

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL
DE FRAÇÕES ISOLADAS DE PETRÓLEOS BRASILEIROS PELO MÉTODO DA
SÍLICA MOLHADA

Jarlene da Conceição Silva

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais,
COPPE, da Universidade Federal do Rio
de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas

Rio de Janeiro
Abril de 2020

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL
DE FRAÇÕES ISOLADAS DE PETRÓLEOS BRASILEIROS PELO MÉTODO DA
SÍLICA MOLHADA

Jarlene da Conceição Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas

Aprovada por: Prof^a. Elizabete Fernandes Lucas

Prof. Marcelo Borges Mansur

Prof^a. Michelle Gonçalves Mothé

Dr^a. Rita de Cássia Pessanha Nunes

Prof. Marcos Antônio da Silva Costa

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2020

Silva, Jarlene da Conceição

Caracterização química e avaliação da atividade interfacial de frações isoladas de petróleos brasileiros pelo método da sílica molhada/ Jarlene da Conceição Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XIV, 124 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Elizabete Fernandes Lucas

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p 99 – 108.

1. Moléculas interfacialmente ativas. 2. Petróleo. 3. Asfaltenos. I. Lucas, Elizabete Fernandes. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico esse trabalho à minha mãe, Dona Teresinha,
uma mulher que, magistralmente, exerceu o dom de
ser mãe por sete vezes.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela minha vida, proteção, força e por todas as pessoas boas que colocou na minha vida.

Aos meus irmãos, Janaína, Neto, Juciane, Joene, Joelma e Jaetlton, por todo o amor, companheirismo, apoio e pelos sobrinhos lindos que me deram.

Aos meus sobrinhos Allan, Allanessa, Kauan, Laís, Sarah e Safira, pelos quais sinto um amor incondicional, e aos meus cunhados, Gabi, Adailton, Robson e Talissa, pelo apoio e ajuda que diversas vezes recebi.

À professora Bete Lucas, por toda a orientação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, meu mais sincero agradecimento.

À minha segunda família, Luís e Tia Aldeci e Laura, por todo o suporte dado a mim durante a graduação. Serei eternamente grata por vocês terem mudaram o rumo da minha vida.

Ao professor Wanderson Romão e ao pessoal do LabPetro/UFES, em especial à pesquisadora Lindamara, pela oportunidade e dedicação na realização das análises de caracterização por ESI FT-ICR MS.

Ao professor Watson Loh e ao pessoal do Laboratório B-145 do IQ/UNICAMP pela oportunidade e apoio na realização das análises de tensão interfacial.

Aos professores e colaboradores do programa do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo apoio e suporte no meu doutoramento.

A todos os colaboradores LMCP que me ajudaram, direta ou indiretamente, durante todos esses anos de pós-graduação.

A todos os amigos que se fizeram presente, mesmo que apenas em alguns momentos, na minha vida durante tudo isso aqui. Aos que vieram comigo de antes e aos que conheci durante, muito obrigada por toda a força recebida e energia trocada.

À FAPERJ, pelo apoio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE INTERFACIAL DE FRAÇÕES ISOLADAS DE PETRÓLEOS BRASILEIROS PELO MÉTODO DA SÍLICA MOLHADA

Jarlene da Conceição Silva

Abril/2020

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho apresenta um estudo de fração de moléculas do petróleo de maior afinidade com uma interface água/óleo, isolada a partir de método de sílica molhada, baseado na capacidade de adsorção das moléculas na superfície aquosa da sílica. O isolamento foi realizado a partir de dispersões em cicloexano/tolueno de duas amostras de petróleos brasileiros (denominados nesta Tese P5 e P6) e de frações maltênicas e asfáltênicas (extraídas do petróleo P6), obtendo, para cada amostra, uma fração de moléculas interfacialmente ativas (IA) e uma fração de moléculas não interfacialmente ativas (NIA). Além disso, para o petróleo P6, também foi realizado o procedimento utilizando octano/tolueno como solvente. Todas as amostras foram caracterizadas por FTIR, $^1\text{H-NMR}$ e $\text{ESI}(\pm)\text{FT-ICR MS}$ e analisadas quanto à atividade interfacial, utilizando água salina sintética como fase aquosa e dispersões em misturas n-heptano/tolueno como fase orgânica. Foi possível concluir que as frações IA-P5 e IA-P6 diferem, principalmente, nos compostos ácidos, que adsorvem primariamente na superfície aquosa. Para as frações IA's isoladas do mesmo petróleo (P6) com solventes diferentes, foi observada influência do sistema solvente somente sobre as espécies básicas que adsorvem nas camadas mais externas do filme interfacial. A comparação da fração IA-P6 com as frações de IA-M e IA-A, obtidas dos maltenos e asfaltenos, indica a presença de classes de compostos advindos tanto dos maltenos quanto dos asfaltenos na interface água/óleo, em contraposição à ideia de que os asfaltenos sejam os responsáveis pela estabilização das emulsões de petróleo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF INTERFACIAL
ACTIVITY OF ISOLATED FRACTIONS FROM BRAZILIAN OIL BY OF THE
WET SILICA METHOD

Jarlene da Conceição Silva

April/2020

Advisor: Elizabete Fernandes Lucas

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work presents a study of the fraction of petroleum molecules of greater affinity with a water / oil interface, isolated from the wet silica method, based on the adsorption capacity of the molecules onto silica water surface. Isolation was carried out from cyclohexane / toluene dispersions of two samples of Brazilian oils (named in this Thesis P5 and P6) and of maltenic and asphaltenic fractions (extracted from P6 oil), obtaining, for each sample, a fraction of molecules interfacially active (IA) and a fraction of non-interfacially active molecules (NIA). In addition, for P6 oil, the procedure was also performed using octane / toluene as solvent. All samples were characterized by FTIR, ^1H -NMR and ESI (\pm) FT-ICR MS and analyzed for interfacial activity, using brine as the aqueous phase and dispersions in n-heptane / toluene mixtures as the organic phase. It was possible to conclude that the fractions IA-P5 and IA-P6 differ, mainly, in the classes of acidic compounds, which adsorb primarily onto aqueous surface. For the IA's fractions isolated from the same oil (P6) with different solvents, the influence of the solvent system was observed only on the basic species that adsorb onto outermost layers of the interfacial film. The comparison of the IA-P6 fraction with the IA-M and IA-A fractions, obtained from maltenes and asphaltenes, indicates the presence of classes of compounds from both maltenes and asphaltenes at the water / oil interface, as opposed to the idea that asphaltenes are responsible for stabilizing oil emulsions.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 PETRÓLEO.....	4
3.2 COMPOSIÇÃO SARA DO PETRÓLEO	8
3.2.1 Asfaltenos	10
3.3 EMULSÕES	18
3.3.1 Definição e classificação	18
3.3.2 Formação e estabilização de emulsão de petróleo	19
3.3.3 Mecanismo de estabilização das emulsões.....	20
3.2.4 Influência dos asfaltenos na estabilização das emulsões	23
3.4 MOLÉCULAS INTERFACIALMENTE ATIVAS DO PETRÓLEO	27
3.4.1 Isolamento das moléculas interfacialmente ativas do petróleo	27
3.4.1.2 Método de isolamento por adsorção em sílica	31
3.4.2 Caracterização das moléculas interfacialmente ativas.....	33
3.4.2.1 Espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por Transformada de Fourier com fonte de ionização por <i>eletrospray</i> (ESI FT-ICR MS)	37
4. METODOLOGIA.....	44
4.1 MATERIAIS	44
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
4.2.1 Extração dos asfaltenos	45
4.2.2 Isolamento das moléculas interfacialmente ativas.....	47
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	51
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR.....	51
4.3.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio – ¹H-NMR	52
4.3.3 Espectrometria de massa de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier por ionização por eletrospray - ESI(±) FT-ICR MS.	53
4.4 MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56

5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	57
5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -NMR).....	63
5.3 ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI(\pm) FT-ICR MS)	70
5.3.1 Distribuição de massas moleculares.....	71
5.3.2 Distribuição das classes dos compostos	76
5.3.3 DBE vs número de carbono	81
5.3 TENSÃO INTERFACIAL	90
6. CONCLUSÕES.....	97
7. TRABALHOS FUTUROS	98
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICE I.....	109
APÊNDICE II	116
RESUMO DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de diferentes hidrocarbonetos do petróleo: parafinas, naftênicos e aromáticos (ALTGELT, 1994; THOMAS <i>et al.</i> , 2004).....	6
Figura 2. Exemplos de não-hidrocarbonetos do petróleo: compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Adaptada de Altgelt (1994).	8
Figura 3. Esquema do fracionamento das frações do SARA (PACHECO, 2009).	9
Figura 4. Modelos estruturais propostos para as moléculas de asfaltenos: (a) modelo continental e (b) modelo arquipélago. Adaptada de Kuznicki <i>et al.</i> (2008).	12
Figura 5. Diagrama hipotético representando características dos asfaltenos precipitados por n-pentano (n-C ₅ i) e por n-heptano (n-C ₇ i) (PACHECO, 2009).	13
Figura 6. Modelo Yen–Mullins para descrever a agregação dos asfaltenos: (a) moléculas asfálticas (1,5 nm); (b) nanoagregados (2,0 nm) e; (c) cluster (5 nm). Adaptada de Mullins <i>et al.</i> (2011).	15
Figura 7. Interações intermoleculares que podem ocorrer entre as moléculas de asfaleno. Adaptada de Gray <i>et al.</i> (2011).	16
Figura 8. Estrutura-arquipélago para os agregados de asfaleno solvatados por resina. Adaptada de Spiecker <i>et al.</i> (2003).	17
Figura 9. Tipos de sistemas emulsionados: (a) óleo/água (o/a), (b) água/óleo (a/o), (c) água/óleo/água (a/o/a) e (d) óleo/água/óleo (o/a/o).	18
Figura 10. Mecanismos de desestabilização de emulsões. Adaptada de Piorkowski, McClements (2014).	22
Figura 11. Mecanismo de estabilização da emulsão por adsorção de agregados de asfaltenos parcialmente solvatados por resinas. Adaptada de Mclean, Kilpatrick (1997).	24
Figura 12. Configuração das moléculas de asfaltenos na interface de emulsões segundo Gafonova e Yarranton. Adaptada de Gafonova, Yarranton (2001).	25
Figura 13. Modelo de estabilização da interface pela formação de um filme de dupla camada proposto por Wu e Czarnecki. Adaptada de Wu, Czarnecki (2005).	26
Figura 14. Esquema representativo de uma emulsão de petróleo estabilizada pela interação ácidos e básicos dos asfaltenos com as moléculas de água ou as resinas formando um filme interfacial rígido. Adaptada de Subramanian <i>et al.</i> (2017).	27
Figura 15. Procedimento para divisão de asfaltenos em duas subfrações baseado na sua capacidade de partição na interface óleo-água proposta por Yang <i>et al.</i> (2014). Adaptada.	30

Figura 16. Esquema representativo dos grupos silanóis da superfície de uma partícula de sílica: (1) silanol geminal; (2) silanol vicinal e; (3) siloxano (PRADO <i>et al.</i> , 2005).....	32
Figura 17. Proposta de representação molecular de IAA (esquerda) e RA (direita) sugerida por Yang <i>et al.</i> , 2015.....	36
Figura 18. Princípio de funcionamento do ESI FT-ICR MS (TERRA, 2017).....	38
Figura 19. Exemplos de (a) histogramas de classes versus intensidade relativa e (b) gráfico de número de carbono versus DBE. Adaptado de VAZ (2011).....	40
Figura 20. ESI(-) - Histogramas de classes versus abundância relativa (%) das amostras de: (a) diferentes óleo brutos; (b) moléculas interfacialmente ativas. Adaptada de Stanford <i>et al.</i> (2007a).....	41
Figura 21. ESI(+) - Histogramas de classes versus abundância relativa (%) das amostras de: (a) diferentes óleo brutos; (b) moléculas interfacialmente ativas. Adaptada de Stanford <i>et al.</i> (2007a).....	41
Figura 22. Gráficos de abundância relativa de Número de carbono versus DBE para compostos de classes ESI(-) O1, O2, O2S e O3S de material interfacial isolado de emulsão betuminosa a 0,1%, 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0%. Adaptada de Stanford <i>et al.</i> (2007b).	43
Figura 23. Fluxograma do processo de fracionamento do petróleo em asfaltenos e maltenos a partir da Norma IP143.....	46
Figura 24. Esquema do aparato experimental do sistema de extração Soxhlet utilizado para a obtenção dos asfaltenos e maltenos.	46
Figura 25. Foto da montagem do procedimento de isolamento das moléculas interfacialmente ativas pelo método de sílica molhada: (a) Início do procedimento de isolamento; (b) Obtenção da fração não interfacialmente ativa por eluição com excesso de cicloexano/tolueno; (c) Obtenção da fração interfacialmente ativa por eluição de metanol/tolueno; (d) Finalização do procedimento de isolamento.....	49
Figura 26. Esquema representativo das amostras obtidas do procedimento de isolamento pelo método de sílica molhada realizado para as amostras de petróleos P5 e P6, maltenos e asfaltenos. CH = cicloexano, TOL = tolueno, OC = octano e MET = metanol.	50
Figura 27. Esquema do procedimento de realização das análises ESI(±) FT-ICR MS: (a) solução inicial da amostra; (b) diluição em meio ácido e básico; (c) Espectrômetro de massas SOLARIX 9,4T - Bruker Daltonics; (d) Espectro de massas adquirido.	54
Figura 28. Imagens do tensiômetro óptico modelo Theta Lite 100 (Biolin Scientific) (a), dos seus componentes (b), da seringa com a agulha em formato de “U” (c) e da tela do computador exibindo a gota da amostra formada durante a análise.....	56
Figura 29. Espectro de FTIR do petróleo P5 e de suas frações NIA-P5, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-P5, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.	59

Figura 30. Espectro de FTIR do petróleo P6 e de suas frações NIA-P6, de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-P6, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.	59
Figura 31. Espectro de FTIR do petróleo P6 e de suas frações isoladas com octano/tolueno: NIA/OC-P6, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA/OC-P6, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.	60
Figura 32. Espectro de FTIR do petróleo P6 e de suas frações de maltenos e asfaltenos, separadas por diferença de solubilidade em n-pentano.	60
Figura 33. Espectro de FTIR da amostra maltenos e de suas frações de moléculas NIA-M, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-M, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.	61
Figura 34. Espectro de FTIR da amostra asfaltenos e de suas frações de moléculas NIA-A, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-A, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.	61
Figura 35. Exemplo dos parâmetros moleculares obtidos por $^1\text{H-NMR}$ representados em uma molécula hipotética de asfaleno. Adaptada de Lima (2008).	63
Figura 36. Percentuais de hidrogênios aromáticos (H_{ar}) apresentados pela amostra de petróleo P6 e suas frações de maltenos e asfaltenos.	66
Figura 37. Percentuais de hidrogênios aromáticos (H_{ar}) obtidos para: (a) petróleos P5 e P6 e suas frações respectivas frações NIA-P5, IA-P5, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6; (b) maltenos e suas frações NIA-M e IA-M e; (c) asfaltenos e frações NIA-A e IA-A.	67
Figura 38. Espectros de massa de ESI(+) FT-ICR para as matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos e respectivas frações de moléculas não-interfacialmente ativas (NIA) e interfacialmente ativas (IA), separadas pelo método de sílica molhada.	72
Figura 39. Espectros de massa de ESI(-) FT-ICR para as matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e	74
Figura 40. Histogramas de abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS para: (a) P5, NIA-P5 e IA-P5; (b) P6, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6; (c) Maltenos, NIA-M e IA-A e; (d) Asfaltenos, NIA-A e IA-A.	77
Figura 41. Histogramas de abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS petróleo P6, maltenos e asfaltenos.	77
Figura 42. Histogramas de abundância relativa das classes identificados por ESI(-) FT-ICR MS para: (a) P5, NIA-P5 e IA-P5; (b) P6, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6; (c) Maltenos, NIA-M e IA-A e; (d) Asfaltenos e NIA-A.	79
Figura 43. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes N obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS para: P5 e IA-P5; P6, IA-P6 e IA/OC-P6; maltenos e IA-M e; asfaltenos.	82

Figura 44. Estruturas propostas para os compostos da classe N para os valores de DBE de 7, 8, 9 e 12 identificados no ESI(+) FT-ICR MS.....	83
Figura 45. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes N2 obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS de: P5 e IA-P5; P6, IA-P6 e IA/OC-P6; maltenos e IA-M e; asfaltenos.	84
Figura 46. Estruturas propostas para compostos da classe N2 para valores de DBE 10, 12 e 15 identificados no ESI(+) FT-ICR MS.	86
Figura 47. Gráficos de DBE vs número de carbono para a classe O2 obtidos a partir dos dados de ESI(-) FT-ICR MS de: P5 e IA-P5 e; P6, IA-P6 e IA/OC-P6.....	87
Figura 48. Estruturas propostas para os compostos da classe O2 para os valores de DBE 3, 4 e 8 identificados no ESI(-) FT-ICR MS. (colocar o valor de DBE das estruturas).	88
Figura 49. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classe O4 e O obtidos, respectivamente, a partir dos dados de ESI(-) FT-ICR MS de: P5 e IA-P5 e; P6, IA-P6 e IA/OC-P6.....	89
Figura 50. Estruturas propostas em função de DBE para os compostos das classes O4 e O identificados no ESI(-) FT-ICR MS nas frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6.....	90
Figura 51. Gráficos de valores de tensão interfacial no sistema heptol (50/50)/ água salina para dispersões 0,25% das matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos e respectivas frações de moléculas não-interfacialmente ativas (NIA) e interfacialmente ativas (IA), separadas pelo método de sílica molhada.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar de um petróleo bruto típico. Adaptada de Thomas <i>et al.</i> (2004).	5
Tabela 2. Razões atômicas de frações de asfaltenos C5i e C7i de diferentes petróleos. Adaptada de Delgado (2006).	14
Tabela 3. Métodos de isolamento de moléculas interfacialmente ativas do petróleo.....	28
Tabela 4. Resumo de algumas das técnicas de caracterização das moléculas interfacialmente ativas.	35
Tabela 5. Características das amostras de petróleo P5 e P6, cedidas pelo CENPES/PETROBRAS (OLIVEIRA, 2018).	45
Tabela 6. Deslocamentos químicos referentes às análises de ¹ H-NMR das moléculas estudadas nesta Tese (HASSAN <i>et al.</i> , 1983; SILVA, 2013).	53
Tabela 7. Parâmetros usados na aquisição das amostras por ESI(±)FT-ICR MS.	54
Tabela 8. Resultados de ¹ H-NMR obtidos para as amostras das frações de moléculas não interfacialmente ativas (NIA's) e interfacialmente ativas (IA's), isoladas pelo método de sílica molhada, e suas respectivas amostras matriz, petróleos P5 e P6, maltenos e asfaltenos-P6.....	65
Tabela 9. Valores de tensão interfacial da água salina e diferentes sistemas heptol contendo 0,25 %p/v do petróleo P6 e suas diferentes frações.	93
Tabela 10. Percentual de redução da tensão interfacial em relação aos respectivos sistemas em branco dos valores apresentados na Tabela 9.	94

1. INTRODUÇÃO

Emulsões de petróleo, mais comumente as do tipo água/petróleo (a/o), podem ser formadas em, praticamente, todas as etapas da cadeia produtiva do petróleo, desde a exploração até o refino, sendo, portanto, um dos grandes desafios operacionais enfrentados pela indústria de petróleo (THOMAS *et al.*, 2004; KOKAL *et al.*, 2005; ABDEL-RAOUF, 2012).

O sistema emulsionado água/petróleo possui viscosidade superior à apresentada pelo óleo livre de água, afetando, conseqüentemente, as operações de elevação e escoamento por provocar um aumento da perda de carga, resultando na perda de produção e de eficiência do sistema de bombeio e transferência (THOMAS *et al.*, 2004; KUNERT, 2007; ABDEL-RAOUF, 2012). A elevada viscosidade do sistema emulsionado torna mais difícil a separação da água, além de promover o surgimento de espumas, no processamento primário do petróleo, etapa do processo na qual ocorre a separação do óleo, água e gás produzidos. Este fato faz com que seja necessário o tratamento do petróleo através da utilização de altas temperaturas e do consumo de aditivos químicos, especificamente, desemulsificantes e antiespumantes (KUNERT, 2007; FRAGA *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2017). Além disso, para a indústria de petrolífera, a água presente no óleo é considerada uma carga sem valor econômico e, ao ser transportada com o petróleo, sobrecarrega o sistema de bombeamento e oleodutos aumentando o custo do transporte (KUNERT, 2007).

De modo geral, a produção não controlada e indesejada de emulsões acarreta em problemas e aumento nos custos de produção associados a corrosão nas linhas e equipamentos, maior frequência na parada dos equipamentos para manutenção e a necessidade de processos de desemulsificação. Desta forma, compreende-se que um bom conhecimento desses sistemas emulsionados é fundamental para controlar e melhorar os processos em todas as fases da produção e processamento do óleo bruto. O melhoramento do entendimento desses sistemas complexos tem sido alcançando a partir de vários estudos realizados, sobretudo, no que se refere aos componentes do óleo bruto responsáveis pela estabilização dessas emulsões (WU, 2003; CZARNECKI *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2014; JARVIS *et al.*, 2015; LIGEIRO *et al.*, 2017a; SUBRAMANIAN *et al.*, 2017).

A emulsificação da água no petróleo deve-se ao efeito da agitação e cisalhamento próprio do escoamento do fluido produzido pelas tubulações até a superfície. No entanto, a estabilidade desse sistema emulsionado ocorre, principalmente, devido a formação de filme interfacial pelas moléculas tensoativas naturais da composição do petróleo. O filme interfacial formado nas gotículas de água suspensa no óleo, funciona como uma barreira protetora, que dificulta o processo de coalescência das gotículas e, conseqüentemente, a separação das fases água e óleo (BORGES, 2012; ZHANG *et al.*, 2016b).

Na literatura são encontrados diversos estudos investigando e sugerindo a participação de constituintes do óleo bruto tais como asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, parafinas, sólidos inorgânicos, etc., na formação do filme interfacial que estabiliza emulsões água/óleo (KHADIM, SARBAR, 1999; ALI, ALQAM, 200; GAFONOVA, YARRANTON, 2001; ESE, KILPATRICK, 2004; VARADARAJ, BRONS, 2007; KRALOVA *et al.*, 2011; KILPATRICK, 2012; RUIZ-MORALES, MULLINS, 2015; ZHANG *et al.*, 2016a). Dentre todos os constituintes do petróleo, os asfaltenos são considerados os que desempenham um papel mais significativo na estabilização dessas emulsões, sendo assim foco de diversas pesquisas concentradas na investigação da contribuição isolada dessas moléculas na estabilização de emulsões de petróleo (MCLEAN, KILPATRICK, 1997; YARRANTON *et al.*, 2000; YANG *et al.*, 2004; RAMALHO *et al.*, 2010; HONSE *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016b; ZHANG *et al.*, 2016c; QIAO *et al.*, 2017a; QIAO *et al.*, 2017b).

No entanto, os asfaltenos constituem a fração mais complexa do petróleo, composta de uma vasta gama de moléculas de tamanhos e estruturas distintas, levando, desta forma, ao questionamento se apenas uma parte dessas moléculas desempenham, realmente, papel na estabilização das emulsões água/óleo (ESE, KILPATRICK, 2004; VARADARAJ, BRONS, 2007; CZARNECKI *et al.*, 2012; KILPATRICK, 2012; RUIZ-MORALES, MULLINS, 2015). De acordo com Czarnecki *et al.* (2012), a compreensão de que os asfaltenos estabilizam as emulsões de forma semelhante aos tensoativos, através da redução da tensão interfacial e geração de forças de superfícies para evitar a coalescência das gotículas, é descontinuar os fatos de que os asfaltenos como todo não apresentam caráter anfifílico e que suas estruturas são predominantemente formadas por grupos hidrofóbicos com poucas funcionalidades polares. Seguindo este raciocínio, acredita-se que apenas uma pequena parcela dos asfaltenos é, de fato,

responsável pela estabilização de emulsão a/o. Para os autores, a atribuição da estabilização de emulsão a/o para os asfaltenos como um todo afeta, negativamente, a compreensão detalhada dos mecanismos que regem este fenômeno.

Neste contexto, entende-se que o conhecimento das espécies que, de fato, desempenham maior atuação na interface água/óleo, estabilizando as emulsões, é a chave para determinar a melhor maneira de desenvolver metodologias eficazes para a quebra e/ou formas de manipular a estabilidade de emulsões indesejáveis dentro de um petróleo particular, sendo, portanto, de grande interesse para a indústria de petróleo. Deste modo, as pesquisas têm direcionado os estudos para o isolamento e a caracterização das moléculas mais interfacialmente ativas, seja a partir do petróleo/betume (LAYRISSE *et al.*, 1984; ACEVEDO *et al.*, 1992; STANFORD *et al.*, 2007a; STANFORD *et al.*, 2007b; JARVIS *et al.*, 2015; CLINGENPEEL *et al.*, 2015; LIGEIRO *et al.*, 2017; CAÑAS-JAIMES *et al.*, 2018) ou de frações asfálticas (ACEVEDO *et al.*, 1992; YANG *et al.*, 2014; QIAO *et al.*, 2017a), a fim de identificar os compostos presentes no petróleo que interagem com a água, existentes nos limites interfaciais entre água e óleo.

Contudo, sabe-se que petróleos de origens diferentes podem apresentar variação da complexa composição, o que, muito provavelmente, pode refletir na variação dos constituintes que desempenham atuação na estabilização de emulsões. Neste sentido, muita pesquisa ainda se faz necessária para identificar quimicamente as moléculas interfacialmente ativas do petróleo. Além disso, não foi encontrado na literatura um estudo que compare as moléculas interfacialmente ativas isoladas do petróleo, pelo método da sílica molhada, com aquelas isoladas de seus asfaltenos, e também dos maltenos (fração do petróleo remanescente do processo de extração dos asfaltenos), comparando estruturas e propriedades interfaciais, no sentido de elucidar a contribuição de moléculas presentes nas frações asfálticas e maltênicas sobre a estabilidade de emulsões de água em petróleo.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta Tese é identificar os compostos que compõem a fração interfacialmente ativa de diferentes amostras de petróleos brasileiros, realizando o estudo da caracterização de frações isoladas por adsorção em superfície aquosa

suportada em partículas de sílica, e comparar com as frações de maior atividade interfacial obtidas a partir dos maltenos e asfaltenos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo principal seja alcançado, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- i. Isolar as moléculas interfacialmente ativas a partir de duas amostras de diferentes petróleos utilizando o método de sílica molhada;
- ii. Isolar as moléculas interfacialmente ativas de um dos petróleos utilizados em (i) pelo método de sílica molhada utilizando um sistema solvente diferente;
- iii. Separar as frações de asfaltenos e de maltenos a partir do mesmo petróleo utilizados em (ii);
- iv. Isolar as moléculas interfacialmente ativas pelo mesmo método utilizado em (i) das frações separadas em (iii);
- v. Recuperar as frações de moléculas não interfacialmente ativas obtidas em (i), (ii) e (iv);
- vi. Caracterizar quimicamente as frações separadas em (i), (ii), (iii), (iv) e (v) por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR, espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton - ^1H -NMR e por espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier por ionização por *eletrospray* - ESI(\pm) FT-ICR MS;
- vii. Realizar medidas de tensão interfacial entre água salina e dispersões das frações isoladas em (i), (ii), (iii), (iv) e (v), e relacionar com as classes de compostos identificadas em (vi);

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PETRÓLEO

Acredita-se que o petróleo é originário de um lento processo natural de acumulação de sedimentos orgânicos (restos de animais, plantas e microrganismos) em

grandes depressões no fundo dos mares e lagos, sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias, tornando-se depósitos de petróleo. As transformações químicas sofridas pela matéria orgânica prosseguem em maior ou menor grau até a descoberta do reservatório e consecutiva extração do petróleo (ABDEL-RAOUF, 2012).

Dependendo da geoquímica do reservatório (natureza do solo, condições de formação e matéria-prima original) o petróleo pode apresentar proporções variáveis de seus componentes, conferindo características e propriedades físicas distintas para cada óleo. Assim, alguns petróleos são escuros, de maior densidade e viscosidade, ao passo que outros são castanhos, ou bem mais claro, com baixa densidade e menor viscosidade (THOMAS *et al.*, 2004). Contudo, embora exista esta variação composicional, os petróleos originam análises elementares semelhantes, como mostra a Tabela 1 (THOMAS *et al.*, 2004).

Tabela 1. Análise elementar de um petróleo bruto típico. Adaptada de Thomas *et al.* (2004).

Elementos	Teor (%)
Carbono (C)	83,0 – 87,0
Hidrogênio (H)	11,0 – 14,0
Enxofre (S)	0,06 – 8,0
Oxigênio (O)	0,1 – 2,0
Nitrogênio (N)	0,11 – 1,7
Metais (Ni, V, etc.)	Até 0,3

Como mostrado na Tabela 1, carbono e hidrogênio correspondem a mais de 90% da composição de um óleo bruto, evidenciando que seus principais constituintes são hidrocarbonetos, compostos orgânicos formados apenas por carbono e hidrogênio (THOMAS *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2007).

Os componentes hidrocarbonetos do petróleo compreendem os grupos de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os compostos parafínicos são hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas, não apresentando qualquer estrutura em anel. Os compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados caracterizados pela presença de um ou mais anéis em suas estruturas, podendo

apresentar em suas estruturas, cadeias laterais alquílicas (cadeias parafínicas). Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os compostos que apresentam um sistema de anéis que realizam ligações saturadas e insaturadas de forma alternada, ou seja, de anéis aromáticos, tais como o benzeno. Os compostos aromáticos podem também apresentar em suas estruturas, anéis naftênicos e/ou cadeias laterais parafínicas longas (ALTGELT, 1994; THOMAS *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2007). A Figura 1 apresenta alguns exemplos de diferentes hidrocarbonetos.

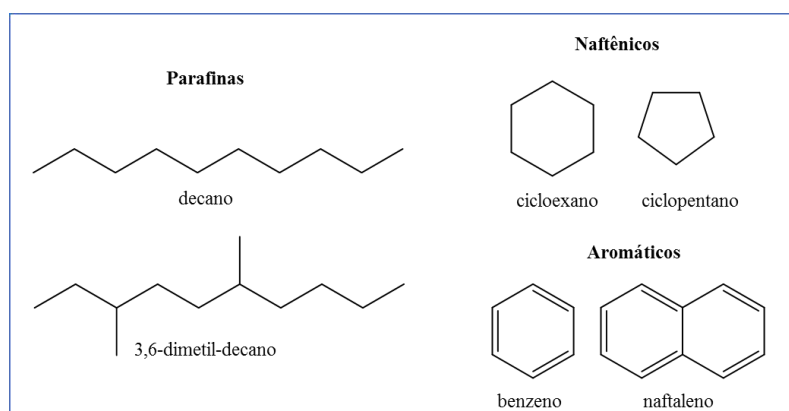


Figura 1. Exemplos de diferentes hidrocarbonetos do petróleo: parafinas, naftênicos e aromáticos (ALTGELT, 1994; THOMAS *et al.*, 2004).

Em menores quantidades, tem-se os não-hidrocarbonetos, que são os compostos orgânicos que contêm em sua estrutura outros elementos, tais como enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O). Esses compostos podem ser encontrados em toda a faixa de ebulição do petróleo, no entanto, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do óleo (THOMAS *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2007).

Os compostos de enxofre estão presentes no petróleo, principalmente, em classes de tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos. O número de átomos de enxofre por molécula aumenta significativamente em frações do petróleo de maior ponto de ebulição. Dentre os compostos heteroatômicos, os compostos sulfurados são considerados os mais prejudiciais causadores de corrosão e formação de depósitos, emissão de poluentes após a combustão de seus derivados e envenenamento de catalizadores (ALTGELT, 1994; THOMAS *et al.*, 2004).

Os compostos nitrogenados são tipicamente encontrados no petróleo como compostos básicos e não-básicos. Os compostos nitrogenados básicos são, principalmente, piridina, quinolina, aminas primárias, etc., ocorrendo em quase todos

os intervalos de ponto de ebulição, com propensão a existirem com maior abundância nas frações de alto ponto de ebulição e nos resíduos. Como compostos não-básicos, os compostos nitrogenados ocorrem como pirróis, indóis e carbazóis, estando presentes em faixas com maior ponto de ebulição e nos resíduos (ALTGELT, 1994; THOMAS *et al.*, 2004).

Os compostos oxigenados ocorrem no petróleo, principalmente, como ácidos carboxílicos e fenóis. Os ácidos carboxílicos, que são frequentemente chamados de ácidos naftênicos, ocorrem no petróleo em maiores abundâncias como ácidos cicloalcanos substituídos com cadeias alifáticas e ácidos aromáticos, e em menores proporções, como ácidos olefínicos, ácidos bifuncionais, etc. Em menores proporções, são encontrados também compostos oxigenados na forma de cetonas, álcool, ésteres e éteres (ALTGELT, 1934; THOMAS *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2007). A Figura 2 apresenta estruturas de alguns de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados presentes no petróleo.

Na composição de um óleo é possível ainda encontrar metais que podem ocorrer na forma de sais de ácidos orgânicos (SPEIGHT, 2007; THOMAS *et al.*, 2004).

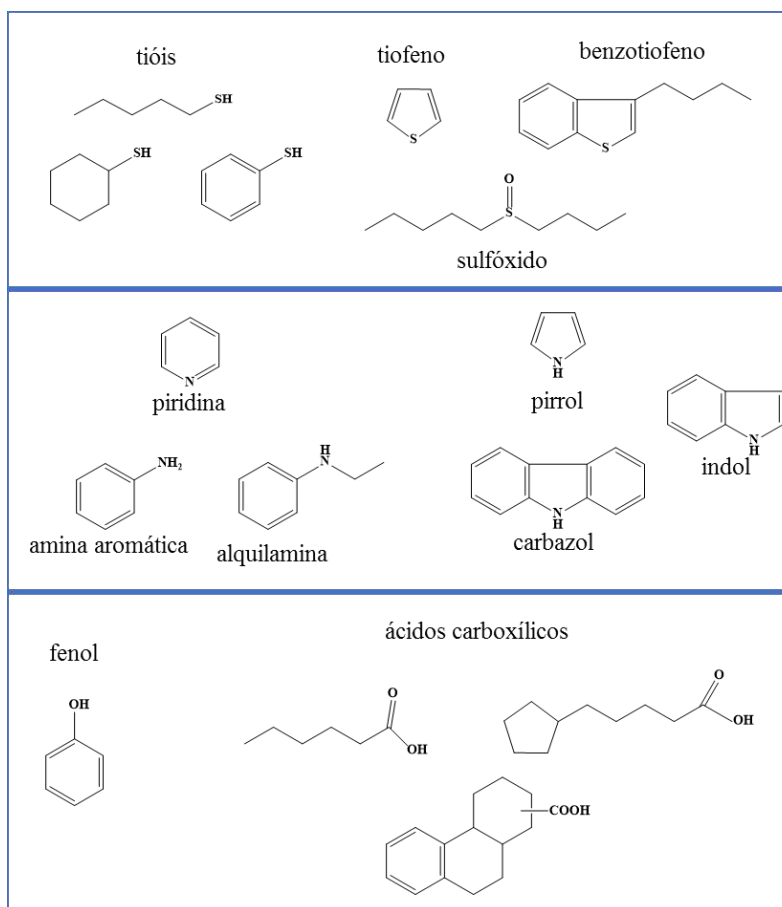


Figura 2. Exemplos de não-hidrocarbonetos do petróleo: compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio.

Adaptada de Altgelt (1994).

3.2 COMPOSIÇÃO SARA DO PETRÓLEO

A complexidade da composição do petróleo inviabiliza a realização da caracterização completa para a determinação dos compostos individuais de uma amostra de óleo bruto. Diante dessa situação, a caracterização composicional de petróleo é, normalmente, realizada a partir da partição do óleo bruto em grupos de moléculas que apresentam características semelhantes (ASKE *et al.*, 2001). Assim, a metodologia mais comumente utilizada para a caracterização do petróleo é através do método SARA. Nesta metodologia, o óleo bruto é fracionado em quatro classes químicas distintas, baseado na diferença de solubilidade e polaridade das moléculas constituintes. Desta forma, a partir do SARA, o petróleo é dividido em frações de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (ASKE *et al.*, 2001; MELENDEZ, *et al.*, 2012; MUHAMMAD *et al.*, 2013).

De modo geral, na separação das frações SARA do petróleo é utilizada uma combinação de métodos de solubilidade e separação cromatográfica, fracionando o petróleo bruto em quatro classes de compostos: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A). Na Figura 3 é apresentado o esquema de separação das frações SARA do petróleo. A primeira etapa do processo de fracionamento consiste na separação dos asfaltenos mediante a utilização de um solvente um n-alcano como agente precipitante, geralmente, n-pentano, n-hexano ou n-heptano. Nesta etapa, a composição do petróleo solúvel no agente precipitante da fração de asfaltenos, é denominada de maltenos. A partir da composição maltênica, são obtidos as frações de compostos saturados, aromáticos e resinas por separação cromatográfica, sequencialmente da menos polar para a mais polar, a partir da eluição utilizando diferentes solventes com polaridade particular. Assim, na coluna cromatográfica preenchida com uma fase estacionária de sílica-gel e outra de alumina, os saturados são obtidos a partir da eluição de n-alcane através da coluna, enquanto os componentes das outras frações permanecem adsorvidos. Em seguida, tem-se adição de um solvente aromático na coluna, tal como tolueno, para promover a separação da fração de aromáticos. Por fim, as resinas são obtidas adicionando um solvente polar, como por exemplo uma mistura de

tolueno/metanol, que elui removendo os constituintes desta fração resinas a partir da coluna (ASKE *et al.*, 2001; PACHECO, 2009).

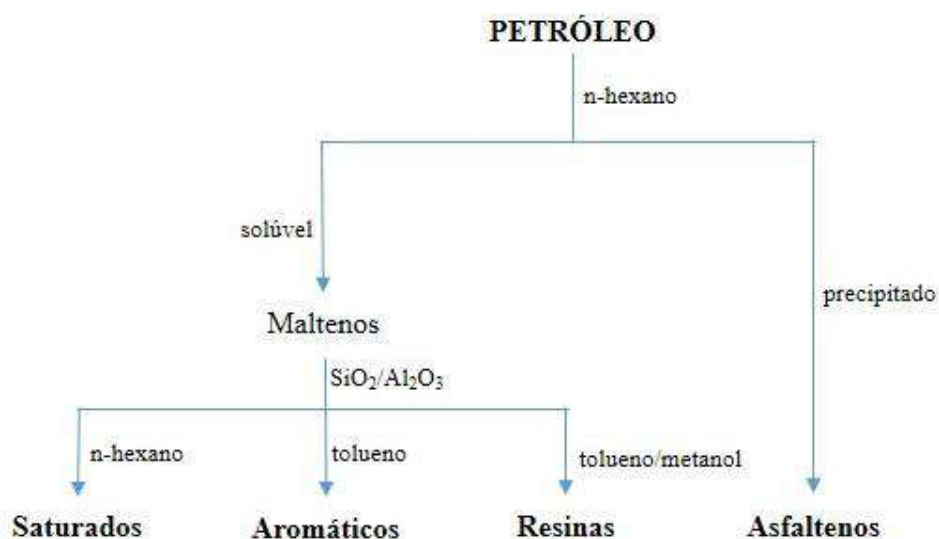


Figura 3. Esquema do fracionamento das frações do SARA (PACHECO, 2009).

Na composição do petróleo pelo método SARA, a fração de saturados compreende todos os hidrocarbonetos apolares, isentos de dupla ligação, cujos átomos de carbonos são unidos por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio. Dentro desta fração estão incluídos os compostos parafínicos, tais como: alcanos lineares, alcanos ramificados e os naftênicos (cicloalcanos) (THOMAS *et al.*, 2004; MUHAMMAD *et al.*, 2013).

Na fração aromática, como a denominação sugere, estão os hidrocarbonetos aromáticos do petróleo constituídos basicamente de anéis benzênicos. Os compostos desta fração apresentam em suas estruturas um ou mais anéis benzênicos, isolados ou condensados, e também radicais alquila ou radicais naftênicos (THOMAS *et al.*, 2004; MUHAMMAD *et al.*, 2013).

Diferentes das frações de saturados e aromáticos, que são compostas de hidrocarbonetos de estruturas conhecidas, os constituintes das resinas, ditos como não-hidrocarbonetos, não são estruturalmente definidos. O que é de conhecimento é que esta fração do petróleo é formada por moléculas mais polares, geralmente, apresentando heteroátomos em suas estruturas. Existem pelo menos duas abordagens para definir resinas. Em uma das abordagens, as resinas são os constituintes do petróleo que precipitam com a adição de propano, mas não com n-heptano. Não existe um acordo

universal sobre o par propano/n-heptano, mas a ideia geral é que as resinas são solúveis em alcanos normais de maior massa molecular, mas são insolúveis em alcanos de baixa massa molar (THOMAS *et al.*, 2004; ABDEL-RAOUF, 2012; MUHAMMAD *et al.*, 2013).

Considerada a de maior polaridade do petróleo, a fração asfáltica é constituída de moléculas com características similares às encontradas na fração de resinas, porém, com maiores massas molares e com núcleos poliaromáticos. Da mesma forma que as resinas, em vez de uma definição quanto a uma classe química, os asfaltenos podem ser definidos em relação à sua solubilidade. Assim, os asfaltenos são definidos como a fração do petróleo insolúvel em solventes alifáticos, tais como n-pentano, n-hexano e n-heptano, e solúvel em solventes aromáticos, como, por exemplo, tolueno e benzeno (THOMAS *et al.*, 2004; ABDEL-RAOUF, 2012; MUHAMMAD *et al.*, 2013).

Dentre as quatro frações SARA, os asfaltenos são comumente referidos como a fração de maior complexidade do petróleo. As moléculas asfálticas constituem a fração mais pesada e não destilável do óleo bruto e de maior dificuldade de caracterização, sendo relacionada diretamente à inúmeros problemas operacionais enfrentados pela indústria de petróleo (BURIRO, SHUKER, 2012; PAES *et al.*, 2015; FORTE, TAYLOR, 2015). A precipitação e posterior deposição dos asfaltenos podem causar perdas na produção de petróleo e aumento no custo de manutenção, provocam a desativação de catalisadores de refino e a incrustação de linhas e/ou equipamentos de processamento (BURIRO, SHUKER, 2012; PAES *et al.*, 2015; BUENROSTRO-GONZALEZ *et al.*, 2002). Uma dessas problemáticas é em relação à formação de emulsões água/óleo bruto, na qual os asfaltenos desempenham um papel substancial na estabilização desses sistemas sendo, portanto, objeto de muitos estudos quanto a esse assunto específico (KHADIM, SARBAR, 1999; SCHORLING *et al.*, 1999; ALI, ALQAM, 2000; HONSE *et al.*, 2012; SHI *et al.*, 2016; QIAO *et al.*, 2017a) .

3.2.1 Asfaltenos

Os asfaltenos são a fração do petróleo constituída por uma mistura heterogênea complexa de moléculas com estruturas químicas não totalmente conhecidas. No entanto, o que se tem estabelecido para os asfaltenos é que esta é a fração do petróleo constituída por moléculas de elevada massa molar, de natureza predominantemente aromática e de

maior polaridade, formadas por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e alquílicas e cadeias alifáticas laterais (LEON *et al.*, 2000; WHITFIELD, 2015).

As moléculas asfáltênicas apresentam em suas estruturas heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre, conferindo a essas moléculas funcionalidades ácidas e básicas. Devido à presença dos heteroátomos, essas moléculas podem apresentar em sua estrutura grupos fortemente ácidos que incluem ácidos carboxílicos, grupos de ácidos fracos, que incluem funcionalidades de hidroxila, pirrol e tiol. Quanto à basicidade, são caracterizadas pela presença de bases orgânicas fortes tais como piridina e quinolinas (bicíclico aromático com 6º membro = N-), além de sais de ácidos carboxílicos e sais de metais pesados (BRAMANIAN *et al.*, 2017). Além disso, nessas moléculas ainda podem estar presentes metais como vanádio e níquel, que podem estar dispersos por toda a molécula (LEON *et al.*, 2000; WHITFIELD, 2015).

A complexidade estrutural apresentada pelos asfaltenos faz com que, mesmo após anos de estudos, ainda não se tenha uma definição concreta em relação à sua estrutura (BALESTRIN, LOH, 2020). A maioria dos estudos concorda que os compostos asfáltênicos apresentam estruturas aromáticas. No entanto, existe um certo conflito em relação ao número e à forma de agrupamento dessas estruturas. Nesse sentido, existem na literatura dois modelos propostos para descrever as estruturas das moléculas de asfaltenos: continental e arquipélago (RUIZ-MORALES, MULLINS, 2007; ACEVEDO *et al.*, 2007; KUZNICKI *et al.*, 2008; MULLINS, 2011). O modelo continental, também chamado de modelo ilha, sugere que as moléculas asfáltênicas apresentam uma região central com alguns anéis aromáticos condensados, com radicais alquílicos e alguns heteroátomos. Já no modelo arquipélago, é sugerido que as moléculas asfáltênicas sejam formadas por vários sistemas aromáticos menores unidos por cadeias alifáticas, contendo, possivelmente, pontes polares de heteroátomos (RUIZ-MORALES, MULLINS, 2007; ACEVEDO *et al.*, 2007; KUZNICKI *et al.*, 2008; MULLINS, 2011). Esses dois modelos estruturais encontram-se apresentados na Figura 4.

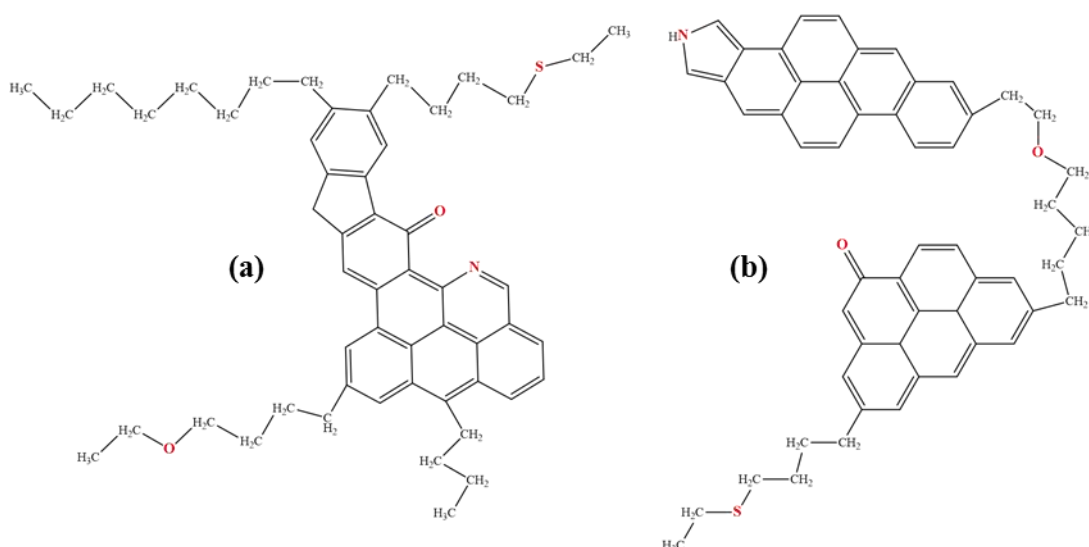


Figura 4. Modelos estruturais propostos para as moléculas de asfaltenos: (a) modelo continental e (b) modelo arquipélago. Adaptada de Kuznicki *et al.* (2008).

Diferentes frações de asfaltenos podem ser extraídas a partir de uma mesma amostra de petróleo de acordo com a insolubilidade dessas moléculas em diferentes solventes parafínicos, tais como n-pentano, n-hexano e n-heptano e etc. (SPEIGHT, 2007; ADAMS, 2014; MULLINS, 2011). Na obtenção das frações de asfaltenos por precipitação em solventes parafínicos, à medida que a cadeia hidrocarbônica do agente precipitante aumenta, as propriedades físico-químicas da fração precipitada mudam. Desta forma, asfaltenos precipitados por n-pentano, apresenta massa molar, aromaticidade e polaridade menores que as fração de asfaltenos precipitada com n-hexano ou n-heptano. De modo geral, quanto maior o tamanho da cadeia hidrocarbônica do precipitante, menor será a quantidade de moléculas de asfaltenos extraídas, apresentando estas maiores polaridade e massa molar (PACHECO, 2009; LIMA *et al.*, 2010). A Figura 5 apresenta um diagrama hipotético representativo da massa molar e da polaridade das subfrações de asfaltenos em função do tipo de solvente precipitante: n-C5i e n-C7i (PACHECO, 2009).

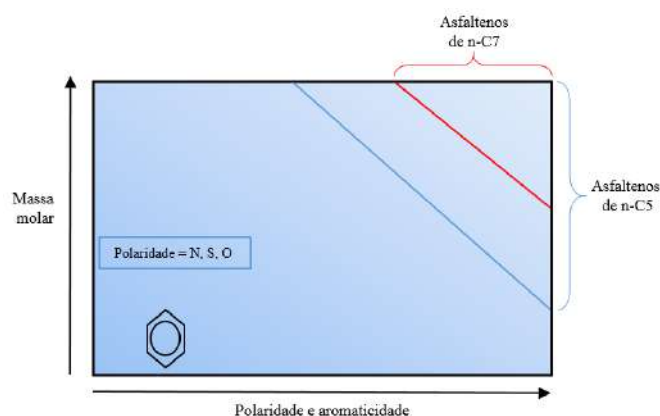


Figura 5. Diagrama hipotético representando características dos asfaltenos precipitados por n-pentano (n-C5i) e por n-heptano (n-C7i) (PACHECO, 2009).

De modo geral, na literatura são encontrados valores de massa molar de asfaltenos variando entre 1000-10000 g.mol⁻¹, sendo os valores da faixa diferentes para cada tipo de fração. Utilizando cromatografia de permeação em gel, Vazquez e Mansoori (2000) determinaram a massa molar de três tipos de asfaltenos e os valores encontrados na faixa 2665 – 9383 g.mol⁻¹, mostraram-se dependente do solvente utilizado. Moura e Ramos (2009) realizaram a medida de massa molar de asfaltenos obtidos a partir da precipitação com n-pentano (asfaltenos C5i) e asfaltenos precipitados com n-heptano (asfaltenos C7i), obtendo valores de massa molar entre 3200 e 5200 g.mol⁻¹ e entre 4100 e 5400 g.mol⁻¹, respectivamente.

Diferenças entre os compostos asfáltênicos presentes nestas duas frações também podem ser observadas na Tabela 2, que apresenta os valores das razões atômicas obtidos por análise elementar para as frações extraídas de diferentes amostras de óleo bruto. Como pode ser observado, a fração de asfalto precipitada com n-heptano apresenta menor razão H/C e razões mais altas de N/C, S/C e O/C, sugerindo uma maior aromaticidade e polaridade em relação à fração de asfaltenos precipitada com n-pentano (DELGADO, 2006).

Dois teorias são descritas na literatura para descrever o comportamento das moléculas de asfaltenos no petróleo, uma considerando os asfaltenos como uma macromolécula e a outra considera os asfaltenos como um resultado da associação de várias moléculas asfáltênicas. Na primeira, o petróleo seria semelhante a uma dispersão coloidal polimérica onde as macromoléculas estariam interagindo com as moléculas menores. Já na segunda, as moléculas anfifílicas se autoagregam para formar partículas ordenadas molecularmente, suspensas em um dado solvente (SOUSA *et al.*, 2004).

Tabela 2. Razões atômicas de frações de asfaltenos C5i e C7i de diferentes petróleos. Adaptada de Delgado (2006).

Amostra	Agentes precipitante	Relações atômicas			
		H/C	N/C	S/C	O/C
Canadá	n-pentano	1,21	0,013	0,035	0,036
	n-heptano	1,16	0,015	0,038	0,044
Irã	n-pentano	1,07	0,014	0,022	0,021
	n-heptano	1,00	0,016	0,026	0,012
Iraque	n-pentano	1,16	0,008	0,039	0,01
	n-heptano	1,06	0,01	0,046	0,014
Kuwait	n-pentano	1,14	0,009	0,034	0,014
	n-heptano	1,07	0,01	0,036	0,017

Assim como em relação à sua estrutura, o comportamento de autoagregação dos asfaltenos tem sido outro ponto de conflito. Devido a sua polaridade relativamente alta, característica proveniente da elevada quantidade de grupos funcionais presentes na estrutura dessas moléculas, os asfaltenos possuem pouca afinidade com o meio orgânico. Em decorrência desta baixa interação com o meio, essas macromoléculas, quando dissolvidas no óleo cru, se organizam em estruturas formadas por um processo de autoagregação induzido por interações intermoleculares. No entanto, mesmo em bons solventes, como por exemplo o tolueno, os asfaltenos apresentam uma certa tendência de autoagregação, sendo esta aumentada à medida que se tem uma diminuição da aromaticidade do solvente no qual essas moléculas encontram-se diluídas/dispersas (DELGADO, 2006; HONSE *et al.*, 2012).

Muitos estudos foram realizados e vários modelos foram propostos para tentar explicitar a disposição física dessas moléculas no petróleo e sua tendência de autoagregação (modelo coloidal de Nellensteyn -1938, modelo de Pfeifer e Saal – 1940, modelo Dickie e Yen – 1961, são alguns dos modelos citados na literatura). Contudo, com o desenvolvimento de novas tecnologias e com o aprimoramento dos estudos já existentes, houve um grande avanço na compreensão desse comportamento das moléculas asfálticas. Um dos modelos mais recentes encontrados na literatura é o de Mullins (MULLINS, 2010). Baseado na ideia de Dickie e Yen (1961), que explica a forte tendência à agregação apresentada pelos asfaltenos a partir do empilhamento de estruturas lamelares formadas por anéis aromáticos condensados, Mullins propôs um modelo de agregação gradativa dos asfaltenos. Neste modelo, chamado modelo de Yen modificado, o comportamento de agregação dos asfaltenos ocorre em duas etapas: 1) a

formação de nanoagregados e partir de moléculas asfáltênicas e; (2) a formação de *clusters* a partir de nanoagregados (Figura 6).

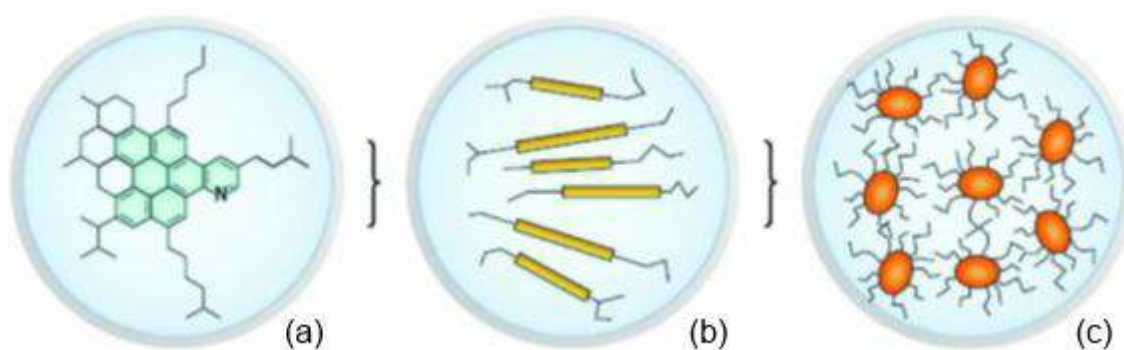


Figura 6. Modelo Yen–Mullins para descrever a agregação dos asfaltenos: (a) moléculas asfáltênicas (1,5 nm); (b) nanoagregados (2,0 nm) e; (c) cluster (5 nm). Adaptada de Mullins *et al.* (2011).

Segundo este modelo, as moléculas de asfaltenos são dominadas pelo modelo continental com a massa molar em torno de 750 Da, e as interações que levam à formação de nanoagregados são predominantemente do tipo dipolo induzido-dipolo induzido e originam-se a partir da polarização dos elétrons π dos núcleos aromáticos policondensados presentes na porção central de moléculas asfáltênicas. Este arranjo é amplamente conhecido como empilhamento π – π . A influência dos heteroátomos poderia levar à formação de interações dipolo–dipolo, dipolo–dipolo induzido e ligações de hidrogênio, porém a quantidade deste tipo de interação seria muito pequena e pouco significativa quando comparada àquelas formadas a partir dos elétrons π de anéis aromáticos. É suposto que a limitação do número de agregação ocorra em decorrência de uma repulsão estérica em virtude da presença das cadeias alifáticas laterais ao redor dos núcleos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Os nanoagregados e aglomerados de asfaltenos possuem tamanhos estimados em aproximadamente 2 nm e 5 nm, respectivamente (MULLINS, 2010).

De acordo com Gray *et al.* (2011), a agregação das moléculas de asfaltenos não está relacionada exclusivamente às interações π – π dos grupos aromáticos, mas sim como consequência de um efeito somatório de diversas interações intermoleculares, tais como interações ácido-base, ligação de hidrogênio, interações entre grupos alquílicos e formação de complexos de coordenação de metal (Figura 7).

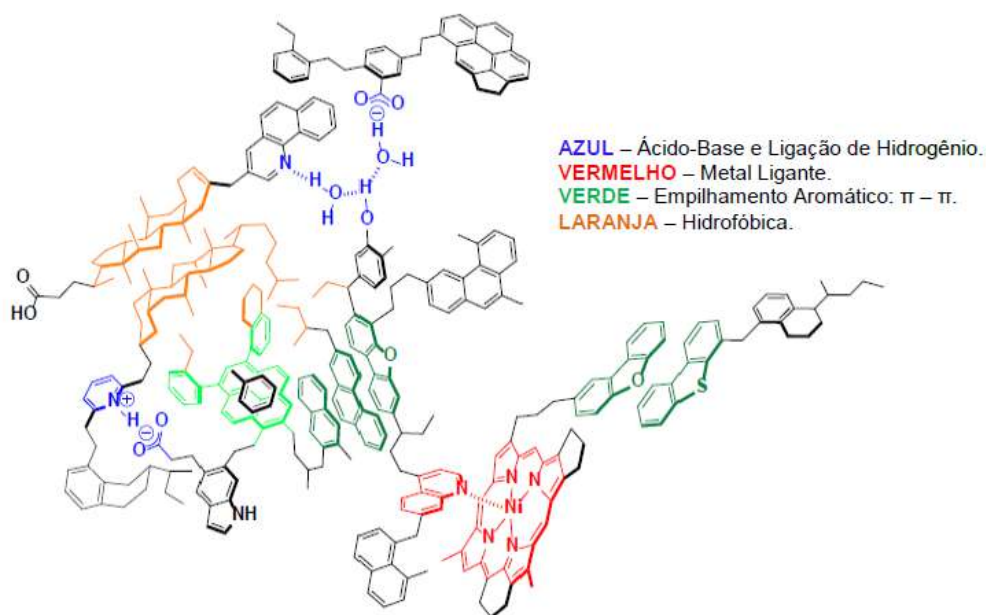


Figura 7. Interações intermoleculares que podem ocorrer entre as moléculas de asfalteno. Adaptada de Gray *et al.* (2011).

Acredita-se que os agregados de asfaltenos podem estar dispersos no óleo bruto pela ação das resinas. As moléculas de resinas são constituídas por grupos terminais polares, devido à presença de heteroátomos, e por grandes grupos parafínicos, não polares. Desta forma, as resinas são atraídas pelos asfaltenos ou seus agregados por interações que é resultado das pontes de hidrogênio entre os heteroátomos, e as atrações dipolo-dipolo dadas pela polaridade relativamente elevada. Assim, a parte parafínica das resinas se orienta em direção ao exterior do agregado, formando uma camada apolar a qual, devido às forças de repulsão estéricas, não permite a associação a outros pequenos agregados de asfaltenos (HAMMAMI *et al.*, 1998; SPIECKER *et al.*, 2003).

Spiecker *et al.* (2003) propuseram a estabilização dos asfaltenos devido a uma camada protetora formada através da adsorção das resinas na superfície das partículas. A Figura 8 apresenta o esquema representativo desta proposta no qual se podem observar os monômeros de asfaltenos formando agregados e, posteriormente, sendo estabilizados pelas moléculas de resinas. Esta “estrutura-arquipélago” proposta para os asfaltenos apresenta uma estrutura porosa e reticulada.

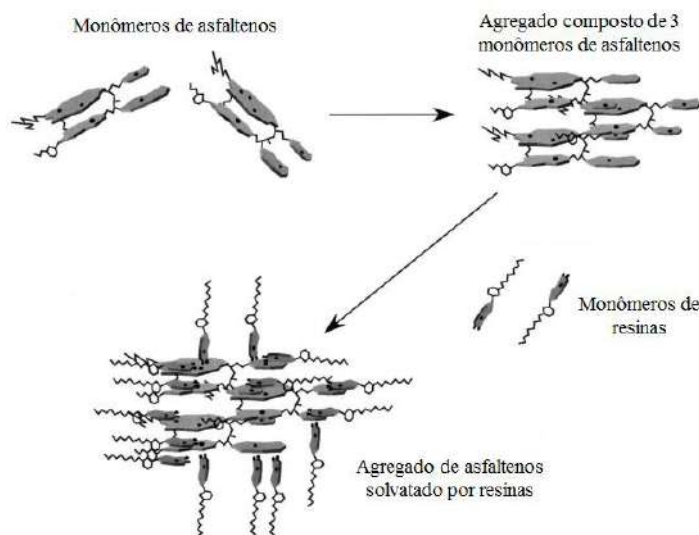


Figura 8. Estrutura-arquipélago para os agregados de asfalto solvatados por resina. Adaptada de Spiecker *et al.* (2003).

Os asfaltos são associados a diversos problemas operacionais enfrentados pela indústria de petróleo, sendo a estabilização de emulsões água/óleo bruto uma dessas problemáticas. A capacidade dos asfaltos de estabilizarem as emulsões água/óleo bruto está intimamente relacionada ao grau de solubilização e à autoagregação dessas moléculas no fluido petrolífero. Nesse sentido, a influência das resinas na solvatação dos asfaltos e na estabilização das emulsões de petróleo é ressaltada em várias pesquisas (SPIECKER *et al.*, 2003; XIA *et al.*, 2004; CZARNECKI, MORAN, 2005), apontando que um aumento da razão resinas/asfaltos mantém os asfaltos mais dispersos na fase oleosa, diminuindo a propensão de agregação e adsorção dessas moléculas na interface água-óleo e, conseqüentemente, reduzindo a capacidade de estabilização de emulsões.

Além disso, fatores como temperatura e pressão são alguns dos parâmetros que também governam a agregação de asfaltos na composição do petróleo. A alteração de alguns destes parâmetros provoca a instabilidade do sistema, o que irá resultar na agregação de asfaltos e conduzirá à formação de um material insolúvel no petróleo bruto (DELGADO, 2006).

3.3 EMULSÕES

3.3.1 Definição e classificação

No conceito amplo, emulsões são definidas como um sistema heterogêneo, termodinamicamente instável, constituído de, pelo menos, dois líquidos imiscíveis onde um se encontra disperso na forma de gotículas, no seio do outro. Nesse sistema, o líquido que se encontra na forma de gotículas é chamado de fase dispersa, descontínua, ou interna, enquanto que a outra, é chamada de fase contínua ou externa (ANTON, VANDAMME, 2011).

Conforme a natureza da fase dispersa, as emulsões são classificadas como emulsões do tipo óleo/água (o/a) (Figura 9-a), onde gotículas de óleo estão dispersas em uma fase contínua aquosa, e emulsões do tipo água/óleo (a/o) (Figura 9-b), onde a fase dispersa são as gotículas de água e o óleo é a fase contínua. Além desses dois tipos simples de emulsões, existem também as emulsões múltiplas, nas quais gotas menores estão suspensas em gotas maiores, estando este sistema disperso em uma fase contínua. As emulsões múltiplas podem ser do tipo a/o/a ou o/a/o (Figura 9-c e 9-d, respectivamente (LUTZA *et al.*, 2009; ANTON, VANDAMME, 2011; ABDEL-RAOUF, 2012).

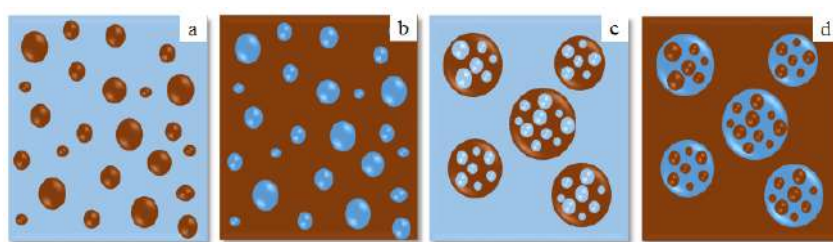


Figura 9. Tipos de sistemas emulsionados: (a) óleo/água (o/a), (b) água/óleo (a/o), (c) água/óleo/água (a/o/a) e (d) óleo/água/óleo (o/a/o).

A grande maioria das emulsões geradas na indústria de petróleo são do tipo água/óleo, apresentando diâmetros de gotículas acima de 1 μm , podendo ainda exceder o tamanho de 50 μm (KOKAL *et al.*, 2005). Emulsões do tipo óleo/água também podem ocorrer, no entanto com menor frequência, sendo estas chamadas de emulsões inversas (KOKAL *et al.*, 2005). Como sistema emulsionado mais comum nas áreas operacionais da indústria de petróleo, as emulsões a/o serão o foco as abordagens apresentadas neste

trabalho, sendo por vezes chamadas de emulsões de petróleo ou, simplesmente, emulsões.

3.3.2 Formação e estabilização de emulsão de petróleo

Para que seja possível a formação de uma emulsão estável, um sistema precisa apresentar três condições fundamentais: (1) contato entre dois líquidos imiscíveis; (2) que esse sistema seja submetido a uma agitação de magnitude suficiente para promover a dispersão de um líquido no seio do outro e; (3) que neste sistema estejam presentes moléculas tensoativas capazes de estabilizar e, conseqüentemente, manter as gotículas dispersas na fase contínua (ABDEL-RAOUF, 2012).

O processo de produção de petróleo é normalmente acompanhado pela coprodução de água. A água presente no fluido oleoso pode ter como origem o próprio reservatório produtor, chamada de água de formação, ou ser procedente do processo de recuperação secundária, no qual tem-se a injeção de água no reservatório para o aumento da produção do petróleo, chamadas de água de injeção (KUNERT, 2007).

A produção do petróleo e da água oferecem possibilidades para provocar a mistura dessas duas fases e formar, portanto, uma emulsão. No reservatório essas duas fases, água e óleo, encontram-se separadas. No entanto, em decorrência da forte agitação imposta ao longo do processo de elevação e do intenso cisalhamento causado pela forte despressurização através da válvula *choke*, que regula e limita a vazão da produção do poço, podem-se formar emulsões, principalmente, do tipo água/óleo cru (KUNERT, 2007; ABDEL-RAOUF, 2012).

Como anteriormente mencionado, além dos dois líquidos imiscíveis e da energia para dispersar um líquido no outro, para que se tenha um sistema emulsionado estável, é necessário também a presença de moléculas com propriedades interfaciais (agente emulsificantes). Essas moléculas, também conhecidas como tensoativos ou surfactantes, são moléculas anfifílicas, isto é, apresentam em sua estrutura uma parte polar (hidrofílica), que interage com a fase aquosa, e uma parte apolar (hidrofóbica), de afinidade com a fase oleosa (SJÖBLOM *et al.*, 2003; KUNERT, 2007; ABDEL-RAOUF, 2012; BORGES, 2012). Assim, devido à afinidade por ambas as fases, essas moléculas tendem a se concentrar na interface água-óleo formando um filme interfacial mecanicamente resistente. Esses filmes interfaciais aumentam a estabilidade da emulsão por redução da força de tensão interfacial e aumento da viscosidade interfacial, agindo

como barreiras mecânica para a coalescência das gotículas do sistema emulsionado (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

No que se refere às emulsões a/o de petróleo, os compostos polares (ácidos naftênicos, resinas e asfaltenos) que constituem o óleo bruto desempenham o papel de agentes emulsificantes naturais, sendo estes apontados como os principais responsáveis pela formação do filme interfacial que estabilizam as gotículas de água na fase contínua oleosa (SJÖBLOM *et al.*, 2003; ABDEL-RAOUF, 2012; BORGES, 2012).

De acordo com Kokal (2005), a estabilidade das emulsões está diretamente relacionada com a agilidade dos agentes emulsificantes na formação do filme interfacial. Deste modo, os filmes interfaciais podem ser classificados como:

- Filmes interfaciais rígidos ou sólidos – apresentando elevada viscosidade interfacial, estes filmes interfaciais agem como uma barreira física em volta das gotículas, impedindo a ação de fenômenos de desestabilização, promovendo, portanto, a estabilização da emulsão. Estudos sugerem que a fração polar do petróleo e outros agentes emulsificantes são responsáveis pela formação desse tipo de filme interfacial;
- Filmes interfaciais móveis ou líquidos – estes filmes apresentam uma boa mobilidade e baixa viscosidade interfacial. As características deste tipo de filme tornam suas emulsões menos estáveis e, conseqüentemente, com maior tendência à separação de fases. Estes podem ser encontrados em sistemas contendo agente desemulsificantes.

Algumas condições apresentadas pelo sistema petrolífero são apontadas como regentes da estabilização das emulsões. Presença de partículas sólidas, tamanho de gotículas, viscosidade da fase contínua, relação de volume das fases, temperatura e pH, são alguns fatores citados (SULLIVAN, KILPATRICK, 2002; ABDEL-RAOUF, 2012; KILPATRICK, 2012; MAIA FILHO *et al.*, 2012). Contudo, os efeitos dessas condições são vistos como de ação secundária, sendo a formação do filme interfacial pela adsorção dos tensoativos naturais do petróleo o fator fundamental na estabilização das emulsões de petróleo (ABDEL-RAOUF, 2012; YANG *et al.*, 2014; SUBRAMANIAN *et al.*, 2017).

3.3.3 Mecanismo de estabilização das emulsões

Para entender os mecanismos envolvidos na estabilização interfacial de uma emulsão, é interessante a compreensão da condição física dos componentes e dos termos

geralmente envolvidos. Assim, termos como sedimentação, cremação, floculação e coalescência, terminologias dos fenômenos que ocorrem no processo de separação das fases, são bastante utilizadas para entender o processo de estabilização de emulsões (ABDEL-RAOUF, 2012).

Desses quatro mecanismos de desestabilização de emulsões, os fenômenos de cremação, sedimentação e floculação são caracterizadas pelo empacotamento das gotículas sem que haja a perda da identidade individual. Os fenômenos de cremação e sedimentação são resultados da diferença de densidade entre as fases. Devido à densidade da água ser maior que a do óleo bruto, a cremação é o fenômeno mais provável de ocorrer nas emulsões de petróleo. A floculação consiste na formação de agregados de gotas, onde as gotículas ficam próximas umas das outras, no entanto, não apresentando forças de atração suficientemente significativa para que elas formem uma única gota. Esses fenômenos são considerados reversíveis, podendo o sistema retornar ao estado inicial através de forças de cisalhamento, contudo, são precursores da coalescência, que é um processo irreversível de separação de fase (DALTIM, 2011; ABDEL-RAOUF, 2012; PIORKOWSKI, MCCLEMENTS, 2014).

Na coalescência, as gotículas das emulsões, ao se aproximarem, rompem o filme interfacial e se fundem para formar uma única gota maior, reduzindo a área superficial total (DALTIM, 2011; ABDEL-RAOUF, 2012). Em suma, emulsões são estáveis quando suas gotículas não sofrem coalescência ao longo de um período de tempo ou sob a influência de força centrífuga. De acordo com Sullivan e Kilpatrick (2002), o fenômeno de coalescência das gotículas ocorre nas seguintes etapas: aproximação das gotículas através da fase contínua; deformação das gotículas para formar um filme fino entre elas, e; afinamento deste filme a uma espessura crítica, abaixo do qual as gotículas coalescem. A ilustração desses mecanismos de desestabilização é apresentada na Figura 10.

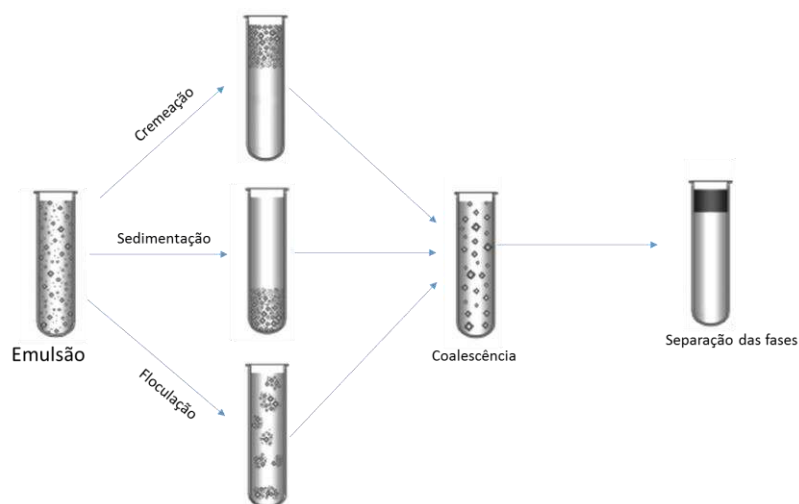


Figura 10. Mecanismos de desestabilização de emulsões. Adaptada de Piorkowski, McClements (2014).

Acredita-se que a estabilização das emulsões de petróleo ocorra principalmente por dois mecanismos distintos: estabilização estérica e efeito *Gibbs-Marangoni* (SULLIVAN, KILPATRICK, 2002; ABDEL-RAOUF, 2012).

Repulsão estérica

O filme interfacial que estabiliza as gotículas de emulsões água/óleo é formado por agentes emulsificantes naturais do petróleo, que podem apresentar em suas estruturas cadeias longas que se estendem para a fase oleosa. De acordo com Sullivan e Kilpatrick (2002), o mecanismo de estabilização por repulsão é caracterizado pela resistência apresentada pelas espécies adsorvidas nas interfaces das gotículas às interações com espécies adsorvidas em outras gotículas. Assim, a repulsão estérica acontece quando se tem um favorecimento energético na interação do material adsorvido na interface com a fase contínua (em decorrência das forças de interação do tipo Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos), em vez de outro material adsorvido. Além disso, conforme ocorre a aproximação de duas gotículas, há uma barreira energética para a dispersão das camadas de solvatação em torno das espécies adsorvidas e substituição das interações de solventes associadas com interações de espécies adsorvidas em outras gotículas (SULLIVAN, KILPATRICK, 2002; ABDEL-RAOUF, 2012).

Efeito Gibbs-Marangoni

Como relatado acima, o processo de desestabilização de emulsões por coalescência implica no afinamento do filme entre as gotículas até uma espessura crítica,

mediante a drenagem da fase contínua entre elas, acompanhado da remoção dos agentes emulsificantes adsorvidos na interface. Assim, à medida que ocorre a dessorção dos emulsificantes da interface, são gerados gradientes de tensão interfacial. A tendência dos gradientes de tensão é que se oponham a este efeito e tentem restaurar a condição inicial uniforme da interface. O efeito de Gibbs-Marangoni descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme para, desta maneira, impedir o afinamento do filme interfacial e a deformação da interface (SULLIVAN, KILPATRICK, 2002; FRANZOL, REZENDE, 2015).

3.2.4 Influência dos asfaltenos na estabilização das emulsões

Na perspectiva da estabilização de emulsões pela formação de filme interfacial, os asfaltenos têm sido a fração do petróleo mais estudada (KHADIM, SARBAR, 1999; SPIECKER *et al.*, 2003; HARBOTTLE *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2016a; QIAO *et al.*, 2017a). É demonstrado em alguns estudos que a estabilidade de emulsão por moléculas individuais de asfaltenos dissolvido no fluido oleoso é menor quando comparada com a estabilização por agregados de asfaltenos na forma coloidal (MCLEAN, KILPATRICK, 1997; DELGADO, 2006). Na estabilização, os agregados de asfaltenos formam uma película rígida entre a interface água/óleo, dificultando a coalescência entre as gotículas de água. Nesse sentido, como anteriormente mencionado, as resinas ajudam a solubilizar os agregados de asfaltenos, reduzindo sua tendência autoagregativa e, desta forma, a sua natureza tensoativa (MCLEAN, KILPATRICK, 1997; DELGADO, 2006).

A influência dos asfaltenos na estabilização das emulsões de petróleo pode ser estudada a partir de emulsões modelo, onde, ao invés de petróleo, utiliza-se dispersão de asfaltenos em solventes como fase oleosa da emulsão. Neste contexto, um estudo da estabilização de emulsões-modelo contendo asfaltenos em baixas concentrações em misturas de hexano e tolueno foi realizado por Yarranton *et al.* (2000), onde foi observado um aumento da solubilidade e a diminuição da atividade interfacial dos asfaltenos em menor quantidade do agente floculante hexano.

Estudos na literatura mostram que alguns petróleos apresentavam asfaltenos próximos da condição de precipitação, levando a sugerir que essas partículas de asfaltenos se depositavam na superfície das gotículas de água e eram responsáveis por

sua estabilização (SZTUKOWSKI *et al.*, 2003; SPIECKER *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2004).

Mclean e Kilpatrick (1997) relatam em sua pesquisa que a estabilização das emulsões a/o por asfaltenos ocorre apenas se essas moléculas estiverem próximas ou acima do ponto de floculação. A partir dessa constatação, foi sugerido que a capacidade dos asfaltenos em estabilizar emulsões é reduzida pela modificação do grau de solvência dessas moléculas, de estado agregado para o estado molecular. Os autores propuseram então um mecanismo de estabilidade de emulsões baseado na solvatação de agregados de asfaltenos por resinas. No mecanismo é considerada a formação de um agregado asfáltênico parcialmente solvatado por resinas, resultando em um colóide com atividade superficial capaz de se adsorver na interface a/o, estabilizando as gotículas estericamente. A Figura 11 apresenta o esquema representativo do mecanismo de estabilização de emulsões a/o proposto por Mclean e Kilpatrick.

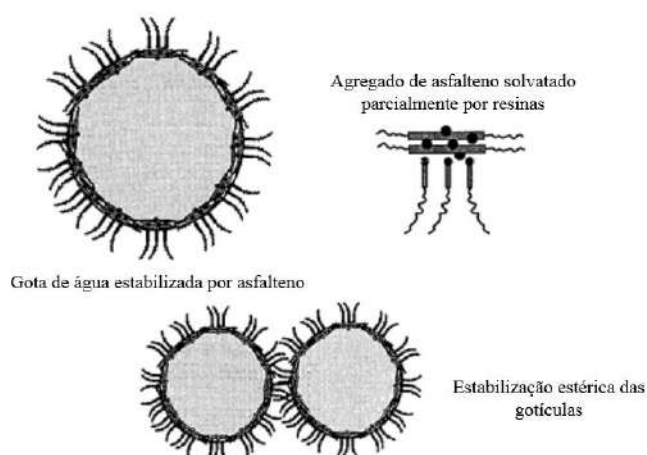


Figura 11. Mecanismo de estabilização da emulsão por adsorção de agregados de asfaltenos parcialmente solvatados por resinas. Adaptada de Mclean, Kilpatrick (1997).

Lee (1999) concorda com Mclean e Kilpatrick que os asfaltenos e as resinas têm um papel de grande importância na formação de emulsões estáveis. No entanto, o autor ressalva que existem óleos que possuem uma composição com quantidades significativas de asfaltenos, mas que, no entanto, não produzem emulsões estáveis.

Gafonova e Yarranton (2001) realizaram um estudo da estabilidade de emulsões com o aumento da concentração de asfaltenos na interface água-heptol (75% tolueno/ 25% heptano) e observaram um comportamento coerente com o fato ressaltado por Lee. Em concentração mais baixa de asfaltenos foi observada a formação de emulsão

estável, enquanto que com o aumento de sua concentração foi notada uma diminuição significativa na estabilidade da emulsão. A partir do observado, os autores propuseram um mecanismo de atuação das moléculas de asfaltenos na interface de acordo a concentração. No mecanismo, em baixa concentração as moléculas de asfaltenos espalham-se horizontalmente na interface, promovendo um aumento da área de contato e, desta forma, possibilitando sua fixação em vários pontos da interface (Figura 12a). Já em altas concentrações, as moléculas de asfaltenos estariam adsorvidas verticalmente na interface, apresentando assim uma fixação de apenas alguns poucos pontos por moléculas (Figura 12b). Com a adsorção vertical, uma quantidade maior de moléculas pode ser adsorvida na interface, podendo essa configuração ser mantida devido às interações laterais que ocorrem entre elas. No entanto, as moléculas adsorvidas na interface por poucos pontos ficam mais livres na fase contínua, apresentando maior mobilidade e menor barreira à coalescência em relação à quando estão adsorvidas horizontalmente.

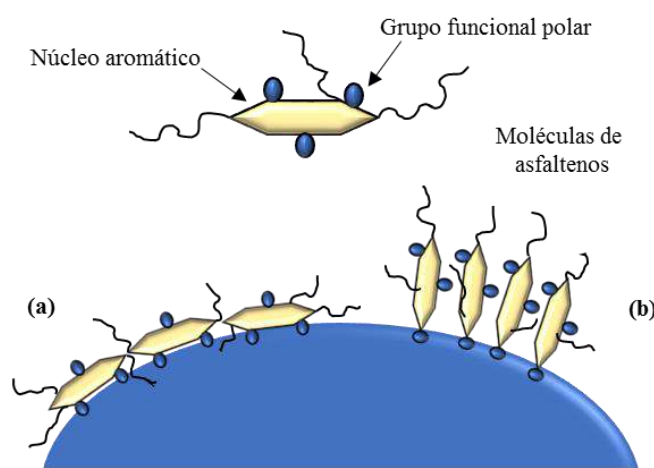


Figura 12. Configuração das moléculas de asfaltenos na interface de emulsões segundo Gafonova e Yarranton. Adaptada de Gafonova, Yarranton (2001).

Czarnecki e Moran (2005) propuseram que na estabilização de emulsões água/óleo espécies tensoativas de baixa massa molecular (resinas) e os asfaltenos adsorvem competitivamente na interface água/óleo. No modelo, que é baseado na cinética de adsorção, as resinas com alta atividade interfacial adsorvem rapidamente na interface, alcançando um equilíbrio. No entanto, essas espécies são deslocadas ao longo do tempo por asfaltenos, que adsorvem mais lentamente na interface, porém de forma irreversivelmente.

Um modelo de estabilização de emulsões por um filme interfacial multicamadas foi proposto por Wu e Czarnecki (2005). De acordo com esse modelo, o filme interfacial é formado a partir da adsorção de moléculas tensoativas de baixa massa molecular e por asfaltenos, de alta massa molecular. No filme multicamadas, os asfaltenos "flutuam" na interface, com apenas interações pontuais com a interface real, permitindo que pequenas espécies ativas de superfície ocupem quase toda a área interfacial ao mesmo tempo (Figura 13).

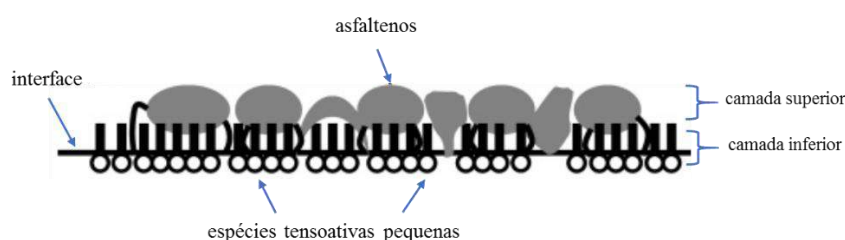


Figura 13. Modelo de estabilização da interface pela formação de um filme de dupla camada proposto por Wu e Czarnecki. Adaptada de Wu, Czarnecki (2005).

Recentemente, defendendo a ideia de que a estabilidade de emulsão de petróleo é determinada pela funcionalidade molecular em vez da quantidade de asfaltenos e resinas, Subramanian *et al.* (2017) propuseram um mecanismo de estabilização de emulsões de petróleo, atribuindo a estabilidade às interações ácido-base entre os asfaltenos e a fase aquosa (Figura 14). De acordo com os autores, além do teor de aromáticos no óleo bruto, a solubilidade dos asfaltenos no fluido petrolífero depende das interações ácido-base entre os asfaltenos e as resinas. Estas moléculas funcionais agiriam de tal forma que as porções ácidas dos asfaltenos interagem com as porções básicas das resinas e vice-versa. Nesse sistema, a alta solubilidade dos asfaltenos no petróleo ocorre quando as funcionalidades ácidas e básicas estão em equilíbrio e há uma abundância de resinas e aromáticos. Por outro lado, um desequilíbrio das porções ácidas e básicas entre as moléculas funcionais e a escassez de resinas e aromáticos, resultaria em uma baixa solubilidade dos asfaltenos no óleo bruto, provocando a migração dos asfaltenos para a interface a/o. A água pode atuar como um ácido ou uma base, interagindo com os asfaltenos acumulados na interface formando emulsões água-óleo estáveis.

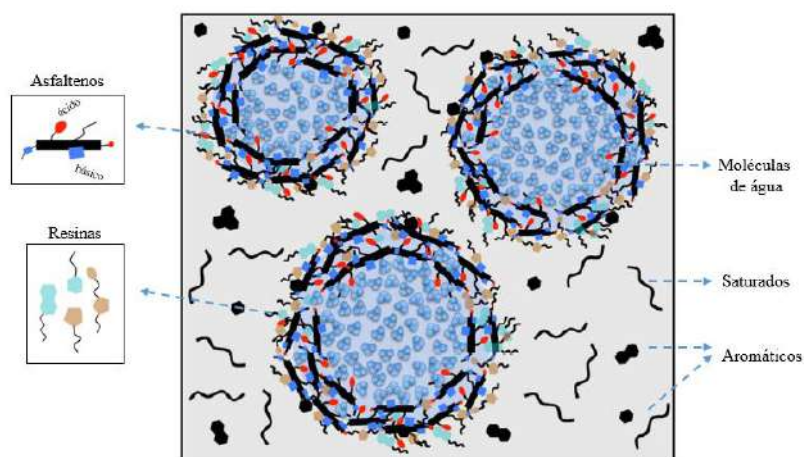


Figura 14. Esquema representativo de uma emulsão de petróleo estabilizada pela interação ácidos e básicos dos asfaltenos com as moléculas de água ou as resinas formando um filme interfacial rígido.

Adaptada de Subramanian *et al.* (2017).

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos apresentando estudos da atuação dos asfaltenos na estabilidade das emulsões água/óleo afirmando que essas moléculas são os principais constituintes do petróleo responsáveis pela estabilização de emulsões água/óleo. Contudo, como os asfaltenos constituem uma fração do petróleo composta de uma vasta gama de moléculas de tamanho e estruturas distintas, acredita-se que apenas uma parte dos asfaltenos desempenham realmente papel na estabilização das emulsões água/óleo, consistindo essas moléculas mais interfacialmente ativas em espécies ricas em funcionalidades ácidas e básicas (WU, 2003; CZARNECKI *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2014; JARVIS *et al.*, 2015; LIGIERO *et al.*, 2017a; SUBRAMANIAN *et al.*, 2017).

3.4 MOLÉCULAS INTERFACIALMENTE ATIVAS DO PETRÓLEO

3.4.1 Isolamento das moléculas interfacialmente ativas do petróleo

O estudo das moléculas que atuam na estabilização das emulsões de petróleo é de interesse dos pesquisadores que dura há décadas. Na literatura, podem se encontrar trabalhos com procedimento para isolamento das moléculas interfacialmente ativas do petróleo desde a década de 80 (LAYRISSE *et al.*, 1984) até os tempos atuais (CAÑAS-JAIMES *et al.*, 2018). Basicamente, apenas duas metodologias são relatadas na literatura como procedimento de isolamento dessas espécies do petróleo: metodologia

de isolamento por emulsificação e método de isolamento por adsorção na superfície de partícula de sílica. A Tabela 3 apresenta, em ordem cronológica, alguns trabalhos encontrados na literatura empregando os métodos de isolamento das moléculas interfacialmente ativas presente no petróleo.

Tabela 3. Métodos de isolamento de moléculas interfacialmente ativas do petróleo.

MÉTODO	MATRIZ	REFERÊNCIA
Emulsificação (Emulsão a/o)	petróleo	Layrisse <i>et al.</i> (1984)
Adsorção em sílica	petróleo	Sjöblom <i>et al.</i> (1990)
Emulsificação (Emulsão a/o)	Petróleo, asfaltenos e maltenos	Acevedo <i>et al.</i> (1992)
Emulsificação (Emulsão de água pesada)	betume	Wu (2003)
Emulsificação (Emulsão de água pesada)	petróleo	Stanford <i>et al.</i> (2007a)
Emulsificação (Emulsão de água pesada)	betume	Stanford <i>et al.</i> (2007b)
Emulsificação (Emulsão de água pesada)	betume	Czarnecki (2008)
Emulsificação (Emulsão a/o)	asfaltenos	Yang <i>et al.</i> (2014)
Emulsificação (Emulsão a/o)	asfaltenos	Qiao <i>et al.</i> (2017a)
Adsorção em sílica (Método de sílica molhada)	petróleo	Jarvis <i>et al.</i> (2015)
Adsorção em sílica (Método de sílica molhada)	petróleo	Clingenpeel <i>et al.</i> (2015)
Adsorção em sílica (Método de sílica molhada)	petróleo	Ligiero <i>et al.</i> (2017a)
Adsorção em sílica (Método de sílica molhada)	petróleo	Cañas-Jaimes <i>et al.</i> (2018)

Como mostra a Tabela 3, o procedimento de isolamento por emulsificação tem sido o método mais utilizado para isolar moléculas interfacialmente ativas, sendo este aplicado no isolamento a partir de diferentes matrizes. Por outro lado, o método de isolamento por adsorção em sílica, em especial o método de sílica molhada, recentemente desenvolvido, tem sido aplicado, até então, apenas no isolamento das moléculas interfacialmente ativas a partir do petróleo bruto.

A aplicação desses dois métodos de isolamento e, consequentemente, estudo das moléculas interfacialmente ativas será abordado com mais detalhamento a seguir.

3.4.1.1 Método de isolamento por emulsificação

O método de emulsão a/o consiste no isolamento das moléculas interfacialmente ativas a partir do preparo de uma emulsão sintética a/o para, por meio do processo de sedimentação e/ou centrifugação, acumular e coletar as gotículas de água juntamente com as moléculas interfaciais adsorvidas nas superfícies.

Layrisse *et al.* (1984) utilizaram o método de emulsão a/o para o isolamento das moléculas interfaciais de dois petróleos extrapesados. Na realização do procedimento, foi preparada uma emulsão a/o, consistindo a fase oleosa de uma solução do petróleo em heptano/xileno 3:1 (v/v). A emulsão foi centrifugada, tendo a fase oleosa sobrenadante sido separada do sistema. O decantado, uma “emulsão cremosa” consistindo de água, moléculas interfaciais adsorvidas e fase oleosa remanescente, foi lavada com a mistura heptano/xileno 3:1 (v/v) para a remoção dos resíduos do óleo bruto não adsorvidos na superfície aquosa. A obtenção das moléculas interfacialmente ativas ocorreu a partir da quebra da emulsão cremosa por adição de benzeno ao sistema, seguido da evaporação da água e do solvente. Utilizando a mesma metodologia, Acevedo *et al.* (1992) isolaram moléculas interfacialmente ativas a partir de amostras de petróleo, fração asfáltica e dos maltenos.

Yang *et al.* (2014) propuseram um novo método para a segmentação de asfaltenos em duas subfrações baseado na sua capacidade de adsorção na interface óleo-água. A Figura 15 apresenta o esquema do procedimento do método proposto por Yang. Como pode ser observado, a metodologia de Yang para dividir os asfaltenos em duas subfrações consiste, basicamente, na metodologia utilizada para o isolamento de moléculas interfacialmente ativas por emulsão a/o a partir de uma solução de asfaltenos.

O isolamento das moléculas interfacialmente ativas por emulsão a/o é considerado um método de rendimento relativamente alto devido à grande área interfacial gerada pelo processo de emulsificação. De acordo com Wu (2003), a grande área interfacial da emulsão torna este método eficiente quanto à representatividade das moléculas interfacialmente ativas isoladas, uma vez que uma emulsão real possui também uma elevada área interfacial. No entanto, a possibilidade de contaminação nas moléculas interfaciais a partir da fase oleosa é apontada pelo autor como uma desvantagem desse método. Assim, com o propósito de, pelo menos, minimizar a contaminação das moléculas interfacialmente ativas isoladas, Wu, adaptando o método

de emulsão a/o, criou o método de isolamento a partir de uma emulsão água deuterada/óleo, chamado por ele de emulsão de “água pesada”.

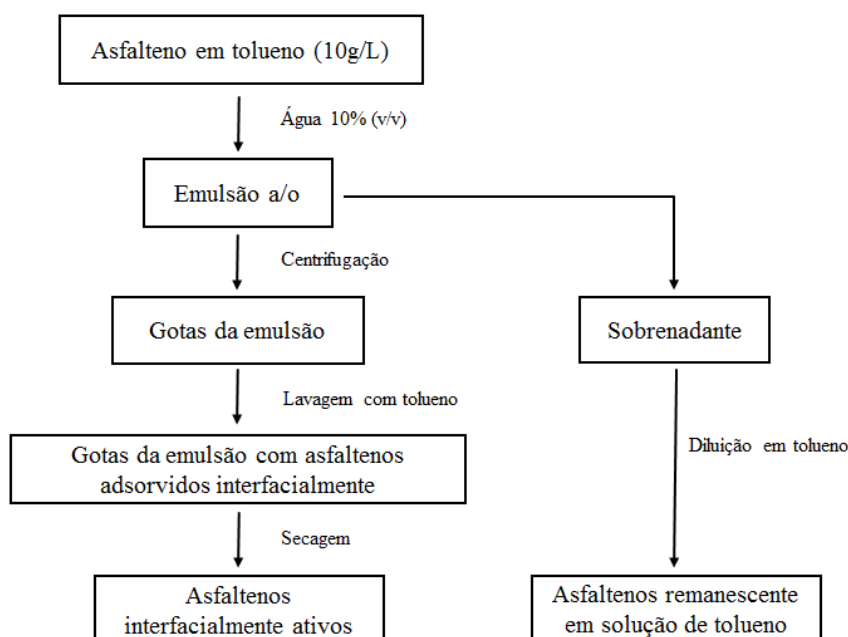


Figura 15. Procedimento para divisão de asfaltenos em duas subfrações baseado na sua capacidade de partição na interface óleo-água proposta por Yang *et al.* (2014). Adaptada.

O método de emulsão de água pesada consiste, inicialmente, na preparação de uma emulsão a/o estável, utilizando água deuterada (D_2O) como fase aquosa e uma diluição da amostra em heptol (heptano/tolueno 1/1) como fase oleosa. Em seu trabalho, Wu (2003) isolou moléculas interfacialmente ativas a partir de amostras de betume. A emulsão preparada é vertida em um recipiente contendo, em uma determinada proporção, água deionizada, sendo este sistema, logo em seguida, submetido a centrifugação. Durante este processo, devido à diferença de densidade, as gotículas de D_2O , juntamente com as moléculas interfaciais adsorvidas em sua superfície, saem de sua fase contínua, rompendo a interface formada pela camada do betume diluído e de água deionizada, depositando-se no fundo do recipiente na forma de uma massa oleosa aglomerada, chamada pelo autor de “bolo úmido”. Segundo o autor, a passagem das gotículas de D_2O da emulsão a/o através da camada limpa de água deionizada reduz a contaminação das moléculas interfacialmente ativas obtidas, funcionando como uma barreira de retenção de outros tipos de moléculas da diluição que possam estar presas entre as gotículas aquosas do “bolo úmido”. Separado do resto do sistema, dentro de uma câmara de Plexiglas, o “bolo úmido” é lavado consecutivamente por argônio, à temperatura

ambiente, durante vários dias até a evaporação de toda água e solventes orgânicos e, finalmente, a obtenção do material interfacialmente ativo (Wu, 2003).

Stanford *et al.* (2007a) utilizaram a metodologia desenvolvida por Wu, método emulsão de água pesada, para o isolamento de moléculas interfacialmente ativas de nove diferentes amostras de petróleo bruto. Em um outro trabalho, Stanford *et al.* (2007b) utilizou a mesma metodologia para o isolamento de moléculas interfacialmente ativas a partir de diferentes concentrações de diluições de diferentes amostras de betumes.

Esta metodologia também foi utilizada por Czarnecki (2008) no estudo comparativo da composição do material interfacial isolado de diferentes concentrações de soluções de betume (0,5%, 3% e 5% em peso) com a composição dos asfaltenos e maltenos dessa matriz.

3.4.1.2 Método de isolamento por adsorção em sílica

O outro método utilizado para separar as moléculas interfacialmente ativas presentes no petróleo é a partir da adsorção dessas espécies na superfície polar de partículas sólidas. Nesta metodologia, partículas de sílica são comumente utilizadas como agente adsorvente para o isolamento dessas moléculas interfacialmente ativas do petróleo (SJÖBLOM *et al.*, 1990; JARVIS *et al.*, 2015; CLINGENPEEL *et al.*, 2015; LIGIERO *et al.*, 2017a; CAÑAS-JAIMES *et al.*, 2018).

Sjöblom *et al.* (1990) isolaram moléculas interfacialmente ativas a partir de óleo bruto por adsorção em partículas de sílica. Na metodologia utilizada, partículas de sílica foram adicionadas a uma diluição de óleo bruto em hexano. Esta mistura foi agitada de modo a dispersar os sólidos no sistema. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso, para a sedimentação das partículas de sílica, e depois filtrado. Uma mistura de metanol/diclorometano 7% v/v foi utilizado para promover a dessorção das moléculas a partir das partículas de sílica. O material foi recuperado por evaporação da mistura dos solventes.

Nesta metodologia de isolamento utilizada por Sjöblom, a fração de moléculas de atividade interfacial são separadas a partir do óleo bruto devido a interações de grupamento polares das moléculas com os grupos silanóis superficiais das partículas de sílica (Figura 16). De acordo com Jarvis *et al.* (2015) e Ligiero *et al.* (2017) em consequência desta interação direta, a composição da fração isolada por este

método pode diferir, verdadeiramente, das composições das espécies que adsorvem na interface água/óleo por resultar de uma interação não relacionada à emulsão como fase estacionária.

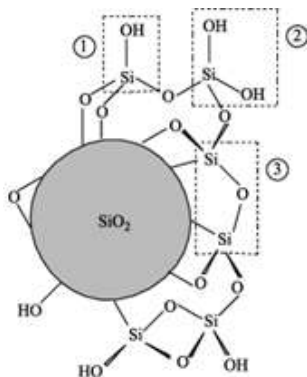


Figura 16. Esquema representativo dos grupos silanóis da superfície de uma partícula de sílica: (1) silanol geminal; (2) silanol vicinal e; (3) siloxano (PRADO *et al.*, 2005).

Como previamente citado, as moléculas interfacialmente ativas obtidas pelos procedimentos de isolamento por emulsificação são tidas como uma fração de representatividade mais próxima daquelas que, de fato, atuam na interface água/óleo de uma emulsão. Neste contexto, a emulsão de “água pesada” tem sido um dos métodos de isolamento por emulsificação mais apropriado devido à superação do problema de contaminação da amostra. No entanto, Jarvis *et al.* (2015) consideram o método de “água pesada” um procedimento de baixo rendimento, enfatizando a necessidade de um grande volume de amostra, maior que um grama, para o isolamento de alguns poucos miligramas de moléculas interfacialmente ativas. Os autores ressaltam ainda que as frequentes alterações que ocorrem na metodologia para a obtenção de tipos e quantidades de produto desejados, seja em mudanças no procedimento de centrifugação e/ou razão de D₂O/óleo bruto, podem tornar este método um procedimento de fraca reprodutibilidade quando frações isoladas em laboratórios diferentes são comparadas, além de risco de contaminação involuntária.

Com o propósito de superar as consideradas limitações dessas metodologias já utilizadas, Jarvis *et al.* (2015) desenvolveram uma metodologia de isolamento de moléculas interfacialmente ativas a partir da adsorção dessas moléculas em uma superfície aquosa suportada por partículas de sílica. Denominada de sílica molhada, a metodologia é descrita pelos autores como um procedimento simples, eficiente e de baixo custo, uma vez que não são necessários equipamentos caros ou trabalho extensivo.

Em linhas gerais, a metodologia sílica molhada assemelha-se a uma cromatografia simples, onde o substrato de sílica molhada, ao ser disposto em uma pipeta volumétrica, atua como fase estacionária de uma coluna cromatográfica. Na preparação da sílica molhada como fase estacionária, água é adicionada à sílica, que, através da ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos silanóis da superfície dessas partículas, adsorve-se formando monocamadas adicionais. Em teoria, as moléculas ativas interfacialmente do óleo bruto interagem fortemente com a camada aquosa da fase estacionária, acumulando-se na interface. As moléculas não interativas são eluídas por excesso de heptol, solvente utilizado na preparação da amostra, através da coluna. A obtenção das moléculas interfacialmente ativas adsorvidas na coluna ocorre pela eluição de solvente preparado pela mistura de álcool e tolueno. A adição de álcool à coluna promove o rompimento das ligações de hidrogênio da água, resultando na perda de algumas monocamadas aquosas externas e, conseqüentemente, em sua eluição juntamente com as moléculas interfacialmente ativas. As duas frações obtidas no procedimento são recuperadas pela evaporação dos solventes (JARVIS *et al.*, 2015).

Para a otimização da metodologia foi realizado um estudo da quantidade de água utilizada para a hidratação da sílica gel (CLINGENPEEL *et al.*, 2015). Os resultados mostraram que a proporção de 66% m/m foi a quantidade suficiente para promover a cobertura completa da superfície da sílica gel, criando, aproximadamente, 26 monocamadas de água, e, desta forma, podendo garantir a interação das moléculas interfacialmente ativas com as moléculas de água ligadas à superfície da sílica, e não propriamente com a sílica. Além disto, a proporção de 66% m/m mostrou-se como quantidade abaixo daquela que resultaria na formação de “aglomerado” na mistura, fazendo a sílica gel apresentar um aspecto seco, mesmo após a hidratação (CLINGENPEEL *et al.*, 2015; JARVIS *et al.*, 2015).

Recentemente, CAÑAS-JAIMES *et al.* (2018) utilizaram a metodologia desenvolvida por Jarvis *et al.* (2015) e a otimização da proporção de água e sílica gel realizada por CLINGENPEEL *et al.* (2015) para extrair as espécies interfacialmente ativas de amostras de petróleos colombianos.

3.4.2 Caracterização das moléculas interfacialmente ativas

Semelhante ao que ocorre com os asfaltenos, não se tem estabelecido uma real configuração estrutural das moléculas interfacialmente ativas presentes no petróleo.

Desta forma, as pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de obter informações de propriedades físicas, químicas e estruturais dessas moléculas para que se possa alcançar uma melhor compreensão de sua atuação na estabilização das emulsões de petróleo.

O levantamento destas propriedades é alcançado a partir da utilização de uma variedade de técnicas de caracterização para a obtenção de informações dessas moléculas quanto a sua composição elementar, principais grupamentos funcionais presentes, aromaticidade, massa molecular, etc. A Tabela 4 apresenta algumas técnicas analíticas encontradas na literatura para a caracterização das moléculas interfacialmente ativas.

Acevedo *et al.* (1992) caracterizaram moléculas interfacialmente ativas, denominadas em seu trabalho de “surfactante natural”, isoladas a partir de óleos extrapesados, asfaltenos e maltenos pelo método de emulsificação. Foram utilizadas as técnicas de CHNS-O, GPC e VPO para obtenção de informações sobre a composição elementar e distribuição de massa molar. Os autores observaram que as moléculas interfacialmente ativas isoladas dos óleos brutos e de suas frações asfáltênicas apresentaram propriedades semelhantes aos asfaltenos (alta distribuição de massa molar, baixa razão H/C, relacionado à aromaticidade, e conteúdo de heteroátomos), enquanto as moléculas interfacialmente ativas isoladas dos maltenos não se assemelhavam nem aos asfaltenos nem a resina.

Utilizando as técnicas de FTIR, análise elementar, XPS e ToF-SIMS, Wu (2003) caracterizou moléculas interfacialmente ativas obtidas de diferentes concentrações de diluições de betumes em heptol (1:1) (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 7,5 e 10% em peso), isoladas pelo método de emulsão de “água pesada”. De acordo com os resultados, foi verificado que as moléculas interfacialmente ativas isoladas de diluições de betume em heptol acima da concentração de 1% m/v, considerada como concentração crítica, eram constituídas de uma mistura de asfaltenos e sais carboxílicos (média de relação H/C de 1,32) e formavam um filme interfacial com característica flexível, enquanto que abaixo desta concentração crítica, as moléculas isoladas formavam um filme interfacial rígido, sendo estas constituídas apenas de asfaltenos (média de relação H/C de 1,13).

Tabela 4. Resumo de algumas das técnicas de caracterização das moléculas interfacialmente ativas.

Técnicas de Caracterização	Informações obtidas	Referências
Análise elementar CHNS-O	Composição elementar: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e razão C/H.	Layrisse <i>et al.</i> , 1984; Acevedo <i>et al.</i> , 1992; Wu, 2003; Yang <i>et al.</i> , 2015; Qiao <i>et al.</i> , 2017a.
Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Identificação e quantificação de grupos funcionais	Layrisse <i>et al.</i> , 1984; Wu, 2003; Qiao <i>et al.</i> , 2017a; Cañas-Jaimes <i>et al.</i> , 2018.
Ressonância magnética nuclear (NMR)	Análise de hidrogênio e carbonos aromáticos e alifáticos	Layrisse <i>et al.</i> , 1984; Yang <i>et al.</i> , 2015; Cañas-Jaimes <i>et al.</i> , 2018.
Espectrometria de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier com ionização por eletrospray (ESI FT-ICR MS)		Stanford <i>et al.</i> , 2007a; Stanford <i>et al.</i> , 2007b; Czarnecki, 2008; Clingenpeel <i>et al.</i> , 2015; Jarvis <i>et al.</i> , 2015; Yang <i>et al.</i> , 2015.
Cromatografia de permeação em gel acoplada indutivamente com espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma (GPC IC PHPMS)	Distribuição de massas molares.	Ligiero <i>et al.</i> , 2017a.
Cromatografia de permeação em gel (GPC)		Acevedo <i>et al.</i> , 1992.
Osmometria de pressão de vapor (VPO)		Acevedo <i>et al.</i> , 1992.
Espectrometria de massa por tempo de voo de íons secundários (ToF-SIMS)		Wu, 2003.
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS)	Composição elementar	Wu, 2003.
Tensão interfacial	Tensão interfacial	Acevedo <i>et al.</i> , 1992; Yang <i>et al.</i> , 2015; Cañas-Jaimes <i>et al.</i> , 2018.

Yang *et al.* (2015) caracterizaram as moléculas interfacialmente ativas, isoladas a partir de asfaltenos (extraído do betume de Athabasca-Canadá) pelo método de emulsificação, utilizando as técnicas de análise elementar, NMR de ^{13}C e ^1H , FTIR e espectrometria de massas com ionização por “*eletrospray*” (ES-MS). Nesse estudo, as técnicas de caracterização foram empregadas para determinar diferenças das

características moleculares da fração asfáltica interfacialmente ativa (denominada pelos autores de IAA) da fração asfáltica remanescente (RA), sem adsorção na interface a/o. Os resultados da ES-MS mostraram que as moléculas de IAA apresentaram distribuição de massa molar maior que as moléculas de RA, que foram de 1.000-1.200 Da e 700-750 Da, respectivamente. Da análise elementar, os resultados foram similares para o conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, sendo a maior diferença observada no teor de oxigênio, onde as moléculas de IAA apresentaram um teor de 5,54%, três vezes maior que o teor apresentado pelas moléculas de RA, que foi de 1,68%. Os resultados de NMR de ^{13}C e ^1H apontaram uma menor aromaticidade e maior teor parafínico nas moléculas de IAA comparadas com as de RA. Baseado nos dados obtidos a partir das técnicas de caracterização, os autores propuseram uma representação molecular média para essas duas frações asfálticas estudadas, apresentada na Figura 17.

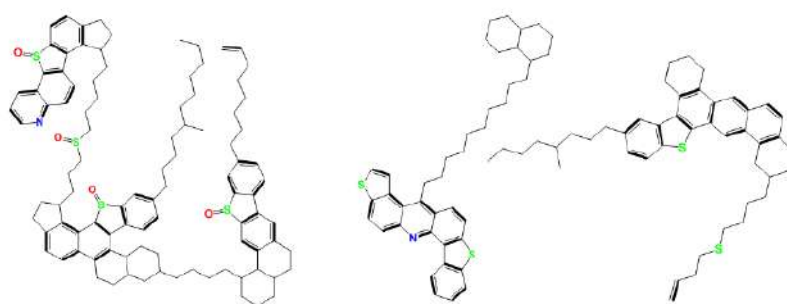


Figura 17. Proposta de representação molecular de IAA (esquerda) e RA (direita) sugerida por Yang *et al.*, 2015.

Basicamente, as técnicas utilizadas para a caracterização das moléculas interfacialmente ativas são as mesmas comumente usadas em análises petrolíferas. No entanto, no estudo das moléculas interfacialmente ativas, no qual, de um modo geral, as pesquisas almejam a obtenção de informações de características químicas/estruturais que conferem a essas moléculas capacidade de estabilizar emulsões de petróleo, e que as diferem da composição do petróleo como um todo, alguns autores consideram essas técnicas como fonte de informações relativamente superficiais (STANFORD *et al.*, 2007a; STANFORD *et al.*, 2007b; CZARNECKI, 2008; YANG *et al.*, 2015; JARVIS *et al.*, 2015; CLINGENPEEL *et al.*, 2015). Nessa perspectiva, a técnica de espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier

com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI FT-ICR MS) tem sido bastante utilizada na caracterização de amostras de moléculas interfacialmente ativas, devido ao fornecimento mais detalhado da composição das frações pesadas e polares do petróleo (YANG *et al.*, 2015; JARVIS *et al.*, 2015; CLINGENPEEL *et al.*, 2015; STANFORD *et al.*, 2007a; STANFORD *et al.*, 2007b).

3.4.2.1 Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI FT-ICR MS)

O princípio básico da técnica de espectrometria de massas (MS) é a geração de íons de compostos de uma determinada amostra, a separação de acordo com suas relações massa/carga (m/z) e a detecção qualitativa e quantitativa (SILVERSTEIN *et al.*, 2006).

A espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS) é considerada uma técnica de ultra-alta resolução que permite a atribuição da composição elementar dos milhares de compostos encontrados em amostras complexas, até mesmo para espécies isobáricas que podem apresentar diferenças de massas de até 3,4 mDa, como é o caso das frações dos petróleos. O poder da alta resolução no analisador ICR na determinação das razões m/z deve-se ao movimento ciclotrônico de íons. No princípio de separação do analisador ICR, são realizadas medidas de diferentes frequências de ciclotron desenvolvida por cada íon quando este é submetido a um campo magnético (RODGERS *et al.*, 2005 ; KLEIN *et al.*, 2006; SIMAS *et al.*, 2011; HSU *et al.*, 2011).

A aplicabilidade da técnica de espectrometria de massa é determinada, principalmente, pelas diferentes formas de ionização em conjunto com os analisadores de massas (KLEIN *et al.*, 2006; HSU *et al.*, 2011). Desta forma, o acoplamento da FT-ICR MS, considerada de altíssimo poder de resolução, com a ESI, faz dessa espectrometria de massa uma poderosa técnica para análise composicional de frações pesadas e polares do petróleo, constituídas de uma mistura complexa de moléculas de alta massa molar sem tendência à vaporização (KLEIN *et al.*, 2006; SIMAS, *et al.*, 2011; HSU *et al.*, 2011).

A fonte de ionização por *eletrospray* (ESI) é descrita como uma técnica que possui capacidade de ionizar moléculas de massa molecular quase ilimitada, alta polaridade e complexidade estrutural, diretamente para a fase gasosa de maneira branda

e eficiente. Por ser um processo que emprega baixa energia, a fragmentação durante o processo de ionização por ESI é mínima, de modo que uma espécie iônica é produzida para cada analito neutro originalmente presente na amostra, resultando em espectros de massa menos complexos, o que facilita na identificação das diferentes classes presentes (RODGERS *et al.*, 2005; CROTTI *et al.*, 2006; CORILO, 2011; TERRA, 2017).

Na técnica de ionização por *electrospray* as espécies presentes na amostra são ionizadas em solução e transferidas para fase gasosa como entidade isoladas. A ionização ocorre devido a alteração do pH da solução da amostra. Na ionização no modo negativo, ESI(-), íons negativos são formados em pH levemente alcalino devido a remoção de um próton de uma molécula (M) que contenha um sítio ácido, formando um íons $[M-H]^-$. Já na ionização no modo positivo, ESI(+), utiliza-se um meio ácido para a geração de íons $[M+H]^+$ a partir da protonação de moléculas com sítios básicos. A solução da amostra é carregada através de um tubo capilar, mantido em alto potencial elétrico, gerando uma dupla camada elétrica na interface capilar/solução e resultando na formação de um cone, denominado de cone de Taylor. A partir do cone de Taylor, que é enriquecido de íons positivos ou negativos na ponta do tubo capilar, são ejetadas gotas carregadas que, devido à evaporação do solvente, reduzem de tamanho até ocorrer a subdivisão da gota proveniente da alta densidade de carga. Com isso, são formadas microgotas que liberam os íons $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$ para então serem discriminados pelo analisador de massas (RODGERS *et al.*, 2005; CROTTI *et al.*, 2006; MARSHALL, RODGERS, 2008). A Figura 18 apresenta o modo de funcionamento do ESI FT-ICR MS.

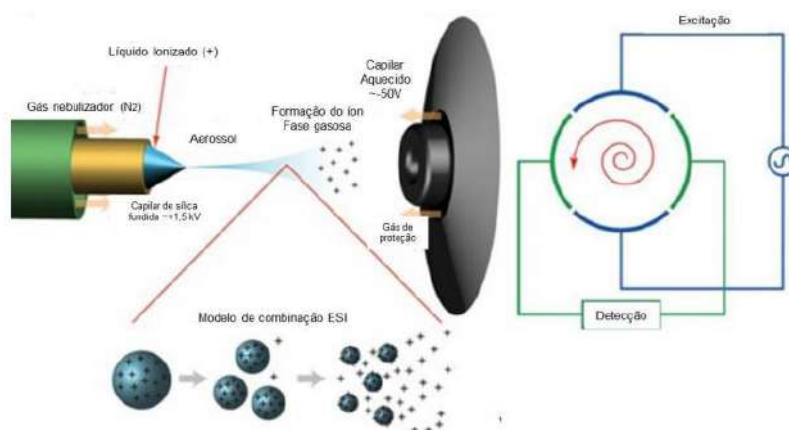


Figura 18. Princípio de funcionamento do ESI FT-ICR MS (TERRA, 2017).

As vantagens e a eficiência da ESI FT-ICR MS na obtenção de informações com maior detalhamento dos milhares de componentes polares do petróleo e de seus derivados têm sido bastante documentadas (HUGHEY *et al.*, 2002; RODGERS *et al.*, 2005; KLEIN *et al.*, 2006; MARSHALL, RODGERS, 2008; HSU *et al.*, 2011; MAPOLELO *et al.*, 2011; TONG *et al.*, 2013; TERRA, 2017). As análises de ESI FT-ICR MS fornecem essa identificação mais detalhada graças à seletividade do processo ESI, devido aos dois modos de ionização, negativo e positivo.

A análise de ESI no modo negativo propicia a ionização de espécies com funcionalidade ácida e, desta forma, no que se refere à composição do petróleo, reflete na ionização das funções nitrogenados não-básicas (como os pirrólicos), ácidos naftênicos e compostos fenólicos (HUGHEY *et al.*, 2002; TONG *et al.*, 2013; MAPOLELO *et al.*, 2011; QIAN *et al.*, 2001b). Por outro lado, a análise de ESI no modo positivo favorece a ionização de funções básicas, tais como compostos piridínicos, sulfóxidos, etc. (HUGHEY *et al.*, 2002; TONG *et al.*, 2013; QIAN *et al.*, 2001a). Assim, devido aos dois modos de ionização, a técnica de ESI leva a uma especiação química da amostra analisada, visto que, por exemplo, compostos nitrogenados identificados por ESI(+) são diferentes dos identificados por ESI(-), mesmo estes pertencendo à mesma classe N. De forma análoga, a ESI pode ser utilizada para a distinção de funções químicas Ox, SOx, NSx, Nx, NOx e Sx. No entanto, essa especiação de classe é realizada sem a utilização de técnicas de separação (RODGERS *et al.*, 2005; CROTTI *et al.*, 2006; HSU *et al.*, 2011).

A complexidade composicional do petróleo e seus derivados é um fator de complicação quanto à atribuição de fórmulas moléculas para a grande diversidade de íons identificados nos espectros a partir da obtenção dos dados fornecidos pela ultra-alta resolução e exatidão da FT-ICR MS. Em razão disso, algumas ferramentas são utilizadas para simplificar a visualização e a interpretação das informações obtidas nas análises dessa matriz por esta técnica de espectrometria de massas (TONG *et al.*, 2013; VAZ, 2011; CORILO, 2011; TERRA, 2017). Assim, os dados de ESI FT-ICR MS são processados por um software comercial específico e as informações são, comumente, apresentadas em forma de histogramas de distribuição em porcentagem das classes de heteroátomos presentes e/ou em diagramas de número de carbonos *versus* DBE (do inglês *Double Bond Equivalent*, número de anéis mais número de duplas ligações) (Figura 19), que é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{DBE} = \text{C} - (\text{H}/2) + \text{N}/2 + 1 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde C, H e N são os números de carbonos, hidrogênios e nitrogênios, respectivamente (TONG *et al.*, 2013). Tomando o carbazol como exemplo, de fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$ e DBE igual a 9, esta molécula é classificada como pertencente à classe N, com DBE 9 e com 12 átomos de carbono.

Resumidamente, os histogramas de classes *versus* intensidade relativa retratam a percentagem relativa das classes de compostos identificados, sendo cada classe constituída de uma variedade de “tipos” de compostos (mesmo DBE, mas com diferentes números de $-\text{CH}_2$) (Figura 19a). Nos diagramas de número de carbonos *versus* DBE são retratados a distribuição de componentes da amostra em função do DBE e do seu grau de alquilação. Cada ponto no gráfico corresponde a uma fórmula molecular de um dos milhares de íons de um espectro. Além disso, os componentes de um determinado DBE podem ser avaliados em função do seu grau de alquilação. Este tipo de gráfico é interessante na comparação de amostras de petróleo e derivados, visto que é possível identificar alterações tanto em termos de DBE quanto na amplitude do grau de alquilação dos componentes de uma determinada classe a partir de uma simples análise visual (Figura 19b) (MARSHALL, RODGERS, 2008; VAZ, 2011; CORILO, 2011; TERRA, 2017).

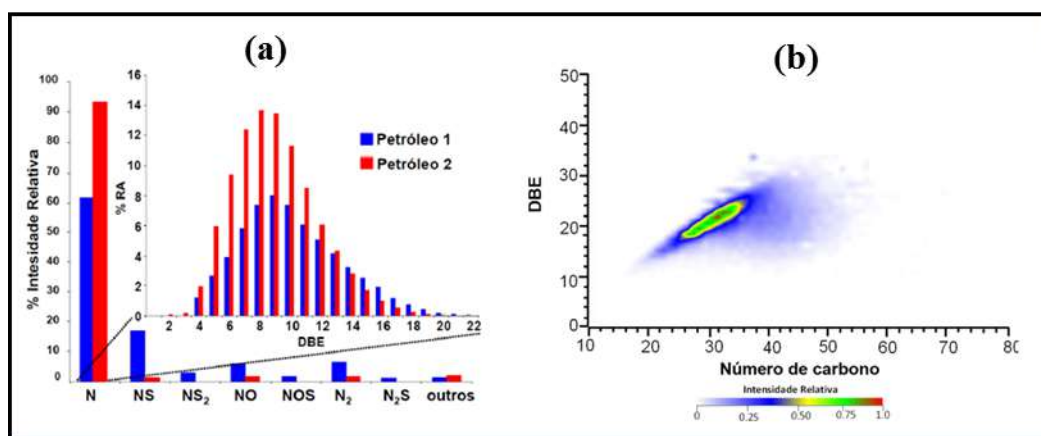


Figura 19. Exemplos de (a) histogramas de classes versus intensidade relativa e (b) gráfico de número de carbono versus DBE. Adaptado de VAZ (2011).

Stanford *et al.* (2007a) utilizaram a ESI (\pm) FT-ICR MS para realizar a caracterização química composicional das moléculas interfacialmente ativas isoladas pela técnica de emulsão de água pesada a partir de nove óleo brutos geograficamente

distintos e com propriedades diferentes. Os óleos brutos também foram submetidos à caracterização por ESI (\pm) FT-ICR MS. As Figuras 20 e 21 apresentam os histogramas de abundância relativa das classes dos íons obtidos pelo modo de ionização negativa, ESI (-), e pelo modo de ionização positiva, ESI (+), para as amostras dos óleos brutos das moléculas interfacialmente ativas isoladas a partir desses óleos.

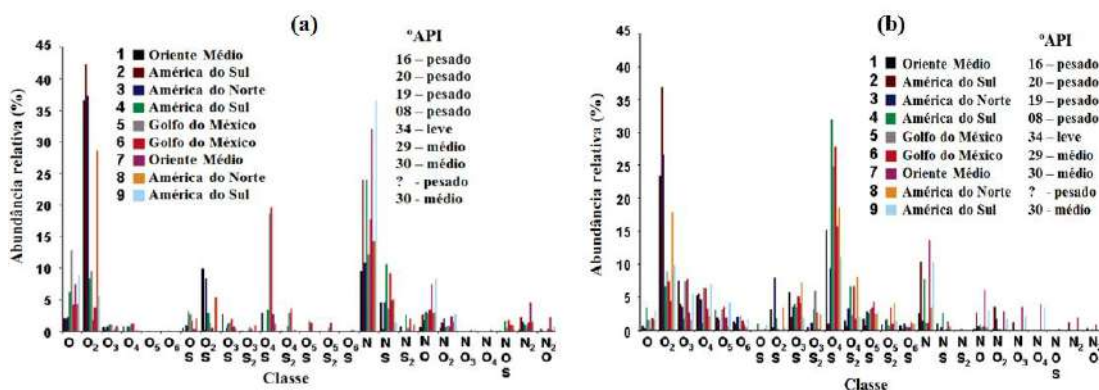


Figura 20. ESI(-) - Histogramas de classes versus abundância relativa (%) das amostras de: (a) diferentes óleo brutos; (b) moléculas interfacialmente ativas. Adaptada de Stanford *et al.* (2007a).

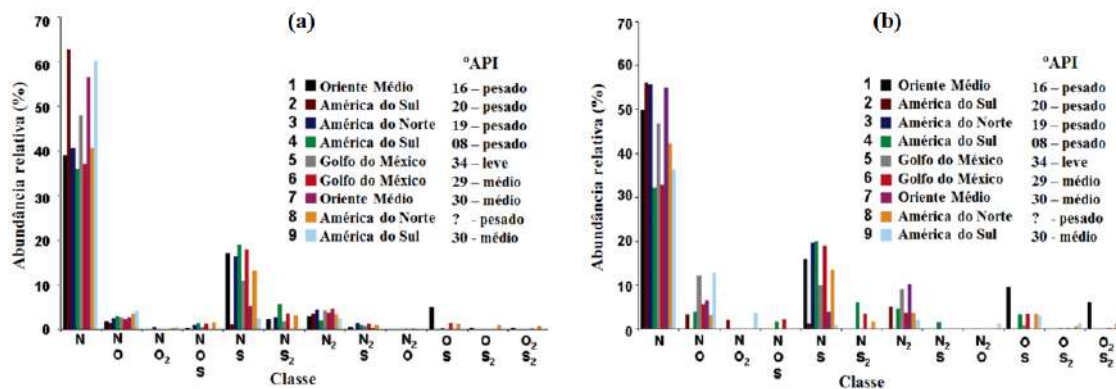


Figura 21. ESI(+) - Histogramas de classes versus abundância relativa (%) das amostras de: (a) diferentes óleo brutos; (b) moléculas interfacialmente ativas. Adaptada de Stanford *et al.* (2007a).

As Figuras 20 e 21 apresentam as diferenças das abundâncias relativas das classes heteroatômicas de íons negativos e positivos, respectivamente, entre os óleos brutos matrizes e as moléculas interfacialmente ativas. É salientado pelos autores que as abundâncias relativas de classe são escalonadas em relação ao pico de maior magnitude em cada espectro de massa, assim, mesmo que a abundância absoluta de uma determinada classe seja a mesma para duas amostras, a abundância relativa desta classe resulta das diferenças nas abundâncias relativas de outras espécies.

No geral, os óleos apresentaram uma distribuição de classes singular, no entanto, os óleos de °API similares exibiram abundância relativas semelhantes para as classes de O2 e O4S (Figura 20a). Os óleos pesados apresentaram uma alta abundância relativa em classe O2 e baixa em relação a classe O4S, enquanto que os óleos leves apresentaram um perfil oposto. Contudo, os autores observaram que, independente das abundâncias relativas das classes de O2 e O4S do óleo matriz, as classes O2 e O4S são as duas mais abundantes observadas no ESI(-) FT-ICR MS das moléculas interfacialmente ativas (Figura 20b), sendo, portanto, as espécies de adsorção preferencial na interface a/o das emulsões utilizadas no processo de isolamento dessas moléculas.

A partir desses resultados foi observado também que as classes contendo nitrogênio negativo não apresentam alta afinidade pela adsorção na interface a/o da emulsão. De acordo com Stanford *et al.* (2007a), o maior enriquecimento das espécies oxigenadas em relação às nitrogenadas nas moléculas interfacialmente ativas é atribuído à força de ligação de hidrogênio do grupo funcional com os átomos de hidrogênio de moléculas de água.

Os perfis de distribuições das classes semelhantes apresentados pelos óleos e as moléculas interfacialmente ativas nas análises de ESI(+) FT-ICR MS (Figura 21a,b) indicam que, nas amostras em questão, todas as espécies contendo íons nitrogênio positivo adsorvem-se à interface o/a.

Em um outro trabalho, Stanford *et al.* (2007b) investigaram o perfil composicional das moléculas interfacialmente ativas obtidas a partir de diferentes concentrações de diluições de betume (0,1%, 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0%), isoladas pelo método de emulsão de água pesada. No estudo, a ESI(±) FT-ICR MS foi utilizada para caracterizar e detalhar as mudanças de composição em espécies ácidas, básicas de betumes em concentração próxima e além do valor crítico. O perfil das espécies ácidas e básicas observadas foram semelhantes ao encontrado no estudo anteriormente mencionado. No entanto, foi observado um aumento na intensidade relativa e no grau de alquilação (relação DBE e número de carbono) das espécies de íons com o aumento da concentração da solução de betume, principalmente, nas classes ácidas O1, O2, O2S, O3S (Figura 22). Segundo os autores, as tendências de DBE das espécies Ox e OxS implicam na adsorção de interface a/o de múltiplas camadas, ocorrendo, primeiramente a adsorção de uma monocamada na interface de surfactantes de baixa massa molar e

depois a adsorção dos asfaltenos aos surfactantes aromáticos em uma segunda camada através de interações π - π dos núcleos aromáticos.

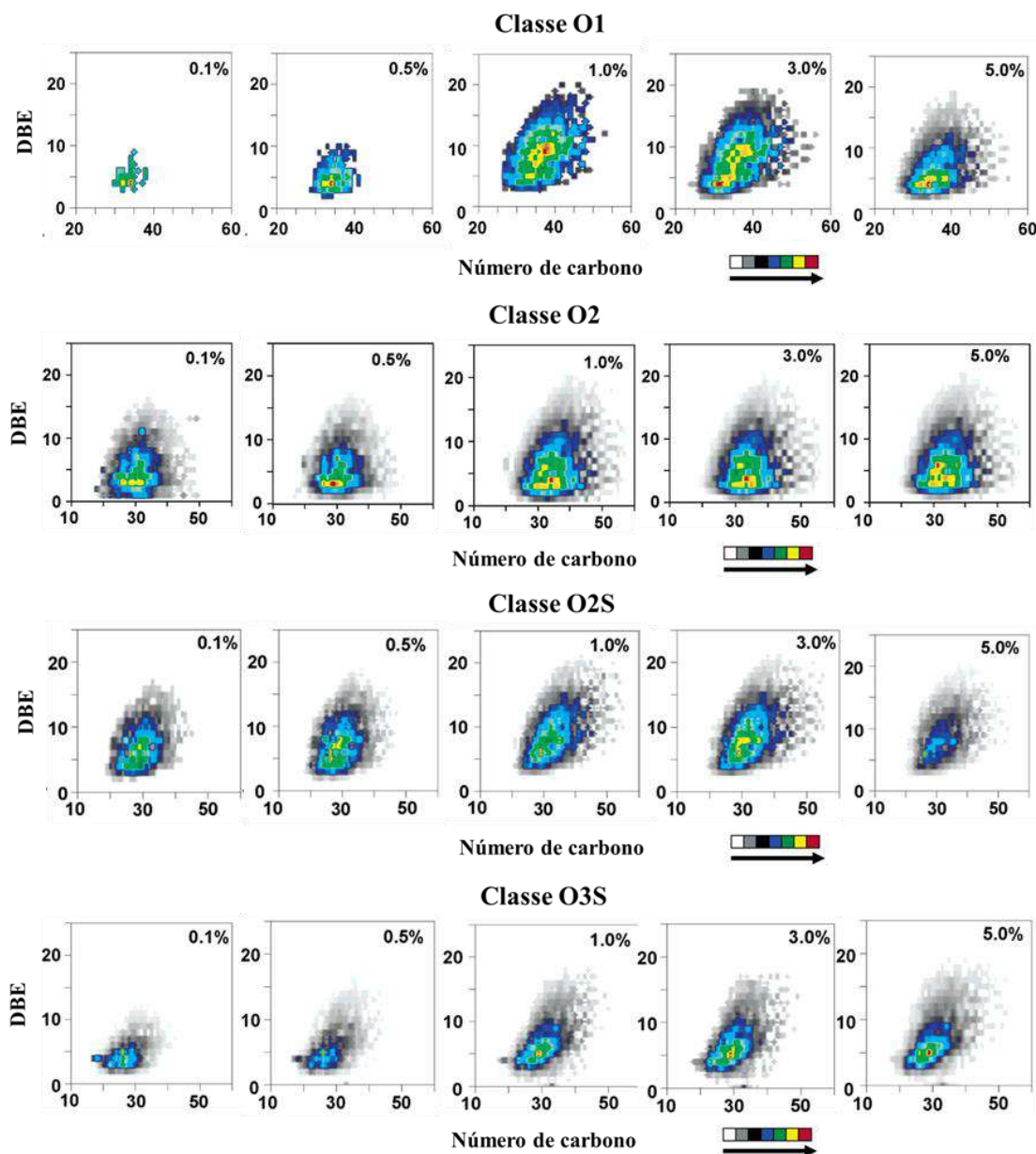


Figura 22. Gráficos de abundância relativa de Número de carbono versus DBE para compostos de classes ESI(-) O1, O2, O2S e O3S de material interfacial isolado de emulsão betuminosa a 0,1%, 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0%. Adaptada de Stanford *et al.* (2007b).

As classes N e NS foram as de maiores abundância na análise de ESI de íons de espécies básicas. Porém, essas foram observadas apenas nas moléculas interfacialmente ativas obtidas a partir da concentração de solução de betume de 1%.

Isto reforça a ideia da atuação das espécies básicas na interface a/o, no entanto, as espécies ácidas são as de adsorção preferencial.

Czarnecki (2008) comparou o material interfacial isolados a partir de diferentes soluções de betume (0,5%, 3% e 5%), pelo método de emulsão de água dura, com as amostras de asfaltenos e resinas extraídas desse mesmo betume matriz. A partir da caracterização do ESI(-) FT-ICR MS, o autor verificou que as fração de moléculas adsorvidas na superfície das gotículas de água emulsionada constituída por uma seleção específica de espécies polares contendo oxigênio e enxofre, com composição diferentes da apresentada pelos asfaltenos e resinas analisadas. Os resultados obtidos mostraram que compostas da classe O3S2, por exemplo, identificados apenas nas amostras de material interfacial, no entanto, não sendo observados no betume matriz, asfaltenos e resinas, por estar abaixo do limite de detecção nessas amostras.

Jarvis *et al.* (2015) realizaram a caracterização das moléculas interfacialmente ativas isoladas pelo método de sílica molhada a partir de óleo bruto utilizando a ESI(\pm) FT-ICR MS. Os resultados obtidos revelaram que as moléculas interfacialmente ativas apresentaram uma maior abundância de compostos ácidos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre em relação aos óleos matrizes.

A ESI(\pm) FT-ICR MS foi utilizada também na comparação das moléculas interfacialmente ativas isoladas pelo método de sílica molhada e água pesada, a partir do óleo bruto (JARVIS *et al.*, 2015). A comparação composicional foi utilizada como meio de validação da metodologia desenvolvida por JARVIS *et al.* (2015), no qual os resultados da composição de ambas as amostras foram consistentes e revelaram que as moléculas interfacialmente ativas apresentavam grau significativo de espécies ricas em Ox, SxOy e NxOy.

4. METODOLOGIA

Este capítulo é destinado à descrição dos materiais, instrumentos e metodologias utilizados no desenvolvimento desta Tese.

4.1 MATERIAIS

Cicloexano 99,9%, cloreto de cálcio 99,0%, cloreto de sódio 99,0%, n-heptano 99,5% e n-octano 99,9%, foram fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda

(Duque de Caxias, Brasil). Hidróxido de amônio, n-pentano 98,0%, tolueno 99,9% e diclorometano anidro 99,8% foram fornecidos pela Sigma- Aldrich (São Paulo, Brasil). Metanol grau de HPLC/Spectro fornecido pela Tedia Company (São Paulo, Brasil). Sílica gel ultrapura, irregular 60-200 μm , obtida da Silicycle Inc. (Quebec, Canadá). Cartucho de extração, com diâmetro interno de 94 mm, adquirido da Whatman. Ácido fórmico 99,0% adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Clorofórmio deuterado 99,8% adquirido da Scielab.

As amostras de petróleo utilizadas nesta Tese fazem parte de um conjunto de amostras de petróleos cedidas pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES/Petrobras, codificadas como P5 e P6. A Tabela 5 apresenta algumas das características desses petróleos.

Tabela 5. Características das amostras de petróleo P5 e P6, cedidas pelo CENPES/PETROBRAS (OLIVEIRA, 2018).

Características	P5	P6
° API	17,3	14,8
Asfaleno (m/m%)	1,6	3,01
Teor de água (Karl Fisher) (m/m%)	0,6	0,09

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Extração dos asfaltenos

O procedimento de extração de asfaltenos foi realizado através de uma adaptação do processo de fracionamento da Norma IP 143, ensaio padronizado pelo *Institute of Petroleum of London* (INSTITUTE OF PETROLEUM OF LONDON, 1995). A metodologia de separação apresentada por esta norma baseia-se na precipitação dos asfaltenos na presença de solvente alifático, isto é, metodologia de extração líquido-sólido devido à diferença de solubilidade. A Figura 23 apresenta o fluxograma das etapas do procedimento de precipitação de asfaltenos a partir desta Norma. Nesta Tese, foram extraídos os asfaltenos somente do petróleo P6, amostra de petróleo asfáltico.

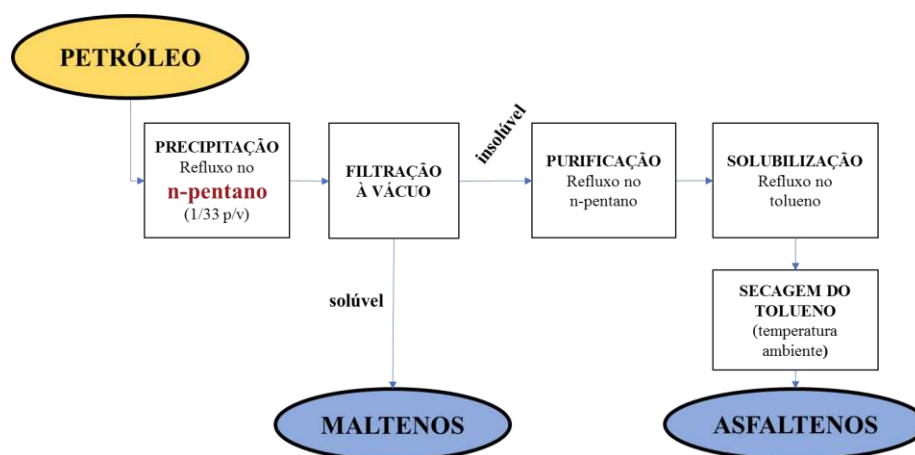


Figura 23. Fluxograma do processo de fracionamento do petróleo em asfaltenos e maltenos a partir da Norma IP143.

O procedimento consistiu, inicialmente, em misturar 15 g da amostra de petróleo com 500 mL do solvente alifático n-pentano, para o preparo da mistura petróleo/agente precipitante 1/33 m/v. A mistura foi vertida em um balão de fundo redondo, o qual foi acoplado ao sistema extrator Soxhlet e condensador, refrigerado com água a 15 °C, e deixado em refluxo por, aproximadamente, 1 hora (Figura 24a). Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo em um sistema contendo funil de vidro com papel de filtro qualitativo, com porosidade de 3µm, para a separação da fração precipitada (asfaltenos) da fração solúvel (maltenos) (Figura 24b).

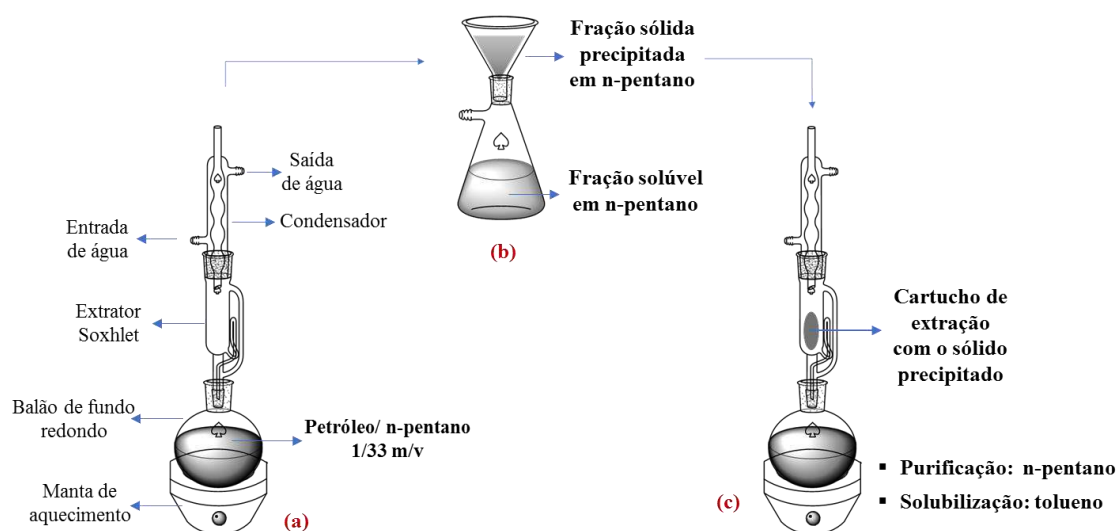


Figura 24. Esquema do aparato experimental do sistema de extração Soxhlet utilizado para a obtenção dos asfaltenos e maltenos.

Após esse procedimento, o papel de filtro contendo a fração sólida precipitada foi colocado em um cartucho de extração para realização da etapa de purificação (Figura 24c). O volume de 500 mL, volume igual ao utilizado na preparação da mistura inicial, foi adicionado ao balão acoplado ao sistema de extração. Este sistema foi mantido em refluxo em uma temperatura um pouco acima de 36 °C (ponto de ebulição do n-pentano) até a observação do aspecto límpido do solvente no extrator. Esta etapa consiste na retirada de resinas ou qualquer outra impureza que ainda possa estar presente no precipitado.

O resíduo sólido precipitado no cartucho foi solubilizado em tolueno seco a 110°C. O volume de tolueno foi o mesmo volume de n-pentano utilizado nas etapas de solubilização e purificação (500 mL). A extração foi considerada completa quando o aspecto límpido do tolueno foi observado no extrator. Os asfaltenos solubilizados em tolueno foram colocados em um Pyrex e deixados na capela de exaustão à temperatura ambiente, por 3 dias, para a evaporação do solvente e, posteriormente, recuperação da fração asfáltica.

Os maltenos utilizados nesta Tese corresponde a fração solúvel no n-pentano, obtida na etapa de precipitação à vácuo, como mostrado na Figura 23. Esta fração não foi submetida a qualquer tratamento, sendo apenas deixada em um Pyrex, na capela de exaustão, à temperatura ambiente, para a evaporação do excesso de solvente.

4.2.2 Isolamento das moléculas interfacialmente ativas

Neste trabalho, o método de sílica molhada foi utilizado para a separação das moléculas interfacialmente ativas a partir das duas diferentes amostras de petróleo (P5 e P6), e dos asfaltenos e maltenos do petróleo P6, obtidos por diferença de solubilidade no solvente alifático n-pentano (4.2.1).

O método de sílica molhada baseia-se na separação das moléculas que apresentam atividade interfacial a partir da adsorção na superfície de monocamadas de água suportada em partículas de sílica (JARVIS *et al.*, 2014). Basicamente, o procedimento desta metodologia foi realizado em três etapas: hidratação da sílica, preparação da amostra e isolamento das moléculas interfacialmente ativas.

Hidratação da sílica

A primeira etapa da metodologia consistiu na hidratação da sílica gel. Para isso, inicialmente, uma determinada quantidade de sílica gel foi deixada para secar em

uma estufa à 110°C durante aproximadamente 24 horas. Em seguida, uma quantidade de água equivalente a 66 % m/m foi misturada à sílica. Em um frasco vedado, a mistura sílica-água foi agitada até a visualização da uniformidade do sistema.

Preparação da amostra

Os procedimentos de preparação de amostra para a realização do isolamento das moléculas interfacialmente ativas a partir do petróleo, asfaltenos e maltenos foram diferentes. O isolamento das moléculas interfacialmente ativas a partir do petróleo foi realizado a partir da preparação de uma solução 5% m/v do óleo bruto em uma mistura de cicloexano/tolueno (1/1). Para isso, uma massa de 250 mg do petróleo foi pesada em um balão de 5 mL, o qual foi avolumado com a mistura de solventes cicloexano/tolueno (1/1). Para o isolamento das moléculas interfacialmente ativas a partir das fração asfáltica, primeiramente, foi preparada uma solução modelo de asfalto em tolueno a 1% m/v. Desta solução, foram pesados 250 mg em um balão de 5 mL, o qual foi avolumado com a mistura de cicloexano/tolueno (1/1), obtendo-se uma solução de 5% m/v. Para os maltenos, o isolamento das moléculas interfacialmente foi realizado diretamente da medida de 5 mL da mistura obtida pelo procedimento descrito em (4.2.1), sem a diluição na mistura de solventes cicloexano/tolueno (1/1).

A solução da amostra foi adicionada a um frasco tubular de capacidade de 10 mL, juntamente com 1,5 g da sílica gel 66% hidratada, previamente preparada. Utilizando uma placa de agitação orbital, IKA -modelo MS 3, a mistura foi deixada sob agitação moderada por cerca de 3 horas para promover a interação do sistema e, consequentemente, a adsorção das moléculas interfacialmente ativas na superfície de água suportada em sílica gel. Após este período de interação, o sistema apresentou um aspecto de “lama”.

Isolamento das moléculas interfacialmente ativas

Com auxílio de uma pipeta pasteur, a “lama”, obtida da agitação e interação da solução da amostra com a sílica gel hidratada, foi cuidadosamente transferida para uma pipeta graduada de 5 mL. A transferência da “lama” foi realizada de uma forma que o material ficasse bem empacotado na pipeta, formando um sistema similar a uma coluna cromatográfica (Figura 25). A esta coluna, cerca de 10 mL de uma solução heptano/tolueno 1/1 (v/v) foram sendo adicionados até que o líquido eluído apresentasse o aspecto límpido. Nesta etapa, foram removidos os compostos não aderidos à interface,

considerados não interfacialmente ativos. O volume eluído foi coletado em um frasco, que foi denominado fração NIA. Quando a mistura de solventes límpida, ao final da etapa anterior, parou de gotejar da pipeta, foi então iniciada a adição de cerca de 10 mL de uma solução metanol/tolueno 1/2,5 (v/v), previamente preparada, até que o líquido eluído apresentasse aspecto límpido. Esta segunda eluição, contendo as espécies interfacialmente ativas, foi coletada em outro frasco, sendo esta denominada de fração IA. As duas frações obtidas foram recuperadas pela evaporação dos solventes usando uma corrente gasosa de nitrogênio. Em seguida, aos frascos contendo as frações, adicionou-se o solvente diclorometano numa quantidade suficiente para transferir o material de interesse para outro frasco, evitando carregar qualquer resíduo de sílica que possa ter sido arrastada durante a eluição. Novamente, foi utilizada corrente gasosa de nitrogênio para a evaporação do solvente e recuperação das frações.

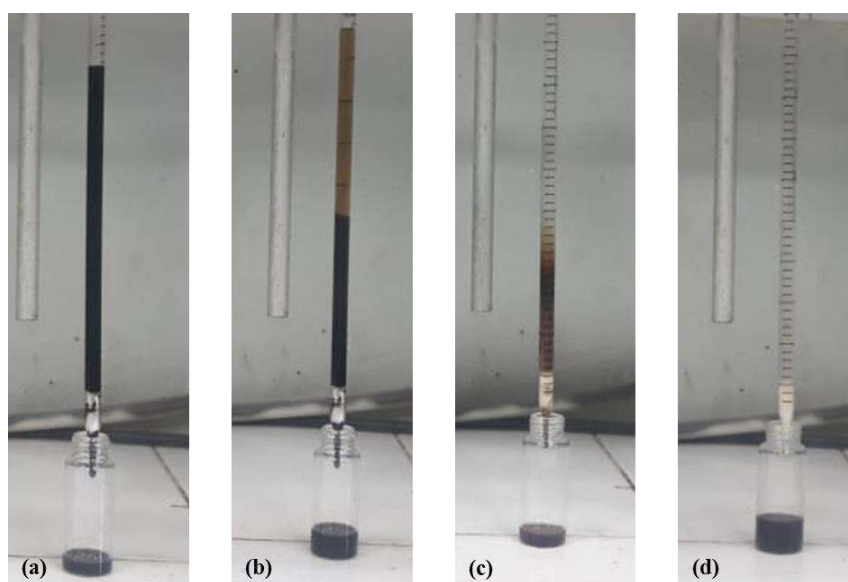


Figura 25. Foto da montagem do procedimento de isolamento das moléculas interfacialmente ativas pelo método de sílica molhada: (a) Início do procedimento de isolamento; (b) Obtenção da fração não interfacialmente ativa por eluição com excesso de cicloexano/tolueno; (c) Obtenção da fração interfacialmente ativa por eluição de metanol/tolueno; (d) Finalização do procedimento de isolamento.

Como descrito, a mistura de solventes cicloexano/tolueno 1/1 (v/v) foi utilizada para o procedimento de isolamento das moléculas pelo método de sílica molhada das amostras de petróleo P5 e P6, e para os asfaltenos e maltenos. No entanto, a fim de avaliar a influência do sistema solvente no perfil das moléculas da fração IA obtida a partir da metodologia empregada, a amostra de petróleo P6 foi também submetida ao procedimento de isolamento utilizando a mistura de solventes

octano/tolueno 1/1 (v/v). A Figura 26 apresenta um esquema geral de todas frações NIA's e IA's obtidas pelo método de sílica molhada a partir das matrizes utilizada (petróleos P5, petróleo P6, asfaltenos e maltenos).

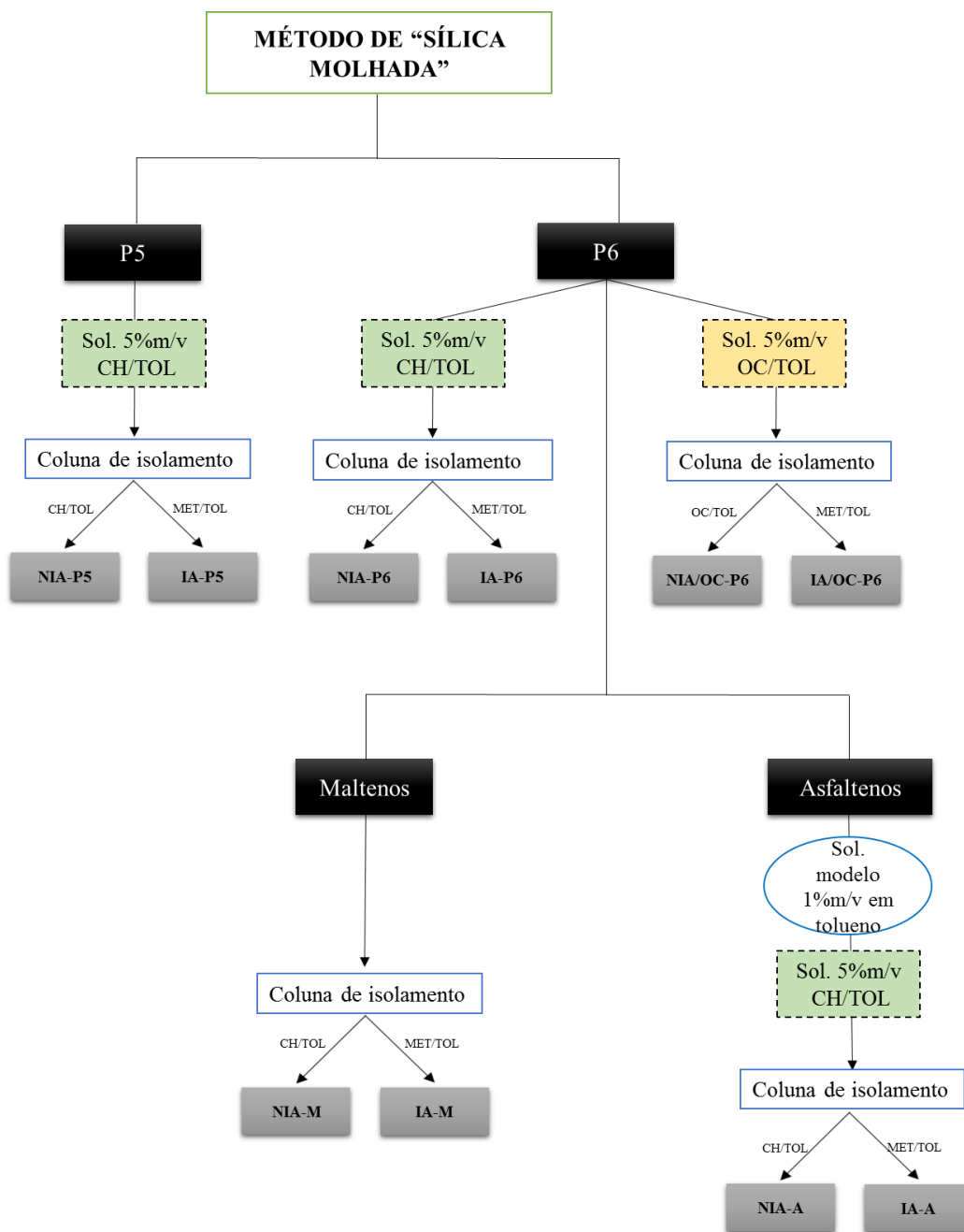


Figura 26. Esquema representativo das amostras obtidas do procedimento de isolamento pelo método de sílica molhada realizado para as amostras de petróleos P5 e P6, maltenos e asfaltenos. CH = cicloexano, TOL = tolueno, OC = octano e MET = metanol.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta Tese, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização química: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -NMR) e espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier com ionização por eletrospray (ESI FT-ICR MS).

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

A técnica de FTIR, principalmente quando utilizada em conjunto com outras técnicas de caracterização como, por exemplo, NMR, é considerada um recurso de suma relevância para a identificação e elucidação de estruturas de substâncias orgânicas, indicando grupamentos funcionais que podem estar presentes em uma dada amostra (LOPES, FASCIO, 2004).

Um espectrômetro de infravermelho realiza medida de absorção vibracional das moléculas, tendo como fonte de radiação um filamento quente com comprimento de onda selecionado pela difração da radiação em uma rede de difração. Quando o ângulo da rede é modificado, radiação com diferentes comprimentos de onda passa por ela, atingindo em seguida a amostra. O feixe da radiação é dividido em duas partes, uma que passa pela amostra e a outra que passa pelo branco. Então, tem-se uma comparação da intensidade com que os feixes chegam ao detector, havendo um monitoramento da redução da radiação do feixe que passa pela amostra. Como resultado, é gerado um espectro com bandas referentes aos comprimentos de onda na qual a radiação foi absorvida pela amostra (SILVERSTEIN *et al.*, 2006; SKOOG *et al.*, 2006).

As análises de FTIR foram realizadas no ¹Laboratório de instrumentos – IMA/UFRJ, utilizando o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Perkin-Elmer, modelo Frontier FT-IR/FIR. Para a realização das análises, foi utilizada a técnica de filme vazado em célula de KBr. Os espectros foram varridos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras, à temperatura ambiente.

4.3.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio – ^1H -NMR

A técnica de ^1H -NMR foi utilizada como técnica de caracterização para a obtenção de parâmetros moleculares sobre características de anéis aromáticos e cadeias alifáticas das estruturas das amostras analisadas.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica que se baseia no fenômeno de absorção de radiação eletromagnética de uma frequência específica por um núcleo, quando este é submetido a um campo magnético externo. Cessada a radiação eletromagnética, os núcleos excitados voltam ao estado fundamental. A partir desse processo de relaxação, tem-se um espectro de frequência, o qual é expresso em função do deslocamento químico (ppm) *versus* a intensidade do sinal (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). A análise dos espectros de NMR foi baseada nos deslocamentos químicos dos núcleos em observação. O deslocamento químico é medido em relação a um padrão correspondente à frequência do núcleo excitado. No caso do NMR de próton (^1H -NMR), os valores variam entre 0 e 12 ppm (parte por milhão) (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). Na Tabela 6 são apresentadas as diferentes regiões de deslocamento químico de interesse desta Tese, separando os hidrogênios alifáticos dos aromáticos. Os hidrogênios alifáticos podem ainda ser identificados por H_α , H_β e H_γ , que correspondem aos hidrogênios ligados a carbono nas posições α , β e γ em relação ao anel aromático (HASSAN *et al.*, 1983; SILVA, 2011).

As análises de ^1H -NMR foram realizadas no Laboratório de Análises Multiusuário IPPN/UFRJ, utilizando o espectrômetro de ressonância magnética nuclear de alto campo da Varian, modelo MR-400. Para as análises, 10 mg de amostra foram solubilizadas em 0,6 mL de clorofórmio deuterado e transferidas para um tubo de análise de 5 mm.

Os dados obtidos foram tratados utilizando o programa de computador Mestrenova®, com o qual foram determinadas as áreas dos picos das regiões específicas de cada tipo de hidrogênio. As somas das áreas foram normalizadas para 100% e os percentuais dos diferentes tipos de hidrogênio (Tabela 6) foram obtidos diretamente das áreas sob os picos correspondentes.

Tabela 6. Deslocamentos químicos referentes às análises de ^1H -NMR das moléculas estudadas nesta Tese (HASSAN *et al.*, 1983; SILVA, 2013).

Tipo de ^1H	Faixa de deslocamento químico (ppm)	Assinalamentos	
Alifático	0,0-4,0	H_{sat}	Hidrogênios saturados
	2,0-4,0	H_{α}	Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α em relação ao anel aromático.
	1,0-2,0	H_{β}	Hidrogênios ligados a carbonos metil na posição β em relação ao anel aromático; Hidrogênios ligados a carbonos metilênicos, alifáticos ou naftênicos, na posição β , γ , δ ou mais em relação ao anel aromático.
	0,5-1,0	H_{γ}	Hidrogênios ligados a carbonos metil na posição γ , δ ou mais em relação ao anel aromático.
Aromático	6,0-9,0	H_{ar}	Hidrogênios aromáticos.

4.3.3 Espectrometria de massa de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier por ionização por eletrospray - ESI(\pm) FT-ICR MS.

A caracterização por ESI(\pm) FT-ICR MS das amostras estudadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Petroleômica e Forense – LABPETRO/UFES, utilizando um espectrômetro de massas modelo Solariux 9.4T (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) equipado com fonte de ionização por eletrospray (ESI) (Bruker Daltonics). Na análise, a faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR foi configurada para operar em m/z de 200-1500.

Para as análises, as amostras foram preparadas em concentrações de, aproximadamente, 1,5 mg/mL. Para o modo ESI(+), as amostras foram diluídas em tolueno/metanol 1/1(v/v) contendo 0,1% (v/v) de ácido fórmico(CH_3COOH), para a aquisição dos íons positivos. Já para o modo ESI(-), as amostras foram diluídas em tolueno/metanol 1/1(v/v) contendo 0,1% (v/v) de hidróxido de amônio (NH_4OH), para a aquisição de íons negativos. Individualmente, as diluições foram injetadas por infusão direta a uma taxa de fluxo de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. A Figura 27 apresenta um esquema geral da

preparação da amostra para a realização da análise, a foto do ESI(\pm) FT-ICR MS e um exemplo de espectro obtido. As condições de ESI (\pm) estão descritas na Tabela 7.

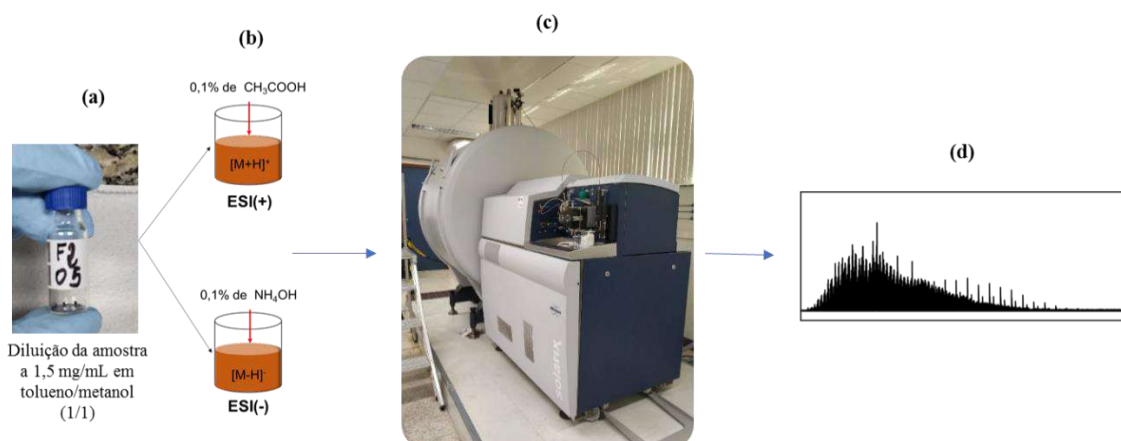


Figura 27. Esquema do procedimento de realização das análises ESI(\pm) FT-ICR MS: (a) solução inicial da amostra; (b) diluição em meio ácido e básico; (c) Espectrômetro de massas SOLARIX 9,4T - Bruker Daltonics; (d) Espectro de massas adquirido.

Tabela 7. Parâmetros usados na aquisição das amostras por ESI(\pm)FT-ICR MS.

Parâmetro	ESI(+)	ESI(-)
Capilar (kV)	4,2-4,3	3,7
Temperatura do gás de secagem ($^{\circ}\text{C}$)	250	180
<i>Collision voltage</i> (V)	- (5,0 – 48,0)	10-40
<i>Skimmer</i> (V)	25-40	- (25-70)
Fluxo ($\mu\text{L}/\text{min}$)	8-12	4-12
Nebulizer (bar)	1,0	1,0
Fluxo do gás de secagem (L/min)	4,0	4,0
TOF	0,85	0,85-0,90
Tempo de acumulação de íons (s)	0,07-0,08	0,05-0,07

Cada espectro foi adquirido a partir da acumulação de 200 varreduras com um domínio de tempo de 4M (mega-point). Antes da aquisição, o equipamento foi externamente calibrado usando uma solução de 0,1 mg/mL de arginina (m/z de 200 a 1500), em ambos modos de ionização. Um poder de resolução, $m/\Delta m_{50\%} = 465.000\text{--}610.000$ (em que $\Delta m_{50\%}$ é a largura máxima do pico a meia-altura do pico máximo de m/z 400) e uma precisão de massa de < 1 ppm forneceu as atribuições de fórmula molecular inequívocas para íons moleculares individualmente carregados.

Os espectros de massa foram processados usando o algoritmo customizado desenvolvido especificamente para o processamento dos sinais, Composer® software (Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). Os dados dos espectros foram calibrados e a composição elementar determinada através das medidas dos valores m/z . Para melhor visualização e interpretação, os resultados de MS estão expressos em gráficos de distribuição de compostos heteroatômicos (distribuição de classes) e gráficos de DBE *versus* número carbono.

4.4 MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL

As tensões interfaciais foram medidas pelo método de gota pendente. O método de gota pendente determina o perfil da gota de um líquido suspenso em um outro em equilíbrio mecânico. Duas forças principais influenciam no formato da gota pendente: a força gravitacional, que alonga a gota, e a tensão interfacial, que mantém a gota no formato esférico para minimizar a área de contato dos sistemas imiscíveis. Assim, o perfil da gota formada é determinado pelo equilíbrio entre as essas duas forças. Em suma, a tensão interfacial é determinada a partir da análise da deformação do perfil da gota, utilizando o método de ADSA (axisymmetric drop shape analysis), baseado na equação de Laplace (Equação 2) (ARASHIRO, DEMARQUETTE, 1999; BERRY *et al.*, 2015).

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \equiv \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad \text{Equação (2)}$$

Onde: Onde γ é a tensão interfacial, R_1 e R_2 são os raios principais da gota, ΔP a pressão de Laplace através da interface e a expressão $\Delta \rho g z$ é a pressão hidrostática (BERRY *et al.*, 2015).

As medidas de tensão interfacial foram realizadas a partir de dispersões 0,25% m/v das amostras em tolueno e/ou heptano/tolueno (heptol), em diferentes proporções (30/70, 50/50 e 70/30), em contato com água salina sintética com 55000 mg/L de sais (razão mássica de NaCl:CaCl₂ de 10:1).

As análises foram realizadas no Laboratório B-145 do IQ/UNICAMP, utilizando um tensiômetro óptico da Biolin Scientific (Figura 28a), modelo Theta Lite

100, dotado de controle de temperatura e equipado com o software de análise de imagem OneAttention.

Na realização das medidas, primeiramente, a cubeta de teste foi preenchida com água salina sintética e deixada na posição de análise (Figura 28b) por cerca de 5 minutos, a fim de estabilizar com temperatura selecionada (25 °C). Em seguida, uma seringa preenchida dispersão da amostra (fase oleosa) foi imersa na cubeta contendo água salina. A partir do ajuste manual do êmbolo da seringa, uma gota oleosa foi formada na ponta da agulha com formato de U (Figura 28c). Este formato da agulha é apropriado para medidas de tensão interfacial de sistema óleo/água, uma vez que a densidade da fase oleosa é menor que a da fase aquosa e a gota formada tende a ascender para o topo da cubeta (BERRY *et al.*, 2015; MORAIS, 2017). Por meio de uma câmera CCD de alta resolução, o equipamento capturou sucessivas imagens da gota do fluido em análise (Figura 28d) e, a partir do software de análise de imagem, foi calculado o valor de tensão interfacial aplicado o método de ADSA.

A medida da tensão interfacial foi realizada após 3 minutos da formação da gota, assumindo como tempo de equilíbrio e estabilização da tensão interfacial entre as entre as fases em análise (YARRANTON, HUSSIEN, 2000; MORAIS, 2017). Para cada amostras, as medidas de tensão interfacial foram realizadas em triplicata.

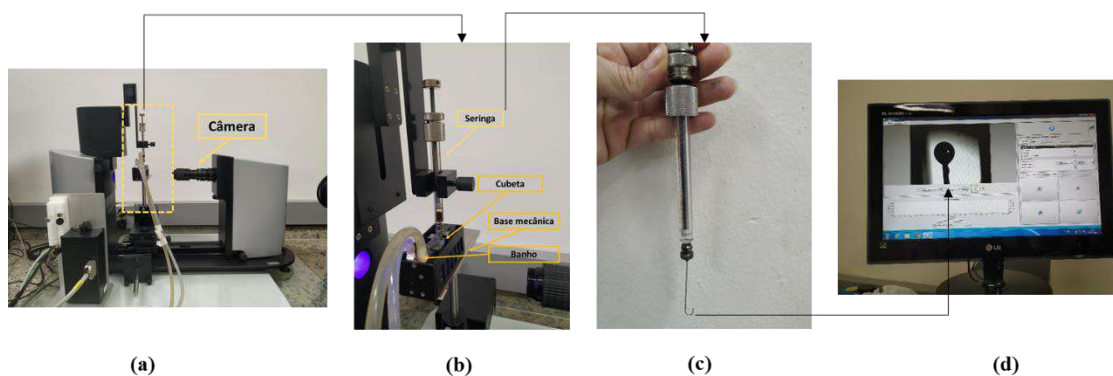


Figura 28. Imagens do tensiômetro óptico modelo Theta Lite 100 (Biolin Scientific) (a), dos seus componentes (b), da seringa com a agulha em formato de “U” (c) e da tela do computador exibindo a gota da amostra formada durante a análise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as frações obtidas no procedimento de isolamento das moléculas pelo método da sílica molhada, NIA-P5, IA-P5, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6, IA/OC-P6,

NIA-A, IA-A, NIA-M e IA-M) (item 4.2.2), bem como as amostras matrizes (petróleo P5 e P6, maltenos e asfaltenos), foram submetidas a análises de caracterização química pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-NMR}$) e espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier com ionização por *electrospray* (ESI FT-ICR MS). Todas essas análises foram utilizadas para obtenção de informações estruturais das amostras em questão.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras trabalhadas nesta Tese estão apresentados das Figuras 29 a 34, organizadas em grupos de amostra matriz (petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos) e respectivas frações isoladas pelo método de sílica molhada, fração NIA e fração IA.

Nas Figuras 29, 30 e 31 estão apresentados, respectivamente, os espectros de FTIR obtidos para as amostras de petróleo P5 suas frações NIA-P5 e IA-P5, petróleo P6 e suas frações NIA-P6 e IA-P6, e petróleo P6 e suas frações isoladas utilizando o sistema solvente octano/tolueno, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6.

A partir de uma análise geral dos espectros de FTIR apresentados nas figuras, observa-se que os espectros de todas as amostras apresentam absorções nas regiões em 2920 e 2850 cm^{-1} e em 1460 e 1380 cm^{-1} , que são características de vibrações de C-H alifático. As absorções em 2920 e 2850 cm^{-1} são relativas às vibrações de deformações axiais assimétrica e simétrica de C-H em $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente, enquanto que as absorções em 1460 e 1380 cm^{-1} são relativas às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica de C-H desses mesmos grupamentos ($-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$), respectivamente. Em todos os espectros foram observadas também bandas de absorção característica da presença de anéis aromáticos: em 1600 cm^{-1} , característica da deformação axial das ligações C=C de anéis aromáticos; e na região entre 900 e 650 cm^{-1} características de vibração da ligação $-\text{CH}$ fora do plano em aromáticos. Absorção característica do estiramento assimétrico de C=O em 1700 cm^{-1} também foi observada nos espectros de todas as amostras (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). Contudo, diferenças entre os perfis de espectros de FTIR obtidos para as frações IA's e os espectros das frações NIA's e petróleos matrizes são claramente observadas.

Os resultados mostram a semelhança dos espectros obtidos para as frações NIA-P5, NIA-P6 e NIA/OC-P6 e seus petróleos matrizes P5 e P6 (Fig. 29-31). Considerando como referência as absorções de C-H alifático apresentadas nos espectros de cada amostra (bandas em $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ e $1460\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$), a alta intensidade das absorções desse grupamento, em relação às demais absorções (1700 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e região entre 900 e 650 cm^{-1}) observadas nos espectros de NIA-P5, NIA-P6 e NIA/OC-P6, indica o caráter predominantemente hidrocarbônico dessas frações, bem como de seus respectivos petróleo matriz (P5 e P6). Portanto, os espectros de FTIR das amostras dos petróleos estão de acordo com sua composição, predominantemente, hidrocarbônica. A similaridade dos espectros dos petróleos matrizes e de suas respectivas frações NIA's também é coerente ao fato desta fração corresponder a cerca de 90% da massa de petróleo utilizada inicialmente (JARVIS *et al.*, 2015).

Ainda como referências as absorções de C-H alifático, nos espectros das frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6 são observadas maiores intensidade nas absorções nas regiões de 1700 cm^{-1} (C=O) e 1600 cm^{-1} (C=C). Uma absorção intensa em 756 cm^{-1} , característica da absorção de vibração angular C-H fora do plano de aromáticos 1,2-dissubstituído também foi observada nos espectros dessas frações. Além disso, os espectros dessas frações apresentam também: banda de absorção de vibração de deformação axial de O-H em 3300 cm^{-1} ; banda de absorção de C-O ou C-N em 1200 cm^{-1} ; e banda de absorção de S=O em 1022 cm^{-1} . Evidentemente, estas moléculas não surgiram nessas frações, mas estavam presentes em quantidades relativamente pequenas no petróleo e foram concentradas na fração interfacialmente ativa, o que provocou a observação nítida das bandas relativas a seus grupamentos polares. As bandas de absorção de ligações de heteroátomos mais intensas, apresentadas nos espectros de FTIR das frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6, evidenciam os grupamentos funcionais das moléculas polares do petróleo de maior capacidade de interação e adsorção na interface de um sistema água/óleo.

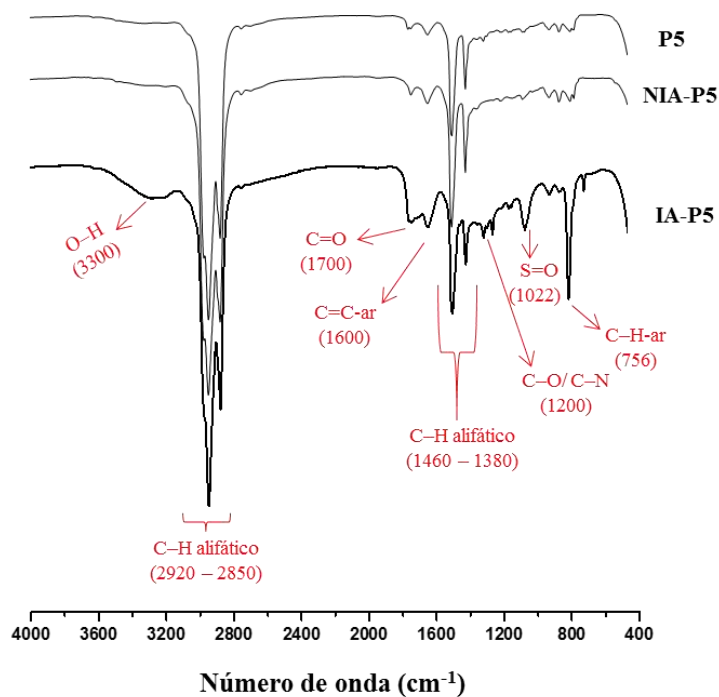


Figura 29. Espectro de FTIR do petróleo P5 e de suas frações NIA-P5, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-P5, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.

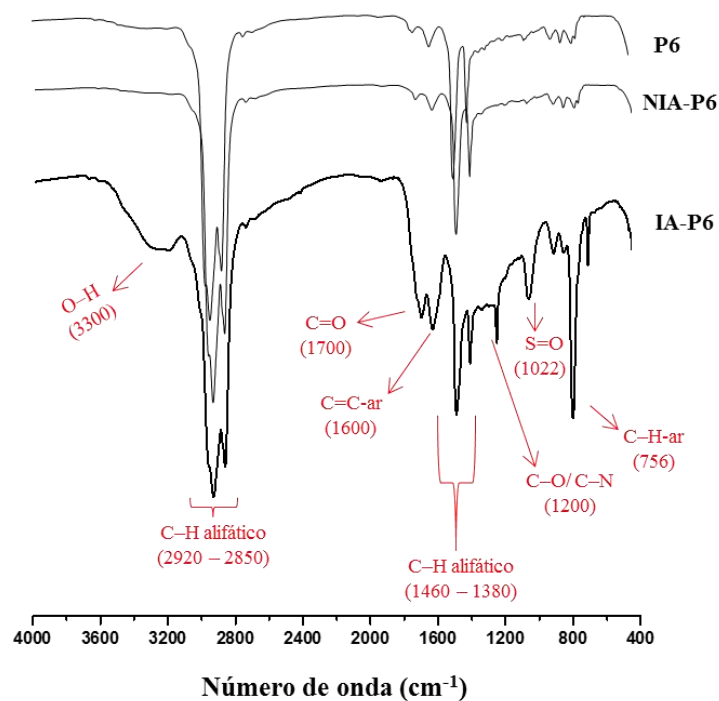


Figura 30. Espectro de FTIR do petróleo P6 e de suas frações NIA-P6, de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-P6, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.

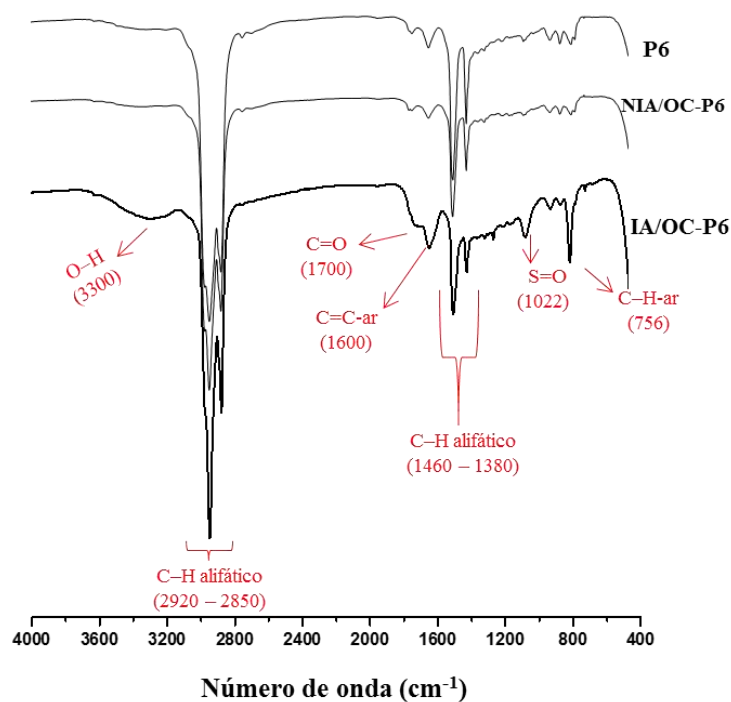


Figura 31. Espectro de FTIR do petróleo P6 e de suas frações isoladas com octano/tolueno: NIA/OC-P6, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA/OC-P6, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.

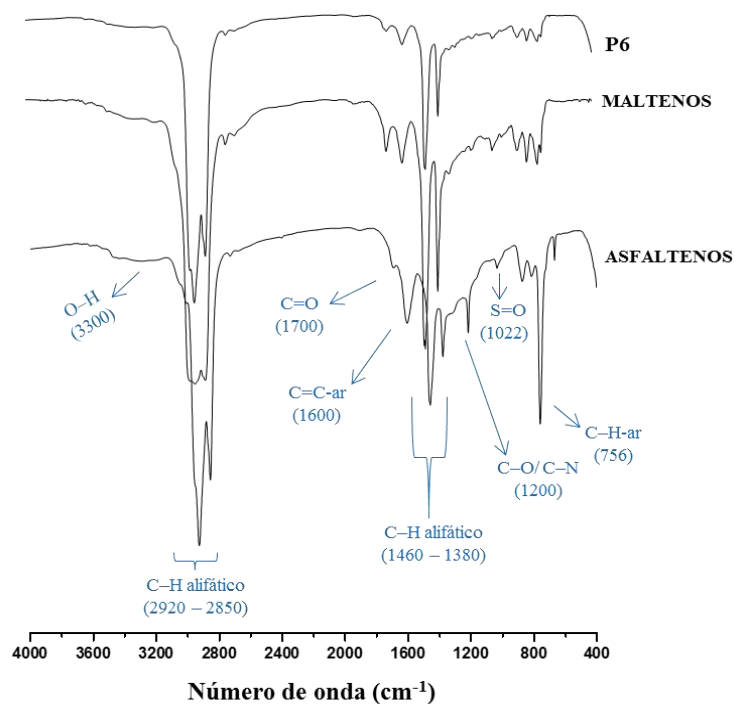


Figura 32. Espectro de FTIR do petróleo P6 e de suas frações de maltenos e asfaltenos, separadas por diferença de solubilidade em n-pentano.

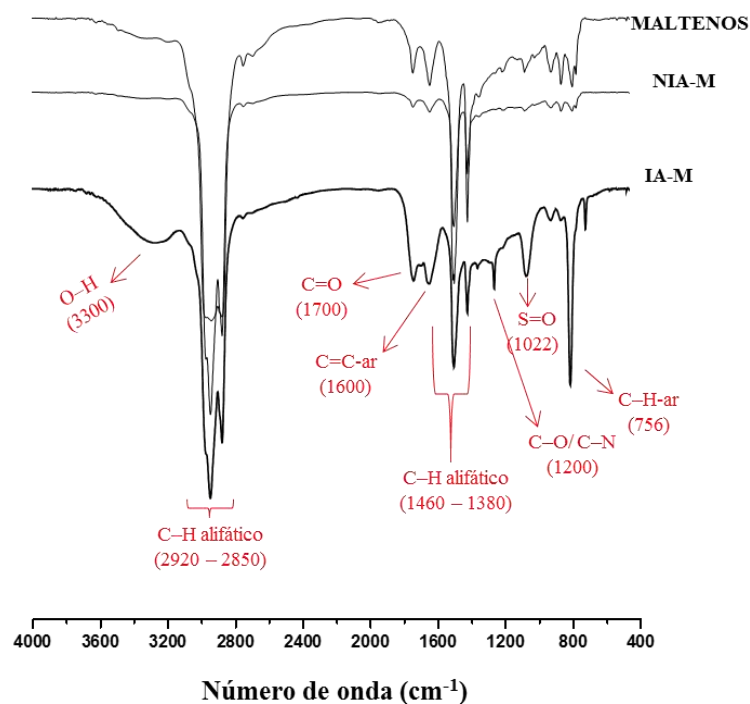


Figura 33. Espectro de FTIR da amostra maltenos e de suas frações de moléculas NIA-M, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-M, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.

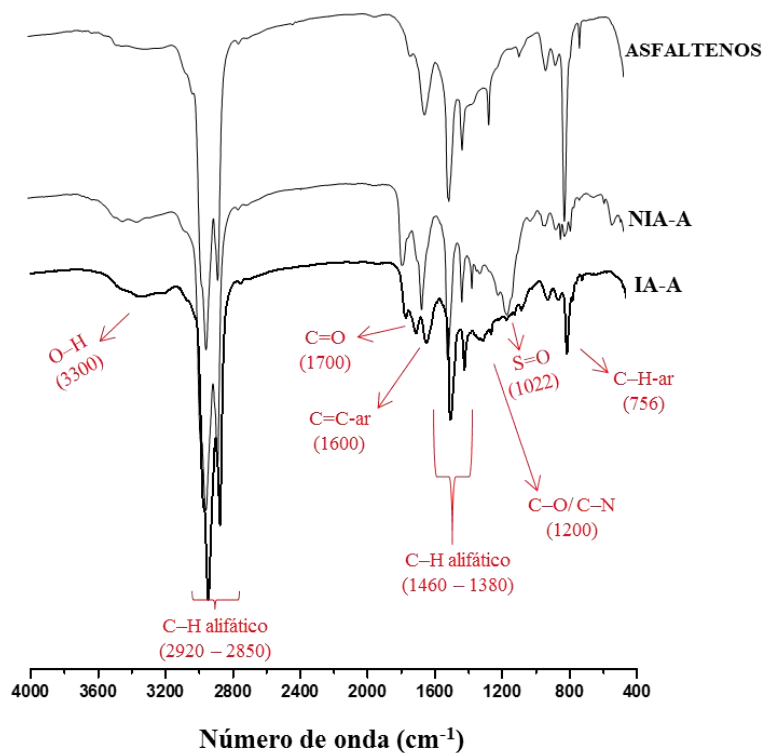


Figura 34. Espectro de FTIR da amostra asfaltenos e de suas frações de moléculas NIA-A, moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada, e IA-A, moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada.

Diferença no perfil de absorção na região entre 1700 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} é observada quando comparados os espectros das frações IA-P5 (**Fig.29**), IA-P6 (**Fig.30**) e IA/OC-P6 (**Fig.31**). O espectro da fração IA/OC-P6 apresentou uma sobreposição da banda de absorção em 1600 cm^{-1} (C=C de aromáticos) em relação à banda de absorção em 1700 cm^{-1} (C=O), diferente dos perfis de absorção nessa região observados nos espectros das frações IA-P5 e IA-P6. Esse resultado sugere a influência do sistema solvente, utilizado na preparação das amostras, sobre o caráter aromático das moléculas polares adsorvidas na interface água/óleo. Este comportamento será melhor discutido a partir dos resultados obtidos pelas outras técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Os perfis de absorções dos espectros obtidos para as frações NIA's e IA's do petróleo P6 (Fig. 30 e 31) assemelham-se, respectivamente, aos perfis dos espectros obtidos para os maltenos e asfaltenos deste petróleo, obtidos por diferença de solubilidade em n-pentano. Para melhor visualização, a Figura 32 apresenta os espectros obtidos para o petróleo P6, maltenos e asfaltenos. Observa-se que bandas de absorções características dos grupamentos polares apresentadas nos espectros das frações de moléculas interfacialmente ativas do petróleo P6, IA-P6 e IA/OC-P6, são semelhantes àquelas apresentadas no espectro obtido para a amostra de asfaltenos deste petróleo. Por outro lado, o espectro dos maltenos apresenta um perfil mais similar ao do petróleo P6 e, conseqüentemente, das frações NIA-P6 e NIA/OC-P6.

A comparação entre os espectros de FTIR das frações do petróleo P6 obtidas por adsorção em superfície aquosa de partículas de sílica, IA's, e suas frações de maltenos e asfaltenos, sugere que as moléculas que constituem as frações IA-P6 e IA/OC-P6 estão contidas, exclusiva ou majoritariamente, na fração asfáltênicas deste petróleo. No entanto, o espectro da fração IA-M, apresentado na Figura 33, mostra bandas de absorções características de vibrações dos grupamentos polares (O-H, C=O, C-O e S=O) e de ligações em anéis aromáticos (C=C-ar e C-H-ar), semelhantes àquelas observadas nas frações IA-P6 e IA/OC-P6. Assim, esse resultado evidencia as moléculas polares maltênicas, concentradas por adsorção na superfície aquosa das partículas de sílica, que podem estar contidas nas frações IA-P e IA/OC-P6, isoladas diretamente do petróleo P6.

Os espectros de FTIR dos asfaltenos e de suas frações NIA-A e IA-A estão apresentados na Figura 34. Nos espectros das frações NIA-A e IA-A, observa-se diferença no perfil de absorção na região em $\sim 1700 - 1600\text{ cm}^{-1}$ características das

vibrações de C=O e C=C-ar, respectivamente). Nessa região, a fração NIA-A apresentou picos de absorções mais fortes e definidos que a fração IA-A, que apresentou sobreposições das absorções nessa região. Esses perfis de absorções podem ser indícios da diferença na estrutura aromática entre as moléculas asfálticas presentes nessas frações. O espectro da fração IA-A apresenta uma absorção em 756 cm^{-1} , não observada na fração NIA-A. Em adição à característica de vibração angular C-H fora do plano de aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 2006), a banda intensa em 756 cm^{-1} é também atribuída à presença de substituintes alquil de cadeias longas (PAVIA, 2010). Esta absorção, que também foi observada nos espectros das outras frações interfacialmente ativas, IA-P5, IA-P6, IA/OC-P6 e IA-M, sugere um perfil estrutural semelhante das moléculas aromáticas, maltênicas ou asfálticas, que apresentam maiores atividades interfaciais.

5.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (^1H -NMR)

Assim como o FTIR, o ^1H -NMR também é uma técnica bastante utilizada na caracterização de amostras de petróleo e frações derivadas. A análise de ^1H -NMR fornece informações relacionadas às características moleculares de anéis aromáticos e cadeias alifáticas de frações dos petróleos a partir dos diferentes tipos de hidrogênios identificados por esta técnica (SILVA *et al.*, 2011). A Figura 35 mostra, de forma exemplificada utilizando uma molécula hipotética de asfaltenos, os tipos de hidrogênios que podem ser identificados utilizando a técnica de ^1H -NMR.

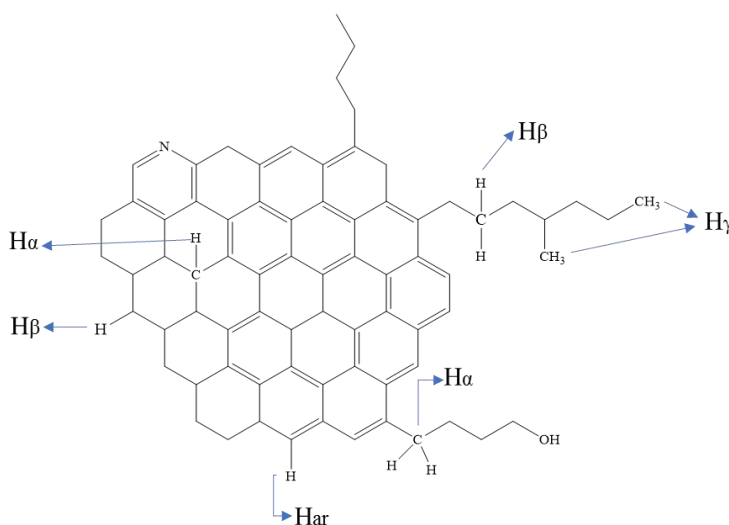


Figura 35. Exemplo dos parâmetros moleculares obtidos por ^1H -NMR representados em uma molécula hipotética de asfaleno. Adaptada de Lima (2008).

A Tabela 8 apresenta os resultados dos percentuais dos diferentes tipos de hidrogênio obtidos dos espectros de ^1H -NMR para as frações isoladas pelo método de sílica molhada, frações NIA's e IA's, e suas respectivas amostras matrizes, petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos, com a devida identificação dos deslocamentos químicos de cada tipo de hidrogênio. Todos os espectros de ^1H -NMR encontram-se no Apêndice I.

Tabela 8. Resultados de ^1H -NMR obtidos para as amostras das frações de moléculas não interfacialmente ativas (NIA's) e interfacialmente ativas (IA's), isoladas pelo método de sílica molhada, e suas respectivas amostras matriz, petróleos P5 e P6, maltenos e asfaltenos-P6.

Tipo de H	Deslocamento (ppm)	%H													
		P5	NIA-P5	IA-P5	P6	NIA-P6	IA-P6	NIA/OC-P6	IA/OC-P6	MALT	NIA-M	IA-M	ASF	NIA-A	IA-A
H_{ar}	6.0 – 9.0	4,26	4,46	5,8	4,42	4,65	5,51	4,92	7,06	2,97	4,97	5,77	8,54	5,8	6,30
H_{al}	0.0 – 4.0	95,74	95,54	94,2	95,58	95,35	94,49	95,08	92,94	97,03	95,03	94,23	91,46	94,2	93,7
H_α	2.0 – 4.0	9,51	9,41	16,77	9,02	9,06	14,82	8,22	15,53	3,67	10,03	19,42	18,32	5,51	7,39
H_β	1.0 – 2.0	59,62	59,75	62,70	58,87	58,73	57,89	59,00	58,04	55,26	58,28	56,08	56,57	63,23	64,80
H_γ	0.5 – 1.0	26,61	26,38	14,73	27,69	27,55	21,78	27,86	19,37	38,09	26,72	18,72	16,57	22,91	21,52

Analisando os percentuais de hidrogênios aromáticos (H_{ar}), foi verificado que, para cada par de frações obtidas pelo método de sílica molhada, as frações de moléculas adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica (IA-P5, IA-P6, IA/OC-P6, IA-M e IA-A) apresentaram percentuais de H_{ar} maiores que suas respectivas frações de moléculas não adsorvidas (NIA-P5, NIA-P6, NIA/OC-P6, NIA-A e NIA-M). Estes resultados mostram o caráter aromático das moléculas que constituem as frações interfacialmente ativas, corroborando com as absorções características das vibrações em aromáticos (1600 cm^{-1} e 756 cm^{-1}) observadas nos espectros de FTIR dessas amostras.

Com exceção do conjunto de amostras dos asfaltenos, nota-se também que as frações NIA-P5, NIA-P5, NIA/OC-P6 e NIA-M apresentaram percentuais de H_{ar} maiores que os apresentados por suas respectivas amostras matrizes, petróleo P5, petróleo P6 e maltenos. Considerando os valores de H_{ar} apresentados pelas frações IA's, e que "NIA" corresponde à fração remanescente do procedimento dessa fração, presumia-se que os percentuais de H_{ar} das frações NIA's fossem menores que os apresentados por sua amostra matriz, análogo, por exemplo, aos resultados apresentados por petróleo P6, maltenos e asfaltenos.

Visando uma melhor compreensão e comparação dos percentuais de H_{ar} entre as amostras analisadas, nas Figuras 36 e 37 foram plotados gráficos que mostram de forma mais simplificada os dados apresentados na Tabela 8.

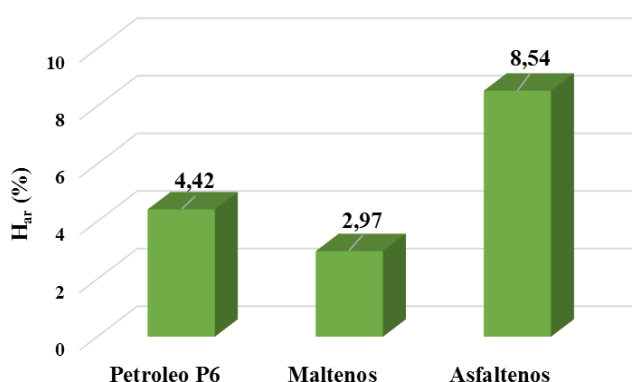


Figura 36. Percentuais de hidrogênios aromáticos (H_{ar}) apresentados pela amostra de petróleo P6 e suas frações de maltenos e asfaltenos.

O petróleo P6 apresentou o percentual de H_{ar} de 4,42%, enquanto que suas frações asfaltênica e maltênica apresentaram percentuais de H_{ar} de 8,54% e 2,97%, respectivamente (Fig. 36). Esses resultados mostram que, ao extrair os asfaltenos do petróleo P6, tem-se nos maltenos (fração remanescente do processo) uma redução significativa de moléculas

aromáticas, apresentando, conseqüentemente, um percentual de H_{ar} menor que o apresentado por seu petróleo de origem.

Na Figura 37a estão apresentados os percentuais de H_{ar} do petróleo P5, petróleo P6 e respectivas frações NIA's e IA's. As frações IA-P5 e IA-P6 apresentaram percentuais de H_{ar} relativamente semelhantes, 5,8% e 5,51%, respectivamente. Por outro lado, a fração IA/OC-P6 apresentou um percentual de $H_{ar} = 7,06\%$, um pouco maior que 20% do que o apresentado pela fração IA-P6, isolada do mesmo petróleo, no entanto, com solvente diferente. Esses resultados corroboram com a diferença observada no perfil de absorção em 1600 cm^{-1} (C=C em aromático) dos espectros de FTIR dessas amostras, demonstrando a influência do sistema solvente utilizado na solubilização das amostras na aromaticidade das moléculas que constituem estas frações.

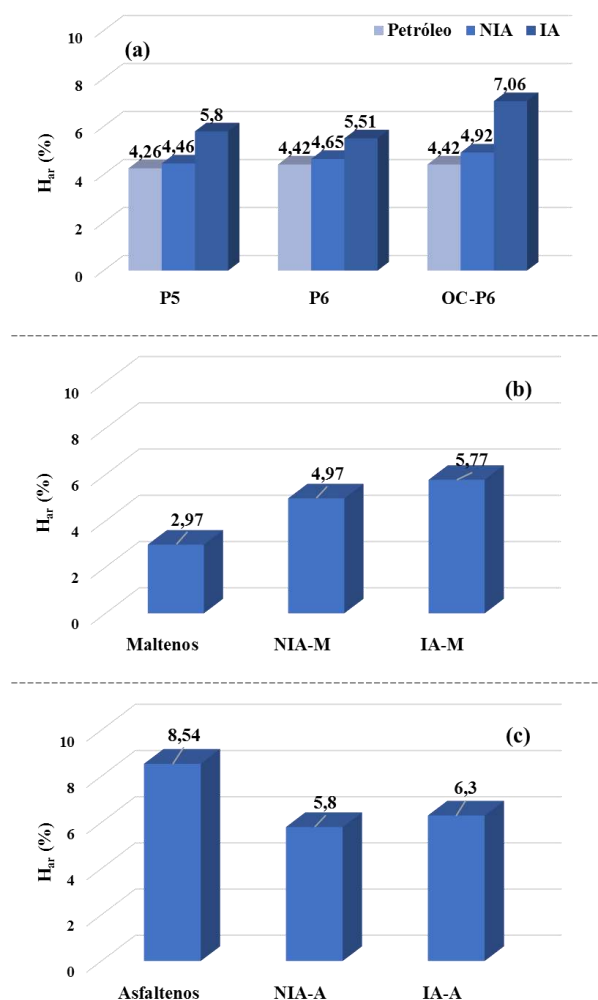


Figura 37. Percentuais de hidrogênios aromáticos (H_{ar}) obtidos para: (a) petróleos P5 e P6 e suas frações respectivas frações NIA-P5, IA-P5, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6; (b) maltenos e suas frações NIA-M e IA-M e; (c) asfaltenos e frações NIA-A e IA-A.

A diferença no teor aromático das frações IA-P6 e IA/OC-P6 pode ser resultante da diferença do parâmetro de solubilidade dos sistemas solventes utilizados na preparação das soluções da amostra de petróleo P6 para a realização do procedimento de isolamento dessas frações. O sistema solvente cicloexano/tolueno 1/1 possui parâmetro de solubilidade de $17,5 \text{ MPa}^{1/2}$, enquanto que no sistema octano/tolueno 1/1 v/v é igual a $16,35 \text{ MPa}^{1/2}$ (BARTON, 1985). Deste modo, os resultados indicam que utilização do octano na mistura com o tolueno induziu a adsorção de moléculas polares de maior teor aromático e, muito provavelmente, de maior massa molar, na superfície aquosa devido à redução da solubilidade do meio, em relação ao sistema solvente contendo cicloexano.

O percentual de H_{ar} levemente maior apresentado por NIA-P5, NIA-P6, NIA/OC-P6 em relação aos petróleos matrizes (Fig. 37a), pode estar relacionado à perda de moléculas na etapa de recuperação das frações. Ao final do procedimento do método de sílica molhada (item 4.2.2), as frações são recuperadas evaporando, com corrente de N_2 gasoso, o sistema solvente no qual estão solubilizadas (cicloexano/tolueno e/ou octano/tolueno). Assim, devido as frações NIA's consistirem de quase a totalidade da composição do petróleo, a recuperação dessas frações pode ter provocado também a evaporação de moléculas de estruturas e propriedades semelhantes a esses solventes. Considerando os resultados das respectivas frações de IA's, os valores de H_{ar} das frações NIA-P6 e NIA/OC-P6 sugerem a perda de uma gama maior de moléculas na recuperação na fração isolada a partir da utilização do sistema solvente contendo octano em relação à isolada pelo sistema solvente contendo cicloexano. A perda de moléculas, provavelmente alifáticas, resultou no aumento da concentração de moléculas aromáticas presentes nestas frações.

Um efeito mais acentuando da concentração de aromáticos devido à perda de moléculas por evaporação do solvente foi observado entre os maltenos (2,97%) e suas frações NIA-M (4,97%) e IA-M (5,77%) (Figura 37b). O que pode ser explicado pelo fato da fração de maltenos ser constituídos das moléculas mais leves do petróleo, ocorrendo, possivelmente, uma maior perda de moléculas na etapa de recuperação de suas frações, concentrado mais em moléculas aromáticas. De qualquer modo, a fração de moléculas maltênicas interfacialmente ativa, IA-M, ainda manteve um teor de aromáticos ligeiramente superior à não interfacialmente ativa, NIA-M.

Diferente do observado nos outros conjuntos de amostras, as frações NIA-A (5,8%) e IA-A (6,3%) apresentaram percentuais de H_{ar} menores que o apresentado pela amostra matriz, 8,54% (Figura 37c). Considerando que os asfaltenos da fração do petróleo constituída de moléculas de elevada massa molecular, suas frações isoladas pelo método de sílica molhada,

NIA-A e IA-A, não sofreram perda de moléculas quando submetidas à evaporação dos solventes. Contudo, assim como nos outros pares de frações obtidas do isolamento pelo método de sílica molhada, os resultados de $^1\text{H-NMR}$ indicam uma maior aromaticidade das moléculas asfálticas adsorvidas na superfície aquosa da partícula de sílica, IA-A.

Na comparação dos resultados de H_{ar} entre as amostras derivadas do petróleo P6, observa-se que o percentual de H_{ar} da fração IA-P6 (5,51%) é menor que o obtido para os asfaltenos (8,54%), e maior que o dos maltenos (2,97%). O percentual de H_{ar} dessa fração foi também menor que o obtido para IA-A (6,30%). Esses resultados evidenciam que a fração IA-P6 é composta de uma mistura de moléculas polares com baixa e alta aromaticidade, que podem estar contidas nos maltenos e asfaltenos do petróleo P6, semelhante ao observado por Cañas-Jaimes *et al.* (2018). Considerando esta hipótese, o maior percentual de H_{ar} da fração IA/OC-P6 (7,06 %) é resultado do aumento da quantidade de moléculas de maior aromaticidade que adsorveram na superfície aquosa das partículas de sílica, devido à redução da solubilidade do meio solvente.

O teor de hidrogênios alifáticos (H_{al}) é inversamente proporcional ao teor de H_{ar} . Assim, a alteração do teor de H_{ar} por perdas de moléculas por evaporação, significa, consequentemente, na alteração do teor relativo de H_{al} das amostras analisadas. Contudo, é pertinente a análise dos diferentes tipos de hidrogênios alifáticos: H_{α} , H_{β} e H_{γ} . Uma vez que cada um desses hidrogênios está situado em uma posição diferente em relação ao núcleo aromático, suas proporções podem indicar o tipo de estrutura dos compostos presentes nas amostras analisadas (HASSAN *et al.*, 1983; SILVA *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2014). Em suma: (H_{α}) hidrogênios de carbonos saturados ligados diretamente ao carbono aromático; (H_{β}) hidrogênios de carbonos saturados metilênicos, parafínicos e naftênicos e; (H_{γ}) hidrogênios de metilas terminais ou ramificadas, como indicado na Figura 35 (HASSAN *et al.*, 1983; SILVA *et al.*, 2011).

Em estudos de caracterização de diferentes frações de asfaltenos por $^1\text{H-NMR}$, o tipo de estrutura molecular (arquipélago ou continental) predominante é presumido a partir das proporções de H_{α} , H_{β} e H_{γ} (SILVA, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2016).

Os percentuais de H_{α} , H_{β} e H_{γ} obtidos para IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6 sugerem diferença nas estruturas das moléculas que constituem a fração interfacialmente ativa isoladas a partir dos petróleos P5 e P6. Tanto para a fração IA-P5 quanto para as frações IA-P6 e IA/OC-P6, nota-se maior percentual de H_{β} , indicando que essas frações apresentam grandes

quantidades de cadeias laterais e/ou de cicloalcanos (anéis naftênicos). No entanto, essas frações apresentaram diferenças nas proporções de H_α e H_γ .

A fração IA-P5 apresentou percentual maior de H_α (16,77%) e menor H_γ (14,73%), revelando a presença de moléculas com maior substituição dos anéis aromáticos e menor quantidade de cadeias terminais e/ou ramificadas. De acordo a literatura (SILVA, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2016), esta relação $H_\alpha > H_\gamma$ sugere uma estrutura do tipo arquipélago das moléculas aromáticas que constituem essa fração IA-P5.

Nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 foi observado um comportamento inverso, com percentuais menores de H_α e maiores H_γ , iguais a 14,82% - 21,78% e 15,53% - 19,37%, respectivamente, revelando moléculas com menor substituição dos anéis aromáticos e maior quantidade de cadeias terminais e/ou ramificadas. Assim, a relação $H_\gamma > H_\alpha$ sugere a presença de moléculas com núcleos aromáticas condensados e cadeias laterais alquílicas semelhante ao modelo continental (HASSAN *et al.*, 1983; OLIVEIRA, *et al.*, 2014; NASCIMENTO, 2016).

Os resultados dos diferentes tipos de hidrogênios alifáticos obtidos para frações IA's do petróleo P6 foram diferentes dos obtidos para IA-M e para IA-A. Na fração interfacialmente ativa dos maltenos (IA-M) os percentuais de H_α , H_β e H_γ foram de 19,42%, 56,08% e 18,72%, respectivamente, com percentual de H_α ligeiramente maior que H_γ . Por outro lado, a fração de asfaltenos interfacialmente ativa (IA-A), bem como a fração NIA-A, apresentou um percentual significativamente maior de H_α em relação ao H_γ . Para IA-A, os percentuais de H_α , H_β e H_γ foram de 7,39%, 64,80% e 21,52%, respectivamente.

5.3 ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM IONIZAÇÃO POR ELETROSPRAY (ESI(\pm) FT-ICR MS)

Diferente das técnicas de FTIR e $^1\text{H-NMR}$ que são utilizadas para a obtenção de características química da amostra como um todo, a técnica de caracterização por ESI FT-ICR MS realiza uma especiação química dos compostos polares, com funcionalidades ácidas e básicas, fornecendo informações a nível molecular dessas espécies polares presentes nas amostras analisadas (HUGHEY *et al.*, 2002; MARSHALL, RODGERS, 2008).

5.3.1 Distribuição de massas moleculares

Os espectros de ESI(\pm) FT-ICR MS obtidos para as frações isoladas pelo método de sílica molhada, frações NIA's e IA's, e suas respectivas amostras matrizes, petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos, estão ilustrados nas Figuras 38 e 39, respectivamente para ESI(+) e ESI(-).

Na Figura 38 estão apresentados os perfis de distribuição m/z obtidos para as amostras no ESI(+), modo de ionização seletivo de compostos básicos. Na figura estão apresentados também os valores da distribuição média da massa molecular (M_w) obtidos de cada espectro.

Os espectros obtidos para os petróleos P5 e P6 e suas respectivas frações NIA's e IA's apresentaram, de modo geral, uma distribuição de m/z entre 200 -1000 e M_w variando entre 587 -713 Da (Figura 38a-h). Os valores de M_w obtidos para a amostra de petróleo P5 e suas frações NIA-P5 e IA-P5 (Fig. 38a-c) foram de 654 Da, 713 Da e 663 Da, respectivamente. O petróleo P6 e as frações NIA-P6 e IA-P6 (Fig. 38d-f) apresentaram M_w de 653 Da, 654 Da e 587 Da, respectivamente, enquanto para suas frações isoladas com octano/tolueno, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 38g-h), os valores de M_w foram 652 Da e 637 Da, respectivamente. Nota-se que, independente do petróleo matriz ou do sistema solvente utilizado no procedimento de isolamento, para cada par de frações obtidas direto do petróleo, as frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 38c,f,h), apresentaram valores de M_w menores que suas respectivas frações NIA's (Fig. 38b,e,g), evidenciando a maior polaridade das espécies básicas dessas frações do petróleo adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica.

Os valores de M_w obtido para IA-P5 (664 Da) e IA-P6 (587 Da) revelam uma diferença na massa molecular média das espécies básicas adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica isoladas a partir dos dois petróleos matrizes. Para as frações IA-P6 (587 Da) e IA/OC-P6 (637 Da), os valores de M_w mostram o aumento da massa molecular média das espécies básicas do petróleo P6 que adsorveram nas partículas aquosas de sílicas com a utilização do sistema solvente OC/TOL no procedimento de isolamento. Este resultado pode estar relacionado com o maior teor aromático da fração IA/OC-P6 observado pelas técnicas de FTIR e $^1\text{H-NMR}$

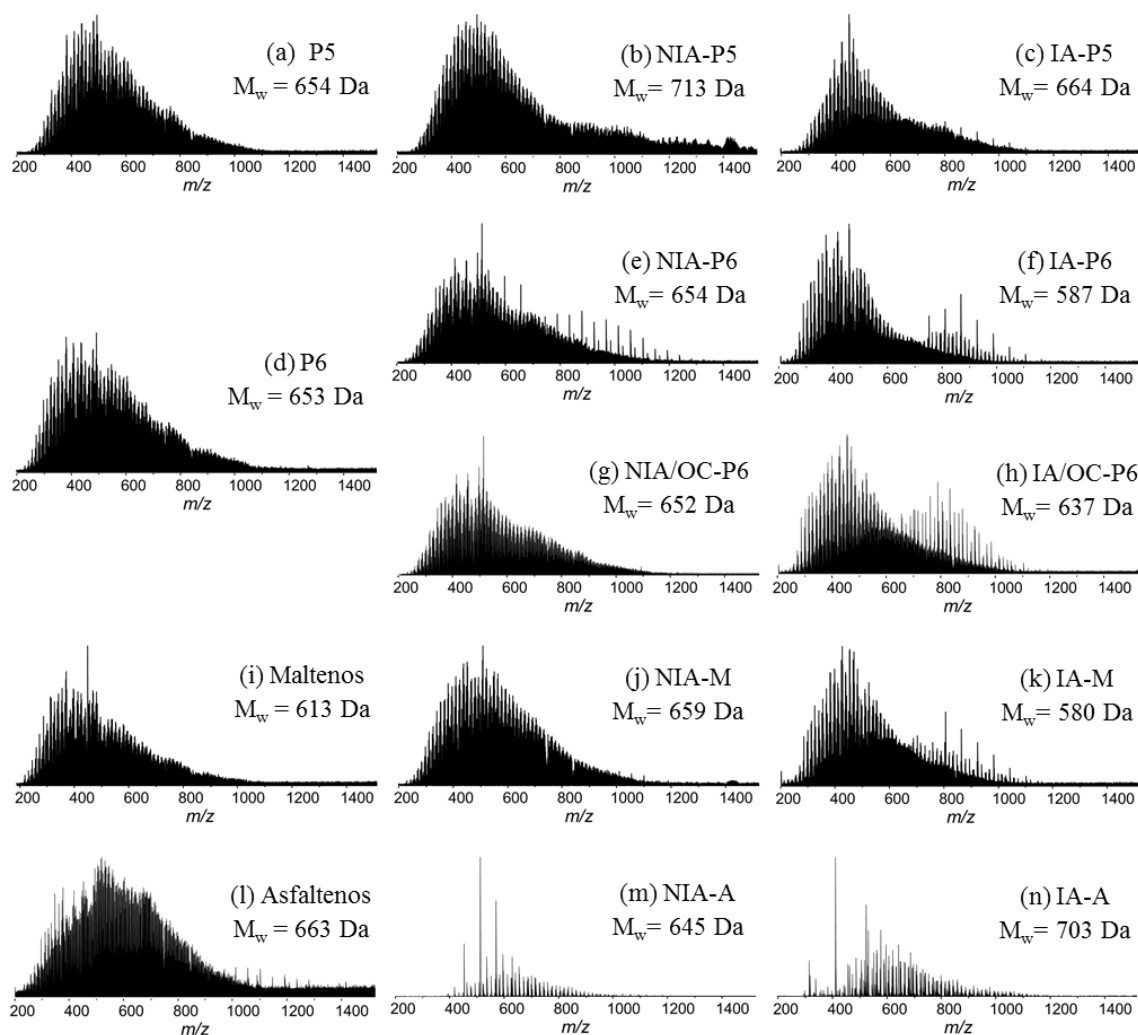


Figura 38. Espectros de massa de ESI(+) FT-ICR para as matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos e respectivas frações de moléculas não-interfacialmente ativas (NIA) e interfacialmente ativas (IA), separadas pelo método de sílica molhada.

Os espectros dos maltenos, NIA-M e IA-M (Fig. 38i,j,k), apresentaram uma distribuição de m/z variando entre 200 e 1000 e valores de M_w de 613, 659 e 580 Da, respectivamente. Os espectros obtidos no ESI(+) para este conjunto de amostras apresentaram um comportamento semelhante aos obtidos para o conjunto de amostras do petróleo P6 e suas frações NIA's e IA's, com valor de M_w menor para a fração de moléculas adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica (IA-M = 580 Da), em relação à fração não adsorvida (NIA-M = 659 Da).

Para os asfaltenos (Fig. 38l), o espectro obtido no ESI(+) apresentou distribuição de m/z em toda a faixa de análise (200-1500 Da) e, M_w de 663 Da. No entanto, os espectros das frações NIA-A e IA-A (Fig. 38m,n) apresentaram perfis com faixa de distribuição de m/z mais estreita, ~ 400-900 e 300-1000, respectivamente, com menor intensidade de sinais que o

espectro obtido para os asfaltenos. Um resultado semelhante na análise de asfaltenos e subfrações separadas por diferença de solubilidade no solvente N-metil pirrolidona foi observado por Carvalho (2016). O autor atribuiu a baixa intensidade de sinais obtida nos espectros ESI(+) das subfrações asfálticas ao efeito de supressão iônica, no qual, ocorre uma competição da ionização entre os próprios analitos, ou até mesmo por possíveis contaminantes presentes na amostra, reduzindo a eficiência de ionização dos compostos da amostra em análise. Outra possível causa para a obtenção de espectros com baixa intensidade de sinais nas frações asfálticas NIA-A e IA-A pode estar associado a formação de agregados durante o processo de ionização dessas frações, como relatado por Pereira *et al.* (2014). De acordo com o autor, a formação de agregados, com menor capacidade de volatilização, dificulta a formação das microgotas que seriam geradas na análise ocasionando, consequentemente, a diminuição da quantidade de analito que efetivamente chega no detector. Contudo, diferente do observado nos pares de frações isoladas direto das amostras de petróleo, os resultados mostram uma maior massa molecular média dos compostos asfálticos adsorvidos na superfície aquosa das partículas de sílica (IA-A) em relação aos compostos asfálticos não adsorvidos (NIA-A).

Na Figura 39 estão apresentados os perfis de distribuição m/z e os valores M_w obtidos para as amostras no ESI(-), modo de ionização seletivo de compostos ácidos. De modo geral, os espectros obtidos no ESI(-) apresentaram distribuições de m/z mais estreitas (~200 – 800) e valores menores de M_w que àqueles obtidos no ESI(+). Esses evidenciam a menor massa molecular média das espécies ácidas em relação às espécies básicas presentes nos petróleos e em todas as suas frações analisadas.

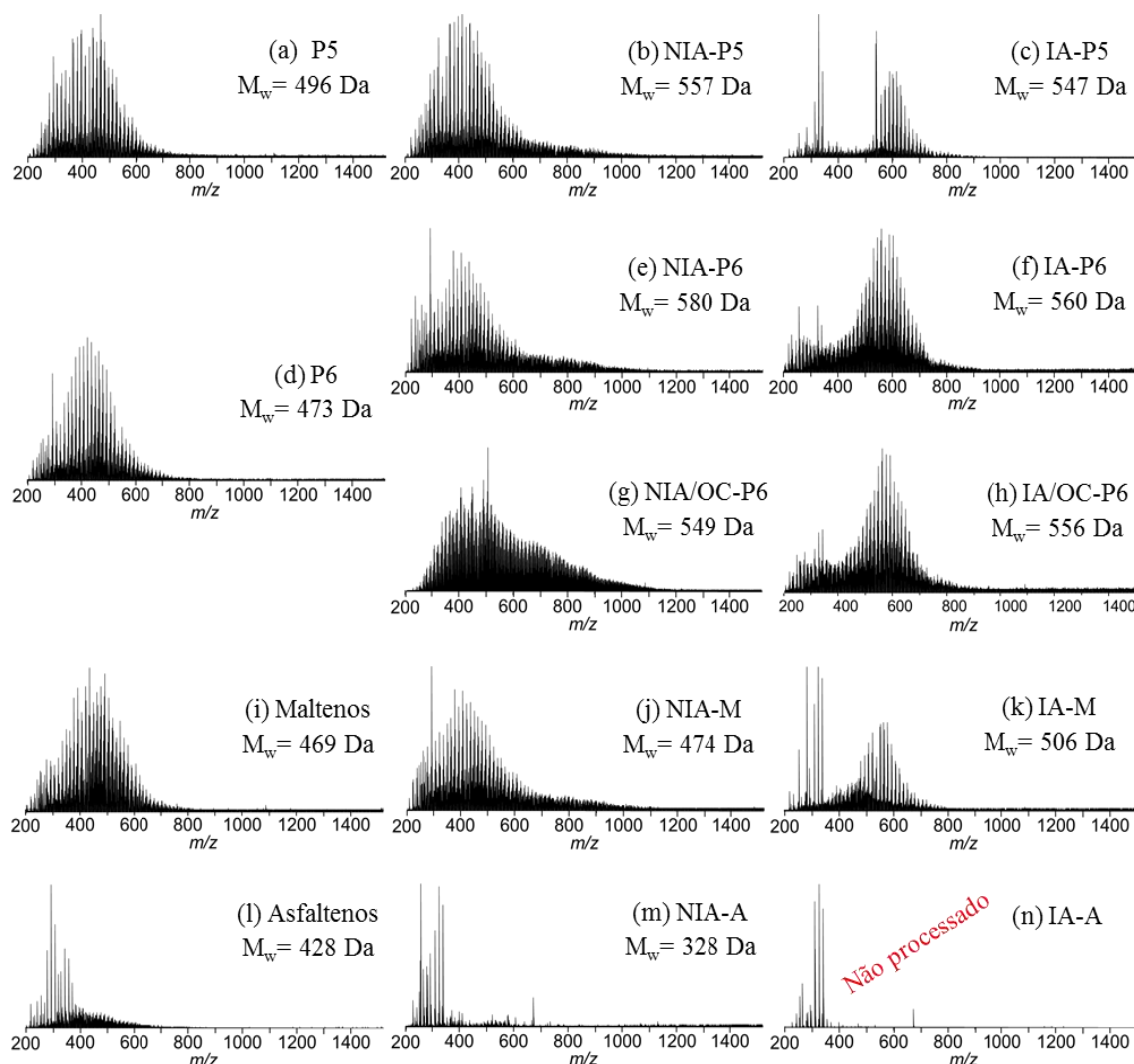


Figura 39. Espectros de massa de ESI(-) FT-ICR para as matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos e respectivas frações de moléculas não-interfacialmente ativas (NIA) e interfacialmente ativas (IA), separadas pelo método de sílica molhada.

Assim como observado no ESI(+), o valor de M_w obtidos no ESI(-) para IA-P5 (547 Da - Fig. 39c) foi menor que o obtido para a fração NIA-P5 (557 Da - Fig. 39b), mostrando a menor massa molecular dos compostos polares, ácidos e básicos, que constituem a fração de moléculas do petróleo P5 adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica. O mesmo resultado foi o observado para as frações NIA-P6 (580 Da - Fig. 39e) e IA-P6 (560 Da - Fig. 39f). No entanto, nas frações NIA/OC-P6 e IA/OC-P6, esse comportamento foi observado apenas no ESI(+) (Fig. 38g,h). No ESI(-), o valor de M_w obtido para IA/OC-P6 foi de 556 Da (Fig. 39h), ligeiramente maior que o valor de M_w obtido para NIA/OC-P6, que foi de 549 Da (Fig. 39g).

Contudo, observa-se semelhança nos perfis de distribuição de m/z e valores de M_w obtidos para as frações IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 39f,h), diferente do observado no ESI(+), na qual, maior valor de M_w foi obtido para a fração IA/OC-P6 (637 Da - Fig. 38h) em relação a IA-P6 (587 Da - Fig. 38f). Deste modo, a similaridade dos espectros e valores de M_w obtidos no ESI(-) para as duas frações IA's isoladas do petróleo P6 a partir da solubilização em sistemas solventes diferentes, corroboram a compreensão de adsorção preferencial da espécie ácida na superfície aquosa, ocorrendo por interações de ligação de hidrogênio entre funcionalidades ácidas das moléculas interfacialmente ativas do petróleo com as moléculas de água (YANG *et al.*, 2015). Assim, a variação de M_w entre as frações IA-P6 e IA/OC-P6 observada apenas no ESI(+) (Fig. 38f,h) sugere que a aromaticidade observada por FTIR e ^1H -NMR na fração IA/OC-P6 seja resultante da adsorção de moléculas aromáticas básicas de maior massa molecular, causado pela menor solubilização do sistema solvente octano/tolueno.

Nos espectros de ESI(-) obtidos para maltenos e suas frações, foi observado maior valor de M_w na fração IA-M (506 Da - Fig. 39k), mesmo o espectro dessa fração apresentando menor densidade de sinais m/z em relação à fração NIA-M (474 Da - Fig. 39j) e aos maltenos (469 Da - Fig. 39k).

Para os resultados obtidos no ESI(-) para asfaltenos e suas frações, observa-se que, tanto para os asfaltenos (Fig. 39l), quanto para NIA-A e IA-A (Fig. 39m,n) foram obtidos espectros com baixa intensidade de sinais. Comportamento similar ao observado nos espectros das frações NIA-A e IA-A obtidos no ESI(+) (Fig. 38m,n), o que pode ser devido ao efeito da supressão iônica ou formação de agregados durante a análise. No entanto, considerando a alta intensidade de sinais do espectro dos asfaltenos no ESI(+), o espectro obtido no ESI(-), mostrando uma baixa quantidade de sinais, pode ser um indicativo de que essas moléculas asfálticas apresentam uma menor quantidade de funcionalidades ácidas.

Contudo, os espectros ESI(-) dessas amostras apresentaram uma distribuição de m/z mais estreita e menores valores de M_w em comparação aos das demais amostras, mostrando a menor massa molecular dos compostos asfálticos ácidos (ionizados). Os valores de M_w apresentado pelos asfaltenos (Fig. 39l) e NIA-A (Fig. 39m) foram iguais a 428 Da e 328 Da, respectivamente. Como mostrado na Figura 39l, para o espectro da fração IA-A obtido no ESI(-), fração asfáltica adsorvida na superfície aquosa das partículas de sílica, o software Composer[®], desenvolvido especificamente para a análise dos espectros de massas obtidos pelo equipamento utilizado, não conseguiu realizar o processamento do espectro obtido para esta fração. Portanto, não foi possível a obtenção dos dados extraídos a partir do processamento do espectro da fração IA-A neste modo de aquisição de íons. No entanto, observa-se, visualmente,

que o espectro dessa amostra exibe uma distribuição mais estreita e em valores de m/z mais baixo que o exibido por NIA-A e asfaltenos, indicando uma menor massa molecular dos compostos asfálticos interfacialmente ativos com funcionalidade ácida, o que reflete, consequentemente, na maior polaridade desses compostos.

5.3.2 Distribuição das classes dos compostos

A distribuição de classes dos compostos polares atribuídos nos espectros obtidos no ESI(\pm) FT-ICR MS das frações isoladas pelo método de sílica molhada, frações NIA's e IA's, e suas amostras matrizes, petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos, estão apresentados das Figura 40 a Figura 43. Nos histogramas, as classes com abundância relativa menor que 1% em todo grupo de amostras foram agrupadas em "Outras". A descrição de todas as classes identificada em cada amostra encontra-se no Apêndice II.

As distribuições de classes obtidas no ESI(+) para petróleo P5 e suas frações NIA-P5 e IA-P5 (Fig. 40a) e petróleo P6 e suas frações NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 40b) revelam, de modo geral, uma semelhança das classes e nos perfis de abundância relativa para as frações interfacialmente ativas dos petróleos, independente do petróleo matriz e do sistema solvente utilizado. As classes N e N2 foram as classes mais abundantes identificadas nas frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6. Em menores abundâncias, foram detectadas também nessas frações a presença das classes NO, NO2, NO3, NS, etc. Verificou-se ainda a semelhança nos perfis de distribuição de classes dos petróleos e suas respectivas frações NIA's, corroborando com os resultados obtidos na caracterização por técnicas de FTIR e $^1\text{H-NMR}$.

Nos petróleos P5 e P6 e respectivas frações NIA's, observa-se a predominância da classe N em relação às demais classes identificadas. Esta classe é correlacionada aos compostos que tem a piridina como estrutura básica de formação (QIAN *et al.*, 2001a; TONG *et al.*, 2013). A predominância da classe N é comumente observada nas análises no ESI(+) de petróleos e derivados devido a maior de ionização dos compostos piridínicos frente às outras classes, resultante da maior basicidade apresentada por esses compostos em solução (QIAN *et al.*, 2001a; HUGHEY *et al.*, 2002; TONG *et al.*, 2013; PINTO *et al.*, 2017).

A classe N também foi a mais abundante nas frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6. No entanto, observa-se aumento significativo da abundância relativa da classe N2, de modo que uma menor diferença nas abundâncias entre essas duas classes é apresentado por essas frações quando comparada às diferenças observadas nos respectivos petróleos matrizes e frações NIA's. Para o petróleo P5, petróleo P6 e frações NIA-P5, NIA-P6 e NIA/OC-P6, os resultados

mostram abundâncias relativas acima de 75% para classe N e abaixo de 9% para a classe N2. Por outro lado, para as frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6, as abundâncias relativas da classe N foram de 52,1%, 59,3% e 48,2%, respectivamente, e para a classe N2, 34,4%, 30,1% e 35,3%, respectivamente, revelando um enriquecimento relativo destas duas classes de compostos na superfície aquosa das partículas de sílica.

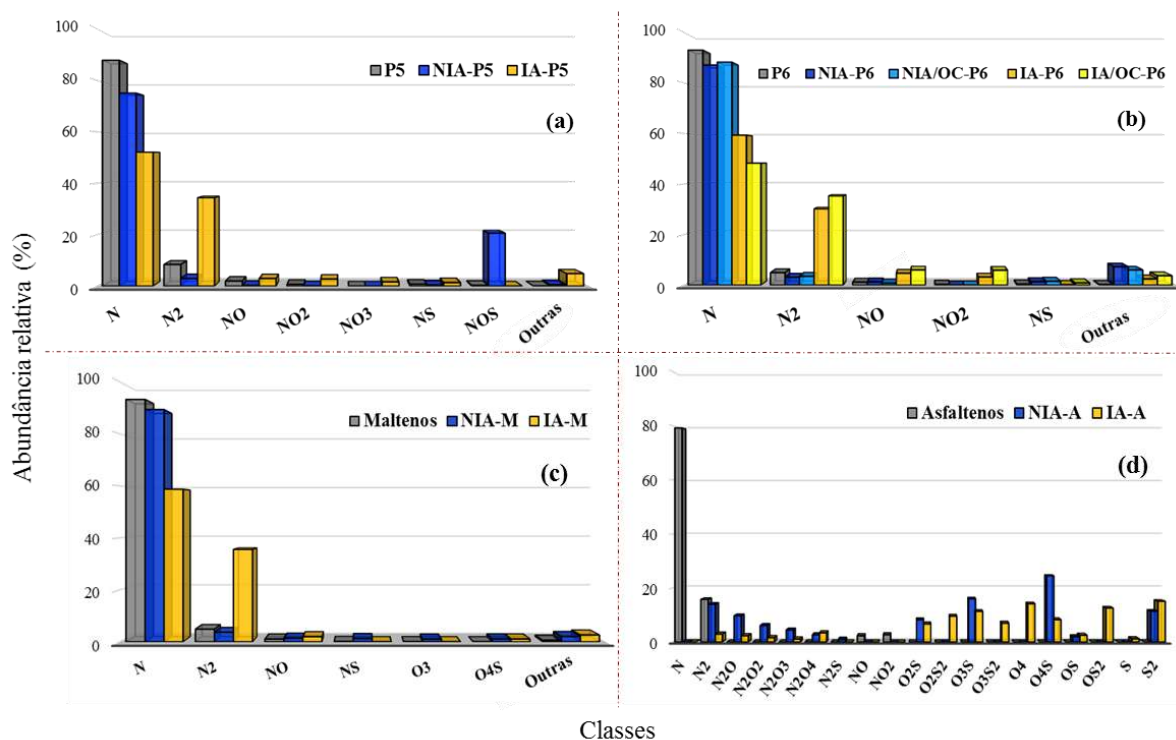


Figura 40. Histogramas de abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS para: (a) P5, NIA-P5 e IA-P5; (b) P6, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6; (c) Maltenos, NIA-M e IA-A e; (d) Asfaltenos, NIA-A e IA-A.

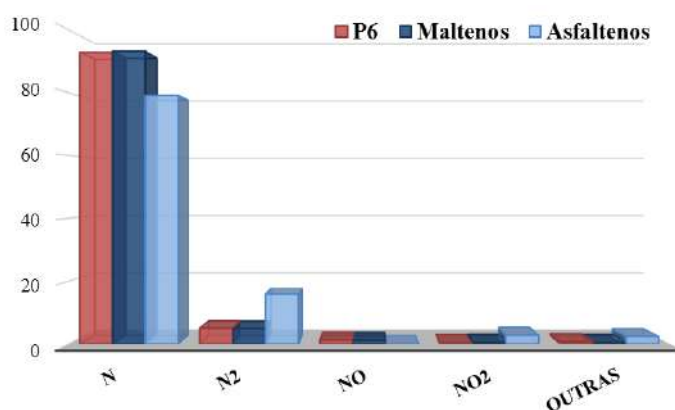


Figura 41. Histogramas de abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS petróleo P6, maltenos e asfaltenos.

Resultado semelhante em relação as abundâncias relativas das classes N e N2 foi observado nos perfis de distribuição de classes do petróleo P6, maltenos e asfaltenos. Para melhor visualização, esses dados foram compilados separadamente na Figura 41. Com perfis de abundância semelhante ao petróleo P6, as abundâncias relativas das classes N e N2 obtidas para os maltenos foram de ~ 93% e 5%, respectivamente. Por outro lado, menor diferença entre essas duas classes foi apresentada pelos asfaltenos, com abundâncias para N e N2 de 79% e 16 %, respectivamente. Esses resultados indicam uma maior concentração de compostos da classe N2 na fração asfáltica.

No entanto, os resultados obtidos para maltenos e suas frações (Fig. 40c) mostram o aumento da abundância relativa da classe N2 na fração IA-M, com menor diferença de abundância em relação a classe N, assim como verificado nas frações IA-P6, IA/OC-P6 e nos asfaltenos. O aumento da abundância relativa da classe N2 na fração IA-M revela a atividade interfacial dos compostos dessa classe presentes nos maltenos. Estes resultados sugerem que os compostos das classes N e N2 presentes em maiores abundâncias nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 podem estar contidos tanto nos maltenos, quanto nos asfaltenos deste petróleo.

As distribuições apresentadas pelas frações NIA-A e IA-A (Fig. 40d) exibem a variedade de classes de compostos heteroatômicos que constituem os asfaltenos. Observa-se que a fração NIA-A apresenta abundâncias de uma maior variedade das classes exibidas nos histogramas, no entanto, com maior enriquecimento em compostos nitrogenados básicos, como por exemplo as classes N2, N2O, N2O2, N2O3. Por outro lado, nota-se na fração IA-A maiores abundâncias de compostos contendo oxigenado e enxofre, presentes como classes O2S, O2S2, O3S, O3S2, O4, O4S, OS, OS2 e S2, correspondente à maior interação dos heteroátomos dessas classes com moléculas de água. Classes de compostos similares foram detectadas por Stanford *et al.* (2007b) na caracterização de moléculas interfacialmente ativas isoladas de amostras betuminosas.

Contudo, as classes de compostos oxigenados e sulfurados presentes na fração IA-A são observadas nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 em baixíssimas abundâncias relativas (Apêndice II-Tabelas 2, 3, 6 e 7), sugerindo menor adsorção dos compostos oxigenados e sulfurados asfálticos na superfície aquosa das partículas de sílica a partir do isolamento do petróleo P6. Esses resultados podem ser indícios de uma configuração no filme interfacial no qual moléculas asfálticas apresentam menor interação com as moléculas de aquosa da interface já preenchida por moléculas interfacialmente ativas ácidas de menor massa molecular, de acordo com o sugerido por Wu e Czarnecki (2005). Além disso, nota-se classes de compostos

nitrogenados básicos detectadas na NIA-A também foram observadas nas frações IA-P6 e IA/OC-P6.

As distribuições de classes obtidas no ESI(-) para petróleo P5 e frações NIA-P5 e IA-P5 (Fig. 42a) e para petróleo P6 e frações NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 42b) mostram diferenças de classes nas frações IA's dos dois petróleos matrizes, apesar de ambos petróleos apresentarem perfis semelhantes de distribuição de classes.

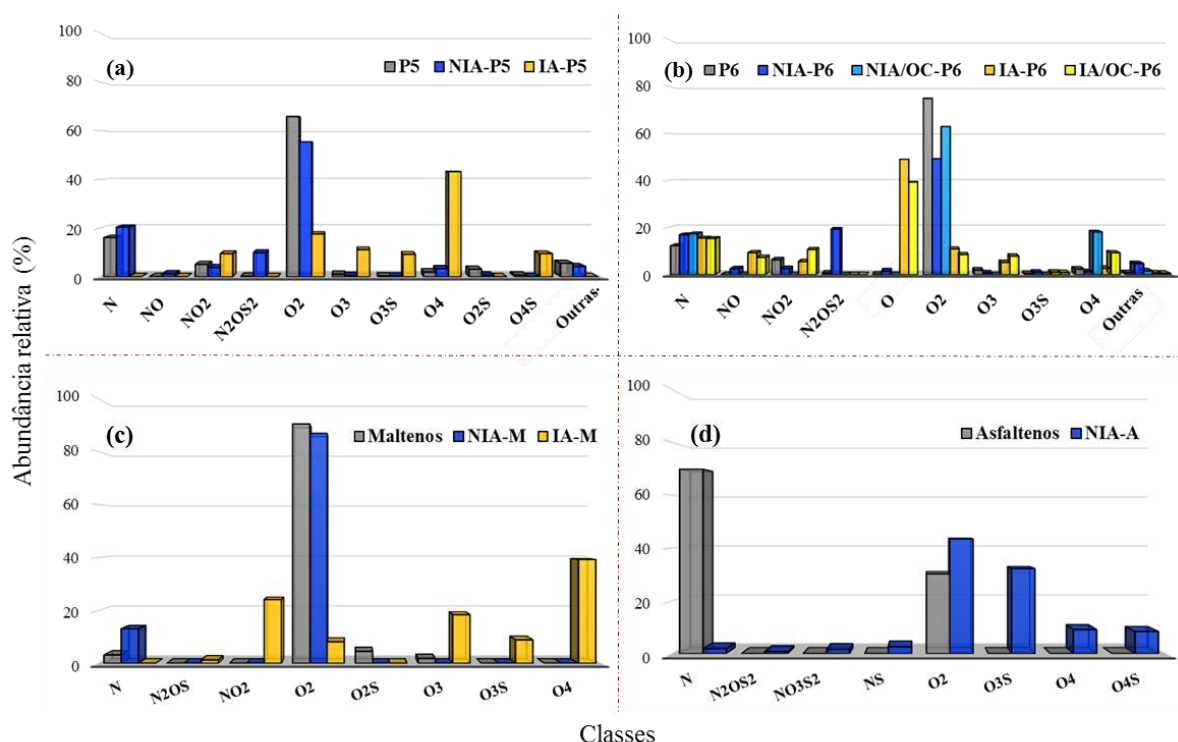


Figura 42. Histogramas de abundância relativa das classes identificados por ESI(-) FT-ICR MS para: (a) P5, NIA-P5 e IA-P5; (b) P6, NIA-P6, IA-P6, NIA/OC-P6 e IA/OC-P6; (c) Maltenos, NIA-M e IA-A e; (d) Asfaltenos e NIA-A.

Os petróleos P5 e P6 apresentaram, novamente, uma distribuição de classes similar às suas respectivas frações NIA's (Fig. 42a,b), com abundâncias relativas predominantes para a classe O2. Os compostos da classe O2 detectados no modo ESI(-) são presumivelmente de ácidos carboxílicos (MAPOLELO *et al.*, 2011). Para as frações IA's, as distribuições de classes mostram uma redução significativa da abundância relativa da classe O2 e o aumento da classe O4 na fração IA-P5, e da classe O, nas frações IA-P6 e IA/OC-P6. Esses resultados revelam a diferença de classes oxigenadas predominantes nas frações de moléculas interfacialmente ativas isoladas a partir dos dois petróleos matrizes.

A fração IA-P5 (Fig. 42a) apresentou predominância da classe O4, com abundância relativa de 43,1%, enquanto que para a classe O2, predominante no petróleo P5 (65,8%) e NIA-P5 (55,4%), a abundância relativa foi de 17,5%. Em menores abundâncias, a fração IA-P5 apresentou também compostos das classes O3, O3S, O4S e NO2.

Nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 42b) foi observada a predominância da classe O. Essa classe é correlacionada aos compostos fenólicos presente no petróleo (STANFORD *et al.*, 2007b). Para essas frações, foram observadas também diferenças das abundâncias relativas das classes majoritárias quando comparadas com suas respectivas frações NIA's e petróleo matriz. Nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 42b) foi observada a predominância da classe O. O petróleo P6 apresentou uma abundância relativa de 74,8% da classe predominante O2 e abundância relativa irrisória da classe O (~ 0,2%). Na fração IA-P6 as abundâncias relativas das classes O e O2 foram de, respectivamente, 48,96% e 10,9%, enquanto que sua fração NIA-P6, foram de 1,16% e 49,2%, respectivamente. Para a fração IA/OC-P6, as abundâncias relativas apresentadas para as classes O e O2 foram de 39,3% e 8,5%, respectivamente, enquanto NIA/OC-P6 apresentou uma abundância de 62,9% para a classe O2, não sendo observada a presença da classe O nessa fração. Estes resultados podem ser um indicativo de que todas os compostos da classe O do petróleo P6 adsorveram na superfície aquosa das partículas de sílica a partir da utilização do sistema solvente OC/TOL na preparação da amostra para o procedimento de isolamento das frações.

A classe N é a segunda mais abundante identificada nas frações IA-P6 (14,94%) e IA/OC-P6 (13,91%). Essa classe corresponde aos compostos nitrogenados não-básicos do petróleo, comumente associada a compostos pirrólicos (QIAN *et al.*, 2001a; QIAN *et al.*, 2001b; MAPOLELO *et al.*, 2011). Nota-se que esta classe não é observada na fração IA-P5, mesmo com abundância relativa significativa no petróleo matriz P5 e em sua respectiva fração NIA-P5. De acordo com Stanford *et al.* (2007b), espécies nitrogenadas não-básicas não possuem alta afinidade com a interface a/o, podendo esta classe de compostos participar ou não da formação do filme interfacial na estabilização de emulsões a/o. As frações IA-P6 e IA/OC-P6 apresentaram também, em menores abundâncias relativas, as classes NO, NO2, O3, O3S e O4.

O histograma de distribuição de classes no ESI(-) dos maltenos e NIA-M e IA-M (Fig. 42c) mostra a presença de algumas classes de compostos observadas nas frações IA-P6 e IA/OC-P6. Para os maltenos foi obtida uma predominância da classe O2, com abundância relativa de ~ 90%, provavelmente relacionados aos compostos de ácidos naftênicos (MAPOLELO *et al.*, 2011). Em menor abundância, os maltenos apresentaram também a classe

N, de compostos nitrogenados não-básicos. Um perfil de distribuição de classes similar foi obtido para sua fração NIA-M. Por outro lado, na fração IA-M foi observada uma maior variedade de classe de composto oxigenados, que, provavelmente, foram suprimidas pelos compostos da classe O2 na análise dos maltenos. A fração IA-M apresentou compostos das classes NO2, O2, O2S, O3, O3S e O4. Praticamente, todas essas classes de compostos foram observadas nas frações IA-P6 e IA/OC-P6, indicando as classes de moléculas maltênicas atuantes na formação do filme interfacial do petróleo P6.

Para os asfaltenos (Fig. 42d), a análise no ESI(-) mostra também a presença de compostos da classe O2 (~30%). No entanto, a classe N, de compostos nitrogenados não-básicos, se mostrou predominante nesta amostra, com abundância de ~ 70%. Considerando que a classe N não foi observada na fração IA-M (Fig. 42c), mesmo sendo observada em sua amostra matriz, esta alta abundância pode ser um indicativo que os compostos da classe N observado em IA-P6 e IA/OC-P6 pertencem a fração asfáltica. Essa classe de compostos foi obtida em baixa abundância relativa na fração NIA-A (~2%). Mesmo não sendo possível obter os dados do processamento dos espectros da fração IA-A, as abundâncias relativas dessa classe apresentadas pelos asfaltenos e fração NIA-A mostram indício da presença desses compostos na fração IA-A. Esses resultados sugerem a afinidade dos compostos nitrogenados não-básicos dos asfaltenos do petróleo P6 pela interface água/óleo, estando esses compostos presentes nas frações interfacialmente ativas isoladas deste petróleo.

Não foi observada, em nenhum dos dois conjuntos de amostras derivados do petróleo P6 (maltenos, NIA-M e IA-M - Fig. 35c e; asfaltenos e NIA-A - Fig. 35d) a presença de compostos da classe O, a qual foi observada com maior abundância relativa nas frações IA-P6 e IA/OC-P6. Apesar de não ter sido possível obter informações das classes presentes na fração IA-A, sugere-se a presença da classe de compostos O nesta fração.

5.3.3 DBE vs número de carbono

Para uma compreensão estrutural dos compostos presentes nas amostras analisadas foram construídos gráficos de DBE *versus* número de carbono (nc) para as principais classes apresentadas nos histogramas de distribuição de classes obtidas nos dois modos de ionização, ESI(±). Os gráficos de DBE *versus* nc, que fornece informação da distribuição dos compostos de uma classe em função da aromaticidade e/ou ciclização (DBE) e alquilação (nc) (RODGERS *et al.*, 2005; KLEIN *et al.*, 2006b), foram obtidos apenas para as frações IA's e amostras matrizes.

A Figura 43 apresenta os gráficos de DBE *versus* nc da classe N detectada no ESI(+) para: P5 e IA-P5 (Fig. 43a,b); P6, IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 43c,d,e); maltenos e IA-M (Fig. 43f,g) e, asfaltenos (Fig. 43h).

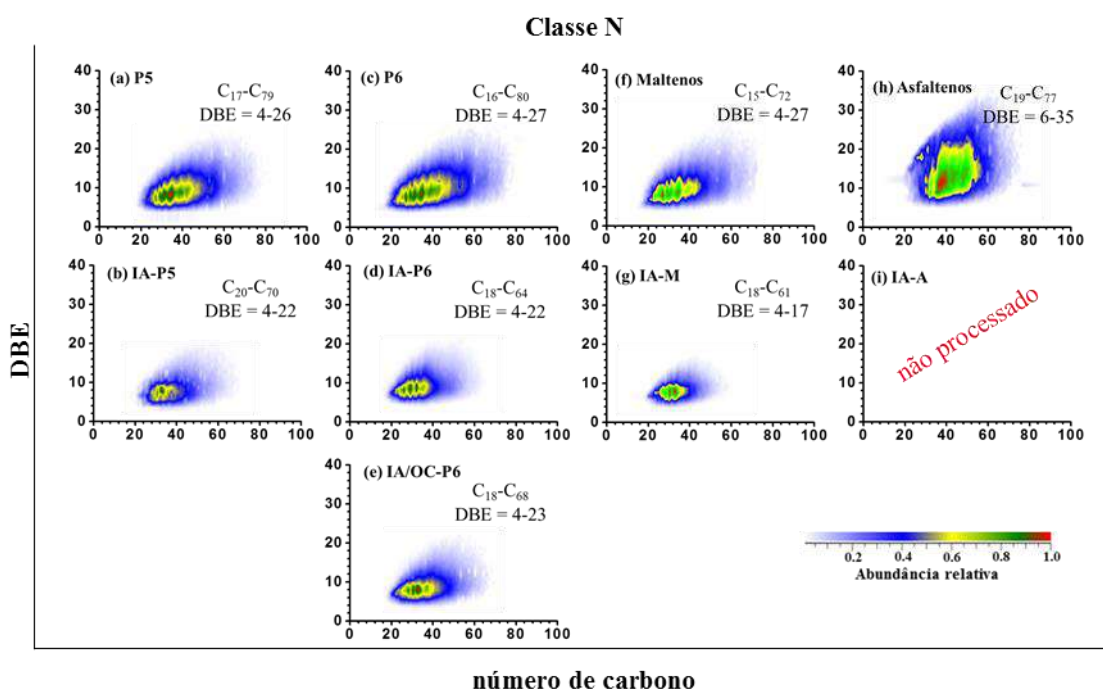


Figura 43. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes N obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS para: P5 e IA-P5; P6, IA-P6 e IA/OC-P6; maltenos e IA-M e; asfaltenos.

As frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 43b,d,e) apresentaram distribuições de DBE e nc semelhantes para os compostos da classe N, com menor amplitude na faixa de valores em relação aos petróleos matrizes P5 e P6 (Fig. 43a,c). De modo geral, essas frações IA's apresentaram compostos da classe N variando de monoaromáticos (DBE 4) à compostos poliaromáticos, que podem conter até nove anéis aromático fundidos (DBE 23), enquanto nos petróleos foram detectados compostos de até DBE 27. Esses resultados mostram a seletividade dos compostos mais polares da classe N presentes no petróleo, com menor aromaticidade/ciclização e massa molecular, adsorvidos na superfície aquosa das partículas de sílica.

Contudo, diferença nos compostos N mais abundantes foi observada entre as frações IA's isoladas dos diferentes petróleos. A fração IA-P5 (Fig. 43b) apresenta compostos N mais abundantes em DBE 7 e C₃₂, o que corresponde a compostos diaromáticos. Nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 43d,e), os compostos mais abundantes apresentam DBE 8 e C₃₂ e C₃₅, respectivamente, correspondente a compostos diaromáticos com adição de um anel naftênico.

Na fração IA/OC-P6, o maior número de carbono na região de DBE de maior abundância indica maior grau de alquilação dos compostos nessa fração em relação à IA-P6. Esses resultados indicam diferença na polaridade desses compostos presentes nas frações interfacialmente ativas isoladas dos diferentes petróleos e com diferente sistema solvente ($IA-P5 > IA-P6 > IA/OC-P6$).

A distribuição de DBE e nc dos compostos da classe N obtidos para os maltenos (Fig. 43f) foi muito similar àquela obtida para o petróleo P6 e diferente da apresentada pelos asfaltenos, que exibiram compostos da classe N com DBE variando entre de 6 a 35. Esses resultados mostram que os compostos da classe N de baixa massa molecular são ionizados preferencialmente durante a análise da mistura complexa do petróleo, suprimindo os compostos da classe N de maior massa molecular. Contudo, observa-se que as distribuições de DBE e nc dos compostos N detectados as frações IA-P6 e IA/OC-P6 abrangem toda nuvem de distribuição composicional dessa classe obtida para os maltenos e também os compostos de menores valores de DBE e nc dos asfaltenos.

Na fração IA-M (Fig. 43g) os compostos da classe N estão distribuídos em uma faixa de menor amplitude de DBE (4 – 17) e nc ($C_{18} - C_{61}$) que àquelas apresentadas pelas frações IA-P6 e IA/OC-P6, no entanto, com compostos mais abundantes no mesmo valor de DBE (8). Esses resultados sugerem que os compostos de menor aromaticidade e massa molecular presentes nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 sejam de origem maltênica, e que compostos com DBE acima de 17, de maior aromaticidade e massa molecular, sejam de origem asfáltica.

A Figura 44 ilustra possíveis estruturas moleculares para compostos da classe N, identificados no ESI(+), sugeridas para os valores de DBE 7, 8, 9 e 12 dos compostos mais abundantes observadas nas frações interfacialmente ativas. Importante ressaltar que, neste trabalho, as estruturas foram propostas em função da aromaticidade e/ou ciclização, com base no cálculo de DBE (TONG *et al.*, 2013) e em algumas estruturas sugeridas na literatura (ALTGELT, 1994; TONG *et al.*, 2013; PINTO *et al.*, 2017), sendo apenas algumas dos diversos isômeros possíveis.

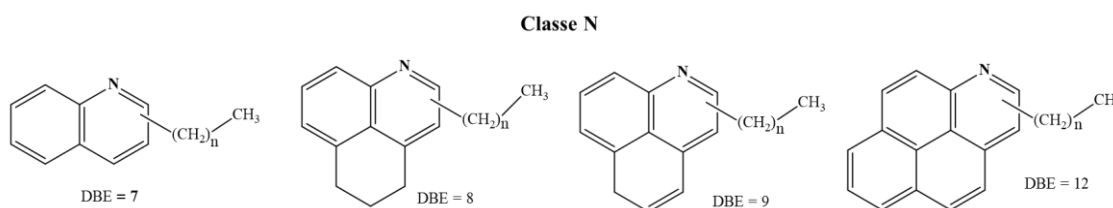


Figura 44. Estruturas propostas para os compostos da classe N para os valores de DBE de 7, 8, 9 e 12 identificados no ESI(+) FT-ICR MS.

Diferente do observado na classe N, os compostos N2 nas frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 45b,d,e) foram detectados em faixas de distribuição de DBE e nc com amplitudes ligeiramente maiores em relação aos petróleos matrizes P5 e P6 (Fig. 45a,c). Observa-se que os gráficos dos petróleos matrizes não apresentam uma alta densidade na nuvem de distribuição, sem região de maior abundância bem definida para os compostos desta classe, diferente do observado para as frações IA's. Esses resultados mostram o efeito da supressão iônica nos compostos da classe N2 causado pelos compostos da classe N na análise das amostras de petróleo, como discutido anteriormente. No entanto, nas frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6, observa-se a menor inibição dos efeitos de supressão iônica ocasionado pelos íons N, devido à redução da abundância dos compostos desta classe em relação aos compostos da classe N2, como mostrado nos histogramas de abundância relativa na Figura 40.

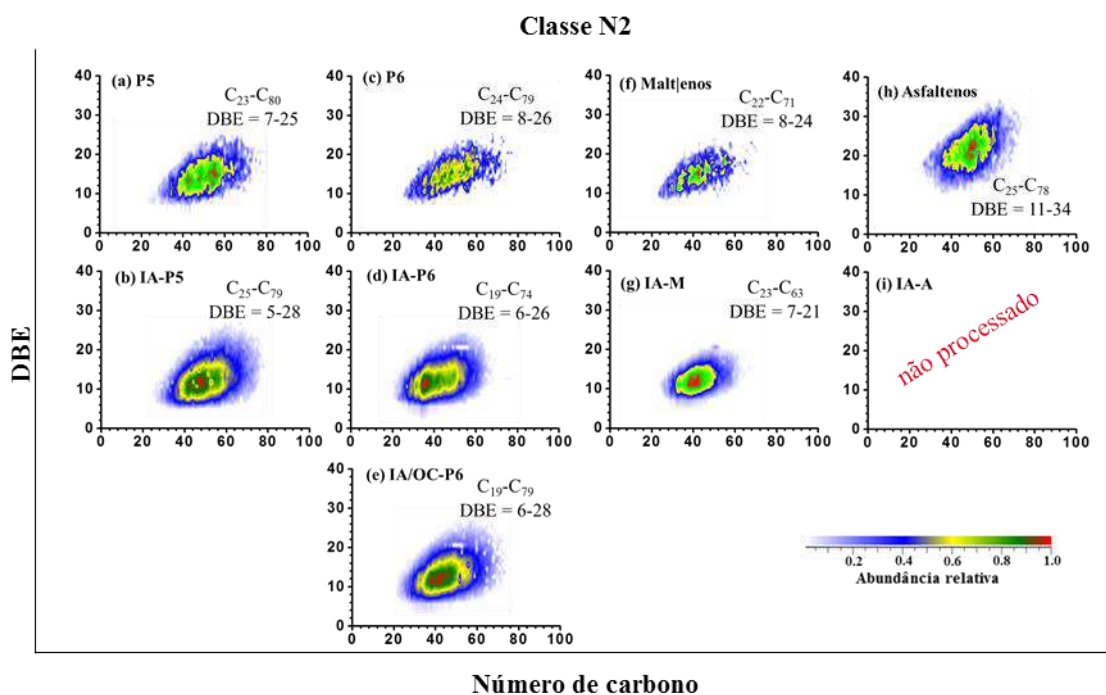


Figura 45. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes N2 obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS de: P5 e IA-P5; P6, IA-P6 e IA/OC-P6; maltenos e IA-M e; asfaltenos.

Os compostos da classe N2 mais abundantes na fração IA-P5 apresentam DBE de 10 a 14 e C_{42} - C_{51} . Na fração IA-P6, os compostos mais abundantes apresentam DBE de 10 a 14 e C_{33} - C_{37} , enquanto que na fração IA/OC-P6, apresentam DBE de 11-15 e C_{37} - C_{43} . Nota-se que os compostos da classe N2 mais abundantes nas frações IA-P5 e IA-P6 apresentaram a mesma faixa de DBE, enquanto uma faixa com valores mais altos foi obtida para IA/OC-P6. Esses resultados mostram influência do meio solvente no perfil dos compostos dessa classe

presentes nas frações interfacialmente ativas. Em comparação ao cicloexano/tolueno, a utilização do sistema solvente octano/tolueno, de menor parâmetro de solubilidade, provocou a adsorção de compostos da classe N2 de maior teor aromático na superfície aquosa das partículas de sílica.

Comportamento semelhante a distribuição dos compostos N obtido na análise do petróleo P6, maltenos e asfaltenos (Fig. 43c,f,h) foi observado também para os composto N2 dessas amostras (Fig. 45c,f,h), com sobreposição dos compostos de baixa massa molar em relação aos de maior massa molar na análise do petróleo. Os maltenos apresentaram distribuição dos compostos N2 semelhante ao obtido para o petróleo, com DBE variando de 8 a 24 e $C_{22} - C_{71}$, enquanto nos asfaltenos foram obtidos compostos variando de DBE 11 a 34 e $C_{25} - C_{78}$.

A comparação entre as distribuição dos compostos N2 apresentadas pelas frações IA-P6 e IA/OC-P6 com àquelas obtidas para os maltenos, asfaltenos e fração IA-M (Fig. 45g), na qual os compostos apresentam DBE de 7 a 21 e $C_{23} - C_{721}$, sugere a presença de compostos N2 maltênicos e asfaltênicos no filme interfacial formado na superfície aquosa das partículas de sílica.

De acordo com Tong *et al.* (2013) a classe N2, detectada no ESI(+), pode ser constituída por moléculas cujo os átomos de nitrogênio estão presentes na forma de dois anéis piridínicos e/ou por moléculas onde um dos átomos de nitrogênio está presente na forma de anel piridínico (básico) e o outro nitrogênio da forma de pirrol (não-básico). Neste último caso, é possível que esses compostos possam ser ionizados nos dois modos de ionização, ESI(+) e ESI(-). Partindo desse pressuposto, a Figure 46 apresenta algumas possíveis estruturas de compostos da classe N2 detectados no ESI(+) nas frações IA/CH-P5, IA/CH-P6 e IA/OC-P6. As estruturas foram sugeridas para alguns dos valores da faixa de DBE (10, 12 e 15) dos compostos N2 mais abundantes observadas nas frações de moléculas interfacialmente ativas, apresentando de 3 a 5 anéis aromáticos.

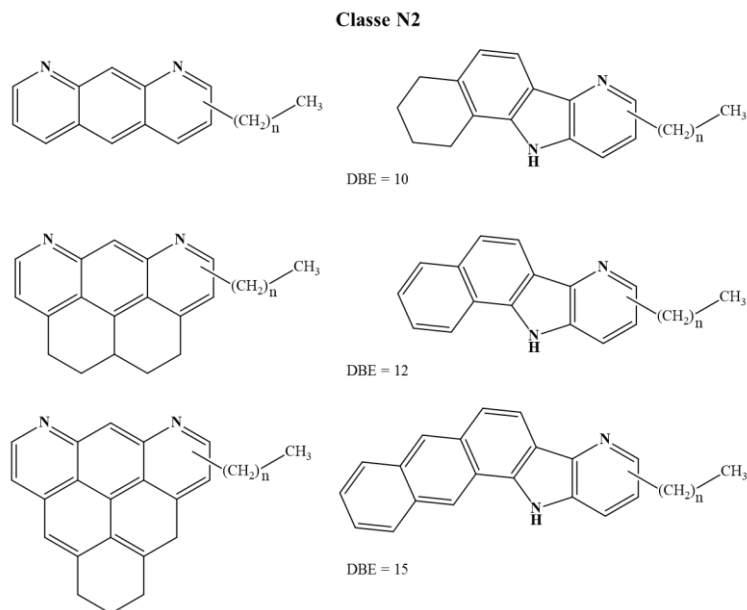


Figura 46. Estruturas propostas para compostos da classe N2 para valores de DBE 10, 12 e 15 identificados no ESI(+) FT-ICR MS.

A Figura 47 apresenta os gráficos de DBE *versus* nc da classe O2 detectada no ESI(-) para: P5 e IA-P5 (Fig. 47a,b); P6, IA-P6 e IA/OC-P6 (Fig. 47c,d,e); maltenos (Fig. 47f) e, asfaltenos (Fig. 47g). O gráfico DBE *vs* nc da classe O2 não foi obtido para a fração IA-M durante o processamento dos dados dessa fração.

Os petróleos P5 e P6 (Fig. 47a,c) apresentaram distribuições de DBE e nc semelhantes para os compostos da classe O2, com DBE variando de 1 (ácidos carboxílicos saturados) a 15 (ácidos carboxílicos poliaromáticos e/ou policíclicos) (MAPOLELO *et al.*, 2011) e nc de C₁₃-C₅₂ e C₁₃-C₅₆, respectivamente. No entanto, diferença significativa foi observada entre a distribuição de DBE e nc dessa classe apresentada por suas respectivas frações interfacialmente ativas.

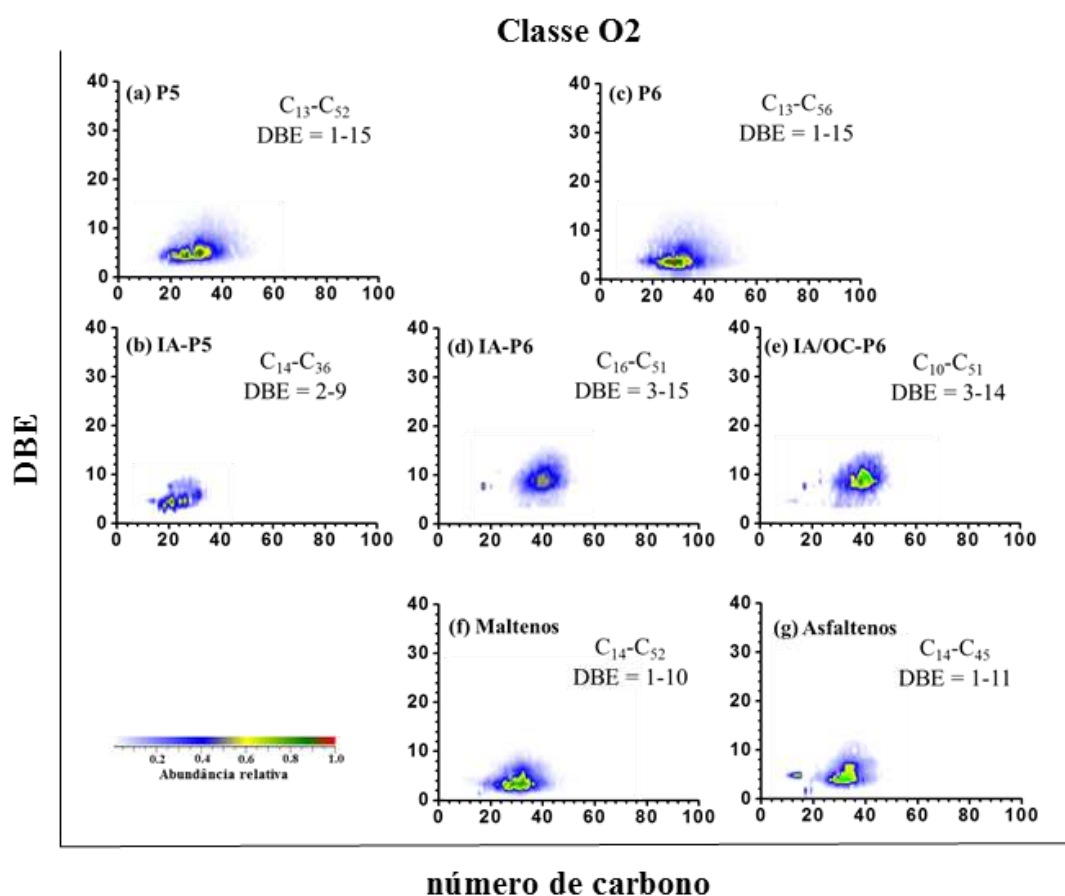


Figura 47. Gráficos de DBE vs número de carbono para a classe O2 obtidos a partir dos dados de ESI(-) FT-ICR MS de: P5 e IA-P5 e; P6, IA-P6 e IA/OC-P6.

Na fração IA-P5, os compostos da classe O2 estão distribuídos em DBE de 2 a 9 e C_{14} - C_{36} , com região de maior abundância, mesmo que não bem definida, em DBE 4, equivalente a ácido carboxílico com três anéis naftênicos. Nas frações IA-P6 e IA/OC-P6, os compostos dessa classe estão distribuídos em uma faixa com maior amplitude de valores de DBE e nc, variando, em geral, entre DBE 3 a 15 e nc C_{16} - C_{51} , com compostos mais abundantes em DBE 8 ~ C_{40} . Diversas estruturas de compostos O2 podem apresentar valor de DBE 8. No entanto, baseado no conceito de DBE, é possível afirmar que os compostos de O2 mais abundantes nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 possuem estruturas com maior quantidade de anéis naftênicos e/ou aromáticos que os compostos mais abundantes observados na fração IA-P5, refletindo, consequentemente, em compostos de menor polaridade (PINTO *et al.*, 2017b).

Essa diferença entre os compostos da classe O2 na fração IA-P5 e frações IA-P6 e IA/OC-P6 pode ser indícios de diferente atuação desses compostos, presentes nos petróleos P5 e P6, na formação do filme interfacial. Devido o impedimento estérico, a maior quantidade de

anéis naftênicos/aromáticos pode dificultar a interação desses compostos com as moléculas de água da interface, resultando, desta forma, em uma menor interação com a interface real.

As distribuições de DBE e n_c dos compostos da classe O2 obtidas nas análises do maltenos e asfaltenos apresentaram faixas de menor amplitude que as distribuições obtidas para as frações IA-P6 e IA/OC-P6 e para o petróleo matriz. Os resultados obtidos apontam similaridade dos compostos dessa classe presentes nessas duas frações do petróleo P6 de diferente solubilidade em n-pentano. Nos maltenos, os compostos O2 detectados apresentaram DBE de 1 a 10 e $C_{14} - C_{52}$, e nos asfaltenos, de DBE 1 a 11 e $C_{14} - C_{45}$. Desta forma, as distribuições obtidas mostram que, assim como as classes N e N2 detectadas no ESI(-), os compostos da classe O2 presentes das frações IA-P6 e IA/OC-P6 podem ser tanto maltênicos quanto asfáltênicos. Na Figure 48 estão apresentados possíveis estruturas de compostos da classe O2 para os valores de DBE mais abundantes.

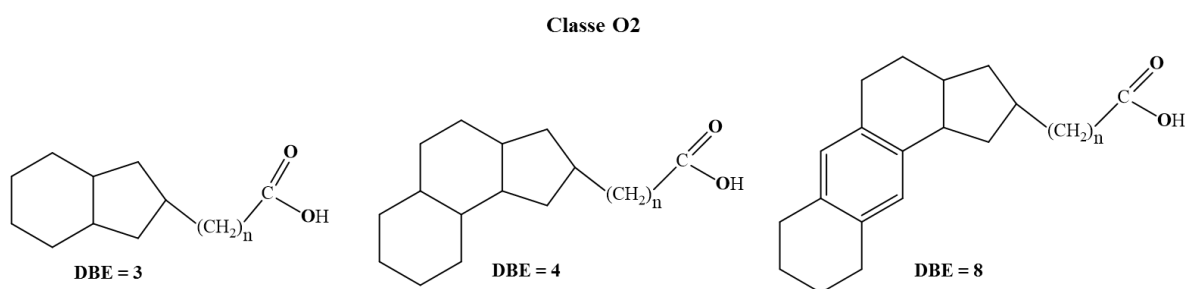


Figura 48. Estruturas propostas para os compostos da classe O2 para os valores de DBE 3, 4 e 8 identificados no ESI(-) FT-ICR MS. (colocar o valor de DBE das estruturas)

Os gráficos de DBE vs n_c para a classe O4 e classe O, classes oxigenadas mais abundantes identificadas no ESI(-), respectivamente, nas frações IA-P5 e nas frações IA-P6 e IA/OC-P6 estão apresentados na Figura 49. Essas classes praticamente não são identificadas nas respectivas amostras de petróleos matrizes P5 e P6 (Fig. 49a,c), muito provavelmente, devido à baixíssima concentração desses compostos nos respectivos petróleos matrizes, sofrendo efeito de supressão iônica provocado pelo íons da classe O2 (majoritária nos petróleos matrizes) sobre esses íons nas amostras de petróleo.

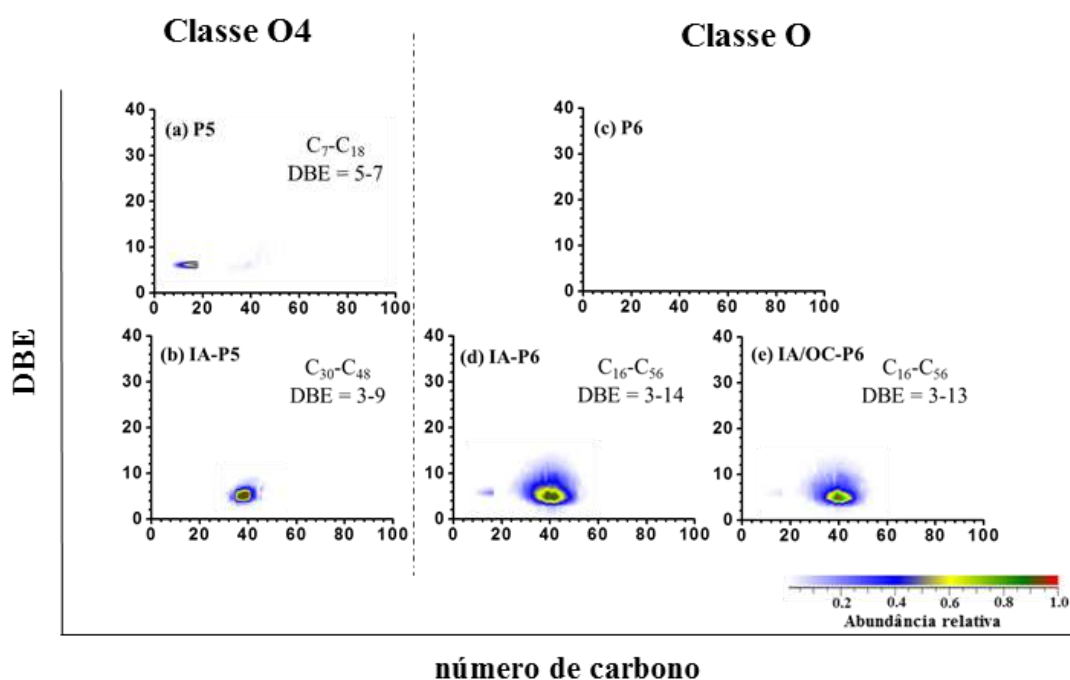


Figura 49. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classe O4 e O obtidos, respectivamente, a partir dos dados de ESI(-) FT-ICR MS de: P5 e IA-P5 e; P6, IA-P6 e IA/OC-P6.

Os compostos da classe O4, majoritários da fração IA-P5, estão distribuídos em DBE entre 3 e 9 e NC de C₃₀-C₄₈, com maior abundância em compostos de DBE 5 e nc ~ C₃₈. Resultado semelhante foi obtido por Clingenpeel *et al.* (2017) ao estudar os componentes ácidos do material interfacial isolados de betume de Athabasca. Os autores observaram a presença de compostos classe O4 com maior abundância em DBE 4-5 nas diferentes subfrações de moléculas interfacialmente analisadas. A classe O4 pode ser constituída de compostos apresentando diferentes combinações de grupamentos com hidroxila (-OH) e carbonila (-C=O), tornando complexa a atribuição desta classe a um grupo específico. A Figura 50 apresenta possibilidades de compostos para esta classe considerando estruturas para o valor de DBE 5 de compostos de ácidos dicarboxílicos (Figura 50a) (MAPOLELO *et al.*, 2011; CLINGENPEEL *et al.* (2017) e ácidos fenólicos (Figura 50b). Compostos de ácidos dicarboxílicos com DBE 5 pode corresponder à compostos contendo três anéis naftênicos na estrutura, enquanto que para ácidos fenólicos, este valor de DBE corresponde a compostos contendo um anel aromático na estrutura.

Os compostos da classe O, majoritários nas frações isoladas do petróleo P6, apresentam distribuição semelhante nas duas frações interfacialmente ativas. Nas frações IA-P6 e IA/OC-P6, os compostos estão distribuídos nas faixas de DBE entre 3-14 e 3-13, respectivamente, na mesma faixa de nc de C₁₆-C₅₆. Quanto à região de maior abundância

relativa, as duas frações apresentam maior abundância para os compostos O em DBE=4 e NC ~ C₄₀. Compostos da classe O com DBE 4 são, presumivelmente, fenóis monoaromáticos (Figura 50c) (STANFORD *et al.*, 2007b).

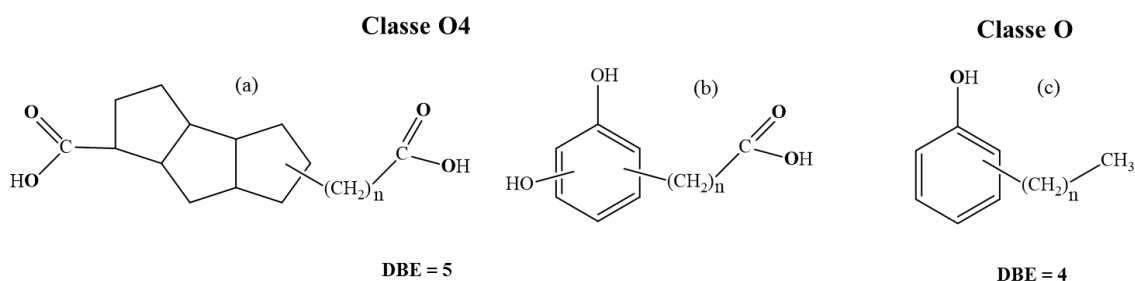


Figura 50. Estruturas propostas em função de DBE para os compostos das classes O4 e O identificados no ESI(-) FT-ICR MS nas frações IA-P5, IA-P6 e IA/OC-P6.

Nota-se que os compostos das classes majoritárias O4 e O nas frações IA's (Figuras 50), apresentam uma similaridade nos pontos centrais de suas distribuições de DBE e nc. Considerando que os compostos da classe O4 de maior abundância relativa sejam ácidos fenólicos, os resultados obtidos indicam uma similaridade estrutural dos compostos majoritários, detectados por ESI(-), que adsorveram na interface água/óleo isoladas a partir dos diferentes petróleos matrizes.

5.3 TENSÃO INTERFACIAL

Para avaliar a atividade interfacial das frações isoladas pelo método de sílica molhada, foram realizadas medidas de tensão interfacial (TI) para dispersões 0,25% m/v em heptano/tolueno (heptol) 50/50 das frações NIA's e IA's e respectivas amostras matrizes (petróleo P5, petróleo P6, e asfaltenos e maltenos do P6), contra água salina sintética. Os valores de TI obtidos para os sistemas estudos estão apresentados no gráfico da Figura 51.

Os valores de tensão obtidos para os sistemas analisados evidenciam a presença de moléculas polares com atividade interfacial nas diferentes frações. Observa-se que, tanto para as frações NIA's e IA's, quanto para as respectivas amostras matrizes, foram obtidos valores de tensão interfacial menores que àquele obtido para o sistema branco (37,00 mN/m), referente à medida entre água salina sintética (NaCl:CaCl₂ 10:1) e heptol 50/50, na ausência de amostra.

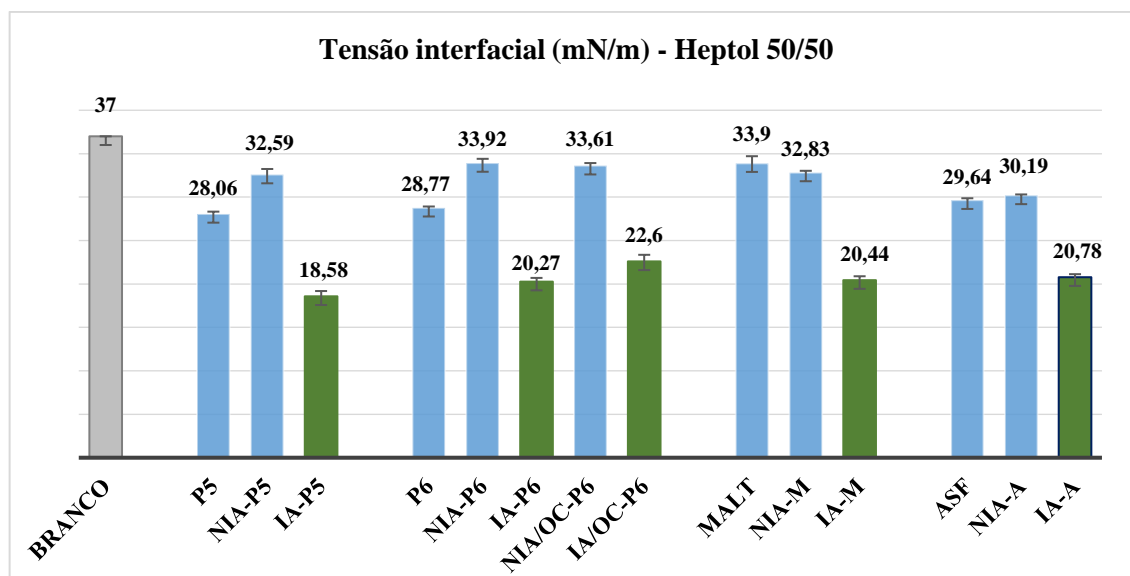


Figura 51. Gráficos de valores de tensão interfacial no sistema heptol (50/50)/ água salina para dispersões 0,25% das matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos e respectivas frações de moléculas não-interfacialmente ativas (NIA) e interfacialmente ativas (IA), separadas pelo método de sílica molhada.

Como esperado, para as frações de moléculas adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica, IA-P5, IA-P6, IA/OC-P6, IA-M e IA-A, foram obtidos os menores valores de tensão interfacial, apresentando redução de tensão acima de 38% em relação ao sistema branco. Esses resultados mostram a maior atividade tensoativa das frações adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica devido à concentração de moléculas de maior polaridade, como observado nos espectros de FTIR obtidos para essas frações.

Os valores de tensão interfacial revelaram também uma ligeira diferença na atividade interfacial apresentada pelas frações interfacialmente ativas isoladas diretamente dos petróleos, na seguinte ordem crescente de valores de tensão interfacial: IA-P5 < IA-P6 < IA/OC-P6.

A diferença composicional entre as frações IA's isoladas dos diferentes petróleos é refletida em suas atividades interfaciais: IA-P5 (18,58 mN/m) e IA-P6 (20,27 mN/m). Além de diferenças nas classes majoritárias, os resultados de ESI(-)FT-ICR MS mostraram que, nas principais classes oxigenadas ácidas, as moléculas que constituem a fração mais interfacialmente ativas do petróleo P5 possuem menor Mw que aquelas do petróleo P6. A menor massa molar confere a essas moléculas um maior caráter polar e, com isso, maior afinidade pela interface água/óleo resultando, consequentemente, em uma atuação mais efetiva na redução da tensão interfacial.

Para as frações IA's do petróleo P6 isoladas a partir da utilização de diferentes sistemas solventes (IA-P6 e IA/OC-P6), observa-se um menor valor de TI para a fração IA-P6 (20,27 mN/m) do que para a fração IA/OC-P6 (22,6 mN/m). As análises de $^1\text{H-NMR}$ e ESI FT-ICR MS mostraram que a fração do petróleo P6 adsorvida na superfície aquosa de partículas de sílica isoladas a partir da utilização do sistema solvente CH/TOL é constituída de moléculas polares de menor conteúdo aromático e menor massa molecular que aquelas isoladas a partir da utilização do sistema solvente OC/TOL, refletindo em uma fração mais ativa interfacialmente, o que suporta os resultados obtidos.

Comparando-se os resultados obtidos para os maltenos e asfaltenos, os valores de tensão interfacial corroboram com o caráter polar dessas duas frações do petróleo P6 de diferente solubilidade em n-pentano. O menor valor de tensão interfacial apresentado pelos asfaltenos (29,64 mN/m) enfatiza a maior atividade interfacial dessa fração em relação aos maltenos (33,90 mN/m), devido à concentração de moléculas polares nessa fração.

No entanto, é curioso notar que a fração asfáltica, tida como a fração mais polar do petróleo, não levou à uma redução dos valores de tensão interfacial em relação ao petróleo matriz (P6). Nota-se também que para as frações IA's dessas amostras foram obtidos, basicamente, os mesmos valores de tensão interfacial neste meio solvente: IA-P6 (20,27 mN/m), IA-M (20,24 mN/m) e IA-A (20,78 mN/m). Deste modo, decidiu-se investigar o comportamento dessas amostras em interfaces de meios solventes com parâmetros de solubilidade variados, através da variação da composição de mistura de solventes heptano e tolueno (heptol). Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

O valor de tensão interfacial encontrado para o sistema tolueno/água salina (27,75 mN/m) é inferior àquele reportado na literatura para o sistema tolueno/água pura (35,8 mN/m) (HU *et al.*, 2016; MORAIS, 2017), sugerindo uma redução da tensão entre esses dois solventes pela presença dos sais utilizados na preparação da água salina sintética. A tensão interfacial do sistema contendo heptol na proporção 70/30 (36,44 mN/m) aumentou em relação ao sistema com tolueno (27,75 mN/m), o que era esperado, uma vez que o heptano ($\delta = 15,3 \text{ MPa}^{1/2}$) apresenta um parâmetro de solubilidade menor que o do tolueno ($\delta = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$) (BARTON, 1985). Para o sistema em água pura esse valor de tensão interfacial aumenta de 35,8 para 51,1 mN/m, respectivamente para tolueno e heptano (HU *et al.*, 2016; MORAIS, 2017). Entretanto, para os sistemas heptol de composições intermediárias não foram obtidos valores de tensão dentro da faixa 27,75 a 36,44 mN/m, como esperado. Na proporção de heptol 30/70 o valor de tensão com a água salina foi de 41,48 mN/m, fora da variação da faixa de tensão de 27,75 a 36,44 mN/m. Oscilação semelhante foi encontrada na literatura para interfaces de água destilada

e proporções distintas de heptol, entretanto tal fenômeno ainda não foi elucidado (MOREIRA, 2017). Este comportamento torna ainda mais importante as medidas de tensão interfacial de todos os sistemas em branco a fim de realizar todas as observações em relação a esses respectivos sistemas contendo as frações em estudo.

Tabela 9. Valores de tensão interfacial da água salina e diferentes sistemas heptol contendo 0,25 %p/v do petróleo P6 e suas diferentes frações.

Amostras	Tensão interfacial (mN/m)			
	Heptol (v/v%)			
	0/100	30/70	50/50	70/30
Branco	27,75 ± 0,04	41,48 ± 0,22	37,00 ± 0,03	36,44 ± 0,09
P6	27,26 ± 0,15	36,98 ± 1,26	28,77 ± 0,15	28,13 ± 0,15
NIA-P6	27,22 ± 0,15	41,24 ± 0,61	33,92 ± 0,49	29,57 ± 0,40
IA-P6	18,45 ± 0,27	28,75 ± 0,06	20,27 ± 0,43	18,33 ± 0,24
Maltenos	27,21 ± 0,50	41,74 ± 0,14	33,90 ± 0,81	31,62 ± 0,62
NIA-M	27,02 ± 0,03	42,96 ± 0,04	32,83 ± 0,20	32,35 ± 0,05
IA-M	18,39 ± 0,29	23,25 ± 0,37	20,44 ± 0,45	14,77 ± 0,32
Asfalteno	24,08 ± 0,60	37,43 ± 1,20	29,64 ± 0,23	24,60 ± 0,52
NIA-A	22,83 ± 0,12	37,22 ± 0,70	30,19 ± 0,12	24,61 ± 0,66
IA-A	18,11 ± 0,00	27,01 ± 0,11	20,78 ± 0,35	17,71 ± 0,30

Para facilitar a discussão, os dados da Tabela 9 foram convertidos em percentual de redução da tensão interfacial em relação aos respectivos sistemas em brancos e estão apresentados na Tabela 10.

Analisando-se primeiramente o petróleo P6, assim como observado na Figura 51 para a proporção heptol 50/50, a presença do petróleo reduziu a tensão interfacial quando dissolvido em todas os sistemas solventes estudados. O percentual dessa redução aumentou com o aumento do teor de heptano na mistura: 1, 10, 22 e 22 % de redução nos valores de tensão em relação ao branco para os sistemas heptol 0/100, 30/70, 50/50 e 70/30, respectivamente.

Este resultado mostra que, independente do comportamento não esperado das interfaces dos sistemas puros, o comportamento da presença de moléculas de petróleo foi coerente com o esperado, isto é, o petróleo, em média, possui moléculas mais solúveis em tolueno do que em heptano, o que faz com que essas moléculas permaneçam em solução quando dispersas em tolueno e tenham uma tendência a migrar para a interface quando dispersas em um meio com teor mais elevado de heptano. Este comportamento está de acordo com o discutido na literatura para moléculas de natureza semelhantes (YARRANTON, HUSSEIN, 2000; MORAIS, 2017).

Tabela 10. Percentual de redução da tensão interfacial em relação aos respectivos sistemas em branco dos valores apresentados na Tabela 9.

Amostras	Redução da tensão interfacial (%)			
	Heptol (v/v%)			
	0/100	30/70	50/50	70/30
P6	1	10	22	22
Maltenos	2	0	8	14
Asfaltenos	13	10	20	32
NIA-P6	1	1	10	19
NIA-M	2	0	11	11
NIA-A	18	10	19	32
IA-P6	33	31	45	50
IA-M	33	44	45	60
IA-A	35	32	44	51

De modo geral, observa-se o aumento do percentual de redução da tensão interfacial com o aumento na proporção de n-heptano no sistema heptol para todas as amostras analisadas. Assim como explicado para o petróleo P6, este comportamento ocorre devido a maior migração das moléculas polares para a interface resultante da menor solubilidade do meio solvente. Uma maior variação da redução de tensão é mais nitidamente observada com a mudança da proporção de n-heptano de 0 para 70% no sistema solvente, ou seja, do sistema solvente tolueno (0/100) para heptol 70/30.

Para todos os sistemas solventes, os valores de redução de tensão interfacial das frações NIA's foram menores que os valores obtidos para respectivas frações IA's. Esses resultados reforçam a maior atividade tensoativa das moléculas polares concentradas nas frações IA's a partir da adsorção em superfície aquosa de sílica molhada.

Assim como no sistema heptol 50/50, a maior característica tensoativa dos asfaltenos em relação aos maltenos é também observada em todos os outros sistemas solventes estudados. As reduções da tensão interfacial nos sistemas tolueno e heptol 70/30 foram, respectivamente, de 13% e 32% para os asfaltenos, e de 2% e 14% para os maltenos. Esses resultados enfatizam a diferença de concentração de moléculas polares nessas duas frações do petróleo obtidas por diferença de solubilidade em n-pentano.

No entanto, a redução de tensão interfacial provocada pelos asfaltenos foi menor que a redução provocada por todas as frações de moléculas interfacialmente ativas (IA-P6, IA-M e IA-A). Esses resultados mostram que, no fracionamento do petróleo pelo método de sílica molhada, tem-se, na fração de moléculas polares adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica (IA-P6), uma maior concentração de moléculas interfacialmente ativas do que a fração de asfaltenos (obtida do petróleo por precipitação em n-pentano).

Comparando-se os asfaltenos com sua fração IA-A, o maior percentual de redução de tensão interfacial provocado por IA-A mostra que dentro da fração asfáltica como um todo, existe uma fração de moléculas com maior capacidade de redução de tensão interfacial. No entanto, os resultados das frações IA-M e IA-A mostram uma maior capacidade de redução da tensão interfacial apresentada pelas moléculas interfacialmente ativas presentes nos maltenos em relação àsquelas presentes nos asfaltenos: no sistema heptol 30/70, a fração IA-M provocou uma redução de tensão interfacial de 60%, enquanto a fração IA-A foi reduziu em 50%.

Pode-se sugerir que os resultados obtidos estão relacionados à presença de compostos ácidos do petróleo de baixa massa molar na fração IA-M (Classes O2, O3, O4, O3S e NO2) que possuem maior capacidade de redução de tensão interfacial do que a fração de moléculas asfálticas mais interfacialmente ativas, IA-A (Classes O2S, O2S2, O3S, O3S2, O4, O4S, OS, OS2, etc.). A eficiência na redução de tensão interfacial de ácidos do petróleo de baixa massa molar em relação aos asfaltenos também foi observada nos estudos realizados por Acevedo *et al.* (1999) e Varadaraj e Brons (2007). De acordo com os autores, a maior polaridade de ácidos de baixa massa molar torna essas espécies menos solúveis em fase orgânica, favorecendo, desta forma, sua migração e adsorção na interfase água/óleo. Além disso, em

comparação aos asfaltenos, as espécies ácidas de menor massa molar apresentam um menor impedimento estérico, favorecendo um melhor empacotamento interfacial.

6. CONCLUSÕES

A caracterização química das frações isoladas pelo método de sílica molhada de amostras de petróleos brasileiros evidenciou o caráter polar e aromático da fração de moléculas interfacialmente ativas (IA), obtida por adsorvida na superfície aquosa das partículas de sílica, enquanto uma composição predominante em hidrocarbonetos, semelhante ao respectivo petróleo matriz, foi observada para a fração de moléculas não adsorvidas (NIA).

Na caracterização das frações IA-P5 e IA-P6, além da diferença nas proporções de H_{al} (hidrogênios alifáticos) observada no 1H -NMR, sugerindo diferença estrutural dos seus compostos, as análises por ESI(\pm) FT-ICR MS mostraram que as frações de moléculas interfacialmente ativas isoladas dos diferentes petróleos diferem principalmente nas classes majoritárias de compostos ácidos, de maior interação com as moléculas de água da superfície da sílica: as classes majoritárias em IA-P5 foram O4 e O2 e em IA-P6, O e O2.

Somente utilizando as técnicas de FTIR e 1H -NMR já foi possível observar que a dispersão da amostra em sistemas solventes diferentes (cicloexano/tolueno CH/TOL ou n-octano/tolueno OC/TOL) influenciou na aromaticidade das frações de moléculas interfacialmente ativas obtidas do mesmo petróleo matriz (P6): a fração isolada com OC/TOL (IA/OC-P6) apresentou um percentual médio de H_{ar} (hidrogênios aromáticos) cerca de 20% maior do que o apresentado pela fração isolada com CH/TOL (IA-P6). A variação de massa molar observada por ESI(+)FT-ICR MS, com maior valor para a fração IA/OC-P6 (637 Da) do que para a fração IA-P6 (587 Da), corrobora a hipótese da literatura (WU, CZARNECKI, 2005) de adsorção primária e preferencial das espécies ácidas na interface a/o. Além disso, foi possível concluir que um menor parâmetro de solubilidade do meio solvente promove a adsorção de espécies básicas de maior aromaticidade e maior massa molecular nas camadas externas do filme interfacial.

A obtenção e a caracterização das frações separadas a partir dos maltenos do petróleo P6 (NIA-M e IA-M) e dos asfaltenos do petróleo P6 (NIA-A e IA-A), pelo método de sílica molhada, viabilizaram uma análise mais clara da contribuição/participação dos seus compostos nas frações de moléculas interfacialmente ativa isoladas do petróleo matriz. A caracterização química dessas amostras, principalmente a nível molecular, evidenciou a presença de moléculas, advindas tanto dos asfaltenos quanto dos maltenos, nas frações de moléculas interfacialmente ativas isoladas do petróleo matriz P6.

A partir dos ensaios de redução de tensão interfacial (água salina – tolueno/n-heptano), concluiu-se que, no fracionamento do petróleo pelo método de sílica molhada, obtém-se, na fração de moléculas polares adsorvidas na superfície aquosa das partículas de sílica (IA-P6), uma maior concentração de moléculas interfacialmente ativas do que a fração de asfaltenos (obtida do petróleo por precipitação em n-pentano).

Além disso, constatou que uma parcela das moléculas asfálticas (IA-A) possui uma maior atividade interfacial quando comparada aos asfaltenos como um todo, e que, em sistemas solventes com menor parâmetro de solubilidade, essas moléculas apresentam menor capacidade de redução de tensão interfacial que àquelas isoladas dos maltenos (IA-M).

7. TRABALHOS FUTUROS

- Análise de tensão interfacial como uma função do tempo em diferentes meios orgânicos para investigar diferenças da cinética de adsorção e as propriedades interfaciais entre as frações de moléculas interfacialmente ativas isoladas do petróleo e de suas frações maltenos e asfaltenos, separadas por diferença de solubilidade;
- Ensaios de reologia dilatacional para a determinar módulos elásticos e viscosos, correlacionados com a elasticidade/rigidez do filme interfacial formando pelas frações de moléculas interfacialmente ativas isoladas do petróleo P6, maltenos e asfaltenos;
- Ensaios de estabilização de emulsões modelo água/óleo utilizando como fase oleosa dispersões das frações de moléculas interfacialmente ativas em petróleo bruto e em petróleo desasfaltado, e utilizando o analisador óptico Turbiscan para monitorar a estabilidade do sistema em tempo real.

REFERÊNCIAS

ABDEL-RAOUF, Manar El-Sayed (Ed.). **Crude Oil Emulsions: Composition Stability and Characterization**. InTech, 2012.

ACEVEDO, S., ESCOBAR, G., RANAUDO, M. A., *et al.* Isolation and characterization of low and high molecular weight acidic compounds from Cerro Negro extraheavy crude oil. Role of these acids in the interfacial properties of the crude oil emulsions. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 333-335, 1999.

ACEVEDO, S., ESCOBAR, G., GUTIÉRREZ, L., *et al.* Isolation and characterization of natural surfactants from extra heavy crude oils, asphaltenes and maltenes. Interpretation of their interfacial tension-pH behaviour in terms of ion pair formation. **Fuel**, v. 71, n. 6, p. 619-623, 1992.

ACEVEDO, S., CASTRO, A., NEGRIN, J. G., *et al.* Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary-type structure. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2165-2175, 2007.

ADAMS, J. J. Asphaltene adsorption, a literature review. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 5, p. 2831 – 2856, 2014.

ALI, M. F., ALQAM, M. H. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. **Fuel**, v. 79, n. 11, p. 1309-1316, 2000.

ALTGELT, K. H. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. CRC Press, 1993.

ANTON, N., VANDAMME, T. F. Nano-emulsions and micro-emulsions: clarifications of the critical differences. **Pharmaceutical research**, v. 28, p. 978-985, 2011.

ARASHIRO, E. Y., DEMARQUETTE, N. R. Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers. **Materials Research**, v. 2, n. 1, p. 23-32, 1999.

ASKE, N., KALLEVIK, H., SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 5, p. 1304-1312, 2001.

BALESTRIN, LIA, LOH, WATSON. Recent developments on the elucidation of colloidal aspects of asphaltenes and their relevance to oilfield problems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 2, p. 230-243, 2020.

BARTON, A. F. M., Handbook of solubility and other cohesion parameters, Florida: CRC Press, 1985.

BERRY, J. D., NEESON, M. J., DAGASTINE, R. R., *et al.* Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 226-237, 2015.

BORGES, B. "Natural surfactants from venezuelan extra heavy crude oil-study of interfacial and structural properties". In: **Crude oil emulsions – Composition, stability and characterization**. InTech, p. 59-68, 2012.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E., ANDERSEN, S. I., GARCIA-MARTINEZ, J. A., *et al.* Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media. **Energy & Fuels**, v. 16, n. 3, p. 732-741, 2002.

BURIRO, M. A., SHUKER, M. T. Asphaltene prediction and prevention: a strategy to control asphaltene precipitation. In: **SPE/PAPG Annual Technical Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2012.

CAÑAS-JAIMES, D. L., CABANZO, R., MEJÍA-OSPINO, E. Comparison of interfacial tension reduction in a toluene/water system by colombian crude oil and its interfacially active components. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 5, p. 3753-3763, 2018.

CARVALHO, V. V., 2016, **Caracterização química das frações de N-metil-pirrolidona de asfaltenos por espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons com transformada de Fourier**. Dissertação de M.Sc., Instituto de Química/ UFG, Goiânia, GO, Brasil.

CLINGENPEEL, A. C., ROBBINS, W. K., CORILO, Y. E., *et al.* Effect of the water content on silica gel for the isolation of interfacial material from athabasca bitumen. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 11, p. 7150-7155, 2015.

CLINGENPEEL, A. C., ROWLAND, S. M., CORILO, Y. E., *et al.* Fractionation of interfacial material reveals a continuum of acidic species that contribute to stable emulsion formation. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 6, p. 5933-5939, 2017.

CORILO, Y. E., 2011, **Petroleômica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão: informação química precisa e seletiva através de novas estratégias de processamento e visualização de dados**. Tese de M.Sc., Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

CROTTI, A. E. M., VESSECCHI, R., LOPES, J. L. C., *et al.* Espectrometria de massas com ionização por "electrospray": Processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 287-292, 2006.

CZARNECKI, J., MORAN, K. On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems. **Energy & Fuel**, v. 19, p. 2074-2079, 2005.

CZARNECKI, Jan. Stabilization of water in crude oil emulsions. Part 2. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1253-1257, 2008.

CZARNECKI, J., TCHOUKOV, P., DABROS, T. Possible role of asphaltenes in the stabilization of water-in-crude oil emulsions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5782-5786, 2012.

DALTIN, DECIO. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DELGADO, J. Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. **Cuaderno FIRP S369-A**, p. 19-20, 2006.

DICKIE, J. P., YEN, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 14, p. 1847-1852, 1967.

ESE, M.-H., KILPATRICK, P. K. Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: Model compounds, role of pH, and soap: acid ratio. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 253-261, 2004.

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

FRAGA, A. K., SOUZA, L. F., MAGALHÃES, J. R., *et al.* R. Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agents for petroleum. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 20, 2014.

FRANZOL, A., REZENDE, M. C. Emulsion stability: a case study involving anionic, cationic and nonionic emulsifiers. **Polímeros**, v. 25, n. SPE, p. 1-9, 2015

GAFONOVA, O. V., YARRANTON, H. W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v. 241, p. 469-478, 2001.

GRAY, M. R., TYKWINSKI, R. R., STRYKER, J. M., *et al.* Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3125-3134, 2011.

HAMMAMI, A., FERWORN, K., NIGHSWANDER, J. Asphaltenic crude oil characterization: An experimental investigation of the effect of resins on the stability of asphaltenes. **Petroleum Science and Technology**, v. 16, n. 3-4, p. 227-249, 1998.

HARBOTTLE, D., CHEN, Q., MOORTHY, K., *et al.* Problematic stabilizing films in petroleum emulsions: Shear rheological response of viscoelastic asphaltene films and the effect on drop coalescence. **Langmuir**, v. 30, n. 23, p. 6730-6738, 2014.

HASSAN, M. H., ALI, M., BUKHARI, A. Structural characterization of heavy saudi arabian crude oil by N.M.R. Spectroscopy. **Fuel**, v. 62, n. 5, p. 518-523, 1983.

HONSE, S. O., MANSUR, C. R. E, LUCAS, E. F. The influence of asphaltenes subfractions on the stability of crude oil model emulsions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2204-2210, 2012.

HSU, C. S., HENDRICKSON, C. L., RODGERS, R. P., *et al.* Petroleomics: advanced molecular probe for petroleum heavy ends. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 46, n. 4, p. 337-343, 2011.

HU, C, GARCIA, N. C., XU, R, *et al.* Interfacial properties of asphaltenes at the heptol-brine interface. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 1, p. 80-87, 2016

HUGHEY, C. A., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G. Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 16, p. 4145-4149, 2002.

HUGHEY, C. A., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G., *et al.* Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 7, p. 743-759, 2002.

INSTITUTE OF PETROLEUM OF LONDON, **IP 143**: Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products. London, v.1, 1995.

JARVIS, J. M., RODGERS, R. P., ROBBINS, W. K. **Isolation of interfacial material from organic matrices**. U.S. Patent Application n. 14/060,268, 24 abr. 2014.

JARVIS, J. M., ROBBINS, W. K., CORILO, Y. E., *et al.* Novel method to isolate interfacial material. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 11, p. 7058-7064, 2015.

KHADIM, M. A., SARBAR, M. A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 23, n. 3-4, p. 213-221, 1999.

KILPATRICK, P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 7, p. 4017-4026, 2012.

KLEIN, G. C., KIM, S., RODGERS, R. P., *et al.* Mass spectral analysis of asphaltenes. I. Compositional differences between pressure-drop and solvent-drop asphaltenes determined by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 5, p. 1965-1972, 2006.

KLEIN, G. C., ANGSTRÖM, A., RODGERS, R. P., *et al.* Use of saturates/aromatics/resins/asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 2, p. 668-672, 2006.

KOKAL, S. L. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. **SPE Production & facilities**, v. 20, n. 01, p. 5-13, 2005.

KRALOVA, I., SJÖBLOM, J., ØYE, G. *et al.* Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. **Advances in colloid and interface science**, v. 169, n. 2, p. 106-127, 2011.

KUNERT, R. Processamento primário de petróleo. **Recursos Humanos. Universidade Petrobras. Escola de Ciências e Tecnologias E&P**, 2007.

KUZNICKI, T., MASLIYAH, J. H., BHATTACHARJEE, S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene-like structures in aqueous organic solvent systems. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2379-2389, 2008.

LAYRISSE, I., RIVAS, H., ACEVEDO, S., *et al.* Composición y características fisicoquímicas de crudos extrapesados. **Revista Técnica Intevep**, v. 4, n. 1, p. 3-18, 1984.

LEON, O., ROGEL, E., ESPIDEL, J., *et al.* Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 1, p. 6-10, 2000.

LIGIERO, L. M., BOURIAT, P., DICHARRY, C., *et al.* Characterization of crude oil interfacial material isolated by the wet silica method. Part 1: Gel permeation chromatography inductively coupled plasma high-resolution mass spectrometry analysis. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1065-1071, 2017a.

LIGIERO, L. M., DICHARRY, C., PASSADE-BOUPAT, N., *et al.* Characterization of crude oil interfacial material isolated by the wet silica method. Part 2: Dilatational and shear interfacial properties. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1072-1081, 2017b.

LIMA, V.S., 2008, **Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas**. Dissertação de M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

LIMA, A. F., ELIAS, C. R. E., LUCAS, E. F., *et al.* Polycardanol or sulfonated polystyrene as flocculant for asphaltenes dispersion. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 2369 – 2375, 2010.

LOPES, W. A., FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LUTZA, R., ASERINA, A., WICKERB, L., *et al.* Release of electrolytes from W/O/W double emulsions stabilized by a soluble complex of modified pectin and whey protein isolate. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 74, p.178-185, 2009.

MAIA FILHO, D. C., RAMALHO, J. B., SPINELLI, L. S., *et al.* Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 208-212, 2012.

MAPOLELO, M. M., RODGERS, R. P., BLAKNEY, G. T., *et al.* Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 300, n. 2-3, p. 149-157, 2011.

MARSHALL, A. G., RODGERS, R. P. Petroleomics: Chemistry of the underworld. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 47, p. 18090-18095, 2008.

MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997.

MELLENDEZ, L. V., LACHE, A., ORREGO-RUIZ, J. A., *et al.* Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 90, p. 56-60, 2012.

MORAIS, W. J. S., 2017, **Comportamento interfacial de asfaltenos em sistemas óleo/água via tensiometria de gota pendente: estudos cinéticos e de equilíbrio**. Tese de D.Sc., Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil.

MOREIRA, P. H. L. R. **Avaliação dos métodos de medição da tensão interfacial do sistema água/heptol**. Disponível em:<http://www.pucrio.br/pibic/relatorio_resumo2017/relatorios_pdf/ctc/MEC/MEC-Pedro%20Henrique%20de%20Lima%20Ripper%20Moreira.pdf>. Acesso em 15 out. 2019.

MOURA, L. G. M., RAMOS, A. C. S. Obtenção da massa molecular de asfaltenos através de osmometria de pressão de vapor. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, nº 3, p. 231 – 240, 2009.

MUHAMMAD, I., TIJJANI, N., DIOHA, I. J., *et al.* Separation and determination of concentration levels of some heavy metals in organic fractions of Nigerian crude oil. **Chem Mater Res**, v. 3, n. 4, p. 7-14, 2013.

MULLINS, O. C. The modified Yen model. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2179-2207, 2010.

MULLINS, O. C. The asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 393-418, 2011.

NASCIMENTO, P. T. H., 2016, **Estudo do fracionamento de asfaltenos por adsorção em partículas de sílica**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

OLIVEIRA, E. C. S., NETO, Á. C., JÚNIOR, V. L., *et al.* Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. **Fuel**, v. 117, p. 146-151, 2014.

OLIVEIRA, L. M., NUNES, R. C., RIBEIRO, Y. L., *et al.* Wax behavior in crude oils by pour point analyses. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 10, p. 2158-2168, 2018.

PACHECO, V. F., 2009, **Desestabilização de emulsões de petróleo: Avaliação da influência do meio solvente para os aditivos**. Dissertação de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PAES, D. M., RIBEIRO, P. R., SHIRDEL, M., *et al.* Study of asphaltene deposition in wellbores during turbulent flow. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 129, p. 77-87, 2015.

PAVIA, D. L., LAMPAN, G. M., KRIZ, G. S., *et al.* Introdução à Espectroscopia. Tradução da 4ª edição norte-americana. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010

PEREIRA, T. M., VANINI, G., TOSE, L. V., *et al.* FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. **Fuel**, v. 131, p. 49-58, 2014.

PINTO, F. E., BARROS, E. V., TOSE, L. V., *et al.* Fractionation of asphaltenes in n-hexane and on adsorption onto CaCO₃ and characterization by ESI (+) FT-ICR MS: Part I. **Fuel**, v. 210, p. 790-802, 2017a.

- PINTO, F. E., SILVA, C. F., TOSE, L. V., *et al.* Evaluation of adsorbent materials for the removal of nitrogen compounds in vacuum gas oil by positive and negative electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3454-3464, 2017b.
- PIORKOWSKI, D. T., MCCLEMENTS, D. J. Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production, and applications. **Food Hydrocolloids**, v. 42, p. 5-41, 2014.
- PRADO, A. G. S., FARIA, E. A., PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, p. 544-547, 2005.
- QIAN, K., RODGERS, R. P., HENDRICKSON, C. L., *et al.* Reading chemical fine print: Resolution and identification of 3000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 2, p. 492-498, 2001.
- QIAN, K., ROBBINS, W. K., HUGHEY, C. A., *et al.* Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 15, n. 6, p. 1505-1511, 2001.
- QIAO, P., HARBOTTLE, D., TCHOUKOV, P., *et al.* Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3330-3337, 2017a.
- QIAO, P., HARBOTTLE, D., TCHOUKOV, P., *et al.* Asphaltene subfractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions. Part 3. effect of solvent aromaticity. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 9179-9187, 2017b.
- RAMALHO, J. B. V. S., LECHUGA, F. C., LUCAS, E. F. Effect of the structure of commercial poly (ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1664-1670, 2010.
- RODGERS, R. P., SCHAUB, T. M., MARSHALL, A. G. Petroleomics: MS Returns to Its Roots. 2005.
- RUIZ-MORALES, Y., MULLINS, O. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 256 – 265, 2007.
- SCHORLING, P.-C., KESSEL, D. G., RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, n. 1-2, p. 95-102, 1999.
- SHI, C., ZHANG, L., XIE, L., *et al.* Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM. **Langmuir**, v. 32, n. 10, p. 2302-2310, 2016.

SHI, C., ZHANG, L., XIE, L., *et al.* Surface interaction of water-in-oil emulsion droplets with interfacially active asphaltenes. **Langmuir**, v. 33, n. 5, p. 1265-1274, 2017.

SILVA, F. B., 2013, **Extração, caracterização e estabilização de asfaltenos oriundos de petróleos médio, pesado e extrapesado**. Tese de D.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, S. L., SILVA, A. M., RIBEIRO, J. C., *et al.* Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 707, n. 1-2, p. 18-37, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. São Paulo: LTC, 2006.

SIMAS, R. C., PEREIRA, R. C. L., KLITZKE, C. F., *et al.* Petroleomics: Rapid and comprehensive characterization of crude oil and derivatives via ultra-high resolution and accuracy FT MS mass spectrometry [petroleômica: Caracterização rápida e abrangente de petróleo bruto e derivados via espectrometria de massas FT MS de altíssima resolução e exatidão]. **Boletim de Geociências da Petrobras**, 2011.

SJÖBLOM, J., URDAHL, O., HØILAND, H., *et al.* Water-in-crude oil emulsions. Formation, characterization, and destabilization. In: **Surfactants and Macromolecules: Self-Assembly at Interfaces and in Bulk**. Steinkopff, 1990. p. 131-139.

SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., *et al.* Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 399-473, 2003.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 8, ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SPEIGHT, J. G. *et al.* **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4ª ed. CRC Press: Boca Raton, 2007. 430p.

SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., TRAIL, C. B., *et al.* Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1-3, p. 9-27, 2003.

SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 178-193, 2003.

SOUSA, M. D. A., OLIVEIRA, G. E., LUCAS, E. F., *et al.* The onset of precipitation of asphaltenes in solvents of different solubility parameters. In: **Surface and Colloid Science**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. p. 283-287.

SOUZA, A. V., MENDES, M. T., SOUZA, S. T., *et al.* Synthesis of additives based on polyethylenimine modified with non-ionic surfactants for application in phase separation of water-in-oil emulsions. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 10, p. 10612-10619, 2017.

STANFORD, L. A., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G., *et al.* Detailed elemental compositions of emulsion interfacial material versus parent oil for nine geographically distinct light, medium, and heavy crude oils, detected by negative-and positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 973-981, 2007a.

STANFORD, L. A., RODGERS, R. P., MARSHALL, A. G., *et al.* Compositional characterization of bitumen/water emulsion films by negative-and positive-ion electrospray ionization and field desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 963-972, 2007b.

SUBRAMANIAN, D., MAY, N., FIROOZABADI, A. Functional molecules and the stability of water-in-crude oil emulsions. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 8967-8977, 2017.

SULLIVAN, A. P., KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 14, p. 3389-3404, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M., JAFARI, M., ALBOUDWAREJ, H., *et al.* Asphaltene selfassociation water-in-hydrocarbon emulsions, **Journal Colloid Interface Science**, v. 265, p179, 2003.

TERRA, L. A., 2017, **Estudos sobre a qualidade de petróleo por FT-ICR MS e metodologias quimiométricas**. Tese de D.Sc., Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

THOMAS, J.E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C.A., *et al.*, 2001. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Thomas, J.E. (eds.) Ed. Interciência. PETROBRAS / Rio de Janeiro.

TONG, J., LIU, J., HAN, X., *et al.* Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Fuel**, v. 104, p. 365-371, 2013.

VARADARAJ, R., BRONS, C. Molecular origins of heavy crude oil interfacial activity part 2: Fundamental interfacial properties of model naphthenic acids and naphthenic acids separated from heavy crude oils. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 1, p. 199-204, 2007.

VARADARAJ, R., BRONS, C. Molecular origins of crude oil interfacial activity part 3: Characterization of the complex fluid rag layer formed at crude oil– water interfaces. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1617-1621, 2007.

VAZ, B. G., 2011, **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados**. Tese de D.Sc., Instituto de Química/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

VAZQUEZ, D., MANSOORI, G. A. Identification and measurement of petroleum precipitates. **Journal of Petroleum Scienc & Engineering**. V. 26. P. 49 – 55, 2000.

XIA, L., LU, S., CAO, G. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 504-506, 2004.

WHITFIELD, S. Modeling the behavior of asphaltenes. **Oil and Gas Facilities**, v. 4, n. 01, p. 20-27, 2015.

WU, X. Investigating the stability mechanism of water-in-diluted bitumen emulsions through isolation and characterization of the stabilizing materials at the interface. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 1, p. 179-190, 2003.

WU, X. A., CZARNECKI, J. Modeling diluted bitumen– water interfacial compositions using a thermodynamic approach. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1353-1359, 2005.

YANG, X., HAMZA, H., CZARNECKI, J. Investigation of subfractions of athabasca asphaltenes and their role in emulsion stability. **Energy Fuels**. [S.I.], v.18, p. 770-777, 2004.

YANG, F., TCHOUKOV, P., PENSINI, E., *et al.* Asphaltene sub-fractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions: Part I. Interfacial behaviour. **Energy & Fuels**, v. 28, n.11, p. 6897–6904, 2014.

YANG, F., TCHOUKOV, P., DETTMAN, H. D., *et al.* Asphaltene sub-fractions responsible for stabilizing water-in-crude oil emulsions: Part 2. Molecular representations and molecular dynamic simulations. **Energy & Fuels**, v. 29, n.8, p. 4783–4794, 2015.

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

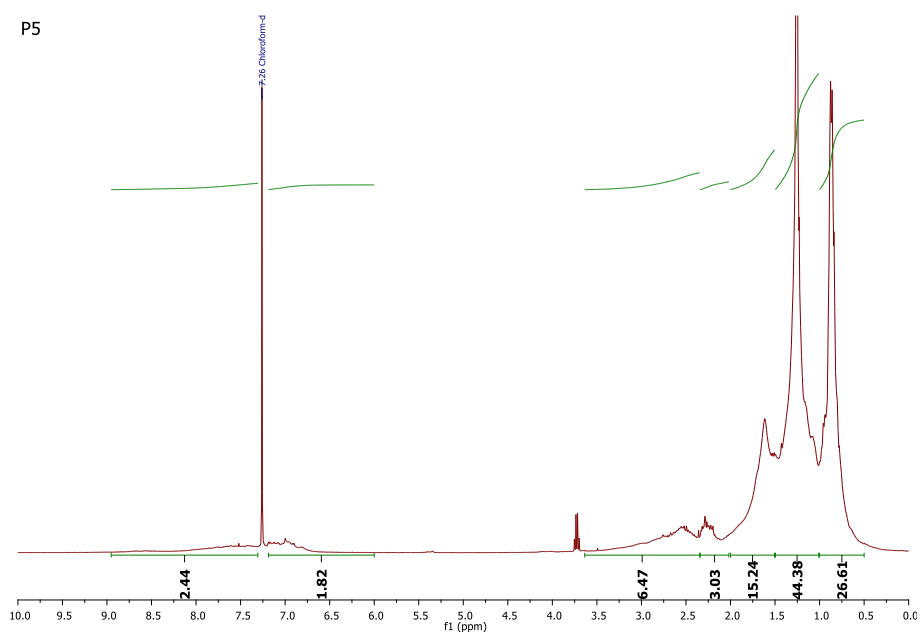
ZHANG, J., TIAN, D., LIN, M., *et al.* Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 1-6, 2016a.

ZHANG, L., XIE, L., SHI, C., *et al.* Mechanistic understanding of asphaltene surface interactions in aqueous media. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3348-3357, 2016b.

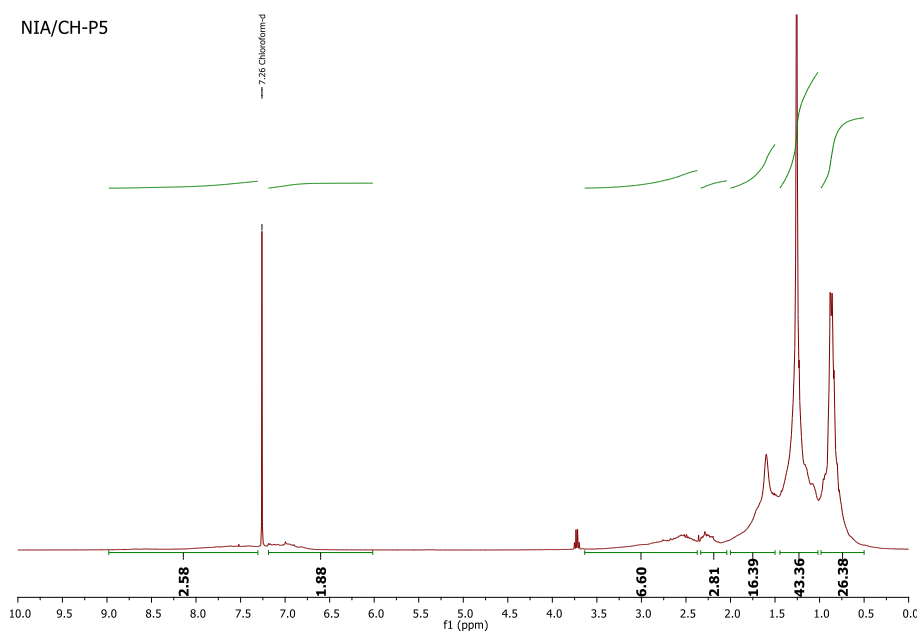
ZHANG, L., SHI, C., LU, Q., *et al.* Probing molecular interactions of asphaltenes in heptol using a surface forces apparatus: implications on stability of water-in-oil emulsions. **Langmuir**, v. 32, n. 19, p. 4886-4895, 2016c.

APÊNDICE I

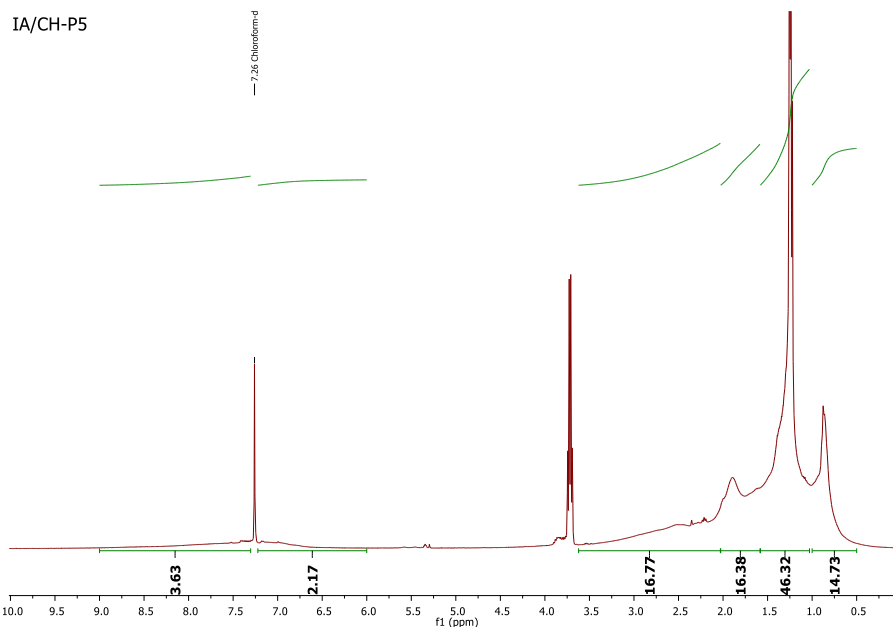
Espectros de ^1H -NMR obtidos para as amostras matrizes petróleo P5, petróleo P6, maltenos e asfaltenos e, para as frações isoladas pelo método de sílica molhada, frações NIA's e IA's.



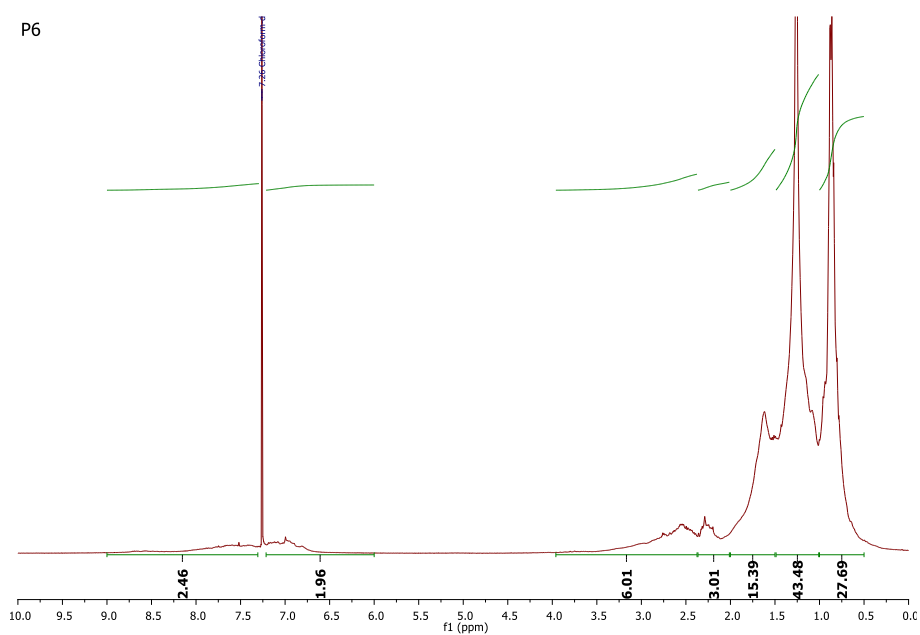
Espectro de ^1H -NMR da amostra de petróleo P5.



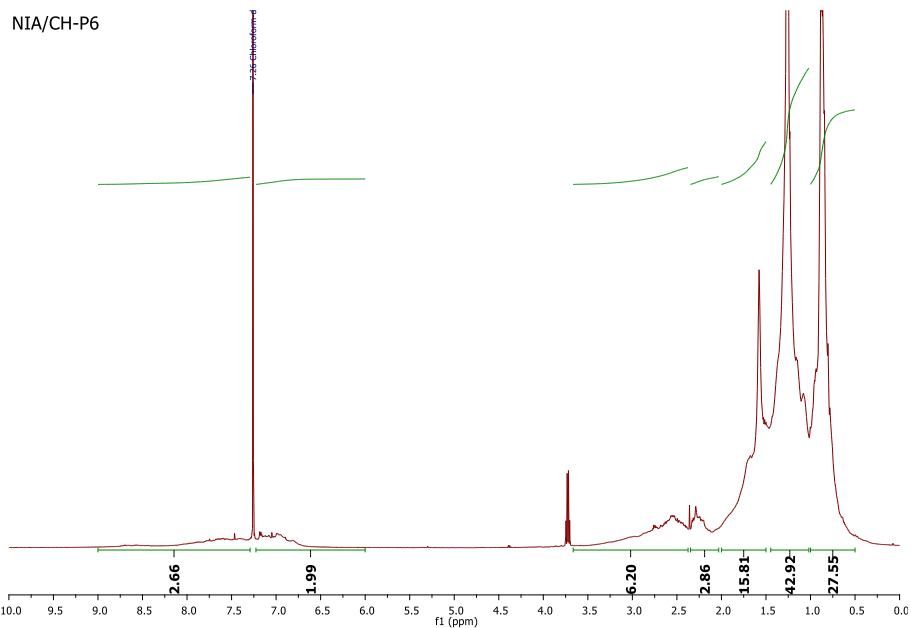
Espectro de ^1H -NMR da fração de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir de P5 - NIA-P5.



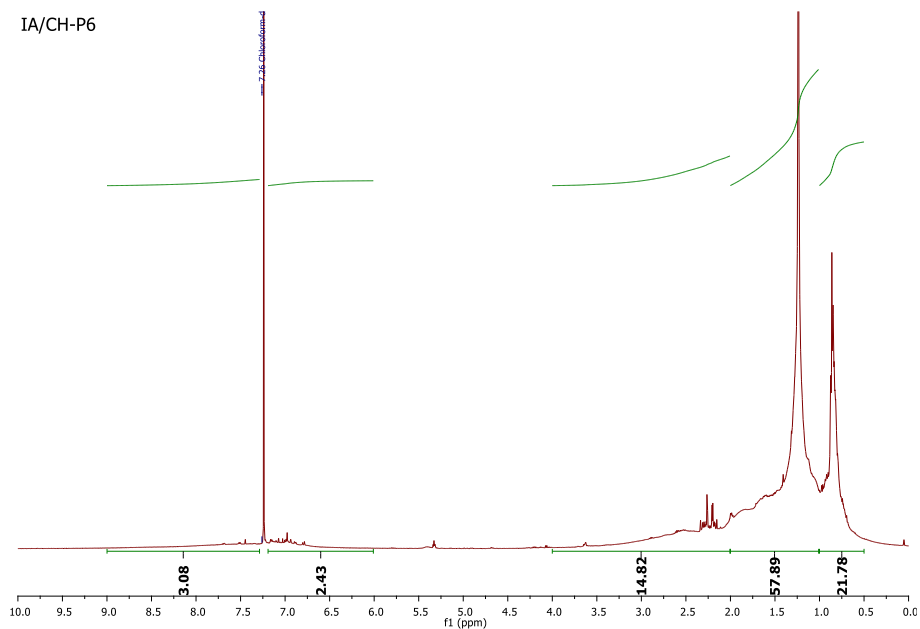
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir de P5 - IA-P5.



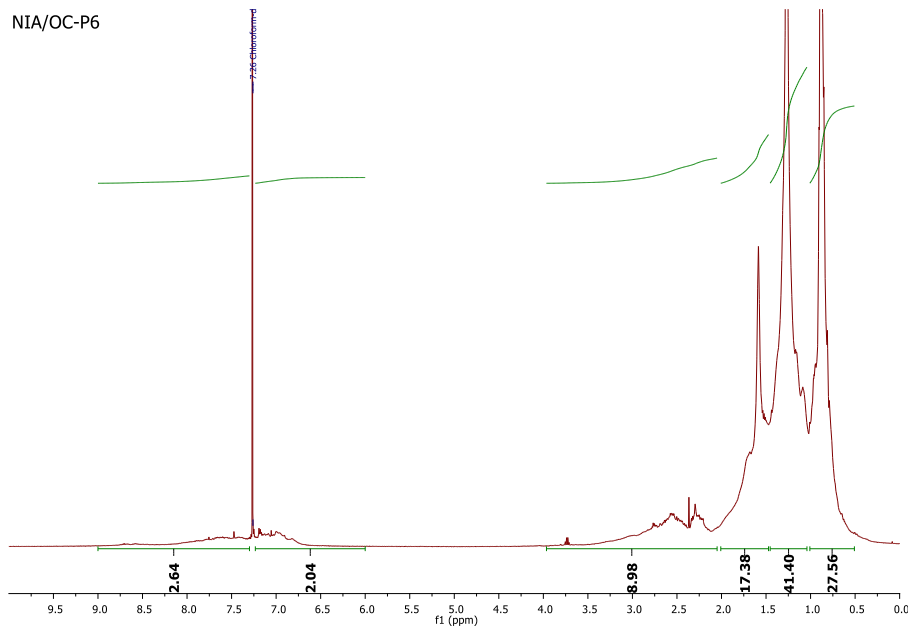
Espetro de ^1H -NMR da amostra de petróleo P6.



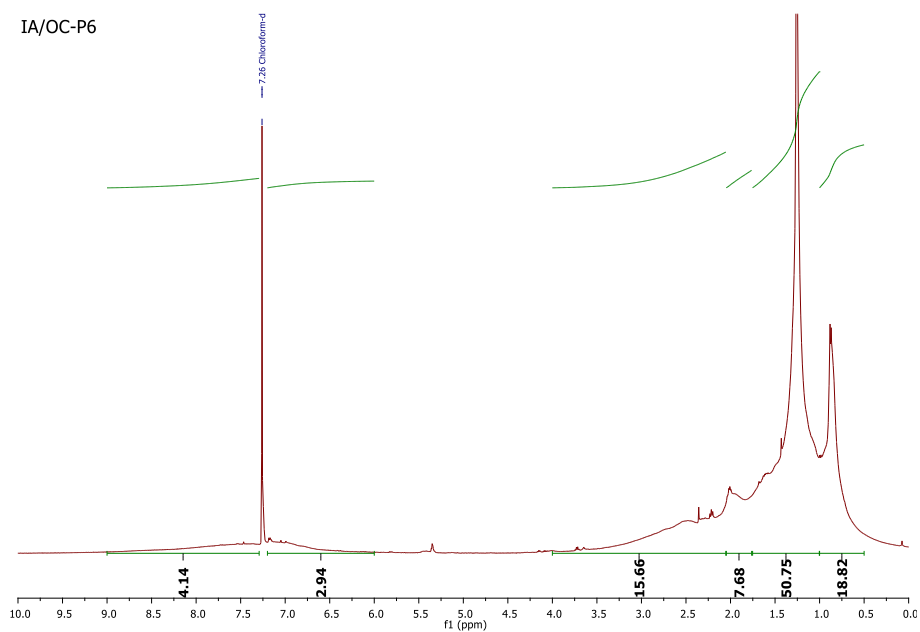
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir de P6 - NIA-P6.



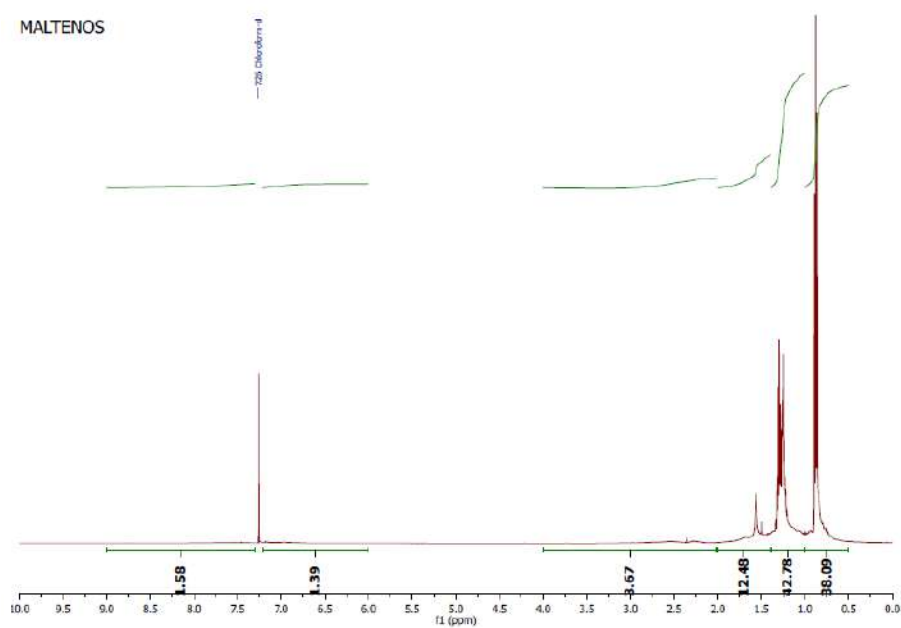
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir de P6 - IA-P6.



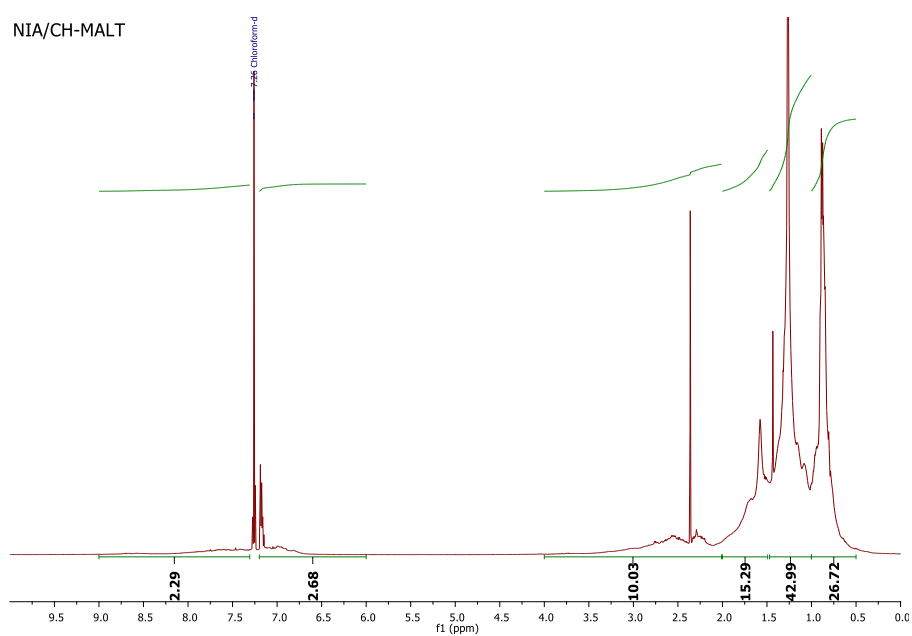
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir de P6 utilizando o sistema solvente OC/TOL - NIA/OC-P6.



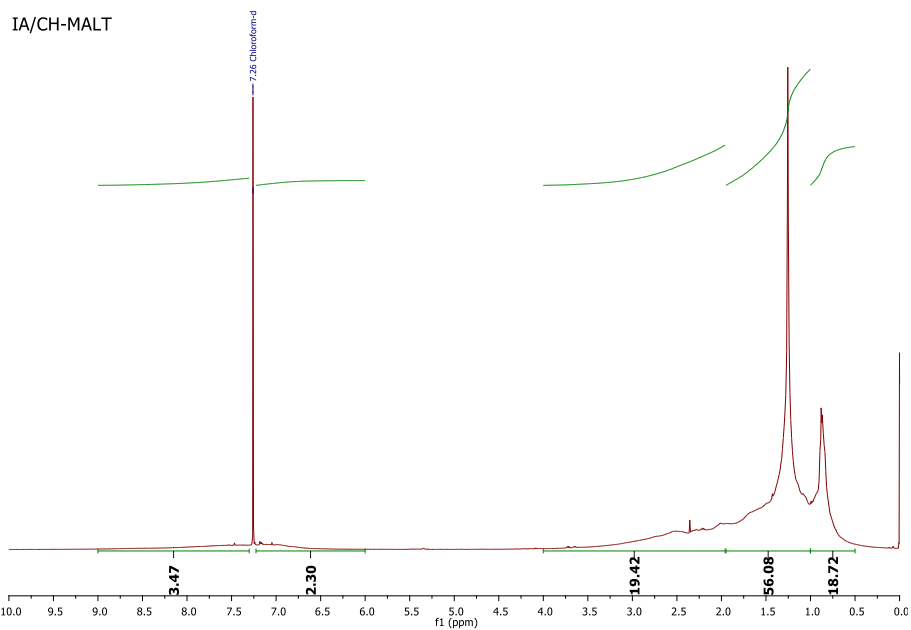
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir de P6 utilizando o sistema solvente OC/TOL - IA/OC-P6.



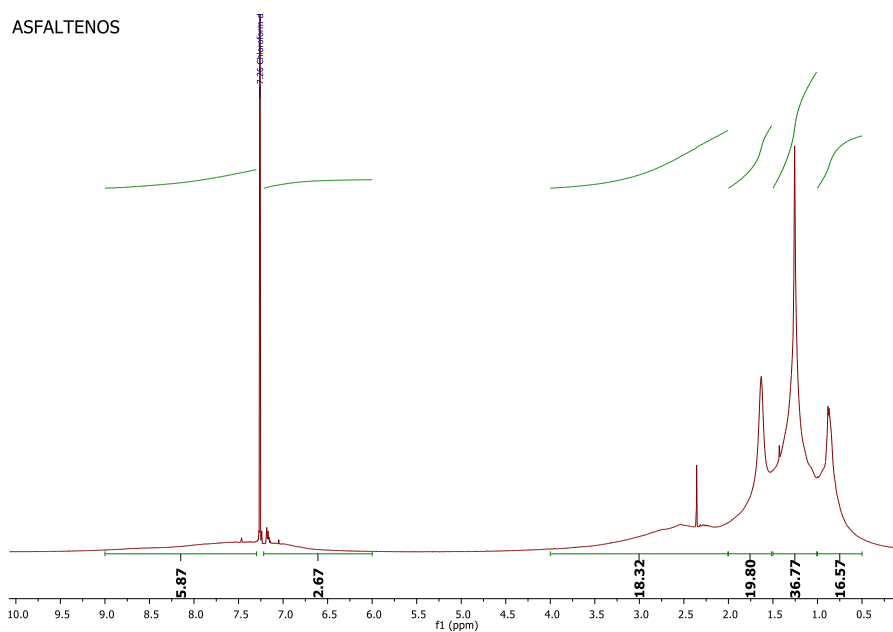
Espetro de ^1H -NMR dos Maltenos do petróleo P6.



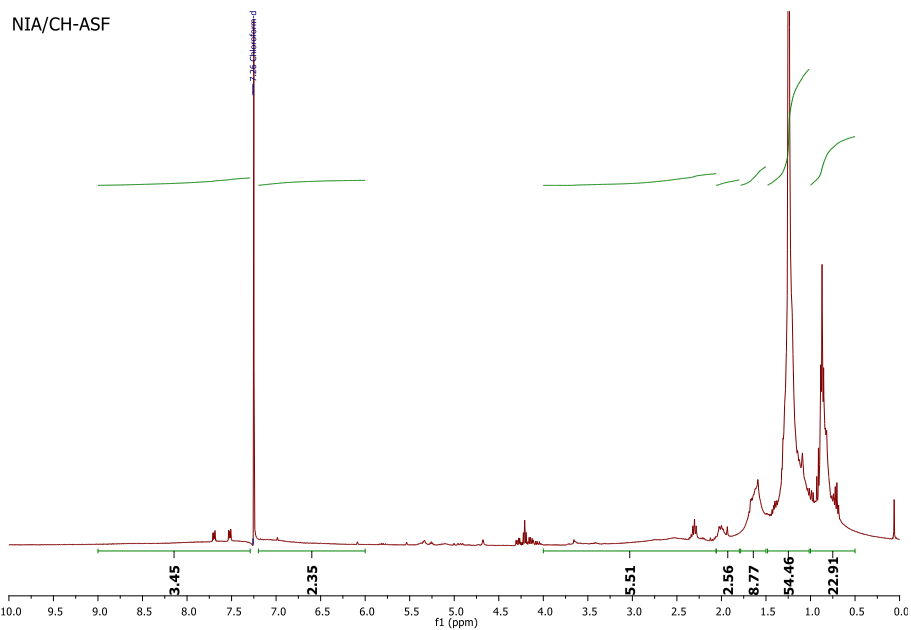
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir dos maltenos - NIA-M.



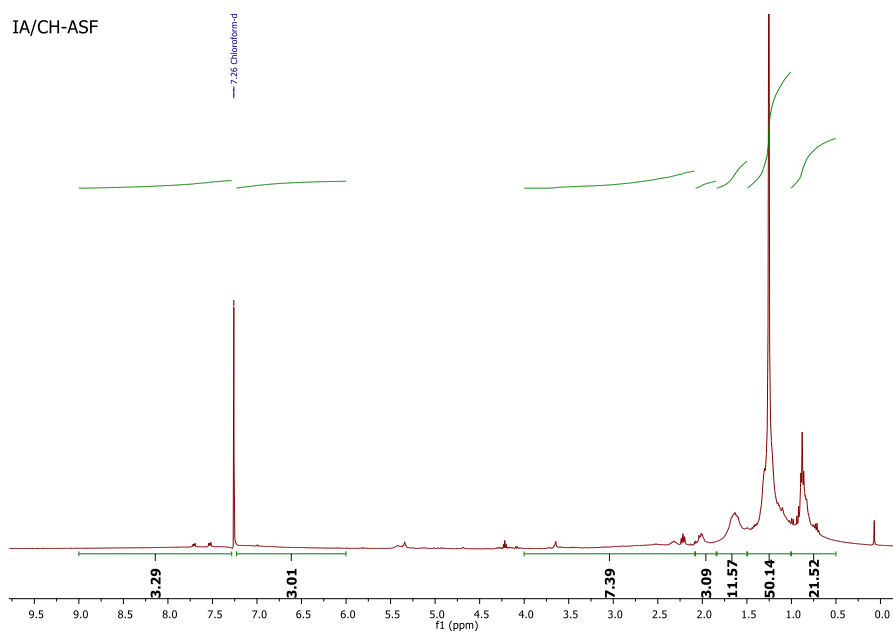
Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir dos maltenos - IA-M.



Espetro de ^1H -NMR dos asfaltenos do petróleo P6.



Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas não adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir dos asfaltenos - NIA-A.



Espetro de ^1H -NMR da fração de moléculas adsorvidas na superfície de sílica molhada isoladas a partir dos asfaltenos - IA-A.

APÊNDICE II

Tabelas de abundâncias relativas de classes identificados por ESI(\pm) FT-ICR MS nas amostras analisadas

Tabela 1. Abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS para o petróleo P5 e frações NIA-P5 e IA-P5.

Classes	Abundância relativa (%)		
	P5	NIA-P5	IA-P5
HC	0	0	0,141143
N	87,83335	75,07556	52,09194
N2	8,392875	2,971993	34,39863
N2O		0,120895	0,625063
N2OS		0,070522	0,211715
N2OS2	0	0	0
N2S	0	0	1,371106
NO	1,962363	0,261938	2,943845
NO2	0,684311	0,11082	2,742212
NO2S	0	0	0,06049
NO3	0	0	1,623147
NOS	0,281775	0	0,504083
NOS2	0	0,231715	0
NS	0,774882	0,453355	1,350943
O2S	0	0	0,070572
O3	0,070444	0,090671	1,008166
O3S	0	0	0,282287
O3S2	0	0	0,020163
O4	0	0	0,020163
O4S	0	0	0,494001
O4S2	0	0,020149	0
OS	0	0	0,040327

Tabela 2. Abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS para o petróleo P6 e frações NIA-P6 e IA-P6.

Classes	Abundância relativa (%)		
	P6	NIA-P6	IA-P6
HC	0	0,020117	0,230993
N	92,92116	87,05492	59,30501
N2	4,944114	3,128143	30,15969
N2O	0	0	0,070302
N2OS	0	0,231342	0,361555
N2S	0,020139	0,261517	0,542332
NO	1,137851	1,217059	4,720297
NO2	0,322223	0	3,18369
NO2S	0	0	0,110475
NO3	0	0	0,03013
NOS	0,070486	0,110642	0,210907
NS	0,443057	1,317642	0,180777
O	0	0	0,100432
O2S	0	0,754375	0,130561
O3	0,140973	3,439952	0
O3S	0	0,9656	0,080345
O4S	0	1,186884	0,120518
OS	0	0,281633	0,230993
S	0	0,030175	0,230993

Tabela 3. Abundância relativa das classes identificadas por ESI(+) FT-ICR MS para o petróleo P6 e frações NIA/OC-P6 e IA/OC-P6.

Classes	Abundância relativa (%)		
	P6	NIA/OC-P6	IA/OC-P6
N	92,92116	88,20038	48,20657
N2	4,944114	3,510713	35,2758
N2O	0	0	1,095147
N2O2	0	0	0,030142
N2OS	0	0	0,391842
N2S	0,020139	0	0,643022
N2S2	0	0	0,050236
NO	1,137851	0,784629	6,008239
NO2	0,322223	0	5,917814
NO3	0	0	0,100472
NOS	0,070486	0	0,341606
NS	0,443057	1,498843	0,864061
O	0	0	0,140661
O2	0		0,030142
O2S	0	0,543205	0,040189
O3	0,140973	3,369882	0,040189
O3S	0	0,865104	0,160756
O3S2	0	0	0,140661
O4	0	0	0,030142
O4S	0	0,885223	0,492314
OS	0	0,281662	0
S	0	0,060356	0

Tabela 4. Abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS para os maltenos e frações NIA-M e IA-M.

Classes	Abundância relativa (%)		
	Maltenos	NIA-M	IA-M
N	93,257293	89,369604	58,72
N2	4,8551529	3,7040755	35,55
N2S	0	0,0200763	0,89
N2S2	0	0,070267	0
N2OS	0	0	0,66
N2O2S	0	0	0,53
NO	1,0800444	1,4354547	2,01
NO2	0,4340365	0,2007629	0
NO3	0	0,0200763	0
NO3S2	0,0302816	0,0602289	0
NOS	0,0706571	0,2609918	0
NS	0,1211265	1,2648063	0
O	0,0403755	0	0,33
O2S	0,0706571	0,4416784	0
O3	0,0403755	1,0540052	0
O3S	0	0,8030516	0,25
O4S	0	1,1041959	1,07
OS	0	0,1907248	0

Tabela 5. Abundância relativa das classes identificados por ESI(+) FT-ICR MS para os asfaltenos e frações NIA-A e IA-A.

Classes	Abundância relativa (%)		
	Asfaltenos	NIA-A	IA-A
N	79,1687531	0	0
N2	15,8037056	13,997	2,949705
N2O	0	9,734867	2,349765
N2O2	0	6,133067	1,639836
N2O3	0	4,452226	1,139886
N2O4	0	2,661331	3,419658
N2S	0	1,02051	0
NO	2,32348523	0	0
NO2	2,70405608	0	0
O2S	0	8,234117	6,709329
O2S2	0	0	9,59904
O3S	0	15,97799	11,33887
O3S2	0	0	6,9993
O4	0	0	14,17858
O4S	0	24,48224	8,269173
OS	0	1,930965	2,519748
OS2	0	0	12,57874
S	0	0	1,219878
S2	0	11,37569	15,08849

Tabela 5. Abundância relativa das classes identificadas por ESI(-) FT-ICR MS para o petróleo P5 e frações NIA-P5 e IA-P5.

Classes	Abundância relativa (%)		
	P5	NIA-P5	IA-P5
HC	0,100746	0,060747	0
N	16,12936	20,42118	0
N2	0	0,080996	0
N2O	0	0,040498	9,480948
N2O2	0,715293	0	0
N2O2S	0,493653	0	0
N2O3	0,211566	0	0
N2O4	0,201491	0,31386	0
N2O4S	0,513802	0,121494	0
N2OS		1,052951	0
N2OS2	0,201491	9,94229	0
N2S2	0,181342	0,820087	0
NO	0,070522	1,235193	0
NO2	5,087649	3,796699	0
NO2S	1,90409	0,080996	0
NO2S2	0,604473	0,080996	0
NO4S	0	0,374608	0
NO4S2	0	0,273362	0
NS	0,413057	0,404981	
O	0	0,101245	0
O2	65,81705	55,39131	17,56176
O2S	3,092887	0,688468	0
O3	1,01753	0,5366	11,13111
O3S	0,322386	0,303736	9,220922
O4	2,004836	3,35122	43,12431
O4S	0,695144	0,101245	9,480948
O4S2	0,060447	0	0
S	0,070522	0,42523	0
S2	0,090671	0	0

Tabela 6. Abundância relativa das classes identificados por ESI(-) FT-ICR MS para o petróleo P6 e frações NIA-P6 e IA-P6.

Classes	Abundância relativa (%)		
	P6	NIA-P6	IA-P6
HC	0	0,507048	0
N	12,31557	16,96582	15,53087
N2	0	0	0,290203
N2O2	0,040149	0,040564	0
N2O2S	0,14052	0	0
N2O4S	0,060223	0	0,180126
N2O4	0,080297	0,162255	0
N2OS	0	0,243383	0
N2OS2	0,662451	19,32867	0
N2O3	0	0	0,240168
N2S2	0	2,565663	0
NO	0,050186	2,514958	9,336536
NO2	6,353508	2,585945	5,593916
NO2S	0,090334	0	0
NS	0	0,202819	0
O	0,170631	1,612413	48,96427
O2	74,85697	49,22422	10,91764
O2S	0,371374	0	0
O3	1,987353	0,760572	5,203643
O3S	0,441634	1,044519	1,040729
O4	2,378802	1,227056	2,701891
OS	0	0,152114	0
S	0	0,861982	0

Tabela 7. Abundância relativa das classes identificadas por ESI(-) FT-ICR MS para o petróleo P6 e frações NIA/OC-P6 e IA/OC-P6 .

Classes	Abundância relativa (%)		
	P6	NIA/OC-P6	IA/OC-P6
HC	0	0	0,648692479
N	12,31557	17,37863102	11,34198257
N2	0	0	4,175957835
N2O	0	0	1,135211839
N2O2	0,040149	0	0,26353132
N2O2S	0,14052	0	0
N2O3	0	0	1,074396919
N2O3S	0	0	0,38516116
N2O4	0,080297	0	0,445976079
N2O4S	0,060223	0	0,29393878
N2O4S2	0	0	0,03040746
N2OS	0	1,638355614	0,456111899
N2OS2	0,662451	0	2,483275897
N2S	0	0	0,3040746
N2S2	0	0	1,489965538
NO	0,050186	0	7,348469491
NO2	6,353508	0	10,70342591
NO2S	0,090334	0	0,506790999
NO2S2	0	0	0,21285222
NO3	0	0	2,077843098
NO3S	0	0	0,38516116
NO3S2	0	0	0,13176566
NO4	0	0	0,1520373
NO4S	0	0	0,07095074
NOS	0	0	0,17230894
NOS2	0	0	0,1520373
NS	0	0	0,08108656
O	0,170631	0	23,17048449
O2	74,85697	62,88069153	9,588485708
O2S	0,371374	0	0,31421042
O2S2	0	0	0,09122238
O3	1,987353	0	7,845124671
O3S	0,441634	0	2,310966957
O3S2	0	0	0,516926819
O4	2,378802	18,10232184	7,480235151
O4S	0	0	0,506790999
OS	0	0	0,38516116
OS2	0	0	0,16217312
S	0	0	0,760186499
S2	0	0	0,34461788

Tabela 8. Abundância relativa das classes identificados por ESI(-) FT-ICR MS para os maltenos e frações NIA-M e IA-M.

Classes	Abundância relativa (%)		
	Maltenos	NIA-M	IA-M
N	3,181273	13,07	0
N2OS	0	0	1,228526
NO2	0	0	24,12105
O2	90,47619	86,93	8,15022
O2S	4,511805	0	0
O3	1,830732	0	18,37795
O3S	0	0	8,869357
O4	0	0	39,2529

Tabela 9. Abundância relativa das classes identificados por ESI(-) FT-ICR MS para os asfaltenos e frações NIA-A e IA-A.

Classes	Abundância relativa (%)		
	Asfaltenos	NIA-A	IA-A
N	69,84	1,875251	-
N2OS2	0	0,802246	-
NO3S2	0	1,604493	-
NS	0	2,617329	-
O2	30,16	43,41155	-
O3S	0	32,17008	-
O4	0	9,125552	-
O4S	0	8,393502	-