade no IFT	1,65% em massa	2021	Farhadi <i>et al.</i>
IFT	Influência de asfaltenos e resinas na tensão interfacial	500-2000 ppm	2022	Alves <i>et al.</i>
IFT	Mecanismo dos asfaltenos na redução da tensão óleo-água	0,05-3% em massa	2022	Wang <i>et al.</i>

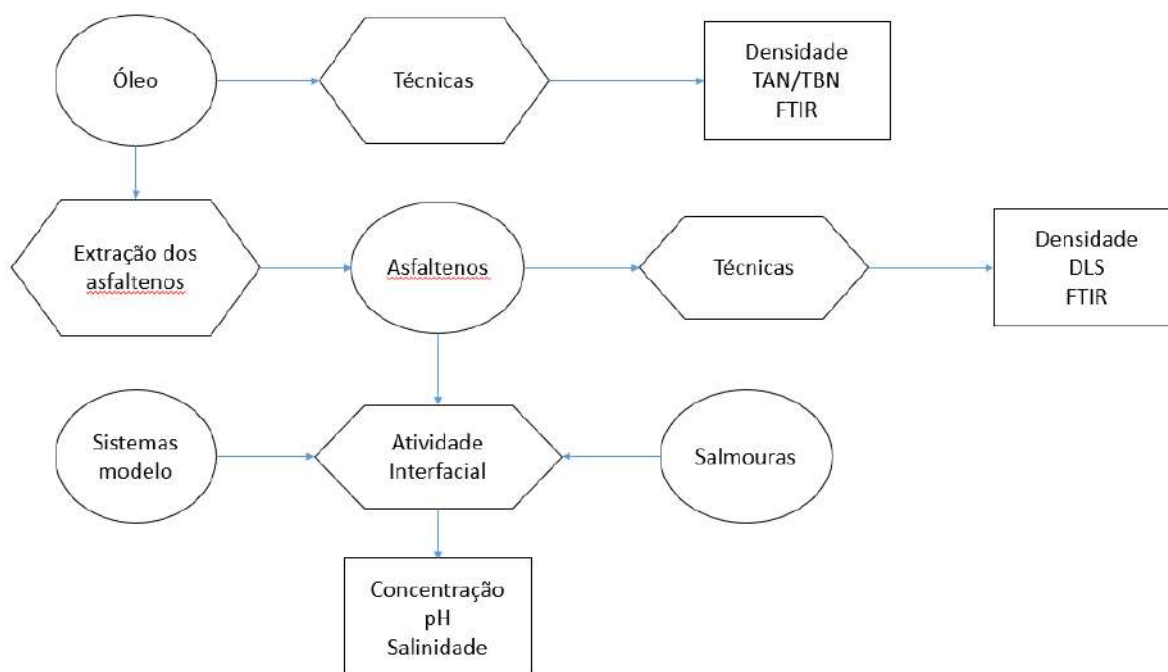
Adsorção e precipitação	Impacto da composição da fase orgânica na emulsão água-óleo	0-12 g/L	2022	Yarranton <i>et al.</i>
-------------------------	---	----------	------	-------------------------

Fonte: elaboração própria

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo é destinado a apresentação detalhada dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Ele está dividido em três seções. Primeiramente são apresentadas as etapas de caracterização do óleo cru oriundo do pré-sal brasileiro, seguida da extração e caracterização dos asfaltenos. A segunda parte deste capítulo compreendeu os estudos de avaliação da atividade interfacial de sistemas modelos (tolueno-água). Por fim, são descritos os métodos utilizados na avaliação das propriedades interfaciais de sistemas contendo os asfaltenos, no qual estudou-se o efeito da concentração de asfaltenos, salinidade e pH. A Figura 12 ilustra o esquema dos métodos utilizados nesse trabalho.

Figura 12 - Esquema para a avaliação da atividade interfacial dos asfaltenos.



Fonte: elaboração própria.

4.1. MATERIAIS

Neste trabalho utilizou-se uma amostra de petróleo oriundo do Pré-sal brasileiro. Para a extração dos asfaltenos do óleo cru foi utilizado n-heptano com 99% de pureza da marca Synth. Para a preparação da solução de asfaltenos, foi utilizado tolueno com pureza de 99,5% da marca Química Moderna. Para a preparação das soluções salinas, foram utilizados os sais cloreto de sódio (NaCl), e cloreto de magnésio (MgCl₂), com pureza de 99,5% da marca Synth. A água ultrapura destilada foi obtida através do purificador da marca Sartorius. Os equipamentos utilizados nos experimentos estão dispostos na Tabela 6:

Tabela 6 - Equipamentos utilizados nos experimentos.

Equipamento	Modelo	Marca
Banho ultrassônico	Symphony	VWR
Centrífuga	NT810	Novatecnica
Estufa	NT513	Novatecnica
Balança analítica	ME204	Mettler Toledo
Analizador da forma da gota (DSA)	100e	KRUSS
Espectrômetro de FTIR	IRAffinty-1	Shimadzu
pH-metro	SD20	Mettler Toledo

Fonte: elaboração própria

4.2. PROCEDIMENTOS

4.2.1. Caracterização do óleo

O óleo cru extraído dos reservatórios do Pré-sal foi caracterizado através dos ensaios de análise SARA (teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), número total de ácidos (TAN) e número total de bases (TBN), densidade, °API (*American Petroleum Institute*) e viscosidade.

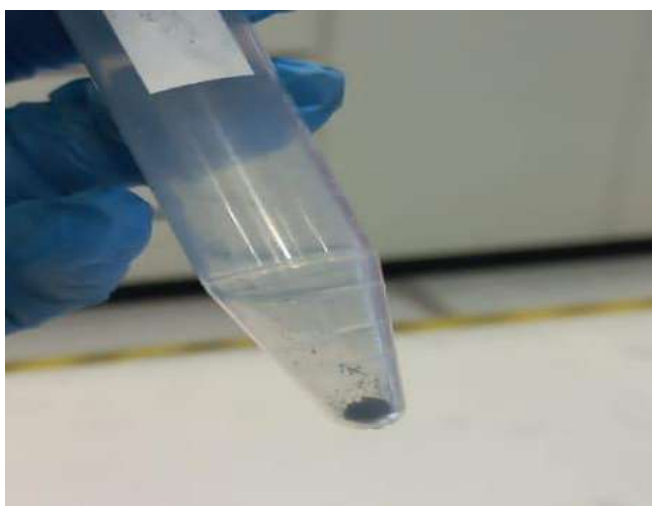
A análise SARA foi realizada pelo laboratório LRAP (Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo), cujo procedimento experimental foi baseado no IP 143, que utiliza a precipitação de asfaltenos em n-heptano e uma mistura de solventes para a precipitação de saturados, aromáticos e as resinas. As normas ASTM D664 e D2896 foram utilizadas para a obtenção do número total de ácidos (TAN) e número total de bases (TBN), respectivamente. As medidas de densidade do óleo foram realizadas no densímetro Mettler Toledo DM40. As medidas de viscosidade do óleo foram realizadas no viscosímetro da AntonParr (Modelo DMA 4200M) que utiliza um método eletromagnético para a obtenção dos valores de viscosidade.

4.2.2. Extração dos asfaltenos

A extração dos asfaltenos ocorreu através de uma mistura de n-heptano ao óleo cru, na proporção de 40 mL de n-heptano para 1 g de óleo. Essa mistura foi levada ao banho

ultrassônico por 2 horas e permaneceu sob agitação magnética por 24 horas. Posteriormente, a mistura foi centrifugada a 3000 rpm por 15 minutos para promover a separação dos precipitados de asfaltenos. A fase líquida, composta pelas frações de maltenos, foi descartada e os asfaltenos (fase precipitada) foram lavados com n-heptano e centrifugados novamente, para remoção total das frações de maltenos. Essa etapa foi repetida por cerca de 10 vezes, ou até o sobrenadante estar translúcido, indicando que não havia nenhum vestígio de óleo. A amostra de asfaltenos foi seca numa estufa a 60 °C por 24 horas e reservada para o uso posterior. O material resultante é um sólido negro brilhante, como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13 - Asfaltenos sólidos.



Fonte: elaboração própria.

4.2.3. Preparação das soluções de asfaltenos

A solução de asfaltenos na concentração de 1000 ppm foi preparada através da pesagem de 0,5000 g de asfaltenos extraídos do óleo cru em balança analítica, que logo após foram dissolvidos em tolueno e avolumados para obter 50 mL da solução de asfaltenos na concentração desejada. Dessa solução foram retiradas alíquotas que foram diluídas para a preparação de soluções de asfaltenos de 10, 30, 50, 100, 500 e 1000 ppm. Essas soluções foram utilizadas nos ensaios de densidade, tensão interfacial e também nos ensaios para a medida de tamanho de partícula.

As densidades das soluções de asfaltenos foram medidas pois são essenciais para a realização dos ensaios de tensão interfacial, tal como discutido na seção 2.1 durante a discussão da Lei de Young-Laplace. Cerca de 5 mL de cada solução foram transferidos para uma seringa e esse volume foi inserido no densímetro, cujo princípio de funcionamento é a oscilação

vibratória. Os ensaios foram feitos em duplicata e entre cada medição houve a lavagem do equipamento com tolueno, água e acetona para que não houvesse contaminação.

4.2.4. Caracterização dos asfaltenos e de suas soluções

A caracterização dos asfaltenos foi realizada através de medidas de tamanho de partícula e por espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Para a análise de FTIR, 20 mg das amostras foram misturados com 200 mg de KBr, que havia sido previamente pulverizado. O composto resultante foi comprimido sob alta pressão, gerando um *pellet* de KBr. Esse *pellet* foi inserido em um espectrômetro para gerar o espectro de FTIR entre os comprimentos de onda de 4000 e 400 cm^{-1} . Esse ensaio foi realizado no Instituto de Química da UFRJ.

O tamanho das partículas de asfaltenos em solução foi determinado por dispersão de luz dinâmica (DLS) usando um Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument, Alemanha). Esta técnica é baseada em uma medida da taxa de difusão de partículas devido ao movimento browniano e pode medir diâmetros de partículas que variam de 1 nm a 1000 nm. Para determinar o tamanho das partículas, é necessário medir, a priori, a viscosidade, a absorbância e o índice de refração (IR) das misturas de asfaltenos. Os experimentos foram conduzidos analisando a dispersão da luz em um comprimento de onda de 633 nm. Todas as soluções de asfaltenos foram submetidas a sonicação por 30 minutos antes dos testes DLS para quebrar alguns aglomerados nessas soluções. Cada análise foi realizada em triplicata a 60 °C, e os dados foram expressos como distribuição média de volume. Os ensaios de DLS foram realizados em colaboração com o laboratório SuperNANO do Instituto de Química da UFRJ, localizado no Pólo de Xistoquímica.

4.2.5. Preparação das salmouras

Soluções de NaCl e MgCl_2 foram preparadas nas concentrações de 1,0, 0,50 e 0,10 mol/L. A preparação das soluções de NaCl teve início com a pesagem de 58,45 g desse sal e essa massa foi dissolvida em água destilada e avolumada até 1 litro, para formar uma solução 1,0 mol/L. Houve a diluição volumétrica dessa solução de NaCl para o preparo das demais, como descrito na Tabela 7.

Tabela 7 - Preparo das soluções de NaCl.

Concentração (mol/L) da solução de NaCl	Massa de NaCl pesada (g)	Volume da solução de NaCl 1,0 mol/L utilizado (mL)	Volume total (mL)
1,0	58,45	-	1000
0,5	-	500	1000
0,1	-	100	1000

Fonte: elaboração própria.

De forma análoga ao preparo da solução de NaCl, a preparação das soluções de MgCl₂ ocorreu através da pesagem de 95,21 g desse sal. Essa massa foi dissolvida em água destilada e avolumada até 1 litro, para formar uma solução 1,0 mol/L. Essa solução foi utilizada também para o preparo das soluções de MgCl₂ mais diluídas, de 0,5 e 0,1 mol/L, como mostra a Tabela 8:

Tabela 8 - Preparo das soluções de MgCl₂.

Concentração (mol/L) da solução de MgCl ₂	Massa de MgCl ₂ pesada (g)	Volume da solução de MgCl ₂ 1,0 mol/L utilizado (mL)	Volume total (mL)
1,0	95,21	-	1000
0,5	-	500	1000
0,1	-	100	1000

Fonte: elaboração própria.

4.2.6. Caracterização das salmouras

As salmouras foram caracterizadas através de medidas de pH e de densidade e do cálculo da força iônica. Para as medidas de pH, cerca de 20 mL de cada solução (0,1, 0,5 e 1,0 mol/L das soluções de NaCl e MgCl₂) foram transferidas para um bécher contendo um agitador e o eletrodo do pH-metro. A cada medição, o eletrodo foi lavado com água destilada para que não houvesse contaminação cruzada. As medidas de densidade foram realizadas no densímetro da Mettler Toledo, modelo DM40.

Para o cálculo da força iônica, foi utilizada a Equação 2:

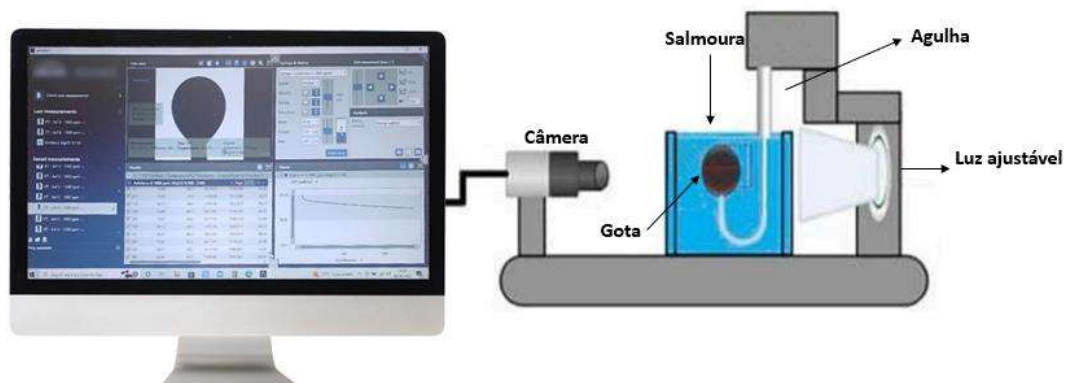
$$I = \sum \frac{C_i \cdot (Z_i)^2}{2} \quad (2)$$

Onde I é a força iônica do sal, C_i e Z_i são a concentração e a carga dos íons em solução, respectivamente.

4.2.7. Medição da tensão interfacial

Os ensaios de tensão interfacial foram realizados no analisador da forma da gota a 60 °C, pelo método de gota pendente. Nestes experimentos, a fase oleosa foi colocada em uma seringa, que foi conectada a uma agulha em forma de U. Essa agulha foi imersa em uma cubeta preenchida com a fase aquosa de interesse, onde foi feita uma gota da fase oleosa. Uma câmera capturou o perfil da gota e, através da equação de Young-Laplace, calculou os valores de tensão interfacial. Os dados de IFT foram coletados uma vez a cada 10 segundos por um total de 90 minutos e os ensaios foram feitos em duplicata. A Figura 14 apresenta a ilustração do esquema de medição da IFT pelo método da gota pendente.

Figura 14 - Representação de um ensaio de IFT.



Fonte: elaboração própria.

Os fluidos utilizados como fase aquosa e fase oleosa nos ensaios de tensão interfacial são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9 - Fluidos utilizados nos ensaios de IFT.

Ensaio	Fase oleosa	Fase aquosa
1	Tolueno	Água destilada
2		NaCl 0,1 mol/L
3		NaCl 0,5 mol/L
4		NaCl 1,0 mol/L
5		MgCl ₂ 0,1 mol/L
6		MgCl ₂ 0,5 mol/L
7		MgCl ₂ 1,0 mol/L
8	Solução 10 ppm de asfaltenos em tolueno	NaCl 1,0 mol/L
9	Solução 50 ppm de asfaltenos em tolueno	
10	Solução 100 ppm de asfaltenos em tolueno	
11	Solução 1000 ppm de asfaltenos em tolueno	Água destilada
12		NaCl 0,1 mol/L
13		NaCl 0,5 mol/L
14		NaCl 1,0 mol/L
15		MgCl ₂ 0,1 mol/L
16		MgCl ₂ 0,5 mol/L
17		MgCl ₂ 1,0 mol/L
18		NaCl com pH = 4
19		NaCl com pH = 10

Fonte: elaboração própria.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DOS ASFALTENOS

A Tabela 10 apresenta as principais propriedades do óleo extraído dos reservatórios do Pré-sal. A partir dos dados apresentados na Tabela 10 é possível classificar o óleo utilizado nesse trabalho como um óleo médio, baseando-se ao valor do seu °API. Em relação aos compostos polares, ele é classificado como um óleo não-ácido, porém o teor de ácidos não é negligenciável. Além disso, esse óleo também apresenta uma quantidade expressiva de compostos básicos, dado o resultado de TBN.

Tabela 10 - Propriedades do óleo.

Propriedades do óleo	
°API	26,81
Densidade a 60 °C (g/cm ³)	0,86
Viscosidade a 60 °C (mPa.s)	10,77
TAN (mg KOH/g)	0,37
TBN (mg KOH/g)	3,79

Fonte: elaboração própria.

O resultado da análise SARA apresentado na Tabela 11. O baixo teor de asfaltenos no óleo é considerado crítico, segundo o índice de instabilidade coloidal (CII).

Tabela 11 - Análise SARA.

Análise SARA	% m/m
Saturados	56
Aromáticos	21
Resinas	22
Asfaltenos	1

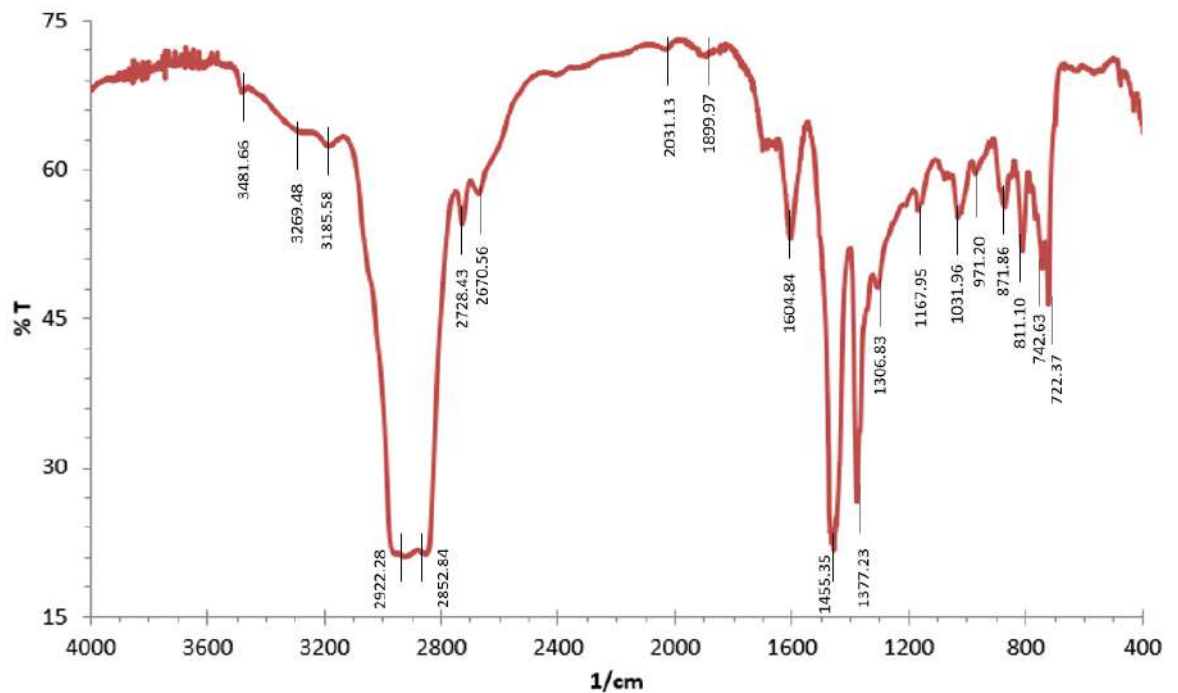
Fonte: elaboração própria.

O CII do óleo calculado através da metodologia apresentada por Soleymanzadeh e colaboradores (2020), equação 3, é 1,32. Esse resultado indica que o teor de 1% de asfaltenos nesse óleo é crítico para os problemas de instabilidade e para a garantia de escoamento (SOLEYMANZADEH *et al.*, 2012).

$$\text{CII} = \frac{\% \text{ Saturados} + \% \text{ Asfaltenos}}{\% \text{ Aromáticos} + \% \text{ Resinas}} \quad (3)$$

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é importante para a caracterização estrutural e molecular dos compostos presente no petróleo. A partir dessas informações foi possível observar a variedade de grupos funcionais presentes no óleo, já indicados nas análises de TAN e TBN. O espectro obtido pela técnica de FTIR do óleo cru é mostrado na Figura 15. Na Tabela 12 é apresentada as relações entre os grupos funcionais observados no espectro e o número de onda correspondente.

Figura 15 - Espectro de FTIR do óleo cru.



Fonte: elaboração própria.

Tabela 12 - Interpretação das bandas presentes no espectro de FTIR do óleo.

Banda (1/cm)	Interpretação
3461,66	
3269,48	Bandas de estiramento O-H e N-H
3185,58	
2922,28	Estiramento simétrico de ligação C-H em C sp ³
2852,84	Estiramento simétrico de ligação C-H em C sp ²
2728,43	Estiramento simétrico de ligação C-H em C sp
2670,56	Estiramento de ligação C-H em aldeído ou cetona
2031,13	Banda harmônica
1899,97	Estiramento de ligação C=O
1604,84	Estiramento simétrico de ligação C=C em anel aromático
1455,35	Estiramento assimétrico de ligação C=C em anel aromático
1377,23	Deformação simétrica de ligação C-H em C sp ³
1306,83	Deformação simétrica de ligação C-H em C sp ²
1167,95	Deformação plana de ligação C-H em compostos aromáticos
1031,96	Estiramento de ligação S=O em sulfóxidos
971,0	Estiramento de ligação C-O
871,86	
811,10	Deformação fora do plano de ligação C-H em compostos aromáticos
742,63	
722,37	Deformação fora do plano de ligação C-H em compostos aromáticos e deformação de ligação C-H em C sp ² (indicativo de que há alcanos lineares com 4+ carbonos)

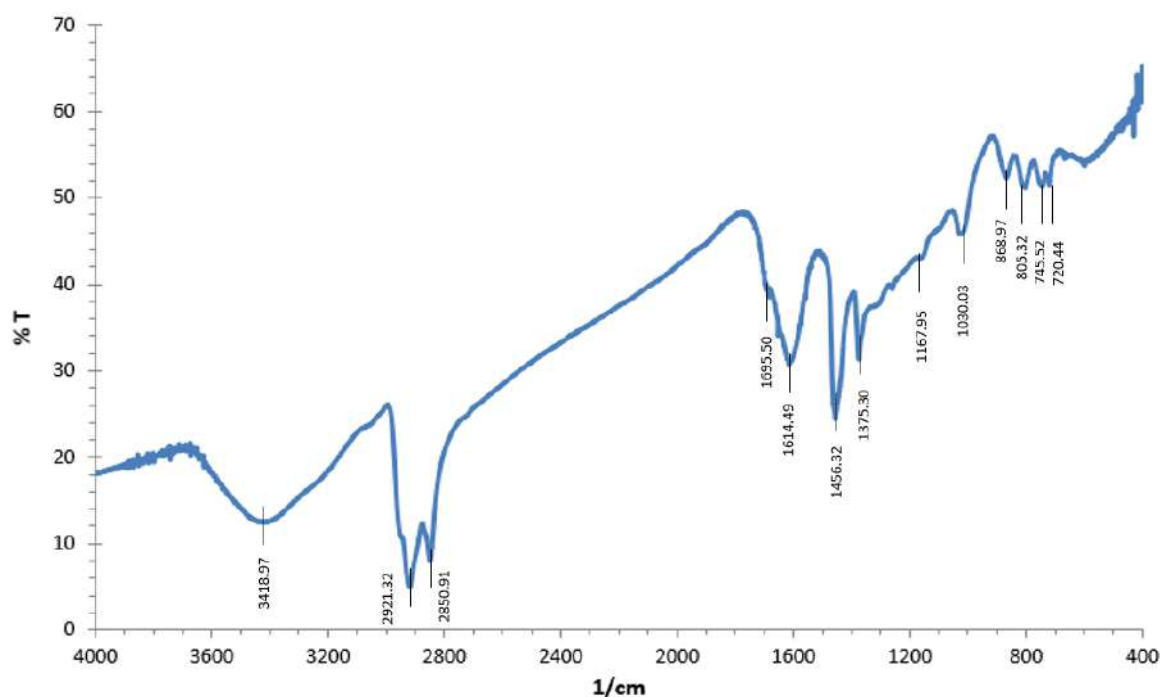
Fonte: elaboração própria baseada em Asemani & Rabbani, 2016.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Os asfaltenos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) para a caracterização estrutural e identificação dos principais grupos funcionais presentes em suas estruturas e também por tamanho de partícula.

A Figura 16 apresenta o espectro de FTIR dos asfaltenos e assim como foi visto no espectro do óleo cru, é possível observar os principais grupos funcionais presentes na estrutura molecular dessa fração. A Tabela 13 apresenta a correlação entre os grupos funcionais e o número de onda correspondente.

Figura 16 - Espectro de FTIR da solução de asfaltenos.



Fonte: elaboração própria.

Tabela 13 - Interpretação das bandas presentes no espectro de FTIR dos asfaltenos.

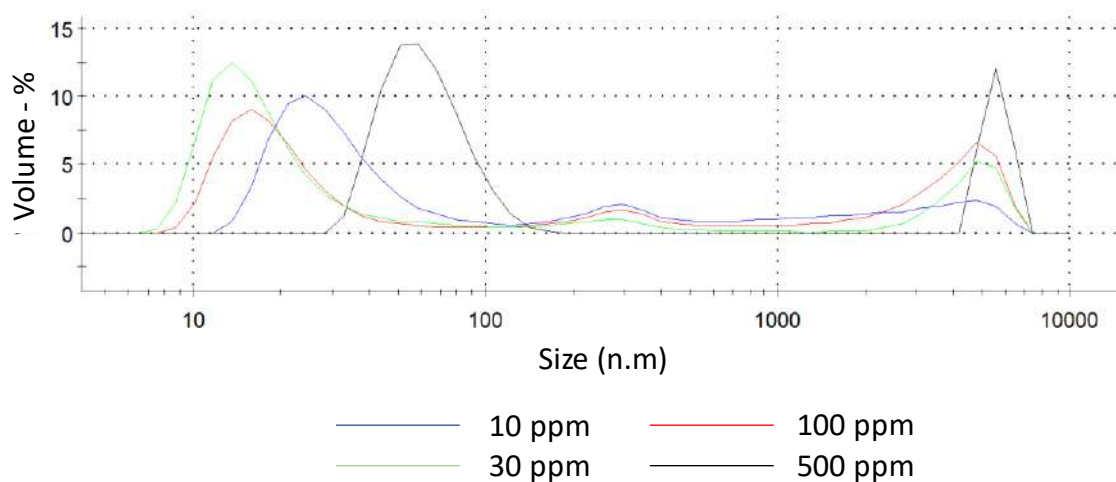
Banda (1/cm)	Interpretação
3418,97	Banda ampla de estiramento O-H
2912,32	Estiramento assimétrico de ligação C-H em CH ₂
2850,91	Estiramento simétrico de ligação C-H em CH ₃ e assimétrico de ligação C-H em CH ₂
1695,50	Estiramento de ligação C=O em amidas secundárias
1614,49	Estiramento simétrico de ligação C=C em anel aromático

1456,32	Estiramento assimétrico de ligação C=C em anel aromático, deformação simétrica de ligação C-H em CH ₂ e assimétrica de ligação C-H em CH ₃
1375,30	Deformação simétrica de ligação C-H em CH ₃
1167,95	Deformação plana de ligação C-H em compostos aromáticos
1030,03	Estiramento de ligação S=O em sulfóxidos
868,97	
805,32	Deformação fora do plano de ligação C-H em compostos aromáticos
745,32	
720,44	Deformação fora do plano de ligação C-H em compostos aromáticos e deformação de ligação C-H em CH ₂ (indicativo de que há alcanos lineares com 4+ carbonos)

Fonte: elaboração própria baseada em Asemani & Rabbani, 2016.

A Figura 17 apresenta os resultados de tamanho de partícula das soluções de asfaltenos em função da concentração. É possível observar que apesar do aumento da concentração de asfaltenos favorecer o aumento do tamanho da partícula, nota-se uma heterogeneidade na distribuição do tamanho das partículas, sugerindo a formação de grandes *clusters*, já que houve populações com tamanho acima de 1000 nm. Acredita-se que a estrutura molecular dos asfaltenos favoreça a interação intermolecular e a aglomeração desses compostos, como discutido na seção 2.3.3. Mansur e colaboradores (2012), relataram os principais parâmetros que influenciam no tamanho da partícula de asfaltenos, como tipo de solvente, concentração e temperatura. Eles concluíram que o tamanho tende a diminuir com a redução da concentração de asfaltenos e a adição de um aditivo dispersante (MANSUR *et al.*, 2012). O tamanho dos asfaltenos é um parâmetro importante, principalmente na migração de aglomerados para a interface, o que pode afetar a difusão de materiais e sua cinética de adsorção na interface (WANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018).

Figura 17 - Tamanho de partícula dos asfaltenos em função da concentração a 60 °C.



Fonte: elaboração própria.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS SALMOURAS

As salmouras foram caracterizadas através da medição do pH, do cálculo da força iônica e da medição da densidade a 60 °C (temperatura utilizada nos ensaios de tensão interfacial). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 14. É possível observar que o pH da solução de NaCl foi neutro enquanto que o da solução de MgCl₂ foi ligeiramente ácido. Isso ocorre devido ao íon Mg²⁺ ter um tamanho pequeno e uma carga alta, o que diminui sua polarizabilidade e contribui para o processo de hidrólise, produzindo alguns íons H⁺ em solução. Já o íon Na⁺ é maior e possui menor carga, o que minimiza a hidrólise e deixa seu pH bem próximo da neutralidade. Como esperado, o aumento da concentração de sal promove um aumento da força iônica e da densidade das soluções. Para a mesma concentração, a força iônica dos sais divalentes é três vezes maior quando comparados a dos sais monovalentes devido à carga do cátion: os sais divalentes tem carga +2, logo precisam do dobro de ânions para que sua carga seja neutralizada em comparação aos sais monovalentes, que possuem carga +1.

As salmouras de NaCl 1,0 mol/L que tiveram o seu pH alterado para os ensaios de IFT foram identificadas no respectivo ensaio.

Tabela 14 - Caracterização das salmouras utilizadas.

Salmoura	pH ($\pm 0,1$)	Força iônica (mol/L)	Densidade a 60°C (g/cm ³) ($\pm 0,001$)
NaCl 0,1 mol/L	7,5	0,1	0,987
NaCl 0,5 mol/L	6,7	0,5	1,002
NaCl 1,0 mol/L	7,1	1,0	1,022
MgCl ₂ 0,1 mol/L	5,9	0,3	0,991
MgCl ₂ 0,5 mol/L	5,5	1,5	1,021
MgCl ₂ 1,0 mol/L	5,8	3,0	1,059

Fonte: elaboração própria.

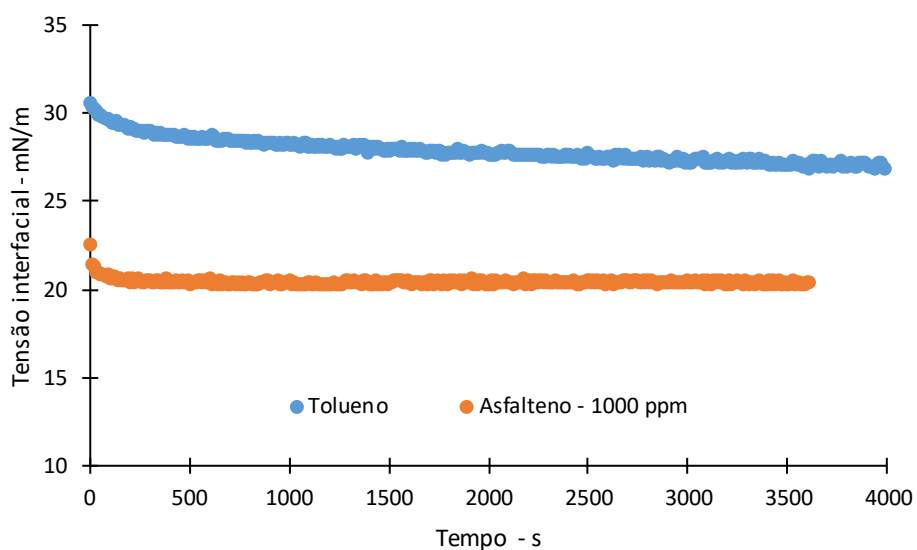
5.4. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL DOS ASFALTENOS

A atividade interfacial dos asfaltenos relaciona-se tanto com a estabilidade dessa fração na fase óleo, dificultando os processos de deposição e precipitação, quanto com a redução das forças capilares no reservatório de petróleo que podem favorecer os processos de recuperação de óleo. Deste modo, avaliou-se a atividade interfacial dos asfaltenos através de medidas de IFT em função dos efeitos de concentração, salinidade e pH, pois entende-se que esses são parâmetros de suma importância em ambos os cenários.

5.4.1. Verificação da atividade interfacial dos asfaltenos

A verificação da atividade interfacial dos asfaltenos foi realizada através da comparação da tensão interfacial entre o sistema tolueno-água e solução asfalteno em tolueno-água, visto na Figura 18. É possível observar que a presença dos asfaltenos diminuiu de modo significativo a IFT do sistema, quando comparada com o óleo modelo (tolueno). Isso ocorre porque os asfaltenos são moléculas anfifílicas e apresentam heteroátomos em sua estrutura, como visto nos resultados de FTIR. Tal característica favorece a migração dos asfaltenos para a interface, o que causa a redução da IFT. Por outro lado, no sistema modelo há a ausência de substâncias polares, o que dificulta a interação entre as fases.

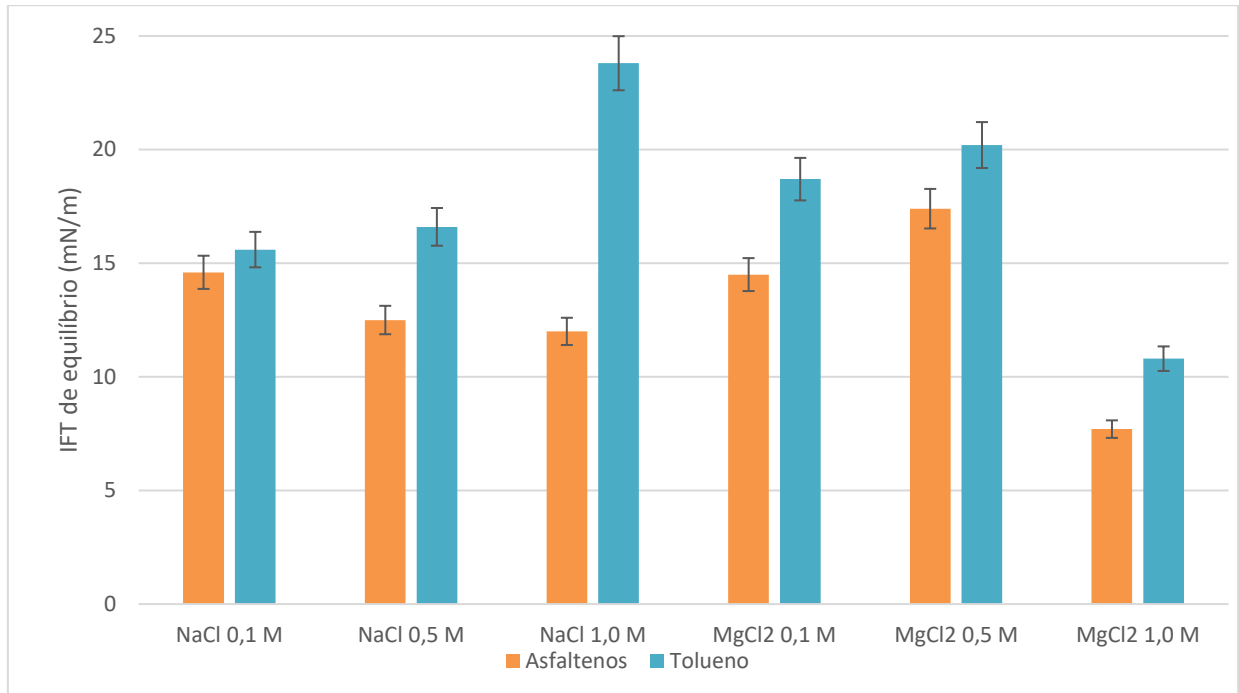
Figura 18 - Tensão interfacial dinâmica entre o sistema tolueno-água e solução asfalteno em tolueno-água a 60 °C.



Fonte: elaboração própria.

A comparação da atividade interfacial entre o sistema modelo e o sistema contendo asfaltenos também foi realizada em ambiente salinos. Mediu-se a IFT entre a solução de asfaltenos 1000 ppm em tolueno ou apenas tolueno e soluções de NaCl e/ou MgCl₂ em diferentes concentrações (0, 0,1, 0,5 e 1,0 mol/L). A Figura 19 apresenta a comparação entre a tensão interfacial de equilíbrio obtida quando a fase oleosa foi a solução de asfaltenos em tolueno e quando foi utilizado apenas tolueno.

Figura 19 - Tensão interfacial de equilíbrio entre as salmouras (NaCl e MgCl₂) em diferentes concentrações e tolueno ou a solução de asfaltenos (1000 ppm) a 60 °C.



Fonte: elaboração própria.

De modo geral, a presença de íons em solução favoreceu a redução da IFT nos sistemas com asfaltenos. Por outro lado, houve um aumento da IFT do sistema modelo em ambientes salinos.

As moléculas do solvente (água) formam uma estrutura de ligações de hidrogênio em forma de gaiola ao redor desses íons inorgânicos (como Na⁺, Mg²⁺ e Cl⁻). Na interface, algumas das ligações de hidrogênio são interrompidas, formando, assim, um ambiente de maior energia para os íons. Nesse cenário, a concentração dos íons no *bulk* é muito maior do que na interface, o que aumentou a polaridade da solução aquosa.

Quando a fase oleosa é pouco polar, como tolueno, o aumento da polaridade da solução aquosa devido a presença de íons dificulta ainda mais a miscibilidade entre as fases, contribuindo para o aumento da tensão entre elas. Como mostrado pela isoterma de Gibbs (Equação 4), quando a concentração de sais inorgânicos em fase aquosa aumenta, a tendência é que a IFT aumente.

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad (4)$$

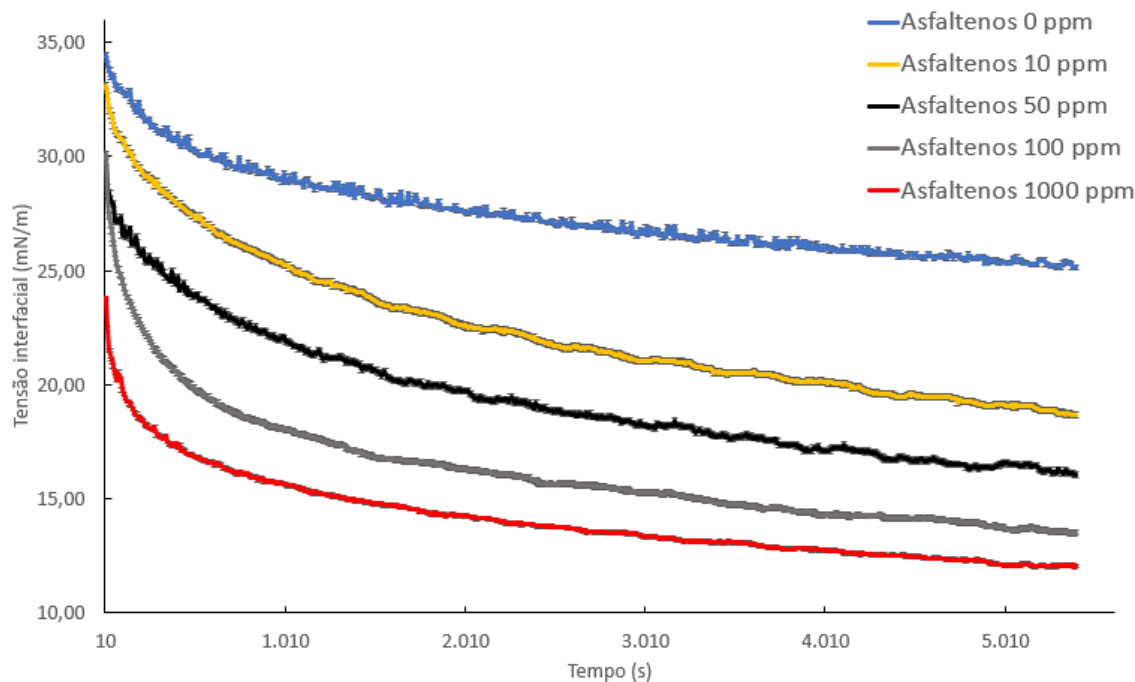
Onde $d\gamma$ é a variação da IFT da solução, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, C é a concentração do componente s e Γ_s é a concentração de excesso de superfície dos componentes. Neste caso, Γ_{sal} é um parâmetro negativo, o que leva a um aumento da IFT quando a concentração de sal aumenta. Essa tendência foi observada em todos os ensaios com tolueno, a exceção da maior concentração de $MgCl_2$ (1,0 mol/L), onde sugere-se que o sistema tenha atingido uma salinidade ótima. Pejmannia e colaboradores (2022) também mediram a IFT entre o tolueno e soluções contendo diferentes concentrações de sal. Eles também observaram um aumento da IFT à medida que a concentração aumentava, em concordância com o observado nesse trabalho (PEJMANNIA *et al.*, 2022).

Outra importante observação foram os valores da tensão interfacial de equilíbrio nos sistemas contendo asfaltenos. A IFT foi menor do que nos ensaios utilizando tolueno devido a presença dos grupos polares supracitados. Devido a esse efeito, é possível concluir que os asfaltenos são agentes ativos na interface, podendo atuar como surfactantes na interface óleo-água e diminuir a tensão entre essas duas fases. Tal atividade interfacial pode ser explicada pela presença de grupos de diferentes polaridades na estrutura dos asfaltenos, assim como sugerido na seção 2.3.1. Como as moléculas de asfaleno apresentam afinidade por ambas as fases (óleo e água), elas tendem a migrar e se adsorver na interface, levando a uma redução do IFT. Já que a estrutura do esqueleto dos asfaltenos é formada por hidrocarbonetos (apolar e hidrofóbico) e grupos com heteroátomos (polar e hidrofílico).

5.4.2. Efeito da concentração de asfaltenos no IFT

De acordo com os resultados de análise SARA, o teor de asfaltenos no óleo original é de 1% m/m. Baseando-se nos resultados iniciais de IFT, optou-se por avaliar o efeito da concentração dos asfaltenos na tensão interfacial na presença de uma solução 1,0 mol/L de NaCl devido aos valores obtidos e também pela possibilidade de comparação com a literatura. Deste modo, mediu-se a IFT entre as soluções de asfaltenos com diferentes concentrações (0, 10, 50, 100 e 1000 ppm) e uma solução 1,0 mol/L de NaCl. A Figura 20 apresenta os resultados desses ensaios.

Figura 20 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos em diferentes concentrações e a solução de NaCl 1,0 mol/L a 60 °C.

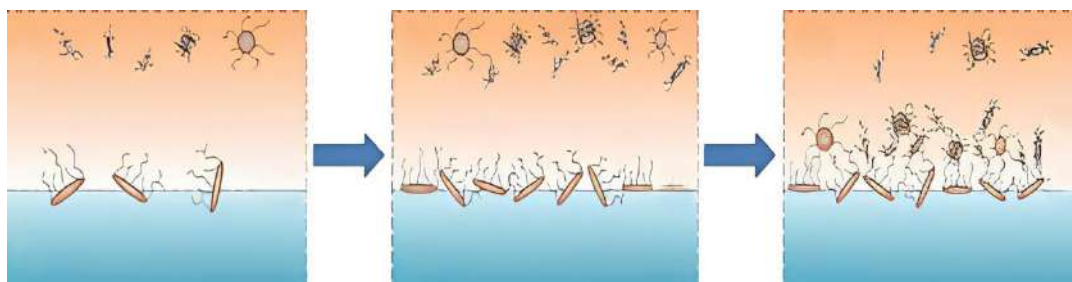


Fonte: elaboração própria.

Os resultados mostraram um grande decréscimo de IFT na presença de asfaltenos quando comparados com o sistema modelo, tolueno, evidenciando a atividade interfacial dos asfaltenos, como já discutido no item 5.4.1. É possível observar na Figura 20 que quanto maior a concentração de asfaltenos na solução, menor foi a tensão interfacial obtida. Isso indica que um número cada vez maior de moléculas de asfaltenos conseguem migrar para a interface óleo-água, diminuindo assim a tensão interfacial do sistema. Essa migração para a interface óleo-água é devido aos grupos funcionais presentes na estrutura dos asfaltenos, como visto nos resultados de FTIR (seção 5.2). Há diversos grupos polares na estrutura dos asfaltenos, como OH, NH₂ e anéis aromáticos, que são apontados como os responsáveis por sua migração para a interface.

Zhang e colaboradores (2021), também mediram a IFT em função da concentração de asfaltenos e concluíram que mais moléculas de asfaltenos migram para a interface à medida que a sua concentração aumenta. Eles sugerem um esquema que ilustra a migração de asfaltenos para a interface em função da concentração, visto na Figura 21 (ZHANG *et al.*, 2021).

Figura 21 - Representação da migração de asfaltenos para a interface.



Fonte: ZHANG et al, 2021.

A solução de asfaltenos 1000 ppm foi escolhida para ser utilizada nos ensaios subsequentes, pois apresentou a maior atividade interfacial dentre os sistemas analisados.

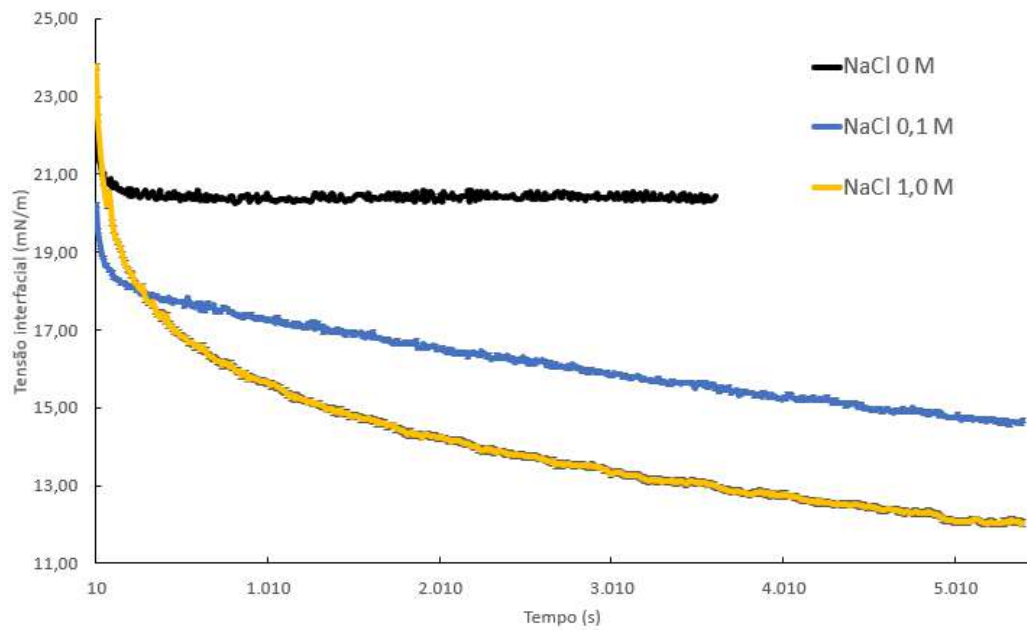
5.4.3. Efeito da salinidade

O efeito da salinidade na atividade interfacial dos asfaltenos foi avaliada a partir das seguintes perspectivas: força iônica e carga do cátion. Para a avaliação da força iônica mediu-se a atividade interfacial dos asfaltenos na presença de soluções de salmoura nas concentrações (0, 0,1 e 1,0 mol/L). Enquanto que para a avaliação do efeito da carga dos íons estudou-se a IFT de asfaltenos na presença de NaCl e MgCl₂.

A. Avaliação da força iônica

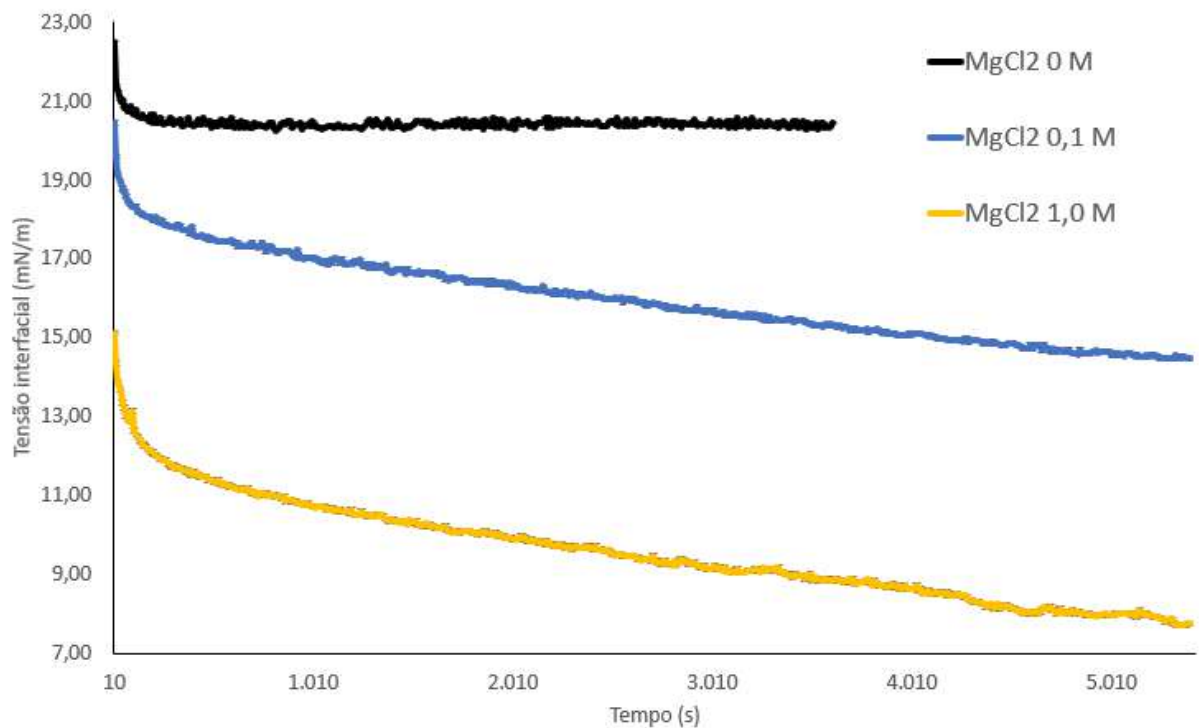
Os resultados de IFT entre a solução de asfaltenos e soluções de NaCl ou MgCl₂ em diferentes concentrações mostraram que há uma redução da tensão interfacial com o aumento da concentração de sal para ambos os sistemas, como mostrado nas Figuras 22 e 23.

Figura 22 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de NaCl em diferentes concentrações a 60°C.



Fonte: elaboração própria.

Figura 23 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de MgCl₂ em diferentes concentrações a 60°C.



Fonte: elaboração própria.

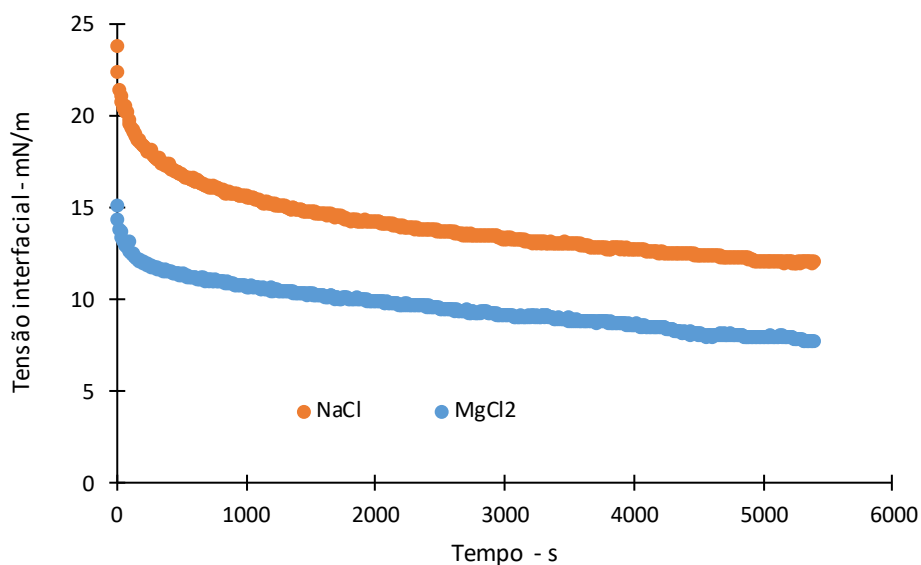
A presença de sal na fase aquosa pode alterar a distribuição de surfactantes naturais na interface devido às forças eletrostáticas e o processo de difusão. Assim, há uma correlação entre

a IFT e a concentração de sal do sistema. Lashkarbolook e colaboradores (2014) reportaram que esse fenômeno acontece devido ao efeito *salting-in*. Que ocorre quando o aumento da salinidade altera a distribuição de componentes com atividade interfacial no óleo em direção à fase aquosa. Ou seja, os sais aceleram a difusão de componentes surfactantes do *bulk* em direção à interface. Logo, acredita-se que os íons localizados próximos a interface interajam mais com os asfaltenos à medida que a concentração de sal aumenta. Esse comportamento promove a tendência de redução da IFT observada nesse trabalho (LASHKARBOLOOK *et al.*, 2014).

B. Avaliação do tipo de sal (carga do cátion)

Os sais NaCl e MgCl₂ estão em abundância nos processos de produção secundária de óleo, o qual injeta-se principalmente a água do mar no reservatório de óleo, e por isso serão avaliados nesse trabalho. Apesar de apresentarem a mesma tendência em relação ao aumento da força iônica, a atividade interfacial dos asfaltenos na presença dessas salmouras apresentaram comportamentos distintos, como visto na Figura 24.

Figura 24 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de MgCl₂ e NaCl 1,0 mol/L a 60 °C.



Fonte: elaboração própria.

É possível observar na Figura 24 que os asfaltenos apresentaram maior atividade na interface na presença da salmoura de MgCl₂. Os principais fatores para esse comportamento são a força iônica do meio e o tamanho cátion.

Como visto nos resultados de TAN e TBN do óleo e também no espectro de FTIR dos asfaltenos, essas frações polares possuem grupos funcionais contendo NH₂, OH e S que dão

origem aos compostos de caráter ácido e/ou básico e por isso, são sensíveis ao pH. Os grupos polares dos asfaltenos em meio básico ($\text{pH} > 7$) se encontram majoritariamente na sua forma aniônica, favorecendo a interação com os cátions. Enquanto que em meio ácido ($\text{pH} < 7$), tais grupos encontram-se protonados, o que favorece a interação com os ânions. A solução de NaCl 1,0 mol/L apresentou $\text{pH} = 7$, enquanto que a solução de MgCl_2 tem um $\text{pH} = 6$, como já discutido na seção 5.3. A protonação de compostos básicos (TBN) favorecem a migração de íons cloreto (Cl^-) para a interface, favorecendo assim, a redução da IFT. Hamidian e colaboradores (2020) mostraram que íons cloretos apresentam atividade interfacial quando comparados aos íons sulfatos (HAMIDIAN *et al.*, 2020).

Além disso, o íon Mg^{2+} tem uma carga duas vezes maior que o íon Na^+ , isso faz com que a atração entre os íons da solução aquosa e os asfaltenos seja maior quando o sal presente é o MgCl_2 , já que há diversos sítios aniônicos (TAN) nas moléculas de asfaltenos. Assim, quanto maior a carga positiva na fase aquosa, maior será a atração dos asfaltenos pela interface e conseqüentemente, menor será a IFT. Outro fator importante é que para uma mesma concentração, a força iônica da solução de MgCl_2 é 3x maior do que a força iônica da solução de NaCl. Conseqüentemente, o efeito de *salting-in* é mais efetivo na solução de MgCl_2 , aumentando ainda mais a solubilidade dos asfaltenos em água e favorecendo sua migração para a interface óleo-água. Além disso, o cátion Mg^{2+} é menor que o cátion Na^+ , como mostrado na Tabela 15. Os asfaltenos são moléculas grandes e volumosas como visto nos resultados de tamanho de partícula e por isso, quanto menor o cátion, mais fácil ele conseguirá penetrar na estrutura dos asfaltenos e interagir com suas partes polares. Essa interação conduz a um maior número de moléculas de asfaltenos na interface, resultando numa menor tensão interfacial, a exemplo do ocorrido no ensaio com MgCl_2 1,0 mol/L. Hamidian e colaboradores (2020) também reportaram que cátions divalentes, como Mg^{2+} , possuem maior afinidade pelas partes polares dos asfaltenos do que cátions monovalentes, como o Na^+ , sendo responsáveis, assim, por uma maior redução da tensão interfacial, como foi verificado (HAMIDIAN *et al.*, 2020).

Tabela 15 - Raio iônico de diferentes íons.

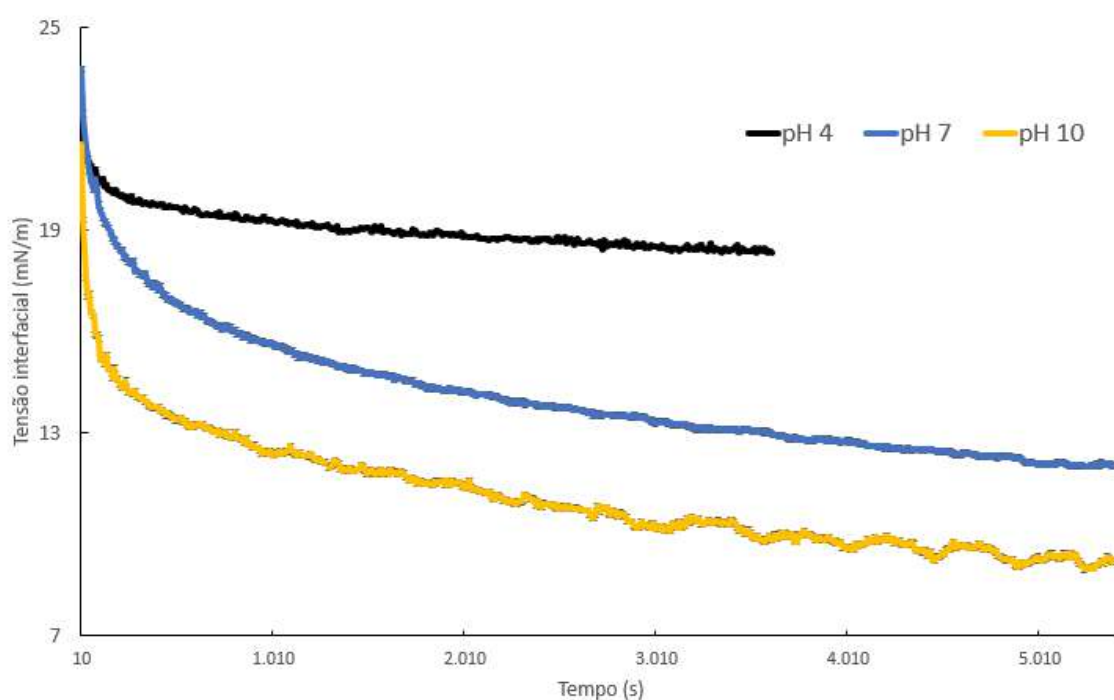
Cátion	Raio iônico (pm)
Na^+	102
Mg^{2+}	72

Fonte: PEJMANNIA et al, 2022.

5.4.4. Efeito do pH

A fim de estudar o efeito do pH da salmoura na atividade interfacial dos asfaltenos, mediu-se a tensão interfacial de solução 1000 ppm de asfaltenos em tolueno com uma solução de NaCl em diferentes valores de pH (4, 7 e 10). O ajuste do pH na fase aquosa foi realizado com a adição de solução de HCl 0,1 mol/L ou NaOH 0,1 mol/L. Os resultados são apresentados na Figura 24, na qual é possível observar um decréscimo na IFT em função do aumento do pH.

Figura 25 - Tensão interfacial dinâmica entre a solução de asfaltenos (1000 ppm) e a solução de NaCl em pH = 4, pH = 7 e pH = 10 a 60 °C.



Fonte: elaboração própria.

Como Lashkarbolook e colaboradores (2018) reportam, é de amplo conhecimento que as resinas e, principalmente, os asfaltenos contém heteroátomos, como S, N e O, que conseguem formar tanto grupos ácidos (ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos, por exemplo) quanto grupos básicos (como aminas). Esses grupos estarão ionizados em valores diferentes de pH e, quando ionizados, favorecerão a adsorção dessas moléculas de asfaltenos na interface (LASHKARBOLOOK *et al.*, 2018).

Em meio básico, cujos valores de pH são superiores a 7, os grupos ácidos estão ionizados. Já em meio ácido, pH inferior a 7, são os grupos básicos que se ionizam. Lashkarbolook e colaboradores (2014) reportaram que a influência do pH na IFT do sistema é dependente do teor de átomos de nitrogênio e oxigênio na estrutura de asfaltenos e resina. Tendo em vista que

nesse trabalho, a atividade interfacial dos asfaltenos aumentou de forma diretamente proporcional ao aumento do pH, pode-se inferir que a maior parte dos heteroátomos presentes são enxofre e oxigênio, capazes de formar grupos ácidos, em detrimento do nitrogênio, formador de grupos básicos. Porém a caracterização composicional será avaliada em trabalhos futuros do grupo (LASHKARBOLOOK *et al.*, 2014).

A Tabela 16 apresenta a IFT de equilíbrio de todos os sistemas avaliados nesse trabalho. Outras tendências podem ser observadas, tais como a concentração ótima para os sistemas contendo $MgCl_2$. Nesse caso, Lashkarbolook e colaboradores (2014) reportaram que a IFT de uma solução de asfaltenos com soluções de $MgCl_2$ com diferentes concentrações tende a aumentar em baixas concentrações, mas sofre uma forte queda com aumentos posteriores da concentração de $MgCl_2$, similar ao observado neste trabalho (LASHKARBOLOOK *et al.*, 2014).

Tabela 16 - Tensão interfacial dinâmica final dos sistemas contendo tolueno, soluções de asfaltenos e salmouras de NaCl e $MgCl_2$ a 60 °C – Efeito da concentração, salinidade e pH.

Fase aquosa	Fase oleosa	IFT final (\pm desvio-padrão)
Água destilada	Tolueno	20,4 (\pm 0,6)
	Asfaltenos 1000 ppm	27,4 (\pm 0,9)
NaCl 1,0 M	Tolueno	23,8 (\pm 0,7)
	Asfaltenos 10 ppm	18,7 (\pm 0,3)
	Asfaltenos 50 ppm	16,0 (\pm 0,5)
	Asfaltenos 100 ppm	13,5 (\pm 0,3)
	Asfaltenos 1000 ppm	12,0 (\pm 0,4)
NaCl 0,5 M	Tolueno	16,6 (\pm 0,5)
	Asfaltenos 1000 ppm	12,5 (\pm 0,4)
NaCl 0,1 M	Tolueno	15,6 (\pm 0,5)
	Asfaltenos 1000 ppm	14,6 (\pm 0,5)
$MgCl_2$ 1,0 M	Tolueno	10,8 (\pm 0,3)
	Asfaltenos 1000 ppm	7,7 (\pm 0,2)
$MgCl_2$ 0,5 M	Tolueno	20,2 (\pm 0,5)
	Asfaltenos 1000 ppm	17,4 (\pm 0,4)
$MgCl_2$ 0,1 M	Tolueno	18,7 (\pm 0,4)
	Asfaltenos 1000 ppm	14,5 (\pm 0,4)
NaCl 1,0 M pH 4	Asfaltenos 1000 ppm	17,9 (\pm 0,4)
NaCl 1,0 M pH 10		9,1 (\pm 0,3)

Fonte: elaboração própria.

6. CONCLUSÃO

Nesse estudo, a atividade interfacial dos asfaltenos foi avaliada através de medidas de tensão interfacial utilizando o método de gota pendente. Os asfaltenos foram extraídos e caracterizados através das técnicas de FTIR e DLS. A alta atividade interfacial dos asfaltenos é devido a sua composição estrutural formada por grupos funcionais com diferentes polaridades, o que os fazem ser atraídos tanto pela fase aquosa quanto pela fase oleosa.

A atividade interfacial dos asfaltenos aumentou em função do aumento da concentração de asfaltenos, força iônica e pH da solução aquosa. Soluções de $MgCl_2$ foram mais ativas na interface para a redução da tensão interfacial que soluções de $NaCl$, pois o íon Mg^{2+} possui um raio iônico menor e uma carga maior que o íon Na^+ , por isso interage melhor com os grupos polares dos asfaltenos e são mais eficiente na redução do IFT. Além disso, foi constatado que a atividade interfacial dos asfaltenos cresceu com o aumento do pH da solução aquosa, evidenciando o alto teor de heteroátomos ácidos como enxofre e oxigênio nos asfaltenos.

Os resultados obtidos nesse trabalho podem contribuir para o desenvolvimento de aditivos usados nos métodos de EOR e de garantia de escoamento que venham a utilizar-se de íons em solução como mecanismos de ação.

7. SUGESTÕES FUTURAS

A continuidade desse trabalho pode ser realizada através das seguintes linhas:

- Caracterização dos asfaltenos por outras técnicas, tais como análise composicional para avaliar os heteroátomos presentes na estrutura, por análise elementar (CHN) e análise termogravimétrica (TGA) para estimar o teor de aromáticos.
- Avaliação da atividade interfacial dos asfaltenos com salmouras customizadas para ajudar na compreensão do método de injeção de água de baixa salinidade.
- Comparação da atividade interfacial de asfaltenos e resinas.
- Estudo dos asfaltenos oriundos de diferentes óleos do pré-sal.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, W.; BUCKLEY, J. S.; CARNEGIE, A.; EDWARDS, J.; HEROLD, B.; FORDHAM, E.; GRAUE, A.; HABASHY, T.; SELEZNEV, N.; SIGNER, C.; HUSSAIN, H.; MONTARON, B.; ZIAUDDIN, M. **Fundamentals of Wettability**. Oilfield Review, v. 19, p. 44–61, 2007.

AGBALAKA, C. C.; DANDEKAR, A. Y.; PATIL, S. L.; KHATANIAR, S.; HEMSATH, J. **The Effect Of Wettability On Oil Recovery: A Review**. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers: Perth, Australia. 2008.

ALVES, C. A.; YANES, J. F. R.; FEITOSA, F. X.; DE SANT'ANA, H. B. **Influence of asphaltenes and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 208, p. 109268, 2022.

ANDERSON, W. G. **Wettability literature survey - part 3: the effects of wettability on the electrical properties of porous media**. Journal of Petroleum Technology, v. 38, p. 1371–1378, 1986.

ASEMANI, M.; RABBANI, A.R. **Oil-oil correlation by FTIR spectroscopy of asphaltene samples**. Geosciences Journal, v. 20, n. 2, p. 273-283, 2016.

ASHOORIAN, S.; JAVADI, A.; HOSSEINPOUR, N.; HUSEIN, M. **Evolution of adsorbed layers of asphaltenes at oil-water interfaces: A novel experimental protocol**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 594, p. 80-91, 2021.

BADRE, S.; GONÇALVES, C. C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O. C. **Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen**. Fuel. v. 85, p. 1-11, 2006.

BAEK, Y; KANG, J; THEATO, P; YOON, J. **Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study**. Desalination, v.303, p. 23-28, 2012.

BERRY, J. D.; NEESON, M. J.; DAGASTINE, R. R.; CHAN, D. Y.; TABOR, R. F. **101 Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 454, p. 226–237, 2015.

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção do biodiesel**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia. 2009.

CRAIG, F. F. **The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding**. New York, Society of Petroleum Engineers of AIME., 1º ed., 1971.

DANDEKAR, A. Y. **Petroleum Reservoir Rock and Fluid Properties**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.

DRELICH, J.; FANG, C.; WHITE, C. L. **Measurement of interfacial tension in fluid–fluid systems**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

DREXLER, S. G. **Study of the Fluid-Fluid and Rock-Fluid Interactions: Impact of Dissolved CO₂ on Interfacial Tension and Wettability for the Brazilian Pre-Salt Scenario**. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, 2018.

FARHADI, H.; AYATOLLAHI, S.; FATEMI, M. **The effect of brine salinity and oil components on dynamic IFT behavior of oil-brine during low salinity water flooding: Diffusion coefficient, EDL establishment time, and IFT reduction rate**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 196, p. 107862, 2021.

FORTE, E.; TAYLOR, S. E. **Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena**, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 217, pp. 1-12, 2015.

GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. **Asphaltene Molecular Size and Structure**, *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, pp. 11237-11245, 1999.

HAMIDIAN, R.; LASHKARBOLOOKI, M.; AMANI, H. **Evaluation of surface activity of asphaltene and resin fractions of crude oil in the presence of different electrolytes through dynamic interfacial tension measurement**. *Journal of Molecular Liquids*, v. 300, p. 112297, 2020.

HAMMAMI, A.; RATULOWSKI, J. **Precipitation and Deposition of Asphaltenes in Production Systems: A Flow Assurance Overview**. Springer: New York, 2007.

HOLMBERG, K. **Surface Chemistry in the Petroleum Industry**. Em *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*. Capítulo 11, p. 251-266, 2001.

JUYAL, P.; MERINO-GARCIA, D.; EANDERSEN, S. **Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes**. *Energy & Fuels*, v. 19, n. 4, pp. 1272-1281, 2005.

KIANI, S.; JONES, D. R.; ALEXANDER, S.; & BARRON, A. R. **New insights into the interactions between asphaltene and a low surface energy anionic surfactant under low and high brine salinity**. *Journal of colloid and interface science*, v. 571, p. 307-317, 2020.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S. **The effects of pH, acidity, asphaltene and resin fraction on crude oil/water interfacial tension**. *EnJournal of Petroleum, Science and Engineering*, v. 162, p. 341-347, 2018.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S.; RIAZI, M. **Effect of Salinity, Resin, and Asphaltene on the Surface Properties of Acidic Crude Oil/Smart Water/Rock System**. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 4, pp. 6820-6829, 2014.

LIAO, Z.; ZHAO, J.; CREUX, P.; YANG, C. **Discussion on the Structural Features of Asphaltene Molecule**. *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 6272-6274, 2009.

LIU, W.; LU, Z.; HAN, X.; SUN, X.; LI, Y.; LU, J.; BAO, M. **Synergetic effect of asphaltenes extracted from polymer containing oil sludge and HPAM at water/toluene interface**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 630, p. 127572, 2021.

MOHAMMADI, M.; ZIRRAHI, M.; HASSANZADEH, H. **Adsorption kinetics of asphaltenes at the heptol–water interface**. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 3, p. 3144-3152, 2020.

MULLINS, O. C. **The Modified Yen Model**. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2179–2207, 2010.

MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRE, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPCOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCO, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N. **Advances in Asphaltene Science and the Yen-Mullins Model**, *Energy & Fuels, Review*, 2012.

MYERS, D. **Surface, Interface and Colloids**. New York: VCH Publicers, 1990.

PAULINO, L. C. **Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.

PEJMANNIA, S; HOSSEINI, S; AKLAGHI, N. **Effect of resin as a surface active agent (natural surfactant) on the interfacial tension of high and low salinity solutions prepared by chloride-based salts**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Volume 211, 2022.

PEREIRA, J. S. M. **Otimização de revestimentos poliméricos em rolas de cortiça natural**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de química. Universidade de Aveiro: Aveiro, 2014.

PEREIRA, L. M. C. **Interfacial Tension of Reservoir Fluids: an Integrated Experimental and Modelling Investigation**. Heriot-Watt University, 2016.

ROSA, A. J.; XAVIER, J. A. D.; CARVALHO, R. D. S. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência, 1 ed., 2006.

RUIZ-MORALES, Y.; ALVAREZ-RAMÍREZ, F. **Mesoscale dissipative particle dynamics to investigate oil asphaltenes and sodium naphthenates at the oil– water interface**. *Energy & Fuels*, v. 35, n. 11, p. 9294-9311, 2021.

SALAS, M. K. S. **Estudo da Injeção de Água na Recuperação Melhorada de Petróleo: Efeito da Salinidade e Surfactante**. Tese de Doutorado. PUC-Rio. 2014.

SCHULER, B.; ZHANG, Y.; LIU, F.; POMERANTZ, A. E.; ANDREWS, A. B.; GROSS, L.; MULLINS, O. C. **Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications**. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 12, p. 15082-15105, 2020.

SHAHSAVANI, B.; RIAZI, M.; MALAYERI, M. R. **Asphaltene instability in the presence of emulsified aqueous phase**. *Fuel*, v. 305, p. 121528, 2021.

SILVA, F. B. **Extração, caracterização e estabilização de Asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.

SILVINO, P. F. G. **Análise do grau de agregação de asfalto e da formação de emulsão água/óleo através de modelo Coarse-Grain**. 2018. 151 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

SJOBLOM, J.; HEMMINGSEN, P. V.; KALLEVIC, H.; **The Role of Asphaltenes in Stabilizing Water-in-Crude Oil Emulsion**. In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*; Vol. 3, pp 549–555, 2007.

SOARES, A. P. J. **Influência da molhabilidade da rocha na recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal. 2016.

SOLEYMANZADEH, A.; RAHMATI, A.; YOUSEFI, M.; ROSHANI, B. **Theoretical and experimental investigation of effect of salinity and asphaltene on IFT of brine and live oil samples**. *Journal of Petroleum Exploration and Production*, v. 11, n. 2, p. 769-781, 2021.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum Asphaltenes: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum**. *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 59, pp. 467-477, 2004.

THOMAS, J. E., **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência, 2ª edição: Rio de Janeiro, 2004.

VELOSO, Y. **Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros**. *Ciências exatas e tecnológicas, Aracaju*, v. 2, p. 37-48, 2014.

WANG, Y.; CHENG, T.; ZHOU, G. **Study on the Mechanism of Asphaltenes Reducing Oil-Water Interfacial Tension**. *Chemical Research in Chinese Universities*, v. 38, n. 2, p. 616-621, 2022.

YARRANTON, H.; BAYDAK, E. N. **Effect of Solvents on the Stability of Water-in-Bitumen Emulsions**. *Energy & Fuels*, 2022.

YEN, T. F.; DICKIE, J. P. **Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods**. *Analytical Chemistry*, v. 39, n. 14, p. 1847–1852, 1967.

ZHANG, L.; CHEN, P.; PAN, S.; LIU, F.; PAUCHARD, V.; POMERANTZ, A. E.; MULLINS, O. C. **Structure–Dynamic Function Relations of Asphaltenes**. *Energy & Fuels*, v. 35, n. 17, p. 13610-13632, 2021.