UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

LIA BERALDO DA SILVEIRA BALESTRIN

CARACTERIZAÇÃO COLOIDAL DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO E EFEITO DE ADITIVOS SOBRE SEU MECANISMO DE DEPOSIÇÃO

CAMPINAS

2019

LIA BERALDO DA SILVEIRA BALESTRIN

CARACTERIZAÇÃO COLOIDAL DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO E EFEITO DE ADITIVOS SOBRE SEU MECANISMO DE DEPOSIÇÃO

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

ORIENTADOR: WATSON LOH
COORIENTADOR: MATEUS BORBA CARDOSO

O ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA LIA BERALDO DA SILVEIRA BALESTRIN E ORIENTADA PELO PROF. DR. WATSON LOH.

CAMPINAS

2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 140372/2015-6
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5851-6128

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

B195c

Balestrin, Lia Beraldo da Silveira, 1991-
Caracterização coloidal de asfaltenos em petróleo e efeito de aditivos sobre seu mecanismo de deposição / Lia Beraldo da Silveira Balestrin. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Watson Loh.
Coorientador: Mateus Borba Cardoso.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Asfaltenos. 2. Coloides. 3. Deposição química. 4. Precipitação (Química). I. Loh, Watson, 1965-. II. Cardoso, Mateus Borba. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Colloidal characterization of asphaltenes in petroleum and additives effect on its deposition mechanism
Palavras-chave em inglês:
Asphaltenes
Colloids
Electroless plating
Precipitation (Chemistry)
Área de concentração: Físico-Química
Titulação: Doutora em Ciências
Banca examinadora:
Watson Loh [Orientador]
Paulo de Tarso Vieira e Rosa
Celso Aparecido Bertran
Elizabete Fernandes Lucas
Cláudio Dariva
Data de defesa: 21-02-2019
Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Watson Loh (Orientador)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (UNICAMP)

Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (UNICAMP)

Prof.ª Dra. Elizabete Fernandes Lucas (UFRJ)

Prof. Dr. Cláudio Dariva (UNIT)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **Lia Beraldo da Silveira Balestrin**, aprovada pela Comissão Julgadora em 21 de Fevereiro de 2019.

a Fulô, Angie, Kika (in memoriam) e Teka (in memoriam)

Poesia... Ah! Que saudades dessas linhas
Poder dizer a-deus, fazer destas palavras minhas
Percalços que não calço mais no pé
Pois liberta o riso à dor que não mais me é.

É certo que triste fui, padeci em tempo roto
Mas ainda que vívida em passado torto
Passaram os tempos e a vista alegrou
Brotaram lá fora metáforas do que sou.

Olhando os dedos gastos, o rosto enrugado
O coração em trapos e os sonhos do outro lado
A poesia não teve medo, colocou ponto
Acentuou os erros, e terminou este conto:

Vai de longe a estrada vazia, vagando o vislumbre
Viver não podia, devia! Via e relia. Vai, soa teu timbre
Não esconde teu grito no rosto, anteposto
Põe tua rima no gosto. Não cobre das letras imposto.
(*Poesia em seu conto - Lia Beraldo*)

Acima de tudo ame
como se fosse a única coisa que você sabe fazer
no fim do dia isso tudo
não significa nada
esta página
onde você está
seu diploma
seu emprego
o dinheiro
nada importa
exceto o amor e a conexão entre as pessoas
quem você amou
e com que profundidade você amou
como tocou as pessoas à sua volta
e quanto você se doou a elas.

(Rupi Kaur)

A ciência pode classificar e nomear os órgãos de um sabiá mas não pode medir seus encantos.

A ciência não pode calcular quantos cavalos de força existem nos encantos de um sabiá.

Quem acumula muita informação perde o condão de adivinhar: divinare.

Os sabiás divinam.

(Manoel de Barros)

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa se concretiza. Na vida, os pontos finais são necessários, simplesmente para começar novos parágrafos, desvendar novas vírgulas e descobrir interrogações e se felicitar com algumas exclamações. Porém nessa etapa muitas reticências ficaram... E, com elas, o meu desejo de agradecer.

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pelo auxílio, mansidão e esperança semeados em meu coração ao longo de tantos desafios. Agradeço também à minha família, em especial meus pais e minhas cachorras, que sempre estiveram presentes nessa jornada. Foram morada de amor, carinho e refúgio para as tristezas. E morar em um lar tão especial com certeza me deram raízes resistentes o bastante para crescer e florescer junto a novas paisagens.

Agradeço ao meu amigo e irmão de alma, Karl, que esteve comigo todos os dias neste laboratório. Ajudou-me frequentemente com tratamento de dados, textos em inglês, discussões de dados e soluções experimentais. Mas muito mais do que tornar minha vida no laboratório mais fácil, ele foi meu companheiro de jornada, meu grande amigo. E essa palavra tão simples – amigo – não tem sua etimologia definida com certeza. Porém, a interpretação que mais se aproxima de você é que você foi o guardador de minha alma, protegendo-me e acolhendo-me em momentos de tristeza. E se me permites a comparação, és pra mim como Sancho Pança é para Dom Quixote. Ando trôpega por todos os meus desatinos e tenho como fiel escudeiro e amigo: você! Saiba que todas as minhas conquistas que chegarem no dia de amanhã terão sua mão a me zelar e cuidar!

Quero dizer também meu muito obrigada à minha amiga e companheira de estrada, Marta. Presente nos meus piores e melhores momentos. Dona dos melhores conselhos e sempre a oferecer a oportunidade de viver de forma mais alegre e de crescer como pessoa por ter um ser humano tão especial junto. Foram risadas, caminhadas, pipocas no laboratório e muita cumplicidade no olhar, esse espelho da alma. E nesse reflexo só vejo amor nessa rica amizade que a pós-graduação nos permitiu construir.

E como não se lembrar dela? Natalia. A amiga desde o primeiro dia de aula... A amiga que a distância não torna o laço frio nem frouxo. O olhar que avisto, às vezes, longe, mas que SEMPRE me proporciona o riso... Aquele que aparece espontaneamente por saber que o coração é o lar de alegrias... Aquela amiga que eu tenho a honra de caminhar lado a lado... No lado de dentro!

Agradeço também a Gabriela Almeida, aquela do abraço verdadeiro que sempre chega na hora exata. Aquela dos conselhos mais serenos e da amizade que eu tive a sorte de desfrutar sempre por perto independentemente da distância. Antíteses que apenas laços verdadeiros podem contornar!

E também não posso deixar de dizer o meu agradecimento especial a meu amigo Guilherme. Sempre sábio e gentil com meus sonhos. Sabe muito bem ler meus desesperos e proporcionar uma resolução mais simples para os meus devaneios. E tem a grandeza de perceber a fortaleza das lágrimas.

Minha gratidão saudosa à querida Parinaz. Chegou de longe e tão perto ficou. Com ela aprendi mais sobre a vida: sobre encarar os sonhos com coragem. Que a vida é sempre cheia de

revés, mas ainda é possível superar a tormenta com delicadeza e alegria no peito. Que a saudade, até dói um pouquinho, mas uni o que se tem de verdadeiro. A ti minha eterna admiração.

Agradeço ao querido Marcos Vinícius por cada abraço e olhar mais de perto. Convivemos apenas neste último ano, que foi repleto de altos e baixos. E poder contar contigo e com a tua fortaleza foi uma dádiva de Deus. Obrigada por ter sido a minha própria fé e ter suportado minhas angústias. Levarei sempre comigo a tua serenidade e doçura com que trata a vida!

Agradeço a companheira de estrada, Julia Mazoni. Aprendi tanto com essa linda pessoa que os corredores do IQ me apresentou. Aprendi sobre a vida: desde a esperança e o empenho que cada sonho merece, até a leveza de aceitar a si e limitações intrínsecas de ser humano.

Agradeço a minha pequena (que obviamente é mais alta que eu), Mariana! Quão linda e inspiradora ela é. Chegou ao laboratório para ser IC da Marta, foi também minha aluna de QF 732 e professora de gratidão e empatia... Mais ainda, tornou-se, em minha vida, aquela que planta esperança. Esteve presente nos piores dias. Nunca fugiu da raia... Foi poesia na tortuosidade de cada um dos percalços.

Agradeço ao querido e estimado Pedro. Foi professor, coaching, confidente, parceiro, amigo. Foi um grande prazer conhecê-lo e dividir contigo histórias e tantos sorrisos. Sou muito grata por tua presença sempre ter iluminado meus dias. Sua leveza e alto-astral me ensinaram muito e me fizeram uma pessoa mais feliz e autoconfiante.

Agradeço também a todos os meus alunos de QF 732 do primeiro semestre de 2018. Vocês fizeram a quinta-feira ser meu dia preferido. Aprendi que ser professora é a profissão que me alimenta a alma. Assim como a poesia sempre me deu colo e conforto no ápice de separações; meus alunos foram meu refúgio, onde sabia que partilhar o saber era meu maior ato de liberdade.

E como poeta, meu agradecimento às rimas e aos versos perdidos em cada esquina do caminho. A todos os poetas que guardaram sutilizas pelo caminho e tornaram a minha vida repleta de paixão e entusiasmo! E também me auxiliaram a fazer de cada tropeço, lágrima, desatino, indecisão, frustração, traição, indignação... Enfim, cada angústia em arte em versos livres e caridosos. Especialmente registro minha gratidão por conviver com Drummond, Moraes, Vilhena, Manuca, Pessoa e Guimarães sempre do meu lado! À obra e à vida! Ave, Palavra!

Devo fazer aqui um agradecimento especial ao meu orientador Watson. Ele não julgou minhas dores do passado e me mostrou que poderia confiar novamente. Sempre me motivou a me colocar no mundo com uma postura mais corajosa e me fez mais forte com isso. Sempre esteve presente, mas nunca cortou minhas asas. Hoje, com certeza, consigo enxergar a minha própria ciência, ainda pequena, e você desempenhou um papel fundamental nisso. Agradeço também ao meu co-orientador Mateus, que muito mais do que auxiliar na parte de SAXS, ele sempre teve conselhos motivadores. Sempre com críticas construtivas contribuiu e muito para que me tornasse uma profissional melhor.

Agradeço aos educadores que contribuíram em minha formação no decorrer de minha vida, em especial Edna Bastianini, Ana Elisa e Toni Bartocci, professores do Ensino Médio. E aos professores Volpe, Ines Joekes (in memoriam), Celso Bertran e Paulo Rosa, que tanto me auxiliaram e me motivaram nessa jornada tão difícil que é crescer. Também, neste momento, devo agradecer novamente aos meus maiores formadores: meus pais! Que estiveram presentes me

ajudando na escola e na faculdade. Mais do que isso: sempre foram a mão estendida, o colo aconchegante, a fala em ensinamento.

Agradeço também aos técnicos de laboratório, Piva e Monique, que nunca mediram esforços para ajudar, seja no laboratório como na vida. Foram muitos conselhos que motivaram na persistência desse caminho tantas vezes tortuoso. Agradeço aos colegas que ajudaram nos incansáveis turnos de SAXS, em especial Íris, Guilherme e Vinicius Taba, que foram incansáveis seja noite ou dia, fizesse chuva ou sol, com vácuo ou sem, na agonia de se medir ou não. Muito mais do que colegas de laboratório esses três foram amigos que quero levar para sempre. Muito obrigada por me oferecerem a mão amiga, o ombro confortante, o ouvido para as dores e medo. Assim, vocês me tornaram melhor a cada dia.

Agradeço aos colegas de laboratório, em especial Aline, Natalia Sabatini, Caio, Fernandinha, Vicente, Thalita, Mana, Gabriel, Mariana, Nathalia, Rafael, Rogerio, Renato. Foi muito enriquecedor trabalhar com vocês e aprender a cada dia.

Agradeço a Filipe Signoreli que foi incansável em me ajudar nos experimentos com a microbalança. Nunca teve receio de sujar as mãos com o petróleo e sempre esteve presente. Agradeço também ao Professor Celso Bertran que discutia os resultados comigo, orientando meu trabalho. Nunca lhe faltou tempo e quão inspirador foi o contato com esse profissional que ama o que faz.

Agradeço também ao Professor Paulo Rosa por tantas discussões e conselhos. Aquele que cumpre o real papel de um professor, conforme a origem de tal palavra em latim: "o que se dedica, o que cultiva; mestre". E mais, aquele que acolhe!

Agradeço ao Instituto de Química e seus profissionais, que sempre foram solícitos e empenhados em tornar esse ambiente melhor. Em especial agradeço a Daniel Nunes, Bel e Janaína, que iluminaram meu caminho, tornando-o mais leve, calmo e poético. É junto de pessoas como eles que aprendemos que as atitudes mais simples podem carregar importância e oferecer o riso! Também agradeço ao CNPEM, em especial aos profissionais envolvidos na Linha de SAXS e ao grupo de microscopia de força atômica, que ofereceram a infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste projeto. Especialmente, agradeço Evandro e Carlos Costa, mais do que facilitadores na pesquisa, são pessoas que tornam o trabalho uma prazerosa oportunidade de crescimento pessoal.

Agradeço à pesquisadora Lilian Padula pelas conversas e disposição no auxílio deste projeto. Também agradeço à aluna de iniciação científica Renata Dias Francisco por todo seu empenho, dedicação, paciência e carinho. Foi muito bom aprender um pouquinho sobre orientar um projeto contigo.

Agradeço também ao CNPq pelo suporte financeiro (Processo CNPq 140372/2015-6).

Também agradeço à Petrobras pelas amostras cedidas para execução deste projeto.

Indico também que o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Por fim, agradeço à UNICAMP. Cheguei nesta Universidade em 2009, com dezessete anos, e talvez agora me despeça desse lugar que tanto me ensinou. Conheci pessoas maravilhosas,

sonhei e realizei alguns desses sonhos. Esse lugar me desafiou e tanto me inspirou. Foi local de encontro e alguns desencontros. Nesse lugar, descobri mais sobre mim, e essa nostalgia talvez exista porque hoje a UNICAMP também faça parte de mim. Por esse motivo, sei que essa história não termina com ponto final. Os frutos não terminam aqui...

RESUMO

Na indústria do petróleo, a deposição de matéria orgânica, como partículas de asfaltenos, continua sendo um grave problema. No entanto, o conhecimento sobre a estrutura coloidal e sobre a cinética de formação destes agregados ainda precisa ser adquirido. Isso poderá acarretar no aumento do poder de predição do comportamento do petróleo em fluxo durante sua produção. Esta tese se insere neste panorama, com o intuito de investigar o comportamento coloidal dos asfaltenos com o tempo, e sua estrutura submetida a diferentes condições de composição.

Neste projeto, foi realizado um estudo do processo de agregação de asfaltenos em óleo cru e sistemas modelo. A caracterização da estrutura dos asfaltenos foi feita a partir de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e microscopia de força atômica (AFM). A primeira demonstrou a estrutura dos asfaltenos como sendo formada por níveis de organização. Enquanto, a segunda comprovou tal estrutura persistente mesmo em faixas de tamanho superior a 1 μm.

Além disso, avaliou-se a deposição de asfaltenos empregando uma microbalança de quartzo (QCM). Os resultados de QCM revelam a técnica como sendo válida para a investigação qualitativa da deposição e do crescimento de asfaltenos, sendo possível a proposição de um modelo, cuja deposição varia pela proximidade ao *onset* ou concentração e qualidade do inibidor.

Finalmente, o trabalho mostra como a organização de agregados de asfaltenos é afetada por solventes e inibidores. Indica três técnicas simples, AFM, QCM e LUMiSizer (um analisador de dispersões por sedimentação acelerada), que podem ser empregadas para a seleção de inibidores. Ademais, possibilitam a proposição de mecanismos de inibição, fornecendo assim informações mais conclusivas.

ABSTRACT

In the petroleum industry, the deposition of organic matter, such as asphaltene particles, remains a serious problem. However, knowledge about the colloidal structure and the kinetics of formation of these aggregates still needs to be acquired. This may lead to an increase in the prediction power of flowing oil during its production. This thesis is part of this panorama, with the aim of investigating the colloidal behavior of asphaltenes as a function of time, and their structure submitted to different composition conditions.

In this project, a study of the process of aggregation of asphaltenes in crude oil and model systems was performed. The characterization of asphaltene structure was based on small angle X ray scattering (SAXS) and atomic force microscopy (AFM). The first one demonstrated the asphaltene structure as being formed by levels of organization. Meanwhile, the second technique confirmed this persistent structure even in particles larger than 1 μm in size.

In addition, the asphaltenes deposition was evaluated using a quartz crystal microbalance (QCM). The results of QCM revealed that the technique is suitable for the qualitative investigation of the adsorption and growth of asphaltenes. Moreover it is possible to propose a model in which the asphaltene deposition varies by the proximity to the onset or the inhibitor concentration.

Finally, the work shows how the organization of asphaltene aggregates is affected by solvents and inhibitors. It indicates three simple techniques, AFM, QCM and LUMiSizer (Dispersion Analyzer), which can be used for the selection of inhibitors. In addition, they allow the proposition of mechanisms of inhibition, thus providing more conclusive information.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Método simplificado de fracionamento do petróleo, baseado na característica de solubilidade das frações. Baseado na referência 7. 29

Figura 2. Representação (a) estrutural e (b) espacial de algumas das moléculas que compõem a fração de asfaltenos, interagindo entre si.[10] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2011, 25, 7, 3125-3134. Copyright 2011 American Chemical Society. 31

Figura 3. Apresentação esquemática original apresentado por Pfeiffer e Saal, indicando a agregação de asfaltenos e o papel das resinas.[42] Os itens da legenda são, em sequência, núcleo aromático, compostos aromáticos de alta massa molecular, compostos aromáticos de baixa massa molecular, compostos mistos de aromáticos e naftênicos, compostos mistos entre naftênicos e alifáticos e compostos predominantemente alifáticos. Adaptado com permissão de Phys. Chem. 1940, 44, 2, 139-149. Copyright 1940 American Chemical Society. 38

Figura 4. Apresentação esquemática original[44] apresentado por Yen e Dickie, indicando a agregação de asfaltenos em multi-etapas. Reimpresso com permissão de Anal. Chem. 1967, 39, 14, 1847-1852. Copyright 1967 American Chemical Society. 40

Figura 5. Modelo de Yen-Mullins de agregação de asfaltenos.[9] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2012, 26, 7, 3986-4003. Copyright 2012 American Chemical Society. 41

Figura 6. Modelo de agregação de asfalteno coerente com observações feitas por SAXS e SANS, onde R representa o raio, d, a polidispersidade, e, a espessura e R_g, o raio de giro.[9] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2012, 26, 7, 3986-4003. Copyright 2012 American Chemical Society. 41

Figura 7. Visão do empilhamento dos núcleos aromáticos, apresentando as estruturas mais estáveis calculadas teoricamente.[52] Adaptado com permissão de J. Phys. Chem. A 2005, 109, 11, 2487-2497. Copyright 2005 American Chemical Society. 43

Figura 8. Micrografias para detecção do início da precipitação do asfalteno em função do tempo, em uma mistura óleo-alcano preparada a partir de 34 % v/v de n-heptano a 20 e 50 °C. Os tempos selecionados com retângulo indicam o quadro em que se deu o início da precipitação.[54] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2011, 25, 2, 694-700. Copyright 2011 American Chemical Society. 44

Figura 9. Instrumentação de SAXS.[59] M e F são o monocromador e o sistema de focalização óptica, respectivamente. Adaptado de Narayanan, T. High Brilliance Small-Angle X-Ray Scattering Applied to Soft Matter. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2009, 14 (6), 409–415., Copyright 2009, com permissão de Elsevier. 46

Figura 10. Configuração típica de um microscópio de força atômica.[75] © 2008 IEEE. Adaptado, com permissão, de Salapaka, S. M., Salapaka, M. V. Review: Scanning Probe Microscopy. IEEE Control Syst. Mag. 2008, No. April, 65–83. 52

Figura 11. Mudança de fase devido à alteração de propriedades mecânicas de um material. Adaptado da referência [78]. 53

Figura 12. Curva modelo de espectroscopia de forças, em que se observa a deflexão do cantilever versus posição do piezo. Adaptado da referência [77]. 54

Figura 13. Medidas de AFM de (a) uma partícula individual e (b) partículas coalescidas. r é o raio do objeto, r' é o raio da extremidade da ponteira de AFM. A linha preta é a trajetória da ponteira durante a varredura. 56

Figura 14. Esquema representando o funcionamento da centrífuga analítica LUMiSizer. Δt indica o intervalo de tempo entre cada aquisição de perfil de luz transmitida. Adaptado da referência [106]..... 61

Figura 15. Perfis de luz transmitida para duas amostras, evidenciando dois comportamentos distintos. Adaptado da referência [107]. 62

Figura 16. Esquema indicando o protocolo experimental empregado para o preparo das amostras de AFM. 69

Figura 17. Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo para os óleos (a) OF1 e (b) OF2 (circunferências pretas) e seus respectivos maltenos-C_5 (circunferências vermelhas) a 25 °C. Níveis unificados são apresentados em diferentes cores: linha azul corresponde ao ajuste do primeiro nível, linha verde do segundo nível, enquanto a linha laranja representa o ajuste dos dois níveis juntos. (c) Representação esquemática proposta, indicando um processo de agregação hierárquico. Na figura, a barra de erro é menor que os símbolos utilizados para os dados.[121] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2016, 30, 5, 3644-3651. Copyright 2016 American Chemical Society..... 72

Figura 18. Valores de R_{g1} para o primeiro nível de agregação de asfaltenos, obtidos usando equação unificada para os óleos (a) OF1, (b) OF2 e (c) OF3 em diferentes concentrações de tolueno e n-heptano. O erro indica o desvio em relação ao ajuste ao modelo. (d) Representação esquemática proposta, indicando o efeito de um mau solvente. No caso, das amostras com n-heptano, ressalta-se que a concentração adicionada estava sempre abaixo do onset. Em termos de porcentagem mássica, o onset dos óleos são respectivamente, (a) 67 % m/m; (b) 66 % m/m e (c) 55 % m/m, indicados por uma linha pontilhada em azul. 73

Figura 19. Valores de G para o primeiro nível de organização do óleo OF3 em que foram adicionadas diferentes concentrações de (a) n-heptano e (b) tolueno. Linha pontilhada nas figuras representa apenas um guia de olhos. 74

Figura 20. Valores de R_{g1} para o primeiro nível de agregação de asfaltenos, obtidos usando equação unificada para os óleos (a) OF1, (b) OF2 e (c) OF3 aos quais foram adicionados diferentes concentrações de DBSA e NF. O erro indica o desvio em relação ao ajuste ao modelo. Linha pontilhada em azul no quadro (c) indica tendência de redução do primeiro nível de organização para a adição de NF, determinado por regressão linear, $R^2 = 0,96$. 75

Figura 21. Mapas de (a), (c): altura e (b), (d): contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. (c) e (d) foram obtidas na região do quadrado preto indicado em (a) com aumento da magnificação.[122] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 77

Figura 22. (a) Mapa de contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. (b) Deslocamento de fase dos profiles 1 e 2 previamente traçados em (a).[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 78

Figura 23. (a) Mapa de altura de do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. (b) Perfil de altura das partículas 1, 2 e 3 previamente identificadas em (a). 78

Figura 24. Mapas tridimensional de altura do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Imagens de duas amostras preparadas de forma independente. 79

Figura 25. Mapas de (a), (c): altura (tridimensional) e (b), (d): contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. 80

Figura 26. Mapas de (a) altura e (b) contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal. Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 81

Figura 27**.** (a) Histogramas da distribuição de altura de agregados de asfaltenos do óleo OF1. (b) Zoom da região mais populosa. Ajuste log-normal em vermelho. Altura média de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 81

Figura 28. Mapas de (a) altura e (b) contraste de fase do óleo OF3 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 70. Mediana da altura de (56 ± 1) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 82

Figura 29. Mapas de (a), (c): altura (tridimensional) e (b), (d): contraste de fase do óleo OF3 depositado na superfície da mica, lavada subsequentemente com tolueno. 83

Figura 30**.** Histograma da distribuição de altura de agregados de asfaltenos do óleo OF3. Ajuste log-normal em vermelho. Mediana da altura de (56 ± 1) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 83

Figura 31**.** (a) Mapa de altura da mistura de asfalteno C5I extraído do óleo OF1 preparadas em tolueno na concentração de 18,7 % m/m. Superfície lavada com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 590. Altura na mediana de (43,4 ± 0,5) nm, obtido por ajuste log-normal. (b) Sobreposição do modelo de distribuição de altura das partículas de asfalteno presentes no óleo OF1 (em preto) e na solução de asfalteno C5I (em vermelho) após lavagem com tolueno.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 84

Figura 32. Mapas de altura de (a) malteno-C5 obtido a partir do óleo OF1 e, (b) OF1 depositado sobre a mica, seguido de lavagem com tolueno por 30 min. Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.....85

Figura 33**.** Mapa de altura do óleo OF1 sujeito a diferentes tempos de lavagem com tolueno. A área analisada foi sempre a mesma para cada uma das imagens. 85

Figura 34. Sobreposição do modelo de distribuição de altura das partículas de asfalteno presentes no óleo (a) OF1 e (b) OF3, lavadas por 0,5 h (em preto) e por 48 h (em vermelho). Em (a), altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm após lavagem por 0,5 h e de (9,2 ± 0,1) nm após lavagem por 48 h. Em (b), altura na mediana de (56 ± 1) nm após lavagem por 0,5 h e de (5,45 ± 0,01) nm após lavagem por 48 h. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 86

Figura 35. Sobreposição das curvas de distribuição de tamanho do óleo OF1 lavado com tolueno (curva preta) e heptol (70 % m/m de tolueno; curva vermelha). Altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm após lavagem com tolueno e de (15,2 ± 0,3) nm após lavagem com heptol. Em ambas as situações, o tempo de lavagem foi de 30 min. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.....87

Figura 36**.** Mapas de altura do (a) óleo OF1 e de (b) uma amostra desse óleo com n-heptano depositado na superfície da mica e lavado com tolueno. Em (c), temos o visão 3D da amostra apresentada em (b). Para (a), número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal. Para (b), número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 335. Mediana da altura de (15,4 ± 0,2) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.....88

Figura 37. Sobreposição do modelo de distribuição de altura para os agregados de asfaltenos presentes no óleo OF1, curva em preto, e do respectivo óleo com n-heptano, curva em vermelho. Para curva preta, número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm. Para curva vermelha número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 335. Mediana da altura de (15,4 ± 0,2) nm. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.....88

Figura 38. Mapas de altura de uma amostra de óleo OF1 com n-heptano, armazenada por 60 dias. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 145. Mediana da altura de (14,1 ± 0,7) nm, obtido por ajuste log-normal. 89

Figura 39. Mapas de altura do óleo OF1 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a mica e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 70. Mediana da altura de (9,1 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 90

Figura 40. Mapas de altura do óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a mica e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 470. Mediana da altura de (8,8 ± 0,6) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 91

Figura 41**.** Distribuição de altura para os óleos (a) OF1 e (b) OF3 (curvas em pretos) e os respectivos óleos com 1 % m/m de DBSA (curvas em vermelho). Em (a), altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm (curva preta) e de (9,1 ± 0,3) (curva vermelha). Em (b), altura na mediana de (56 ± 1) nm (curva preta) e de (8,8 ± 0,6) nm (curva vermelha). Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society. 91

Figura 42**.** Sobreposição do modelo de distribuição de altura para os agregados de asfaltenos presentes no óleo OF1, curva em preto, e da fração C5I preparada em tolueno na concentração de 0,03 % m/m, curva em vermelho. Para curva preta, altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm. Para curva vermelha, altura na mediana de (13,61 ± 0,08) nm. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.....92

Figura 43. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF1 depositado sobre ouro e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min. 93

Figura 44. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF3 depositado sobre ouro e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min. 94

Figura 45. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF1 depositado sobre HOPG e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min. 95

Figura 46. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF3 depositado sobre HOPG e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min. 95

Figura 47. Sobreposição do modelo de distribuição de altura para os agregados de asfaltenos presentes no óleo OF1 (a) e OF3 (b), respectivamente sobre mica (curva preta), ouro (curva azul) e HOPG (curva vermelha). Em (a), altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm para mica, (13,38 ± 0,06) nm para ouro e de (10,08 ± 0,02) nm para HOPG. Em (b), altura na mediana de (56 ± 1) nm para mica, (9,7 ± 0,1) nm para ouro e de (15,0 ± 0,2) nm para HOPG. Valores obtidos por ajuste log-normal. 96

Figura 48. Mapas de altura do óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a HOPG e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 μm²) = 370.....97

Figura 49. Histograma da distribuição de altura de agregados de asfaltenos do óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a HOPG. Ajuste cumulativo log-normal em vermelho, em verde e azul, ajuste dos dois picos. Altura na mediana de (3,5 ± 0,2) nm para o primeiro pico, (13,7 ± 0,1) nm para o segundo pico 97

Figura 50. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF3 depositado sobre mica incrustrada com nanopartículas de sílica (diâmetro de 100 nm) e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. 98

Figura 51. Mapas de altura (à esquerda) e adesão (à direita) de uma superfície de mica em que foi depositado um filme de carbono. Abaixo, perfil de altura da linha indicada no mapa topográfico, indicando a espessura da camada de carbono depositada de cerca de 14 nm. 99

Figura 52. Mapas de altura, plano e em 3D, mostrando a deposição de asfalteno sobre um superfície de mica recoberta parcialmente com um filme de carbono. Note, uma linha na diagonal separando os dois domínios (seta azul indicando-a para guia dos olhos).....100

Figura 53. Mapas de altura (à esquerda) e adesão (à direita), mostrando a deposição de asfalteno sobre um superfície de mica recoberta parcialmente com um filme de carbono. Note, uma linha na diagonal separando os dois domínios (seta azul indicando-a para guia dos olhos). 100

Figura 54. Representação da montagem experimental para medidas em uma microbalança de quartzo com cristal inserido em uma mistura de n-heptano e óleo. 108

Figura 55. Variação na frequência de oscilação em relação ao tempo, indicando a estabilidade da linha base quando o sensor é imerso em água a 25 °C.....109

Figura 56. (a) Resultados de QCM mostrando a mudança na frequência de oscilação como função do tempo, para o óleo OF3 com diferentes concentrações de n-heptano. A porcentagem mostrada na legenda indica a concentração relativa de n-heptano para se atingir o onset (1,8 mL de n-heptano/g óleo). Os dados foram obtidos em duplicata, com a incerteza indicada pela espessura das linhas. (b) Resultado de (a) para 95 % do onset plotado em escala logarítmica no eixo y. A intersecção, indicada por linhas pontilhadas, representa o ponto de transição. 111

Figura 57. Dados de QCM do óleo OF3 em que foi adicionado n-heptano a (a) 0 %; (b) 50 %; (c) 75 % e (d) 115 % do onset plotado em escala logarítmica no eixo y. A intersecção, indicada por linhas pontilhadas, representa o ponto de transição. 112

Figura 58. (a) Resultados de QCM mostrando a mudança na frequência de oscilação como função do tempo para o óleo OF3. Dados coletados para adição de diferentes inibidores (DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico, NF – nonilfenol e CA – aditivos comerciais) a 95 % do onset. Replicatas apresentadas separadamente. (b) é um zoom de (a). 113

Figura 59. Resultados de QCM mostrando a mudança na frequência de oscilação como função do tempo para o óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset, variando a quantidade de nonilfenol (NF) de 0 a 1 % m/m. Os dados foram obtidos em duplicata e a espessura das linhas indica a incerteza na medida. (b) é um zoom de (a).....113

Figura 60. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para (a) amostra sem aditivos e amostras com (b) 1 % m/m de NF, (c) 1 % m/m de DBSA, (d) 0,5 % m/m de DBSA + 0,5 % m/m de NF, (e) 1 % m/m de CA 1. Barra de escala de 500 µm. 114

Figura 61. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro

imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostra sem aditivos. Barra de escala de 100 µm. 115

Figura 62. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 1 % m/m de NF. Barra de escala de 100 µm.....116

Figura 63. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 1 % m/m de DBSA. Barra de escala de 100 µm.....117

Figura 64. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 0,5 % m/m de DBSA + 0,5 % m/m de NF. Barra de escala de 100 µm.....118

Figura 65. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 1 % m/m de CA 1. Barra de escala de 100 µm. 119

Figura 66. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas por 24 h em óleo com n-heptano a 95% do onset, sujeitas a lavagem com n-heptano e tolueno. As imagens de baixo foram obtidas com maior magnificação. .121

Figura 67. Imagens de intensidade do laser obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas por 24 h em óleo com n-heptano a 95% do onset (à esquerda); e gráfico 3D revelando a morfologia do agregado (à direita). 121

Figura 68. Imagem combinada de intensidade do laser com imagem óptica obtida por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas por 196 h em óleo com n-heptano a 95% do onset. Barra de escala de 500 µm. 122

Figura 69. Imagens de microscopia de força atômica de superfície de ouro imersa por 1 h em óleo com n-heptano a 95% do onset na ausência de aditivos, após lavagem com 0,5 mL de n-heptano. A imagem mostra duas regiões da amostra. À esquerda, topografia; à direita, contrate de fase. 123

Figura 70. Índice de instabilidade em função do tempo. Medidas realizadas em duplicata de amostras sem aditivos; e na presença de 1 % m/m de NF; 1 % m/m de DBSA; 1 % m/m de CA 1; 1 % m/m de CA 2; ou na mistura de 0,5 % m/m de DBSA e 0,5% m/m de NF. (b) é um zoom de (a) 124

Figura 71 (a) Distribuição de tamanho e curva cumulativa para as amostras de OF3 – tamanho médio de (3 ± 1) µm, e OF3 + 1% (m/m) de CA 1 – tamanho médio de (0,2 ± 0,1) µm. Os sistemas de OF3 + DBSA, OF3 + NF e OF3 + mistura foram suprimidos para facilitar a visualização dos resultados, uma vez que se sobrepunham aos dados do sistema OF3, ou seja, apresentam dados de tamanho similares ao do OF3. (b) Microscopia óptica do sistema OF3 seco em lâmina de vidro

e medido em um microscópio óptico, com sua respectiva (c) estatística de distribuição de tamanho centrada em 3,9 ± 0,1 μm. 125

Figura 72. Intensidade de luz transmitida em função da extensão da cubeta. À esquerda, dados da amostra OF3; à direita, da amostra OF3 + 1% m/m de CA 1. Sendo os perfis obtidos no período de (a) 0-2 min; (b) 2-5 min; (c) 5-40 min; (d) 40-140 min; (e) 2-9 h; (f) 9-22 h 127

Figura 73. Índice de instabilidade em função do tempo. Medidas realizadas em duplicata de amostras OF3 na presença de CA 1 em diferentes concentrações. ... 128

Figura 74. Comportamento de agregação de asfalteno: crescimentos dos agregados em função do tempo; e composição de fotografias de sensor de QCM após 96 h de contato com sistema. 129

Figura 75. Esquema indicando a deposição dos agregados na ausência e na presença de inibidores de agregação. 132

Figura 76. Curva de SAXS para o óleo OF1. 135

Figura 77. Função de correlação para o óleo OF1, calculada em diferentes posições do vetor q. 136

Figura 78. Tempo de relaxação em função do vetor de espalhamento para o óleo OF1. 136

Figura 79. Curva de SAXS para o óleo OF2. 137

Figura 80. Função de correlação para o óleo OF2, calculada em diferentes posições do vetor q. 137

Figura 81. Tempo de relaxação em função do vetor de espalhamento para o óleo OF2. 138

Figura 82. Curva de SAXS para o óleo OF3. 138

Figura 83. Função de correlação para o óleo OF3, calculada em diferentes posições do vetor q. 139

Figura 84. Tempo de relaxação em função do vetor de espalhamento para o óleo OF3. 139

Figura 85. (a) Espectros de infravermelho obtido em campo próximo dos pontos indicados em (b), (b) mapa topográfico e (c) mapa químico adquirido na amplitude máxima do espectro de infravermelho (1603 cm^{-1}) de uma amostra de OF3 sobre mica. 142

Figura 86. (a) Espectros de infravermelho obtido em campo próximo dos pontos indicados em (b), (b) mapa topográfico e (c) mapa químico adquirido na amplitude máxima do espectro de infravermelho (1603 cm^{-1}) de uma amostra de asfalteno C5I do OF3 sobre mica. 143

Figura 87. Espectros de infravermelho obtido em campo próximo dos pontos indicados em (b), mapa topográfico e mapa químico adquirido na amplitude máxima do espectro de infravermelho (1590 cm^{-1}) de uma amostra de OF3 sobre ouro. 144

Figura 88. Espectros de infravermelho para os asfaltenos C5I do óleo OF1, C5I e C7I do óleo OF2 e C5I do óleo OF3, e do malteno do óleo OF1. À direita é mostrado um zoom na mesma região dos dados de AFM-IR. 145

Figura 89. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação da ponta de AFM e safira (padrão de dureza). Adesão média: (6,2 ± 0,4) nN 146

Figura 90. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM e substrato de ouro. Adesão média: (5,9 ± 0,9) nN 147

Figura 91. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM e substrato de mica. Adesão média: (12,0 ± 0,9) nN.....147

Figura 92. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM e substrato de aço. Adesão média: (6 ± 6) nN, grande desvio devido à rugosidade da superfície. 148

Figura 93. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM e substrato de mica com depósitos de asfalteno e resíduo oleoso. Adesão média: (25 ± 2) nN.....148

Figura 94. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de safira. Adesão média: (24 ± 1) nN.....149

Figura 95. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de ouro. Adesão média: (22 ± 3) nN 149

Figura 96. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de mica. Adesão média: (22 ± 3) nN.....150

Figura 97. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de aço. Adesão média: (25 ± 5) nN.....150

Figura 98. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (μm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de mica com asfalteno e depósitos oleosos. Adesão média: (162 ± 6) nN. Os valores de adesão foram multiplicados por 2,66 porque o laser foi colocado no meio da ponta para observar o sinal em toda a extensão da medição. Esse valor foi uma aproximação para as mesmas condições experimentais (sensibilidade) aplicadas nos demais sistemas.....151

Figura 99. Mapas de altura do óleo OF3 depositado sobre mica incrustrada com nanopartículas de sílica (diâmetro de 100 nm) e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. À esquerda, imagem obtida ao ar. À direita, imagem obtida em meio aquoso.....152

Figura 100. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (nm) da interação ponta de AFM e substrato de mica. Curva preta, afastamento; curva cinza afastamento da ponta. Adesão média: (5 ± 2) nN.....153

Figura 101. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (nm) da interação ponta de AFM e nanopartículas de sílica. Curva preta, afastamento; curva cinza afastamento da ponta. Adesão média: (8 ± 2) nN.....153

Figura 102. Exemplos de uma curva força (nN) x distância (nm) da interação ponta de AFM e agregados de asfalteno. Curva preta, afastamento; curva cinza afastamento da ponta. Adesão média: (15 ± 3) nN 154

Figura 103. Esquema indicando o modelo de agregação suportado pelos dados apresentados nesta tese. 156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos três óleos estudados: °API (escala arbitrária de densidade, criado pelo American Petroleum Institute), análise SARA (fornecida pela PETROBRAS), quantidade de água, onset determinado por microscopia óptica e fração de asfalteno C5I e C7I. 67

Tabela 2. Valores de R_{g1} para o primeiro nível de agregação de asfaltenos, extraídos com n-pentano e dispersos em heptol (tolueno:n-heptano 7:3, em massa) na mesma concentração dessa fração do respectivo óleo. Tais valores são apresentados em conjunto com os valores dos respectivos óleos. 76

Tabela 3. Onset determinado por microscopia óptica para o óleo OF3 na presença de aditivos que inibem a precipitação de asfalteno (DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico, NF – nonilfenol e CA 1 – aditivo comercial). 120

Tabela 4. Estimativas dos tamanhos dos agregados obtidas pelo equipamento LUMiSizer 124

Tabela 5. Estimativas dos tamanhos dos agregados em função do tempo obtidas pelo equipamento LUMiSizer 126

Tabela 6. Atribuições das bandas de absorção de infravermelho para os asfaltenos C5I do óleo OF1, C5I e C7I do óleo OF2 e C5I do óleo OF3. 145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
C5I	Asfalteno extraído com n-pentano
C7I	Asfalteno extraído com n-heptano
CA	Aditivo comercial
cmc	Concentração micelar crítica
DBSA	Ácido 4-dodecilbenzenossulfônico
DLA	agregação limitada por difusão
EFM	Microscopia de força elétrica
HOPG	Grafite pirolítico altamente orientado
IR	Infravermelho
KFM	Microscopia Kelvin
NF	4-nonilfenol
NIR	Infravermelho próximo
OF	Símbolo empregado para manter o sigilo sobre a origem do óleo
QCM	Microbalança de quartzo
RLA	Agregação limitada por reação
SANS	Espalhamento de nêutrons a baixo ângulo
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
SNOM	Métodos ópticos de campo próximo
SPM	Microscopia de varredura por sonda
STEP	*Space and Time resolved*
STM	Microscopia de tunelamento
USAXS	Espalhamento de raios X a ultrabaixo ângulo
WAXS	Espalhamento de raios X a grande ângulo
XPCS	Espectroscopia de correlação de fótons de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

f_0	Frequência fundamental
μ_q	Módulo de cisalhamento do quartzo
ρ_q	Densidade do quartzo
Δf_0	Variação na frequência fundamental
Δm	Variação de massa
A	Área efetiva do cristal
B	Pré-fator específico para o espalhamento que segue uma lei de potência
D	Constante de difusão
G	Pré-fator Guinier
g	Aceleração da gravidade
I	Intensidade espalhamento
n	Número de níveis observados no dado experimental
P	Expoente da lei de potência
q	Vetor de espalhamento
r_0	Posição inicial das partículas
R_g	Raio de giro
r_m	Posição da medida
t_m	Instante de tempo da medida
x	Tamanho da partícula
η_F	Viscosidade do meio
ρ_F	Densidade do meio
ρ_P	Densidade da partícula
τ	Tempo de correlação
ω	Velocidade angular

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 28
1.1 Estruturação da tese 28
1.2 Asfaltenos: da molécula ao agregado 29
1.3 Abordagem coloidal x abordagem molecular 35
1.4 Modelos coloidais de agregação de asfaltenos 37
1.5 A questão cinética 43
1.6 Técnicas empregadas nesta tese 45
1.6.1 Técnicas de espalhamento 46
1.6.2 Técnicas de microscopia 48
1.6.2.1 Microscopia óptica 49
1.6.2.2 Microscopia confocal por varredura por laser 50
1.6.2.3 Microscopia de força atômica 51
1.6.3 Microbalança de cristal de Quartzo 58
1.6.4 LUMiSizer 60
1.7 Objetivos gerais 64
1.8 Objetivos específicos 65
CAPÍTULO 2: A ESTRUTURA DO AGREGADO DE ASFALTENO 66
2.1 Metodologia 66
2.1.1 Materiais 66
2.1.2 Caracterização dos óleos 66
2.1.3 Espalhamento de raios X a baixo ângulo 67
2.1.4 Microscopia de força atômica 69
2.2 Resultados 71
2.2.1 SAXS 71
2.2.2 AFM 76
2.3 Discussão 101
2.3.1 Limitações no preparo de amostras 101
2.3.2 A estrutura do agregado de asfalteno 102
2.4 Conclusão parcial 106
CAPÍTULO 3: MECANISMOS DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS E EFEITO DE INIBIDORES 107
3.1 Metodologia 107
3.1.1 Materiais 107
3.1.2 Microbalança de quartzo (QCM) 107

3.1.3 Microscopia confocal por varredura por laser 109
3.1.4 Experimentos de sedimentação acelerada no LUMisizer 110
3.2 Resultados 110
3.2.1 QCM 110
3.2.2 LUMiSizer 123
3.3 Discussão 128
3.4 Conclusão parcial 132
CAPÍTULO 4: RESULTADOS COMPLEMENTARES E CONCLUSÕES PARCIAIS 134
4.1 XPCS 134
4.2 AFM-IR 141
4.3 Espectroscopia de força atômica 146
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS 156
REFERÊNCIAS 161
APÊNDICES 171
ANEXOS 180
Autorização de uso de material bibliográfico 180
PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO 188
EPÍLOGO 190

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como objetivo introduzir os principais temas que serão trabalhados no decorrer desta tese, bem como apresentar os objetivos deste trabalho.

1.1 Estruturação da tese

A estrutura desta tese será composta por cinco capítulos. No capítulo 1 será apresentado o estado da arte e fundamentos importantes para a compreensão do sistema estudado nesta tese de doutoramento. Assim, será apresentada uma revisão bibliográfica acerca da natureza química dos asfaltenos (seção 1.2). Também serão apresentadas duas abordagens empregadas na descrição dos agregados de asfaltenos, as vertentes coloidal e molecular (seção 1.3). Na seção 1.4, serão descritos os principais modelos coloidais de agregação aceitos na literatura. Por fim, a questão cinética na precipitação dos asfaltenos será apresentada na seção 1.5.

A seção 1.6 apresentará os fundamentos básicos e algumas aplicações das técnicas empregadas neste trabalho. Entre elas, técnicas de espalhamento, microscopia, microbalança de quartzo e experimentos de sedimentação acelerada (LUMiSizer).

Finalmente, as seções 1.7 e 1.8 apresentarão os objetivos gerais e específicos, respectivamente, deste trabalho.

Por sua vez, o capítulo 2 apresentará os resultados acerca da estrutura dos agregados de asfaltenos, caracterizados por técnicas de espalhamento de raios X a baixo ângulo e microscopia de força atômica.

O capítulo 3 apresentará a proposição de um mecanismo de agregação e o efeito de inibidores na deposição de asfaltenos, sondada a partir de experimentos em uma microbalança de quartzo e de sedimentação acelerada.

O capítulo 4 apresentará alguns resultados complementares, que devido a diferentes limitações, conduziram apenas a conclusões parciais. Porém, são resultados relevantes que merecem ser destacados neste trabalho.

Por fim, o capítulo 5 apresentará as conclusões gerais acerca desta tese de doutoramento. Resultados complementares também são apresentados como apêndice.

1.2 Asfaltenos: da molécula ao agregado

O petróleo é composto por moléculas parafínicas e aromáticas contendo diferentes teores de enxofre, oxigênio e nitrogênio; bem como traços de metais, como vanádio, ferro, níquel e cobre.[1] A composição do óleo varia de acordo com a localização do poço e sua idade.[1]

Existem diferentes técnicas empregadas no fracionamento do petróleo. A mais empregada é conhecida como análise SARA, que separa os compostos em quatro frações (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos).[1]

A fração dos saturados é composta majoritariamente por compostos alifáticos. Já os aromáticos apresentam moléculas contendo anéis benzênicos conectados a cadeias alifáticas laterais. As resinas, por sua vez, são mais pesadas que as frações dos saturados e aromáticos.[1] Elas podem se apresentar em quatro diferentes classes: com maior caráter alifático, com maior caráter aromático, baseadas em diciclopentadieno ou baseadas em estireno.[2]

Finalmente, a fração dos asfaltenos é a fração mais complexa do petróleo,[1] indicada como o óleo sólido.[3] Apresenta como característica de solubilidade a precipitação a partir da adição de alguns n-alcanos específicos.[1,4-6] O sólido obtido pode ser solubilizado em tolueno ou outro solvente, como benzeno, dissulfeto de carbono e clorofórmio.

Essas frações apresentam características de solubilidade distintas, que são empregadas para sua separação. A Figura 1 mostra resumidamente o processo de separação das frações baseado em características de solubilidade, sendo o malteno a fração solúvel em n-alcanos.

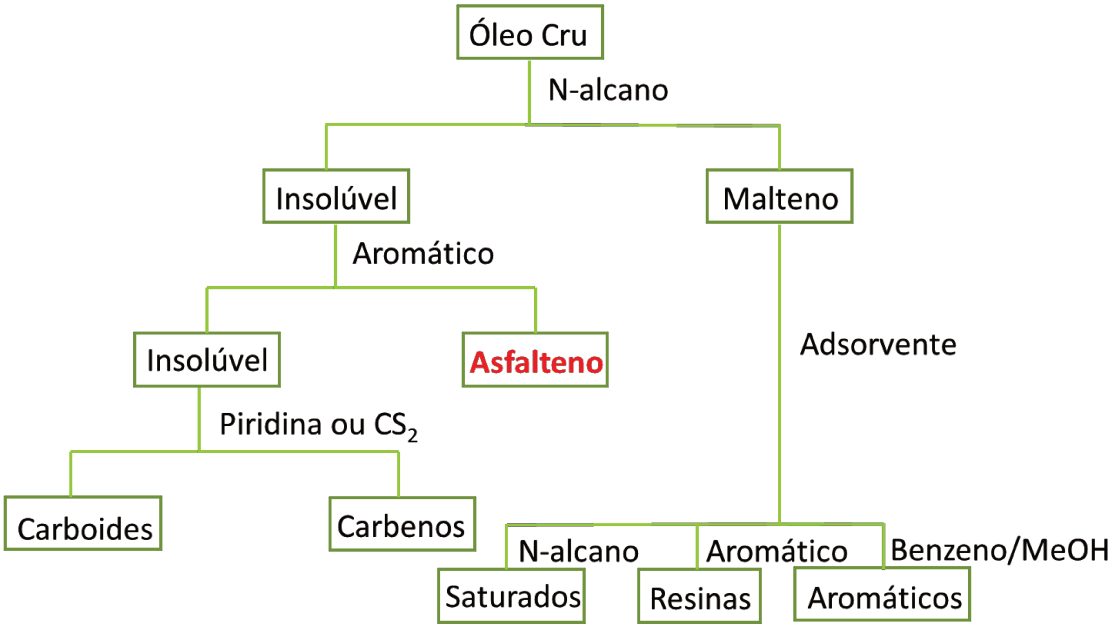


Figura 1. Método simplificado de fracionamento do petróleo, baseado na característica de solubilidade das frações. Baseado na referência 7.

No entanto, a complexidade da química dessas frações é extensa e muitas vezes uma linha tênue separa alguns compostos. Por exemplo, análises de espectrometria de massas já identificaram mais de cem mil compostos no petróleo.[3] Além disso, dados de análise elementar mostram a dificuldade de comparar as frações, uma vez que poços de origem diferentes podem apresentar tendências distintas.[1] Porém a concentração de enxofre em um composto pode ser empregada na caracterização da respectiva fração, uma vez que esse elemento é mais encontrado em anéis polinucleares aromáticos do que em cadeias parafínicas. Assim, a fração dos saturados apresenta a menor concentração de enxofre, enquanto a fração dos aromáticos e asfaltenos apresentam a maior.[1] Além disso, a partir da razão Hidrogênio/Carbono, observa-se que os asfaltenos apresentam maior característica aromática do que as resinas.[7]

A técnica de ressonância magnética nuclear também pode ser empregada na diferenciação analítica dessas frações. No caso dos saturados, o hidrogênio acontece predominantemente na forma metilénica.[1] A quantidade de H_{α}, que pondera a proporção de ramificações na estrutura, segue uma tendência crescente de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.[1] Além disso, hidrogênios naftênicos estão presentes nas frações de asfaltenos e aromáticos; e ausentes nas resinas e nos saturados.[1]

O asfalteno não possui uma massa molar específica, trata-se, na verdade, de uma mistura polidispersa.[4-6,8] Atualmente a massa molecular média mais aceita na literatura é de cerca de 750 g/mol.[9] A Figura 2 mostra a representação estrutural e espacial de algumas das moléculas que compõem a fração de asfaltenos.[10]

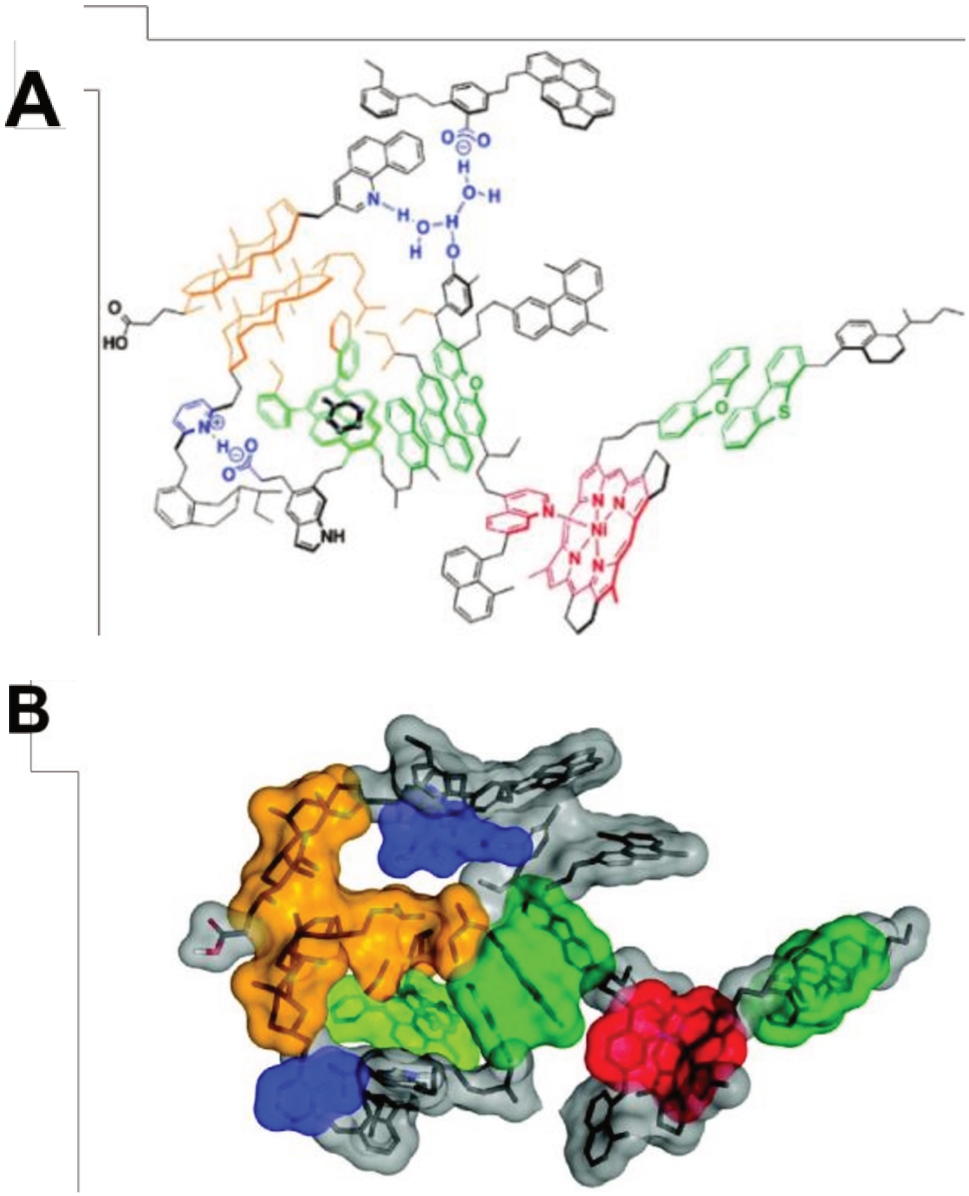


Figura 2. Representação (a) estrutural e (b) espacial de algumas das moléculas que compõem a fração de asfaltenos, interagindo entre si.[10] *Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2011, 25, 7, 3125-3134. Copyright 2011 American Chemical Society.*

O teor, a distribuição de massa molar e a natureza das moléculas de asfalteno, assim como no óleo, variam de acordo com sua origem. Além disso, fatores como o agente de floculação, o tempo usado para a precipitação, o processo empregado e a razão óleo/floculante também influenciam nas características físico-químicas do sólido obtido. Assim, o sólido obtido pode ter coloração de marrom a preto.[4-6]

Asfaltenos são conhecidos por se comportarem como coloides clássicos em diferentes condições. Sua composição química, assim como o petróleo, é basicamente de carbono e hidrogênio, com menores quantidades de nitrogênio, oxigênio, enxofre e alguns metais de transição. Porém ainda existe grande

questionamento com relação à definição de sua estrutura.[5] Ainda se discute se as moléculas de asfalteno adotam a configuração de continente (com apenas uma estrutura policíclica)[3] ou de arquipélago (com mais de uma estrutura policíclica; ilhas parcialmente aromáticas e heteroaromáticas conectadas por cadeias alquílicas saturadas curtas e cercadas também por cadeias alquílicas laterais curtas).[11] Essa distinção na arquitetura molecular continua sendo uma das questões mais controversas na química do petróleo, e o produto da pirólise de asfalteno indica a coexistência de estruturas do tipo continente e arquipélago.[12]

A Figura 2 também mostra que os asfaltenos apresentam grupos polares e apolares, associados principalmente a grupos aromáticos e alifáticos, respectivamente. Além de evidenciar a possibilidade de moléculas diferentes interagirem, conduzindo à formação de agregados. As principais interações observadas nesses agregados são do tipo π-π.[5,10] Entretanto interações como ácido-base de Brønsted,[10,13] ligação de hidrogênio,[10,14] interações polares,[15] coordenação metálica,[10] interações entre grupos cicloalquil e alquil[10] formando bolsões hidrofóbicos e interações com resina[16] podem conduzir à estabilização dos agregados, afetando a precipitação/floculação do sistema.

Devido à sua característica de se agregar e entupir tubulações, o asfalteno é tido metaforicamente como o colesterol do petróleo.[17] Nesse sentido, a agregação pode conduzir à deposição durante a extração do petróleo, o que pode danificar equipamentos, bem como entupir instalações e poros das rochas. Consequentemente, a deposição de asfalteno pode diminuir significativamente a taxa de produção de petróleo ao interromper a produção contínua. Tal evento é extremamente indesejado no atual contexto econômico, em que combustíveis fósseis satisfazem a maior parcela da demanda energética no mundo. Além disso, é previsto um crescimento do consumo de energia de 56 % entre 2010 e 2040 (US Energy Information Administration). Esse cenário exige da indústria petrolífera vencer o desafio de produzir petróleo em condições não-convencionais e complexas, como em águas profundas e em formações de difícil acesso.[8]

A precipitação de asfaltenos é portanto uma barreira nesse cenário, e encontrar meios de evitá-la e/ou minimizá-la se torna mandatório, a fim de reduzir o risco de abandono de poços e minimizar gastos com limpeza, que podem chegar a vários milhões por ano. Para exemplificar a situação, no Golfo do México, as despesas médias relacionadas à deposição de asfalteno são de cerca de setenta milhões de dólares por poço quando é necessário interromper a produção. As perdas relacionadas à paralização podem chegar a quinhentos mil dólares por dia, com base em uma produção de dez mil barris por dia e preço do barril de petróleo de cinquenta dólares. Se o poço for perdido, a realização de uma via lateral pode gerar um custo de cento e cinquenta milhões de dólares.[8]

Por representar um problema de elevado valor econômico, indústria e academia se aliam na investigação da precipitação de asfaltenos.[8] A academia se concentra, por exemplo, no estudo de mecanismos de agregação,[5] bem como caracterização morfológica do agregado.[18] Além disso, realiza estudos de interações entre frações do petróleo (como resina-asfalteno),[19] bem como com moléculas modelo.[20]

Estudos conduzidos por Argilier *et al.*[14] indicam a existência de uma concentração limite de asfalteno, a partir da qual a precipitação é instantânea, levando a uma abrupta alteração da viscosidade. Baseado nessa propriedade, Maqbool *et al.*[21] propuseram o uso de medidas de viscosidade para a determinação do *onset* (concentração mínima em que há precipitação de asfalteno). Os dados viscosimétricos podem revelar a presença de pequenos agregados, que não seriam vistos por técnicas usualmente empregadas, como a microscopia óptica.[22]

Com relação a estrutura do agregado, os estudos revelam que não existe uma fase estável bem definida devido à extensa polidispersidade e pequenas porções de agregados ocorrerem mesmo em soluções diluídas. Medidas de difração de raios X (na faixa de $2\theta = 8$ a $100°$) de asfaltenos na forma de pó revelou a natureza semicristalina da estrutura do agregado do asfalteno, que pode ser interpretada como um caroço aromático (interações π-π) no interior da estrutura com a entidade característica ordenada. Medidas de SAXS (espalhamento de raios X a baixo ângulo) revelam o tamanho dos agregados de 3-5 nm no óleo, porém esse valor pode aumentar em até três vezes quando dispersos em solventes. Outros estudos de SAXS e SANS (espalhamento de nêutrons a baixo ângulo) também indicam que pelo menos uma parte do agregado apresenta nanoestrutura.[18] Estudos em solventes como tolueno sugerem ainda uma estrutura porosa, o que estaria de acordo com uma estrutura fractal aberta.[10] Além disso, há vários componentes que se auto-organizam levando a uma estrutura complexa que até hoje não foi elucidada através das mais diversas técnicas disponíveis e muito ainda se debate com relação à estrutura do agregado de asfalteno.[10,22]

A interação entre resinas e asfaltenos também é enfoque dos pesquisadores. Resultados de calorimetria de titulação isotérmica indicam entalpias na ordem de -2 a -4 kJ/mol, e que existe de uma a duas moléculas de resina para cada de asfalteno.[19] Resultados de isotermas de ligação e calorimetria isotérmica também indicam que resinas podem adsorver em asfaltenos por interação de van der Waals.[23] Em alguns casos, as resinas podem funcionar como dispersantes mais eficientes que inibidores modelo.[24] Isotermas de adsorção obtidas por espectroscopia de UV-Vis mostram que a adsorção de resina nativa na partícula de asfalteno ocorre em multicamadas com penetração da mesma na estrutura porosa dos asfaltenos.[24]

No entanto, a questão de resinas nativas serem mais eficientes ainda é controversa. Estudos monitorando a quantidade de asfalteno precipitada na

despressurização do sistema mostraram que, ao empregar misturas de resinas nativas e não-nativas, a quantidade precipitada é menor que o uso, na mesma concentração, da resina nativa exclusivamente.[25] Porém fica evidente que a estabilização do sistema é resultado da otimização da quantidade e do tipo de resina empregado.[25] Goual *et al.*[20] mostraram que resinas com um alto momento de dipolo são mais eficientes em retardar o princípio da precipitação. No entanto, ao precipitar, a quantidade de sólido é maior. Os autores também mostraram o efeito da precipitação de asfaltenos com ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). Os dados mostram que a interação é complexa. Em concentrações baixas de DBSA, a quantidade de precipitado aumenta com o aumento da concentração de DBSA. Porém, a partir de uma concentração limite, o aumento da quantidade de inibidor leva à redução do precipitado.[20] Posteriormente, esses autores mostraram ainda que a interação eletrostática é muito importante na interação DBSA-asfalteno, auxiliando na explicação da morfologia do agregado misto asfalteno-DBSA (flocos alongados e compactos).[26]

A busca de inibidores de precipitação de asfaltenos continua sendo um desafio, uma vez que um dado composto pode funcionar para um poço, sem trazer benefícios para outro. A busca por patentes incluindo as seguintes palavras: "*asphaltene*" e "*inhibitor*" e "*precipitation*" resultou em mais de dois mil resultados no buscador de patentes do Google (busca feita em setembro de 2018). Além disso, a maior quantidade de depósitos se deu nos últimos vinte anos, sendo os maiores depositantes em ordem decrescente Halliburton Energy Services (7,7 %), Baker Hughes Incorporated (6,2 %), Schlumberger Technology Corporation (4,1 %), Shell Oil Company (3,3 %) e Ecolab USA (3,3 %).

Como exemplo de patente de inibidores de precipitação de asfalteno, detalha-se uma proposta pela Baker Hughes.[27] Os proponentes indicam a utilização de um polímero orgânico, selecionado do grupo de alquilfenóis, anidridos polialquilsuccínico, olefinas, poliacrilatos ou combinação desses. Empregando também um coreagente contendo grupos funcionais selecionados entre aminas, ésteres, silanos, cetonas, epóxidos, éteres alquílicos e arílicos, haletos, metais alcalinos, metais alcalinos-terrosos e óxidos. Além disso, a cadeia carbônica do coreagente deve ter entre um e vinte e dois carbonos.

Os inibidores de asfalteno agem por diferentes mecanismos com a finalidade de prevenir a agregação dos asfaltenos ou quebrar estruturas já formadas (dispersar). Nesse sentido, a proposição de moléculas busca por estruturas que apresentem interações do tipo ácido-base e/ou impliquem em estabilização estérica.[28]

Um trabalho de Fogler e colaboradores, de 1994, já indicava que a extensão e formato da cadeia alquímica é muito importante para eficiência do aditivo, sendo a mesma uma interferência estérica para o crescimentos dos agregados.[13]

Compostos anfifílicos solúveis na fase oleosa têm sido empregado como alternativa para o problema, entre eles, longas cadeias de alquilbenzeno, álcoois alquílicos, p-alquilfenol, ácido p-alquilbenzenossulfônico. Tais compostos mostraram ação de dispersar e peptizar agregados de asfaltenos. Um desses compostos é o ácido dodecilbenzenossulfônico, e seu poder como dispersante de asfalteno é atribuído a possibilidade de formar interações ácido-base com asfaltenos. Indica-se ainda que tais compostos podem protonar átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre dos asfaltenos, conduzindo à estabilização e solubilização dos asfaltenos na matriz do óleo.[28]

Líquidos iônicos também têm sido apontados como compostos promissores na estabilização dos asfaltenos. Isso decorre da forte tendência desses compostos em serem doadores de hidrogênio, além de interagir por transferência de cargas, interações π-π e interações ácido-base, o que aumenta a solubilidade dos asfaltenos no meio.[28]

1.3 Abordagem coloidal x abordagem molecular

A seção anterior evidenciou a necessidade de se entender aspectos relacionados à agregação do asfalteno. Pode-se tomar tal processo a partir de duas abordagens: a molecular – baseada em interações específicas considerando a solubilidade das espécies; e a coloidal.[29]

Na primeira abordagem, assume-se que os asfaltenos estão dissolvidos no óleo bruto e a precipitação decorre da redução da solubilidade. Já na segunda abordagem, o asfalteno se encontra como partículas coloidais que podem se agregar levando à precipitação.[29] A grande diferença na abordagem das duas teorias ocorre na própria estrutura de interesse: na primeira, o foco está diretamente nas moléculas; enquanto, na segunda, o processo já parte de agregados moleculares (partículas coloidais), sendo a floculação resultado da alteração da composição e/ou balanço das cargas elétricas.[29]

Os modelos de solubilidade são baseados no conceito de parâmetro de solubilidade (por exemplo, Hildebrand e Hansen), e assumem o petróleo como tendo duas fases – o asfalteno e o malteno (óleo desasfaltenizado). As propriedades dos maltenos são, em geral, calculadas empregando equações cúbicas de estado. Além disso, considera-se que qualquer mudança no parâmetro de solubilidade de qualquer uma das fases possa perturbar a condição de seu equilíbrio e eventualmente conduzir à precipitação.[29] Deve-se considerar ainda que asfaltenos com diferentes composições apresentam diferentes parâmetros de solubilidade, uma vez que ocorrerá uma diferença no balanço da interações intermoleculares.[30]

A teoria de Flory-Huggins, originalmente desenvolvida para soluções poliméricas, é vastamente empregada para descrever a precipitação de asfaltenos. Ademais, a teoria de Flory-Huggins-Zuo incorpora o efeito da ação

da gravidade, resultando em modelos de gradientes de asfaltenos baseados em sua composição.[31]

Em 1995, E. Rogel[32] iniciou seus estudos sobre agregação de asfaltenos a partir de modelos computacionais, empregando para tal uma abordagem molecular. A pesquisa envolveu o estudo da variação do parâmetro de solubilidade do asfalteno de acordo com seu estado de agregação. A simulação se deu a partir da escolha de duas moléculas modelo de asfalteno e seus agregados, empregando modelos atomicamente detalhados e simulações de dinâmica molecular para a determinação dos respectivos parâmetros de solubilidade de Hildebrand. Os resultados concordam com evidências experimentais, sugerindo um aumento no número de moléculas de asfalteno nos agregados à medida que o parâmetro de solubilidade do solvente decresce.

Em 2002, E. Rogel[33] continuava trabalhando como modelos termodinâmicos, porém resultados experimentais já apontavam que a primeira etapa da precipitação dos asfaltenos decorria de sua tendência à auto-organização, formando pequenos agregados ou pseudomicelas. O ponto de partida do modelo proposto considera que os agregados de asfalteno são compostos de um núcleo aromático cercado por cadeias alifáticas. Considera também a força motriz da agregação como sendo as interações π-π entre os núcleos aromáticos das moléculas de asfalteno. Além de considerar a limitação espacial dada pela repulsão estérica das cadeias alifáticas que circundam o núcleo aromático dos agregados de asfalteno. O modelo envolve também efeitos das propriedades do solvente e das características do asfalteno na agregação, bem como efeitos interfaciais. O modelo toma as seguintes contribuições para a agregação dos asfaltenos: transferência da parte aromática do solvente para os núcleos aromáticos no agregado; mistura das cadeias alifáticas com o solvente; deformação das cadeias alifáticas; interações estéricas entre cadeias alifáticas; e a formação de uma interface agregado-solvente. A modelagem molecular aqui relatada não requerer o uso de informações derivadas de experimentos em soluções de asfalteno e pode ser empregada para fazer previsões acerca da concentração micelar crítica (cmc) e do tamanho do agregado. Por exemplo, indicando que quanto maior e mais condensada a estrutura aromática dos asfaltenos, menor é o valor da cmc e maior é seu número de agregação.

A autora[34] estudou ainda o efeito da formação de agregados mistos entre asfaltenos e resinas, em 2008. Ela considerou que a energia envolvida na agregação decorre do balanço de energia do agregado misto e as espécies (resinas e asfaltenos) livres. Como contribuição para esse balanço, toma a energia relacionada à transferência da parte aromática das frações do meio para os núcleos aromáticos no agregado, ponderada por parâmetros de solubilidade e pela solubilidade das espécies. Além disso, considera a energia

para formação de uma interface, bem como a repulsão estérica das cadeias alifáticas.

A grande vantagem de modelos moleculares é abordar o complexo problema da estabilidade de asfaltenos em termos de interações soluto-solvente no nível molecular, através dos parâmetros de solubilidade. Assim, a partir de um conjunto de dados tabelados é possível inferir se um meio é ou não compatível com um dado asfalteno. Também é possível empregar, por exemplo, parâmetros solvatocrômicos e parâmetros de solubilidade para criar escalas de solubilidade entre asfaltenos e solventes.[35]

No entanto, os modelos moleculares se restringem a previsões no nível molecular. Além disso, as previsões oriundas dessa abordagem consideram o dispersante como sendo um material uniforme.[36] Em situações de floculação de asfalteno que pode conduzir à completa precipitação e separação, os asfaltenos não estão mais em equilíbrio com a solução. Ademais, sua associação ocorre em cascata na escala coloidal, sendo necessário considerar a dinâmica do processo.[37]

As teorias coloidais conectam a taxa de agregação com interações interpartículas (associado ao seu tamanho e carga superficial).[37] A literatura em geral atribui a estabilidade dos asfaltenos a impedimentos estéricos, porém existem resultados indicando o papel majoritário da repulsão eletrostática em alguns casos.[37]

A aproximação coloidal já foi empregada para descrever a deposição de asfaltenos em poros. Para isso, considerou-se que o processo é governado pela convecção (forças exercidas pelo fluido viscoso na partícula) e pela difusão (movimento browniano). Além disso, é necessário considerar a afinidade entre partícula e superfície, a partir de dados sobre difusão, interações superfície-partículas e interações hidrodinâmicas.[38]

1.4 Modelos coloidais de agregação de asfaltenos

Até os anos de 1930, o foco principal do estudo de asfaltenos permanecia no entendimento da estrutura molecular do asfalteno. Porém a descoberta do comportamento coloidal do asfalteno indicou a necessidade de buscar informações além da massa molecular.[39] Existem três modelos coloidais clássicos acerca da estabilidade de asfaltenos em petróleo.

O primeiro foi desenvolvido por Nellensteyn, que também desenvolveu um método para a separação de asfaltenos. Nesse modelo, o autor propõe que asfaltenos são compostos por hidrocarbonetos de massa molecular elevada dispersos no óleo, formando um sistema coloidal termodinamicamente estável (micelas). Porém a precipitação pode ocorrer ao reduzir o poder de solvatação do óleo.[40]

Antes disso, o asfalteno era tido como um produto final de origem polimérica oriundo de uma transformação geológica. A partir das observações

de Nellensteyn, essa visão foi superada, explicando que a associação das moléculas individuais em escala coloidal mimetizavam o comportamento de materiais poliméricos.[41] Em 1938, Nellensteyn mostrou a primeira evidência, a partir de experimentos de difração de raios X, de que os asfaltenos precipitados possuíam um caráter similar a folhas de grafite, isto é, empilhamento em camadas. Essa descoberta sugeriu que a estrutura dos agregados de asfalteno possuem núcleos aromáticos empilhados. No entanto, o estudo não revelou se esse agregado era resultado da associação de pequenas moléculas ou do dobramento de uma molécula maior por meio de interações intramoleculares.[41]

Um segundo modelo foi proposto por Pfeiffer e Saal em 1940.[42] Nele eram considerados os asfaltenos como compostos insolúveis intrinsecamente, que eram mantidos dispersos pela ação peptizante (ou seja, que evita a coagulação) de resinas. Assim, a precipitação/floculação é tratada como resultado da dessorção de resina da superfície do asfalteno. O modelo considera ainda que o asfalteno está presente no óleo como uma partícula composta por um caroço contendo maior caráter aromático. Esse núcleo é circundado por moléculas com maior caráter alifático em uma transição gradual entre a fase dispersa e o óleo. Seu modelo foi baseado em medidas reológicas, considerando as transições entre um sistema de asfalteno disperso (sol) para um sistema de asfaltenos floculados (gel), conforme apresentado na Figura 3. Para isso, os autores realizaram medidas de deformação sob tensão constante e da recuperação elástica para dois asfaltenos de origem distinta.[42]

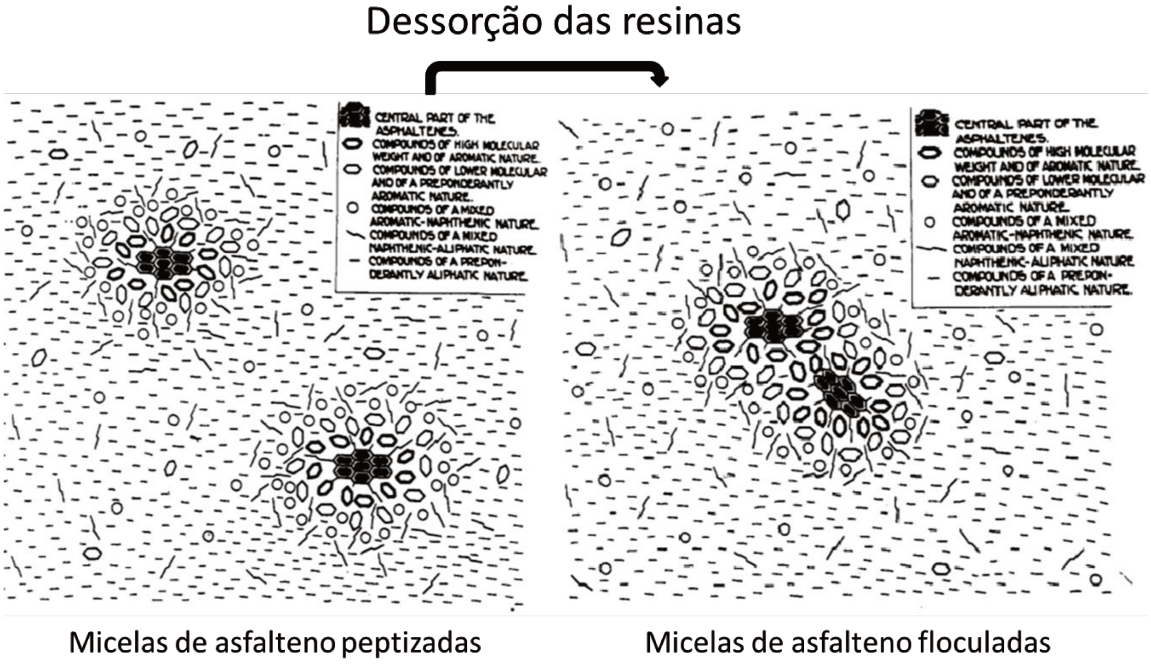


Figura 3. Apresentação esquemática original apresentado por Pfeiffer e Saal, indicando a agregação de asfaltenos e o papel das resinas.[42] *Os itens da legenda são, em sequência, núcleo aromático, compostos aromáticos de alta*

massa molecular, compostos aromáticos de baixa massa molecular, compostos mistos de aromáticos e naftênicos, compostos mistos entre naftênicos e alifáticos e compostos predominantemente alifáticos. Adaptado com permissão de Phys. Chem. 1940, 44, 2, 139-149. Copyright 1940 American Chemical Society.

Estudos posteriores revelaram que o teor de resina é crucial para determinar a estabilidade do sistema. Por exemplo, em concentrações muito baixas de resinas, o asfalteno é recoberto apenas parcialmente. Assim, uma unidade de resina pode criar uma ponte entre duas partículas distintas de asfalteno, levando posteriormente à sua floculação.[43]

O terceiro modelo foi desenvolvido por Yen e Dickie, em 1967, e sugere a formação de micelas de maneira hierárquica.[44] A agregação é tratada sistematicamente em seus diferentes estágios.[39] Além disso o modelo une o conceito coloidal de Nellensteyn e o modelo da Pfeiffer e Saal ao conceito de auto-associação, sendo suportado até hoje por diferentes evidências experimentais em escala macro e microscópica.[39]

Estudos anteriores de difração de raios X realizados por Yen e colaboradores já mostravam a tendência de formação de *clusters* de asfaltenos, indicando a estrutura dos agregados como folhas empilhadas com o núcleo contendo de quatro a seis anéis aromáticos (totalizando uma extensão de 8,5 a 15 Å), distanciadas uma das outras por aproximadamente 3,6 Å.[45] Nesse modelo,[44] considera-se que o empilhamento de moléculas alifáticas, resinas e asfaltenos geraria partículas (Figura 4). Em um nível de agregação superior, asfaltenos e resinas dariam origem a micelas mistas. Os autores retratavam em seu esquema algumas combinações possíveis, indicando que características específicas poderiam variar entre as frações, particularmente na associação com resinas. Também indicavam a possibilidade de associação *intercluster*, bem como a formação de partículas e micelas. Os pesquisadores pontuavam ainda que metais poderiam auxiliar na agregação. O modelo de Yen e Dickie foi baseado em medidas de difração e espalhamento de raios X, espectrometria de massas, cromatografia de permeação em gel, medidas de ultracentrifugação e microscopia eletrônica.[44]

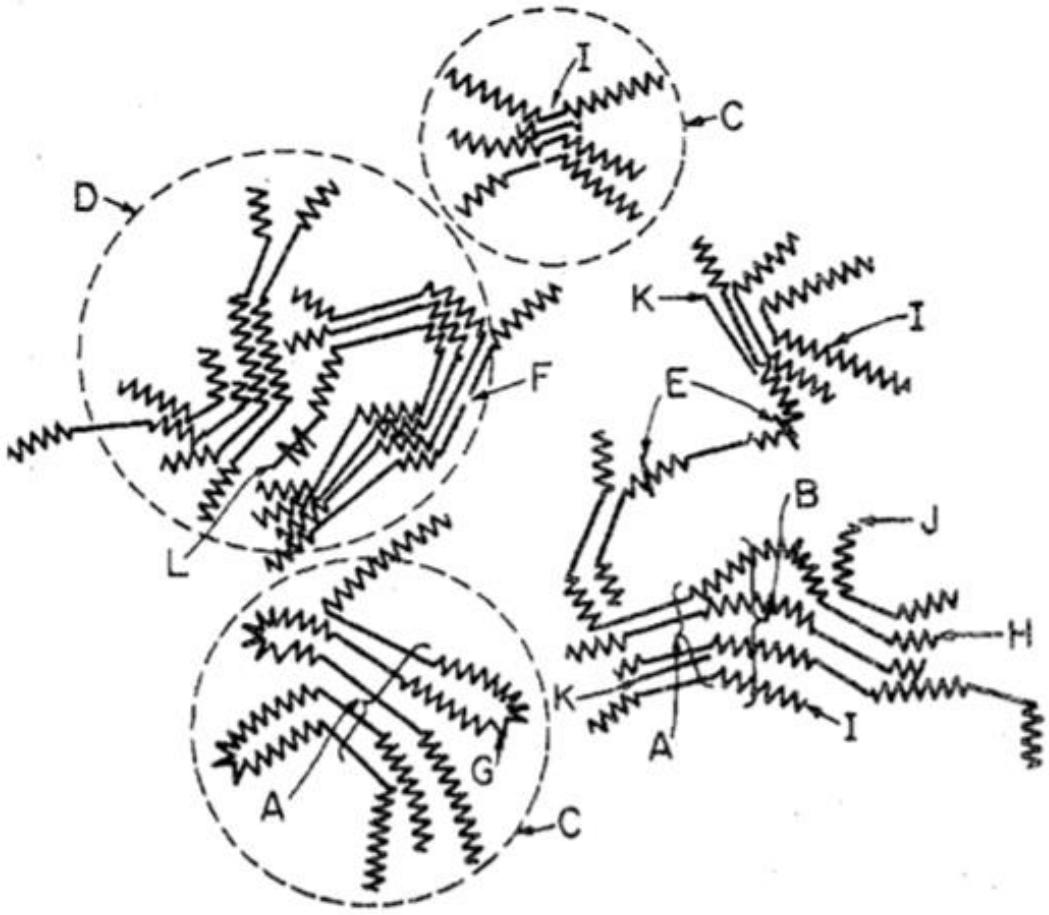


Figure 1. Macrostructure of asphaltics

A.	Crystallite	*B.*	Chain bundle
C.	Particle	*D.*	Micelle
E.	Weak link	*F.*	Gap and hole
G.	Intracluster	*H.*	Intercluster
I.	Resin	*J.*	Single layer
K.	Petroporphyrin	*L.*	Metal

Figura 4. Apresentação esquemática original[44] *apresentado por Yen e Dickie, indicando a agregação de asfaltenos em multi-etapas. Reimpresso com permissão de Anal. Chem. 1967, 39, 14, 1847-1852. Copyright 1967 American Chemical Society.*

No entanto, alguns detalhes das interações mostradas na Figura 4 podem apresentar alguns equívocos ou discordâncias. Por exemplo, a ordenação das estruturas deve ser maior, além de se questionar a distância entre os núcleos aromáticos.[41]

Uma atualização do modelo deu origem ao modelo Yen-Mullins[9] com a formação de nanoagregados, que estendem sua auto-organização para *clusters*, com número de agregação igual ao das micelas inicialmente

propostas por Yen e Dickie. O modelo especifica a estrutura molecular dominante, bem como o aspecto coloidal dos agregados.[3,46] Porém, o modelo ignora a participação de resinas, apesar dessa ser constatada em diversos estudos.[34,47] A Figura 5 sintetiza o modelo de Yen-Mullins.

Figura 5. Modelo de Yen-Mullins de agregação de asfaltenos.[9] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2012, 26, 7, 3986-4003. Copyright 2012 American Chemical Society.

O modelo considera a agregação como fruto do balanço das forças intermoleculares atrativas, atribuídas a interações π-π; e repulsivas, fruto do impedimento estérico das ramificações alifáticas periféricas. Estudos de SAXS e SANS revelaram uma organização das estruturas compatíveis com o modelo de Yen-Mullins, conforme mostra a Figura 6.[9] O modelo ainda descreve a molécula de asfalteno como um caroço aromático de vários anéis cercado por cadeias alquílicas de diferentes extensões.[48]

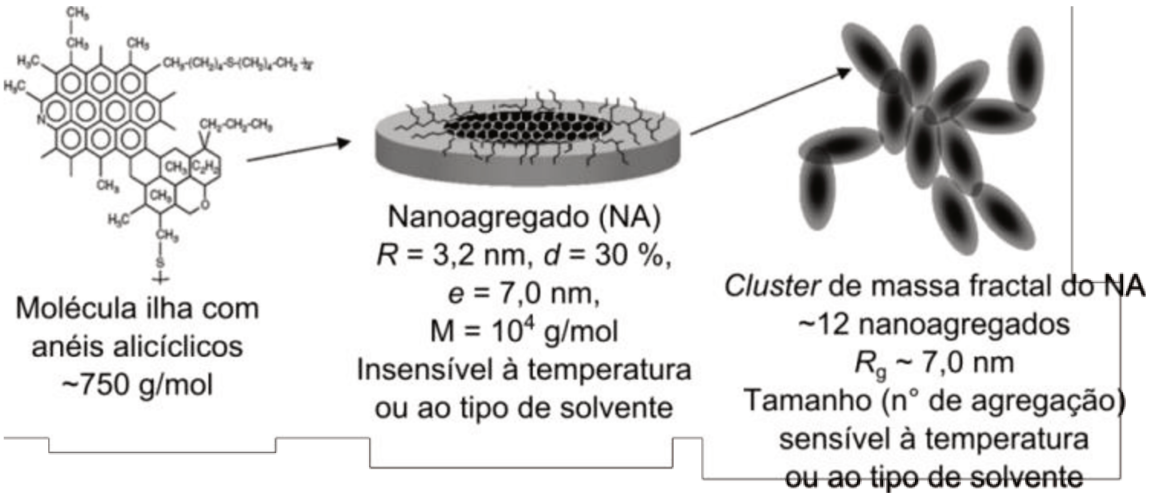


Figura 6. Modelo de agregação de asfalteno coerente com observações feitas por SAXS e SANS, onde R *representa o raio,* d*, a polidispersidade,* e*, a*

espessura e R_g*, o raio de giro.*[9] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2012, 26, 7, 3986-4003. Copyright 2012 American Chemical Society.*

Uma das críticas principais que o modelo de Yen-Mullins recebe é a discretização das estruturas, considerando faixas de tamanho estreitas para descrevê-las. Além disso, o modelo considera apenas interações π-π como responsáveis pela agregação. Gray *et al.*[10] afirmaram que os tamanhos dos agregados disponíveis na literatura variam de 2 a 20 nm, bem como que outras interações, como a ligação de hidrogênio, são importantes para a agregação das estruturas. Eles[10] ainda apontam que a agregação pode ser encarada como polimerização (modelo de Agrawala e Yarranton[49]) com a incorporação de compostos aderidos.

Além disso, estudos mostram que uma porção do asfalteno não se agrega densamente, sendo descrito inclusive como resina adsorvida. Assim, uma questão que naturalmente surge é o fato da interação π-π resultar no alinhamento longitudinal da estrutura de forma densa. Dessa forma, outras interações, como ligação de hidrogênio, pares ácido-base e outras interações polares, devem ser consideradas, conduzindo a estruturas mais abertas.[50]

Bohne *et al.*,[51] em seus estudos de fluorescência, mostraram que o tipo de interação encontrado é inconsistente como modelo de agregação proposto por Yen-Mullins, dependente da formação de nanoagregados. Os estudos avaliam esse modelo como simplista, indicando que considerar a força motriz da agregação como sendo a interação π-π ignora fatos importantes. Isso porque esse tipo de interação não seria emissivo na técnica de fluorescência. Como sinais foram detectados, essas interações negligenciadas por Yen são provavelmente importantes na definição do estado agregado.

Além disso, seria necessária uma visão mais refinada do nanoagregado de asfalteno contendo núcleos aromáticos empilhados, adicionando-se a eles alguma estrutura nas extremidades de modo a prevenir a distorção dos núcleos aromáticos pela interferência estérica de substituintes alquílicos. Nesse sentido, existem estudos teóricos que mostraram que a forma com que os núcleos se empilham pode se distanciar do inicialmente proposto (vertical), podendo incluir, por exemplo, núcleos aromáticos perpendiculares às pilhas, conforme apresentado na Figura 7.[52]

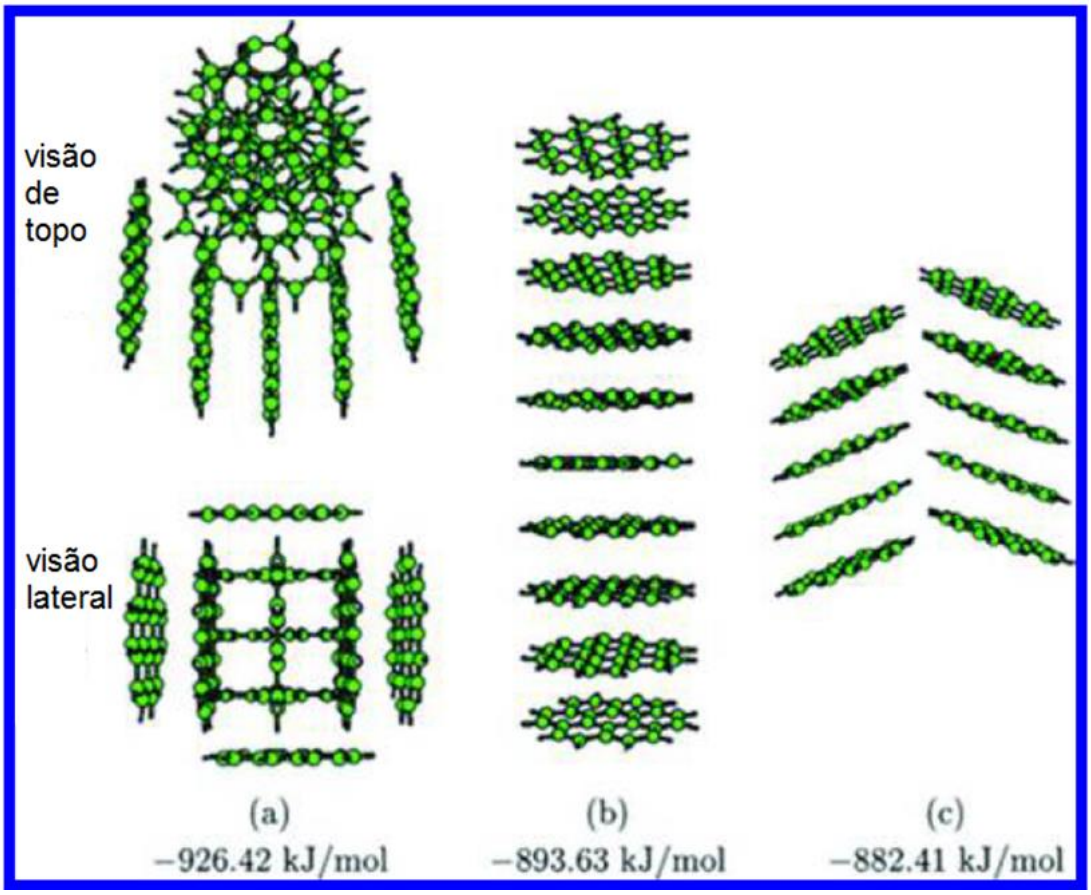


Figura 7. Visão do empilhamento dos núcleos aromáticos, apresentando as estruturas mais estáveis calculadas teoricamente.[52] *Adaptado com permissão de J. Phys. Chem. A 2005, 109, 11, 2487-2497. Copyright 2005 American Chemical Society.*

Finalmente, é necessário considerar a energia de interface agregado-solvente, influenciado pelo número de agregação. Esse é um balanço da geometria das moléculas, sua solubilidade e polarizabilidade, bem como sua capacidade de se organizar em estruturas maiores.[53] A representação oriunda do modelo de Yen-Mullins apresenta portanto imprecisões e, como representado, seria instável, ao ignorar interações importantes. Atualmente, permanece desconhecido a força exata que mantém os agregados maiores estáveis, estando ela associada a interações de van der Waals.[41]

1.5 A questão cinética

Além dos estudos de caracterização dos agregados de asfaltenos, a cinética de sua agregação é fundamental para predição da viabilidade do processo de extração do petróleo. Entretanto, esses estudos foram negligenciados por muito tempo, limitando-se a curtas escalas de tempo. Estudos cinéticos de asfaltenos em óleos crus com a adição de alcanos, a partir das técnicas de centrifugação e microscopia, mostraram que o tempo de

precipitação pode variar de poucos minutos a vários meses, dependendo da concentração de alcano empregada.[21] Os autores sugerem que a adição de um precipitante leva à desestabilização dos agregados dispersos no óleo por alterar suas propriedades. Dessa forma, os asfaltenos podem se agregar em partículas maiores até atingirem tamanhos compatíveis com a resolução de um microscópio óptico (0,5 µm). O aumento da concentração do precipitante eleva a taxa de agregação por desestabilizar mais nanoagregados de asfaltenos, além de reduzir a viscosidade do meio, aumentando a frequência de colisão.[21] Os autores ainda indicam que a proposição de uma concentração crítica para a precipitação (*onset*) não se trata de um parâmetro fundamental. Ademais, sua determinação pode ser tratada como um artefato experimental por envolver experimentos de pequena escala de tempo.[21]

Em outro trabalho do grupo, os autores discutem o efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos.[54] O trabalho demonstra que, em temperaturas maiores, o início da precipitação ocorre em menos tempo, apesar da solubilidade das espécies ser maior. Consequentemente, em temperaturas maiores a quantidade de precipitado advém de menos núcleos, e o crescimento individual é maior, conforme apresentado na Figura 8.[54]

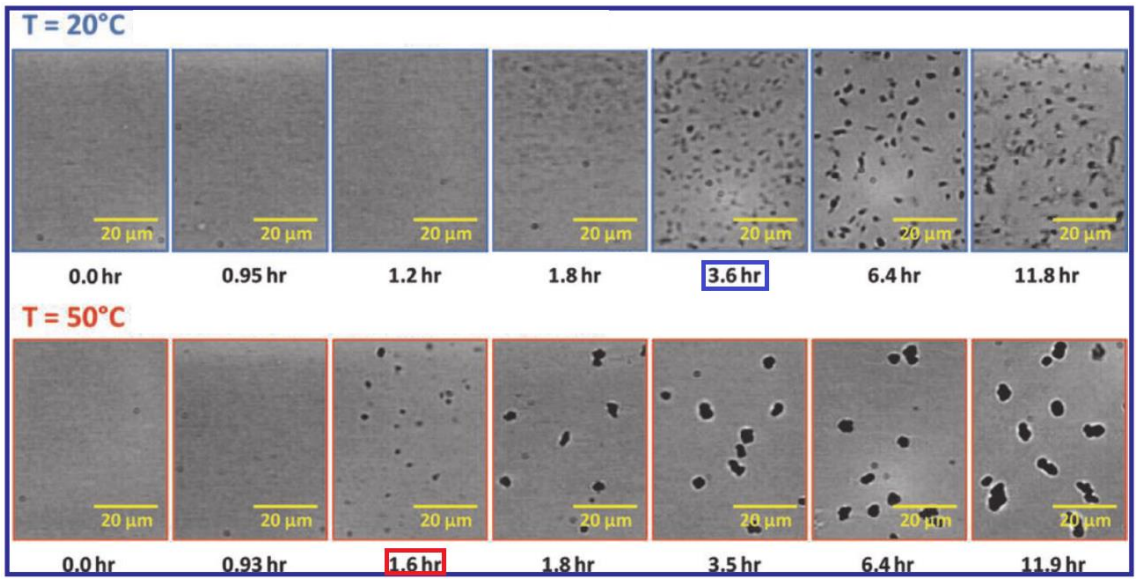


Figura 8. Micrografias para detecção do início da precipitação do asfalteno em função do tempo, em uma mistura óleo-alcano preparada a partir de 34 % v/v de n-heptano a 20 e 50 °C. Os tempos selecionados com retângulo indicam o quadro em que se deu o início da precipitação.[54] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2011, 25, 2, 694-700. Copyright 2011 American Chemical Society.*

O aumento da temperatura reduz a viscosidade do meio e aumenta as colisões provenientes do movimento browniano, consequentemente antecipando a precipitação. Os autores também indicaram que a expansão da cadeia dos hidrocarbonetos, a possibilidade de oxidação e a perda de frações

leves do óleo na temperatura de 50 °C contribuem para explicar o que foi verificado experimentalmente.[54]

Recentemente o mesmo grupo organizou uma revisão bibliográfica acerca da questão cinética na floculação de asfaltenos.[55] Nele os autores indicam que o instante de tempo em que a precipitação começa apresenta uma resposta linear com a concentração de n-heptano em um gráfico semi-log (tempo em escala logarítmica). Além disso a inclinação depende da composição do óleo. Também foi mostrado que a quantidade de asfalteno solúvel não varia significativamente com o tempo em altas concentrações de n-heptano. No entanto, a questão temporal se torna crítica em concentrações reduzidas do floculante.[55]

Os autores também propuseram um modelo para o crescimento dos agregados baseado no núcleo inicial. Foi observado que o modelo se ajusta adequadamente aos dados experimentais, bem como que a eficiência de colisão se torna maior em maiores concentrações de n-heptano. Assim, tempos menores são necessários para que a precipitação inicie ou seja detectada. Além disso, ao aumentar a concentração de n-heptano, a diferença no parâmetro de solubilidade de Hildebrand do meio e do asfalteno se torna maior, consequentemente a barreira repulsiva decresce, conduzindo à agregação.[55]

É importante ainda destacar o modelo proposto por Yudin *et al.*[56] em 1998 acerca da agregação de asfaltenos. Baseado em resultados de espalhamento dinâmico de luz adaptado a fluidos opacos, os autores indicaram que a agregação em soluções de alcanos segue duas leis cinéticas: a agregação limitada por reação (RLA) e a agregação limita por difusão (DLA), a depender do tamanho inicial da partícula. Também foi feita a associação da cinética de agregação com a quantidade de vanádio na amostra, relatando uma maior precipitação em sistemas com maior concentração do metal.[56]

Recentemente, um estudo[57] conduzido em meio heterogêneo, devido à presença de sólidos inorgânicos, mostrou a importância de replicar condições reais. Em meios homogêneos, a cinética de precipitação é lenta. No entanto, na presença de sólidos inorgânicos, a precipitação de asfaltenos ocorre rapidamente (eventos de até cerca de 6 h). O perfil observado pelos autores foi explicado através de um modelo combinando agregação homogênea e nucleação heterogênea limitada por difusão. A importância desses dois mecanismos varia com o poder de solvatação do solvente, sendo a agregação homogênea mais importante apenas em solventes pobres com elevada quantidade de precipitado.

1.6 Técnicas empregadas nesta tese

Nesta seção, serão descritos os fundamentos, uma contextualização histórica e algumas aplicações das diferentes técnicas empregadas nesta tese de doutoramento.

1.6.1 Técnicas de espalhamento

As técnicas de espalhamento (de luz, raios X ou nêutrons) de alta intensidade tornou possível a compreensão das escalas mesoscópicas (entre a escala atômico-molecular e o limite macroscópico) e da dinâmica da matéria.[58] Assim, é possível, por exemplo, fazer estudos cinéticos de eventos na escala de milissegundos.

Tais técnicas fornecem informações estatísticas com relação às dimensões das estruturas supramoleculares, podendo ser interpretadas a partir de modelos, que possibilitam a descrição morfológica das estruturas, o que é de grande interesse científico e tecnológico.[58]

O foco desse trabalho se dará na utilização do espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), que permite a descrição de objetos na escala nanométrica a submicrométrica.[59]

O desenvolvimento de SAXS se deu principalmente com o sucesso da terceira geração de fontes de luz síncrotron. A melhoria na intensidade do sinal gerou uma melhoria na resolução do espalhamento de estruturas biológicas e matéria mole.[59] Assim, a técnica se tornou uma ferramenta importante na descrição de sistemas coloidais complexos, como amostras de solo, petróleo, polímeros, ou até mesmo dendrímeros de DNA.[58,59]

A Figura 9 mostra um esquema da instrumentação de um experimento de SAXS, empregando um feixe colimado de uma fonte de radiação síncrotron, por exemplo. Em experimentos convencionais de SAXS, o feixe tem tamanho de aproximadamente 100 μm e é focalizado no detector. A magnitude do vetor de espalhamento é definido por $q = (4\pi/\lambda)\,\mathrm{sen}(\theta/2)$, sendo λ o comprimento de onda do raio X incidente e θ o ângulo de espalhamento.[59]

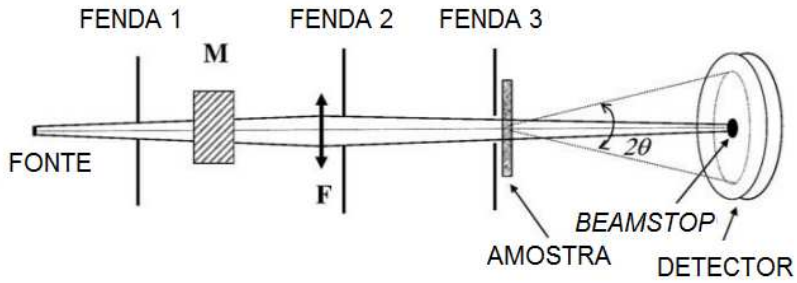


Figura 9. Instrumentação de SAXS.[59] *M e F são o monocromador e o sistema de focalização óptica, respectivamente. Adaptado de Narayanan, T. High Brilliance Small-Angle X-Ray Scattering Applied to Soft Matter. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2009, 14 (6), 409–415., Copyright 2009, com permissão de Elsevier.*

O princípio por trás de medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo consiste na radiação que atravessa a amostra e interage com todos os

elétrons da mesma, que passam a oscilar senoidalmente. Assim, cada elétron espalha a radiação incidente, e as ondas secundárias interferem umas com as outras, construtiva e destrutivamente, conduzindo à formação de padrões de espalhamento.[60,61]

Assim, como o padrão de interferência depende da interação da radiação com os elétrons da amostra, a figura de interferência obtida pode ser tida como um mapa de distribuição de densidade eletrônica. Além disso, a flutuação dessa densidade eletrônica está relacionada com a forma e o tamanho do objeto espalhador.[60]

A escala de tamanho investigada depende do ângulo de difração. Quanto maior esse ângulo, menor a escala de tamanho. Nessa região, têm-se os experimentos de espalhamento de raios X a grande ângulo (WAXS), empregado para determinar a estrutura cristalina. Enquanto a escala sondada por SAXS se dá na região da microestrutura.[61]

No entanto, padrões de difração podem ser investigados por SAXS de estruturas líquido-cristalina. Por serem menos ordenados que um sólido cristalino convencional, suas unidades de repetição ocorrem na região investigada por SAXS, e a distância entre os picos de difração seguem um padrão, que pode ser empregado na identificação do tipo de arranjo adotado pelo material.[60]

A investigação da forma e do tamanho das partículas, associadas entre si ou não, é feita através da interpretação das curvas de espalhamento obtidas experimentalmente através de modelos matemáticos. Existem modelos disponíveis na literatura para diferentes geometria e sistemas, como micelas, partículas esféricas, cilíndricas, novelos poliméricos, entre outros. Assim, é possível extrair importantes informações como dimensões do material e polidispersidade do mesmo.[60,61]

No entanto, para descrever sistemas mais complexos, como estruturas fractais ou de organização hierárquica, com diferentes níveis de associação e alta polidispersão, o uso de tais modelos discretos se torna oneroso. Nesse sentido, Beaucage[62] propôs um modelo multiníveis, sendo cada nível composto por uma regime de Guinier (empregado no ajuste do raio de giro da maioria dos objetos)[60,63] e uma lei de potência (Porod, que fornece informações sobre a natureza da estrutura do nível em questão)[63].

Assim, uma estrutura hierárquica é descrita em níveis estruturais, sendo o último nível de organização completamente arranjado pela organização do anterior.[64]

A vantagem na utilização deste modelo empírico é a redução do número de parâmetros livres, o que facilita o ajuste por parte do experimentalista para a obtenção de informações fundamentais sobre a natureza do objetos analisados.[63,64]

Considerando que a agregação dos asfaltenos ocorre em multietapas,[9] a utilização do modelo de Beaucage no ajuste das curvas de espalhamento pode resultar em importantes informações sobre os diferentes níveis de organização dos agregados.

Medidas de SAXS[65] foram empregadas no estudo de agregados de asfaltenos, que revelou um arranjo coloidal do asfaltenos em diferentes tamanho, com raio de giro entre 3-6 nm, determinado pela aproximação de Zimm.

1.6.2 Técnicas de microscopia

A microscopia, em geral, desenvolveu-se da necessidade de se observar estruturas cada vez menores. Existem diferentes tipos de microscopia, entre elas, a microscopia óptica, a microscopia de varredura por sonda, a microscopia eletrônica e a microscopia por raio-X. Neste trabalho, dar-se-á um enfoque para microscopia óptica e de varredura por sonda, que serão detalhadas nesta seção.

A ciência do imageamento é uma disciplina relativamente nova, datando da década de 1980.[66] No entanto, o desenvolvimento dessa ciência começou na Antiguidade. O primeiro relato de uma peça de vidro sendo empregada para concentrar os raios solares data de 424 a.C. por Aristófanes. Cleómedes, por sua vez, estudou a difração ainda em 50 a.C.. Assim, o desenvolvimento de lentes trouxe a possibilidade de desenvolver a microscopia óptica e a eletrônica, mais tarde. Porém muito desses estudos e tecnologias foram esquecidos durante a Idade Média na Europa. Nesse sentido, apenas em 1268 d.C. Rogers Bacon descreveu o uso de lentes para correção da visão. Enquanto em 1590, houve a invenção do microscópio de duas lentes por Hans e Zacharias Janssen. Outro fato importante ocorreu em 1608, com a invenção do telescópio por Hans Lipershey. Já, em 1886, Carl Zeiss desenvolveu lentes objetivas apocromáticas, que minimizavam aberrações esféricas e distorções de cor, o que conduziu a ampliação e disseminação do uso dessa instrumentação.[66]

A obtenção de uma imagem significa traduzir em uma representação visual alguma propriedade da matéria, como reflexão, emissão, absorção ou transmissão de radiação eletromagnética.[66]

A representação da realidade por meio de imagens sempre esteve presente em nossa sociedade, desde a Antiguidade, em que o cotidiano era descrito através das pinturas rupestres. A necessidade de se ter uma representação real de sistemas nanométricos e micrométricos aliou-se à microscopia,[66] que passou a ser empregada para descrever o estado da arte e a comprovar ou refutar modelos propostos com base em medidas indiretas. As técnicas de microscopia são então empregadas em diferentes áreas, desde a

medicina e a microbiologia até a química de superfícies e a manufatura de dispositivos eletrônicos.

1.6.2.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica, também chamada de microscopia por luz, emprega a luz visível e um sistema de lentes para obter a magnificação do objeto de interesse. Nas últimas décadas, ocorreu um grande desenvolvimento na tecnologia envolvida neste campo da ciência, como o avanço no imageamento digital e melhoria no *design* de lentes (o que evita aberrações de imagem).[66]

Uma imagem óptica nada mais é do que uma mapa espacial de uma das seguintes propriedades do objeto observado: transmitância, refletividade ou emissividade. Trata-se de uma projeção de um objeto de três dimensões sobre um plano de observação.[66]

A imagem é formada quando a luz proveniente da lâmpada do microscópio é condensada e focalizada no objeto de interesse. Parte da luz passa sem perturbação em seu caminho. Outra parte, no entanto, é desviada.[66] Simplificadamente, a imagem ampliada de um objeto é criada por meio de uma lente objetiva. Essa imagem é então ampliada por um segundo sistema de lentes, ocular, permitindo sua visualização.[67]

Com microscópios otimizados e lentes de qualidade, é possível obter uma resolução melhor que 0,2 µm. O uso de fontes de luz com comprimento de onda na região do ultravioleta melhorou ainda mais essa resolução (0,1 µm), porém requer o uso de lentes de quartzo.[67] Fica evidente que a resolução do microscópio aumenta com a redução do comprimento de onda da fonte de luz empregada. No entanto, a melhoria da resolução é limitada pela difração da fonte de radiação, que é descrita pelo critério de Rayleigh. A separação angular mínima para que dois objetos possam ser distinguidos é aquela em que o máximo central de um dos objetos coincide com o primeiro mínimo da figura de difração do segundo objeto.[67] Com a focalização da amostra por meio de um feixe de elétrons acelerados por 50 kV, por exemplo, tem-se um comprimento de onda cerca de dez mil vezes menor que a luz verde, o que amplia a resolução de tais microscópio eletrônicos para a faixa nanométrica (1-10 nm).[21]

A aplicação dos microscópios ópticos ocorre em diferentes áreas, como biotecnologia, pesquisa farmacêutica, química forense, química de superfícies e revestimentos, microbiologia, estudo do crescimento de grãos, entre outras.[66]

A microscopia óptica tem sido empregada também para acompanhar o crescimento de agregados de asfaltenos pelo aumento da concentração de um floculante e na determinação do *onset*.[16,69] Os resultados mostraram inclusive que os agregados crescem a partir da escala nanométrica até a escala micrométrica, identificável a partir de um microscópio óptico. Além disso, com o decorrer do tempo, superfícies em que não se observavam agregados,

passaram a evidenciar o crescimento dos mesmos. Isso revela que o estudo da cinética de deposição é um fator importante e a própria microscopia óptica pode ser empregada para essa finalidade.[69]

Estudos a partir da observação por um microscópio óptico mostram ainda que o tamanho das partículas de 1 a 4 μm não se alteram com o aumento da concentração do n-heptano, porém a quantidade de objetos aumenta.[70]

1.6.2.2 Microscopia confocal por varredura por laser

A microscopia confocal emprega um ponto de luz de varredura e um orifício (*pinhole*) para evitar que a luz fora de foco alcance o detector.[71] Em comparação com um microscópio óptico convencional, a microscopia confocal permite alcançar uma resolução ligeiramente superior devido à maior intensidade do feixe focalizado, porém ainda esbarrando no limite de difração da luz.[71,72] Além disso, o microscópio confocal permite a realização de cortes ópticos do objeto analisado em escala nanométrica, capacitando a descrição em três dimensões da amostra.[71] Também é possível fazer o controle da profundidade de campo, eliminando ou reduzindo informações da vizinhança.[72] Por essa razão, a técnica se tornou muito importante nas áreas de ciências biológica e médica, permitindo a observação de células com alta seletividade, por exemplo.[72]

O princípio fundamental da operação desse tipo de microscópio é o uso de filtros para eliminar luz, brilho ou sombras fora de foco, em objetos cuja espessura excedem imediatamente o plano focal. Isso aumentou a facilidade de obtenção de imagens de alta qualidade.[72]

A varredura por laser é baseada no uso de dois espelhos oscilantes. Um dos espelhos varre o feixe incidente ao longo do eixo rápido (por exemplo, a direção horizontal), enquanto o outro espelho varre o eixo lento (por exemplo, a direção vertical). Esse procedimento permite a coleta de uma imagem em duas dimensões, que pode ser repetido no mesmo foco, levando à obtenção de uma série temporal de imagens. Por outro lado, o foco pode ser verticalmente alterado, obtendo-se então uma mapa tridimensional do objeto.[71]

Instrumentos mais modernos são equipados com multissistemas de laser (de três a cinco), o que permite o ajuste do comprimento de onda e da intensidade do feixe. Além disso, se acoplados com fotomultiplicadoras com alta eficiência nas regiões ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo, tais microscópios podem ser empregados na análise de fluorescência emitida. Isso significa a possibilidade de sondar características químicas específicas de acordo com o fluoróforo, conferindo seletividade à análise.[72]

Historicamente o conceito de microscopia confocal surgiu em meados de 1950, desenvolvido por Marvin Minsky com a intenção de fazer imagens de encontros neurais. Sua invenção, no entanto, permaneceu esquecida

provavelmente pela falta de fontes de luz intensas, que eram necessárias para a obtenção da imagem; e de computadores com alta capacidade de armazenamento. Outra invenção importante foi feita por M. David Egger. Ela consistia no primeiro sistema de varredura mecânica em um microscópio confocal. As primeiras imagens publicadas empregando esse aparato ocorreram em 1973. Durante as décadas de 1970 e 1980, ocorreu o desenvolvimento de novos computadores e tecnologia do laser. Além disso, novos algoritmos para manipulação digital de imagens surgiram. Isso conduziu ao aumento do interesse pela microscopia confocal.[72] É importante destacar ainda que a técnica é não-invasiva, podendo inclusive ser empregada na análise de seres vivos em diferentes condições.[72]

Por permitir a análise de objetos rugosos (diferentes planos focais), a microscopia confocal já foi empregada no estudo do crescimento de agregados de asfalteno.[73] Os autores sugerem que, em baixas concentrações de floculante, a agregação se deve à associação molecular dos asfaltenos. Ao aumentar a concentração do floculante, no entanto, a agregação se dá pela auto-associação dos flocos,[73] e a interação deixa de ser tão específica.

Outro trabalho analisou misturas óleo-floculante em diferentes distâncias em relação ao *onset*, associando ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand. Foi observado, em baixos valores de parâmetro de solubilidade, um crescimento mais rápido e um tamanho médio dos agregados maior. Os autores indicaram ainda que as diferenças na dinâmica se devem principalmente à estabilidade do óleo, independentemente do teor de asfalteno. Além disso, o estudo na concentração do *onset*, porém a partir de misturas diferentes de floculantes, indicam o mesmo mecanismo cinético, apesar das taxas de agregação serem distintas.[74]

1.6.2.3 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) faz parte das técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM). SPM se divide em AFM e STM (microscopia de tunelamento). Nesses microscópios, a imagem é obtida através da varredura da amostra por uma ponteira. No entanto, STM emprega uma ponta condutora afiada como sonda, enquanto AFM usa um *cantilever* microfabricado com uma ponta afiada como um transdutor de força.[75] A técnica é bastante versátil, uma vez que a simples troca da ponta pode permitir a realização de mapas magnéticos, mecânicos, topográficos, capacitivos, entre outros.[75] A ponta de um AFM pode ser inclusive empregada para a nanolitografia, permitindo a nanofabricação de padrões. Similarmente, a ponta pode ser empregada para depositar material biológico em regiões específicas. Pontas magnetizadas podem ainda mudar a orientação magnética de algum domínio de interesse da amostra.[75] O desenvolvimento de técnicas de SPM trouxe muitos impactos positivos em diferentes áreas, como tribologia, ciências

dos materiais, bioquímica, biologia, eletroquímica, informática e medicina.[75] As técnicas de SPM são descritas como “os olhos e os dedos necessários para a manipulação e medidas em nanoestruturas”.[76]

A ascensão da técnica se deu a partir do desenvolvimento do primeiro microscópio de tunelamento, com a obtenção de imagens com resolução atômica, em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, ambos cientistas da IBM Zurich. Essa invenção conduziu esses cientistas a ganharem o prêmio Nobel em física em 1986.[75]

No entanto, a técnica de STM está limitada a amostras condutoras e semicondutoras. Assim, em 1986, Binnig, Quate e Gerber inventaram o primeiro microscópio de força atômica, permitindo a análise de amostras isolantes, conferindo ainda mais versatilidade à técnica.[75]

O princípio básico de operação de um AFM é sua sensibilidade a forças pequenas (10^{-7} – 10^{-12} N). Ruídos externos devem ser minimizados, assim as pontas geralmente oscilam em frequências acima de 2 kHz, removendo a interferência da vizinhança.[75]

A configuração típica de um microscópio de força atômica é mostrada na Figura 10. A medida da topografia da amostra é baseada na deflexão do *cantilever* devido à interação ponta-superfície. Essa deflexão é sondada por um sistema de laser focalizado no *cantilever*, enquanto seu feixe refletido é focalizado em um fotodiodo. O cantilever é preso a uma base piezoelétrica, o que permite a oscilação da ponta.[75]

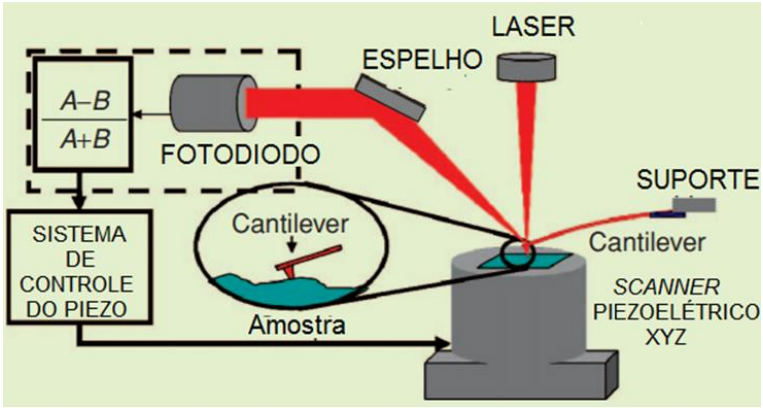


Figura 10. Configuração típica de um microscópio de força atômica.[75] *© 2008 IEEE. Adaptado, com permissão, de Salapaka, S. M., Salapaka, M. V. Review: Scanning Probe Microscopy. IEEE Control Syst. Mag. 2008, No. April, 65–83.*

A força de interação ponta-amostra pode ser caracterizada pela força Lennard-Jones, que faz um balanço entre as forças atrativas de Van der Waals e as forças repulsivas.[75] O AFM apresenta diferentes modos de operação, entre eles, existe o modo de contato (ou estático), em que a ponta está sempre em contato com a amostra. Nesse modo, o microscópio pode operar à força constante, acompanhando a topografia; ou à altura constante, alterando a

intensidade da interação ponta-amostra. A segunda metodologia permite a obtenção de resolução atômica.[77] O equipamento também pode operar em modo dinâmico (*tapping*; AM-AFM), em que a amplitude de oscilação é modulada. Esse modo de operação apresenta várias vantagens em relação ao anterior. Por operar na frequência de ressonância e interagir com a amostra à medida que a sonda "bate" na superfície, tal interação é mais suave em relação ao modo estático. Assim, é possível preservar as características de amostras, mesmo sendo frágeis.[77]

A partir da instrumentação do AFM e em amplitudes de oscilação adequadas (faixa típica de 2-50 nm),[75] é possível extrair informações sobre propriedades mecânicas da amostra. Quando a interação entre o *cantilever* oscilante e a amostra muda, a frequência de ressonância deve mudar. Essa alteração se dá para frequências menores para forças atrativas, enquanto, para forças repulsivas, têm-se frequências maiores. Consequentemente, a fase em uma frequência fixa muda quando a interação da amostra-*cantilever* se altera, por exemplo, pela alteração de propriedades mecânicas de um material,[77,78] conforme mostrado na Figura 11. No entanto, o desafio na interpretação de imagens resultantes da alteração da fase está em considerar que ela é resultado de uma convolução de múltiplas propriedades do material, como adesão, rigidez (módulo), dissipação e viscoelasticidade. Assim, pode ser difícil interpretar o contraste de fase em relação às propriedades individuais do material.[77]

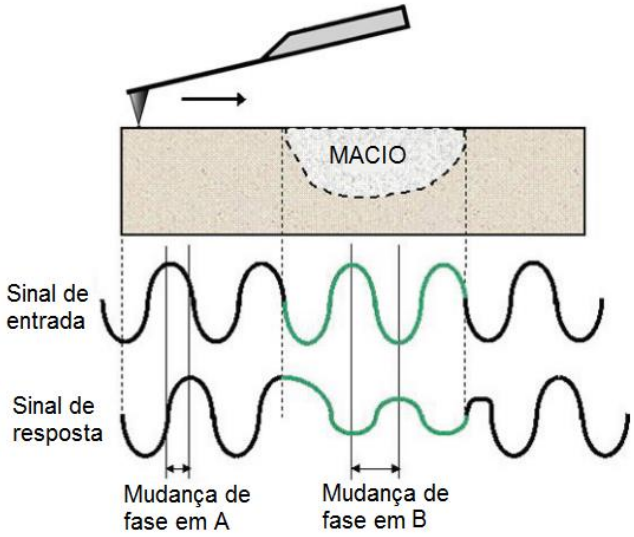


Figura 11. Mudança de fase devido à alteração de propriedades mecânicas de um material. Adaptado da referência [78].

Além disso, a técnica pode ser empregada com modos avançados de operação, extraindo-se informações elétricas (relativas – EFM, microscopia de força elétrica; e absolutas – KFM, microscopia Kelvin), magnéticas e capacitivas.[77]

Também é possível fazer espectroscopia de forças através de curvas força *versus* distância. São realizadas medidas ponto a ponto, o que possibilita, por exemplo, a criação de mapas de adesão e dureza de uma amostra. A curva produzida durante a interação ponta-amostra (aproximação e afastamento) pode gerar seis informações importantes, como mostrado na Figura 12. Primeiro, durante a aproximação do *cantilever*, se houver forças atrativas ou repulsivas entre a ponta e a amostra, elas podem ser mensuradas através do coeficiente angular em um gráfico de deflexão *versus* distância (A). Segundo, o *cantilever* se adere à superfície pela ação de forças capilares (B). No ponto C, tem-se a contribuição de forças repulsivas, quando sonda e amostra ainda estão em contato. Já no movimento de volta, observa-se a ação de forças repulsivas, que que a ponta se mantém inflexível (D). Uma vez que a ponta se "descola" da superfície, vencendo as forças adesivas (E), o *cantilever* pode retornar a posição inicial, sem sofrer perturbações pela ação da amostra (F).[77]

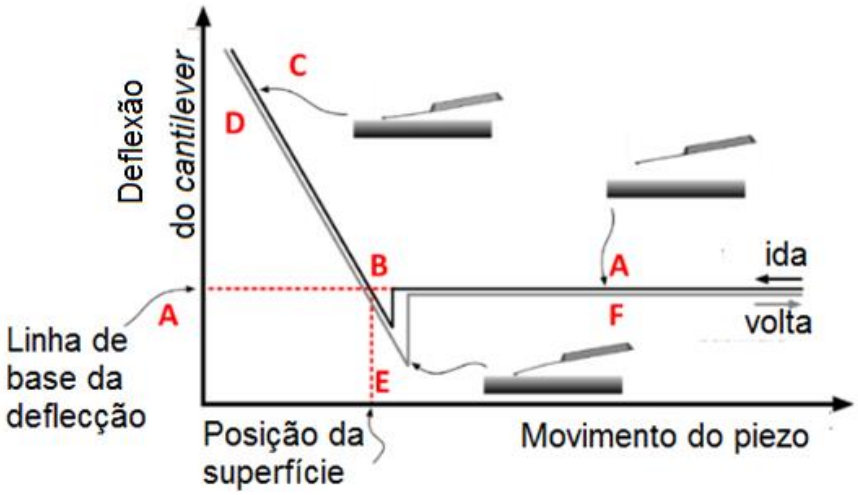


Figura 12. Curva modelo de espectroscopia de forças, em que se observa a deflexão do cantilever versus posição do piezo. Adaptado da referência [77].

A técnica de AFM apresenta a possibilidade de ser aplicada para análise de materiais condutores, semicondutores, polímeros, materiais biológicos, entre outros. Além disso, apresenta vantagens em relação às técnicas de microscopia eletrônica, por não exigir que a amostra seja condutora. Além de poder ser empregada em análise *in situ*, sem o acondicionamento da amostra em câmara de vácuo. Assim é possível inclusive que esses microscópios possam ser empregados na obtenção de imagens de movimento celular que ocorrem na escala de tempo dos minutos.[79]

Além disso, a técnica de AFM pode inclusive ser empregada para a direta visualização moléculas, sob condições bem específicas. Nesse sentido, um estudo proposto pela IBM Zurich[46] mostrou moléculas presentes na fração de asfaltenos. A resolução atômica no plano x-y foi obtida através de uma instrumentação especial sob algumas condições especiais. Entre elas, o

substrato empregado foi um monocristal de cobre (111) parcialmente recoberto com ilhas de duas monocamadas de cloreto de sódio. A ponteira, por sua vez, foi preparada com um feixe de íons focalizado, funcionalizada de modo a obter uma única molécula de monóxido de carbono na ponta. Finalmente, as medidas foram conduzidas a aproximadamente 5 K, sob ultra-alto vácuo (cerca de 1×10^{-13} bar).

No entanto, em geral, ao empregar a técnica de AFM, o foco das medidas está na altura das estruturas, uma vez que essa dimensão não é afetada pelo formato da ponteira. Enquanto, a maioria dos artefatos relatados nas imagens se dá no plano x-y (lateralmente), devido à convolução ponteira-superfície.[89]

Portanto, a imagem de topografia de AFM tem inerente a ela um artefato dada essa convolução. Para partículas individuais, as medidas no eixo z são reais e podem ser empregadas para estimar o tamanho das partículas. Em um caso geral de um objeto individual e uma ponteira, em que ambos tenham poucos nanômetros, existirá um alargamento no plano x-y. Como consequência, esse efeito pode resultar na perda de resolução espacial. O aumento da resolução espacial pode ser atingido com ponteiras com alta razão de aspecto.[90]

No entanto, mesmo com ponteiras extremamente afiadas, existirá uma limitação lateral para partículas individuais, independentemente do tamanho dos objetos. Para partículas coalescidas (átomos ou moléculas), por outro lado, a medida no plano x-y se torna real, no entanto, a medida no eixo z não pode mais ser empregada. A Figura 13 evidencia esse efeito.

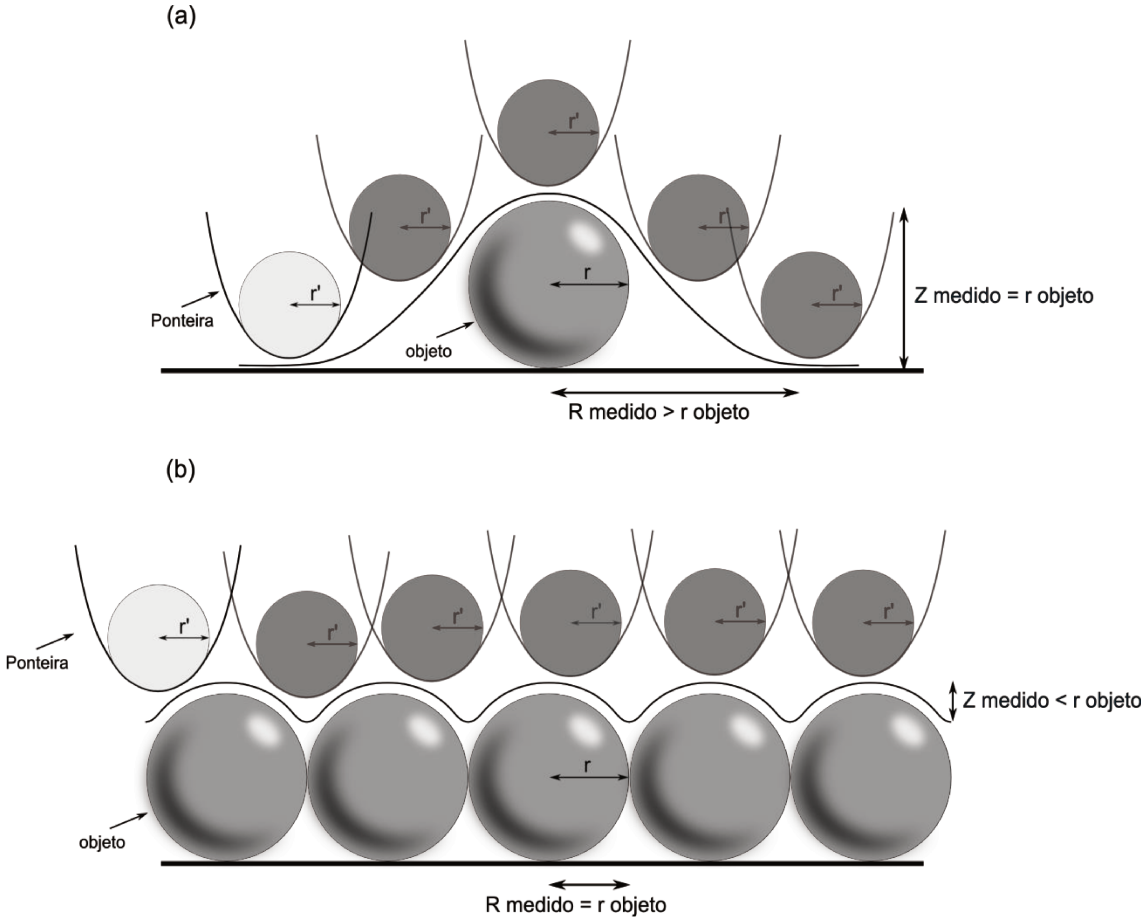


Figura 13. Medidas de AFM de (a) uma partícula individual e (b) partículas coalescidas. r é o raio do objeto, r' é o raio da extremidade da ponteira de AFM. A linha preta é a trajetória da ponteira durante a varredura.

Na Figura 13a, observa-se o alargamento lateral, que se torna mais importante à medida que *r* se aproxima de *r'*. Já a Figura 13b mostra que não ocorre o alargamento lateral quando as estruturas estão coalescidas. O grupo da IBM Zurich[46] obteve imagens livres do alargamento lateral uma vez que suas moléculas podem ser tratados como átomos coalescidos.

Assim, é importante enfatizar a ampla faixa de aplicações da técnica, podendo ser empregadas para sondar partículas na faixa atômica até alguns micrômetros a depender da ponteira e condições experimentais escolhidas. Além disso, também é possível obter informações além da topografia, como o comportamento elétrico da amostra e um perfil de contraste de fase, que indica materiais com propriedades mecânicas diferentes. Todas essas medidas podem ser feitas a temperatura e pressão ambiente, o que conduz, em alguns casos, a um número menor de etapas de preparo de amostra.

No campo de estudo de asfaltenos, resultados obtidos a partir de medidas de força de superfície empregando um microscópio de força atômica mostram interações repulsivas entre duas superfícies recobertas com asfalteno em um bom solvente associada à repulsão estérica. Por outro lado, em um

mau solvente, observou-se a adesão entre as duas superfícies (agregação para evitar o contato com o floculante), resultado da atração oriunda das forças de van der Waals.[80] Um segunda observação é que a repulsão observada em um bom solvente é resultado do intumescimento do filme. Enquanto em heptano, a estrutura é contraída, conduzindo ao colapso e redução da distância mínima entre os asfaltenos. Essa observação indica um comportamento similar dos asfaltenos a novelos poliméricos em bom e mau solvente. Portanto, a solubilidade de grupos na superfície de um agregado determinará se eles se estendem em direção à solução ou se colapsam na superfície agregada.[81]

Um dos primeiros trabalhos de adsorção de asfaltenos em superfícies foi publicado por Toulhoat *et al.* em 1994.[82] O processo de adsorção foi feito em mica utilizando soluções de asfaltenos de diferentes poços. Objetos alongados de 2 nm x 30 nm foram observados, bem como objetos maiores na escala de micrômetros e espessura de 10-20 nm. Essas estruturas apresentam morfologia de dedos, descritos como objetos fractais que são resultado da desestabilização de objetos menores e sua subsequente agregação por processos de nucleação heterogênea.[82]

O resíduo final de destilação do petróleo (asfalto) também foi estudado por Loeber *et al.* Os autores descreveram a dificuldade de obtenção de imagens devido à presença de óleo. Nesse sentido, ocorre uma forte adesão entre a amostra e a ponta, além da alta viscosidade das estruturas, dificultando a varredura. Eles ainda descrevem a morfologia das amostras de asfalto contendo uma estrutura de rede formada por fases suaves e ásperas, sobrepostas por uma estrutura periódica, chamada de estrutura “abelha”. O tamanho médio das partículas observadas foi de 100 nm.[83]

O tratamento de amostras de asfalto (asfalteno, resina e malteno) com tolueno e n-heptano, para verificar a morfologia de asfaltenos e maltenos, respectivamente, foi feito por Pizzorno *et al*. Os autores relataram a mesma estrutura de abelha para as amostras de asfalto. No entanto, após tratamento com tolueno ou n-heptano essa estrutura era perdida. Afirmam ainda que a presença de estrutura do tipo abelha na amostra de asfalto se deve à presença de asfaltenos dispersa em uma matriz de malteno.[84]

Goual *et al.* estudaram filmes de asfaltenos empregando uma microbalança de quartzo. As superfícies foram analisadas por AFM e revelaram um decréscimo no tamanho dos agregados adsorvidos com o aumento da cadeia carbônica do alcano empregado como floculante.[85]

Recentemente, a técnica de AFM foi empregada no estudo de frações de asfaltenos obtidas a partir da precipitação com n-heptano ou propano. Os autores descreveram a formação de agregados sobre a superfície. No entanto, observaram uma morfologia diferente na estruturação dos asfaltenos sobre a superfície, devido à maior quantidade de resinas quando a precipitação era feita com propano. Assim, uma menor rugosidade relativa era observada nas

amostras de asfaltenos precipitados por propano, o que sugere que as resinas preenchem os espaços vazios.[86]

No entanto, a maioria desses estudos envolve a análise de sistemas modelos ou a deposição de asfaltenos de amostras de óleo em que um floculante foi utilizado. O uso de ambas as metodologias são aceitáveis, porém não representam a situação real de asfaltenos no óleo cru.

Poucos estudos tiveram como foco a análise diretamente no óleo.[87,88] A metodologia reportada na literatura descreve a exposição da superfície ao óleo seguido da remoção do seu excesso pela imersão da superfície em um solvente por um tempo pré-determinado. Esses estudos mostram a possibilidade de identificar os agregados de asfaltenos por imagens de topografia de AFM diretamente do óleo. Porém, não exploraram modos de contrate de fase, que resultaria em ganho de informação com relação a características mecânicas da amostra.

1.6.3 Microbalança de cristal de Quartzo

O interesse no uso na microbalança de cristal de quartzo (QCM) se deu pela possibilidade de medida direta de massa. Essa questão é de grande interesse para diferentes áreas da química e da física, como no estudo de crescimento de filmes, condensação, evaporação, decomposição, oxidação, redução, adsorção, dessorção, entre outros.[91]

A QCM é um instrumento que apresenta elevada sensibilidade e permite a medida de pequenas massas.[92] A sensibilidade teórica de uma QCM operando a 6 MHz é de 81,5 Hz μg^{-1} cm^2.[93] Seu funcionamento é baseado no efeito piezoelétrico.[94]

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880, por Pierre e Jacques Curie. Eles observaram que a pressão exercida em um pequeno pedaço de quartzo causa um potencial elétrico entre superfícies do material, e que a aplicação de potencial conduz a uma deformação mecânica.[91] Ao remover o potencial, no entanto, o cristal restaura sua orientação original.[92]

A propriedade piezoelétrica ocorre em sólidos iônicos que cristalizam em estruturas sem um centro de inversão.[91] O quartzo é o material mais empegado para o desenvolvimento de instrumentos que contêm osciladores baseado no efeito piezoelétrico. Isso se dá por motivos históricos e por sua disponibilidade comercial. Existem muitas maneiras de cortar os cristais de quartzo, e cada corte tem um modo vibracional diferente, tendo também importante efeito sobre a frequência de ressonância. É possível, por exemplo, obter cristais pouco sensíveis a alterações da temperatura, em que alterações resultam apenas em pequenas mudanças na frequência.[92]

Foram realizados vários estudos sobre as propriedades piezoelétricas dos cristais de quartzo, avaliando, por exemplo, o efeito de relaxamentos, propriedades inelásticas, contribuição de revestimento sobre a superfície do

cristal.[91] Lord Rayleigh mostrou que pequenas alterações do momento de inércia pela alteração da massa em um cristal de quartzo conduz a perturbações mensuráveis na frequência de ressonância.[95] Mason foi um dos primeiros pesquisadores a estudar a elasticidade de cisalhamento e a viscosidade de líquidos, realizando medidas em frequências ultrassônicas.[96] Sauerbrey sugeriu o uso de um oscilador de cristal de quartzo para medir a espessura de filmes finos, mostrando, em vácuo, que a mudança na frequência de ressonância é proporcional à massa depositada.[97]

Em geral, a QCM era aplicada para medidas em vácuo ou meios gasosos. Porém estudos de 1982 mostraram que era possível obter sinais estáveis com o cristal imerso em líquidos, o que ajudou a disseminar a técnica em áreas de eletroquímica, ciências biomédicas e tribologia.[98]

Existem instrumentos que, além da variação da frequência de ressonância, são capazes de medir a dissipação da energia por período de oscilação, sendo referenciada como QCM-D. A dissipação está relacionada com a viscoelasticidade do filme.[99]

Essa técnica tem sido empregada na caracterização de precipitação, adsorção e deposição de asfaltenos, especialmente em sistema modelo, uma vez que o estudo desses depósitos sobre superfícies é de grande interesse por parte da indústria.

Goual e colaboradores realizaram medidas em sistemas diluídos com n-alcanos e tolueno, a fim de caracterizar a interação entre o óleo e a superfície sob condições de fluxo. Os autores observaram que o filme de asfalteno adsorvido se torna mais viscoelástico à medida que a concentração do n-alcano se aproxima à concentração do *onset*. Por outro lado, nos sistemas que o solvente foi o tolueno, filmes rígidos foram obtidos, com espessura de 3,5 nm, independente da concentração de asfalteno.[85]

Zahabi *et al.*[100] relataram medidas cinéticas em sistema modelo, com 16 h de aquisição de dados, mostrando que um estado estacionário não é atingido durante esse período. Além disso, os autores mostraram que a deposição ocorre em estruturas de multicamadas, com uma possível alteração da estrutura ou deposição de nanoagregados. Além disso, os autores mostraram que a deposição de asfaltenos depende do procedimento de extração. Os autores trabalharam com diferentes frações de asfaltenos, uma extraída com n-pentano e outra com n-heptano. O estudo mostrou que a deposição é maior para o asfalteno extraído com n-pentano, indicando que polidispersidade desempenha papel importante da deposição da superfície do cristal. Os autores também avaliaram o efeito do recobrimento do cristal com aço carbono, ouro e óxido de ferro. No caso do ouro, observou-se a menor deposição. Enquanto com o revestimento de aço carbono, a deposição foi máxima.

Carrier *et al.*[101] empregaram um ressonador de cristal de quartzo para determinar o *onset* da precipitação de asfaltenos. Os dados indicaram que a frequência e a dissipação são extremamente sensíveis à floculação de

asfaltenos. No entanto, mudanças na frequência de ressonância devido à variação da viscosidade do meio e à adsorção de asfalteno aumentam ao longo do tempo. Como a adsorção é anterior à floculação, medidas de frequência não podem ser traduzidas em medidas de *onset*. No entanto, mudanças na dissipação relacionam-se apenas com mudanças na viscosidade, e pode ser empregada na detecção do início da floculação. Os autores ainda indicam a possibilidade de empregar o sistema sob pressão no estudo de floculação na descompressão de óleo vivos.

Estudos de modelagem realizados por Chapman e colaboradores de óleo diluído em heptol mostraram a presença de um efeito de carregamento de líquido (líquido preso na estrutura dos depósitos de asfaltenos).[102] Assim, a tradução dos dados em medidas de massa é dificultada. Esse efeito, no entanto, é negligenciável em sistemas modelo. Os resultados mostraram ainda que a deposição é governada pela adsorção inicialmente, sendo a interação entre asfalteno e a superfície dominante. Com o passar do tempo, a interação asfalteno-asfalteno se torna mais importante, e o uso de constantes de precipitação e deposição se tornam necessárias para o ajuste dos dados.[102]

Finalmente, Ekholm e colaboradores estudaram a deposição de asfaltenos e resinas. Os autores mostram que o depósito de resinas ocorre como monocamadas rígidas, enquanto os asfaltenos se depositam como agregados. O estudo da mistura de tais compostos mostrou a formação de depósitos menos rígidos, sugerindo a formação de agregados mistos.[103]

1.6.4 LUMiSizer

A centrífuga analítica LUMiSizer permite medir mudanças na luz transmitida a cada intervalo de tempo por toda a extensão de uma cubeta. O equipamento emprega a tecnologia STEP (*Space and Time resolved*), baseada em duas teorias importantes, a lei de Lambert-Beer e a lei de Stokes.[104] A primeira relaciona a intensidade da luz transmitida com a concentração de objetos. Enquanto a segunda associa a taxa de separação (refletida na taxa de alteração dos perfis) com o tamanho dos objetos.[104] Experimentalmente, a fonte de luz ilumina a amostra paralelamente em toda a extensão da amostra, e a luz transmitida é detectada por múltiplos sensores com resolução micrométrica.[105]

A análise da alteração do perfil de luz transmitida ao longo da cubeta pode ser empregada para identificação do tipo de processo de separação que está ocorrendo com dada amostra, como sedimentação, floculação, cremeação, coalescência e inversão de fase.[106,107] Assim, essa ferramenta se torna poderosa na caracterização e no controle de qualidade de dispersões.[108]

A Figura 14 apresenta um esquema representando o funcionamento básico da centrífuga analítica LUMiSizer.[106] Enquanto a Figura 15 apresenta

dois exemplos que indicam como caracterizar a separação de fase de dispersões.[107]

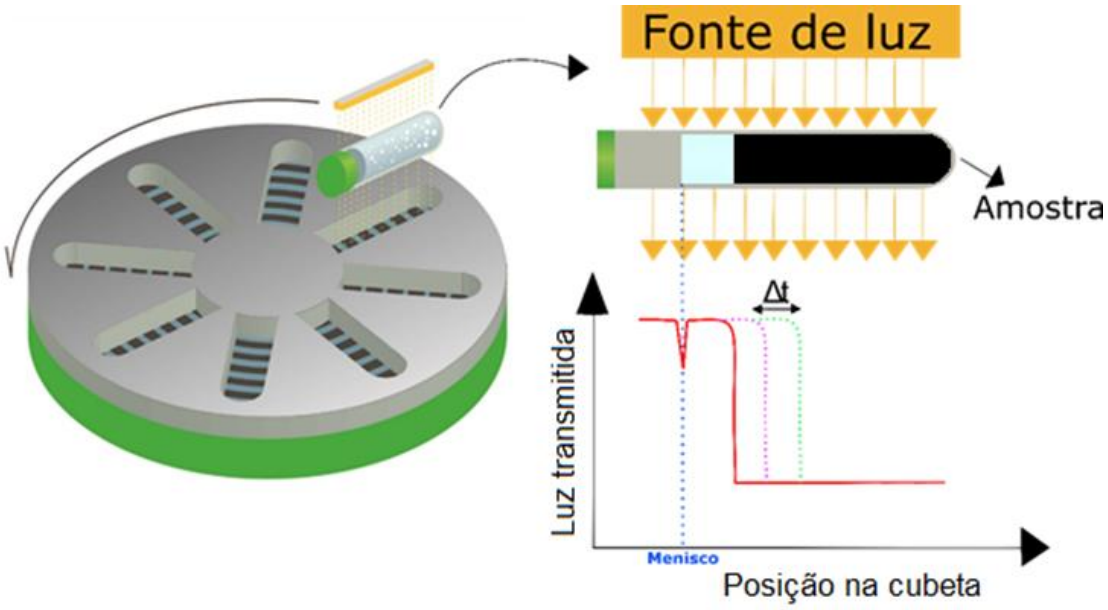


Figura 14. Esquema representando o funcionamento da centrífuga analítica LUMiSizer. Δt indica o intervalo de tempo entre cada aquisição de perfil de luz transmitida. Adaptado da referência [106].

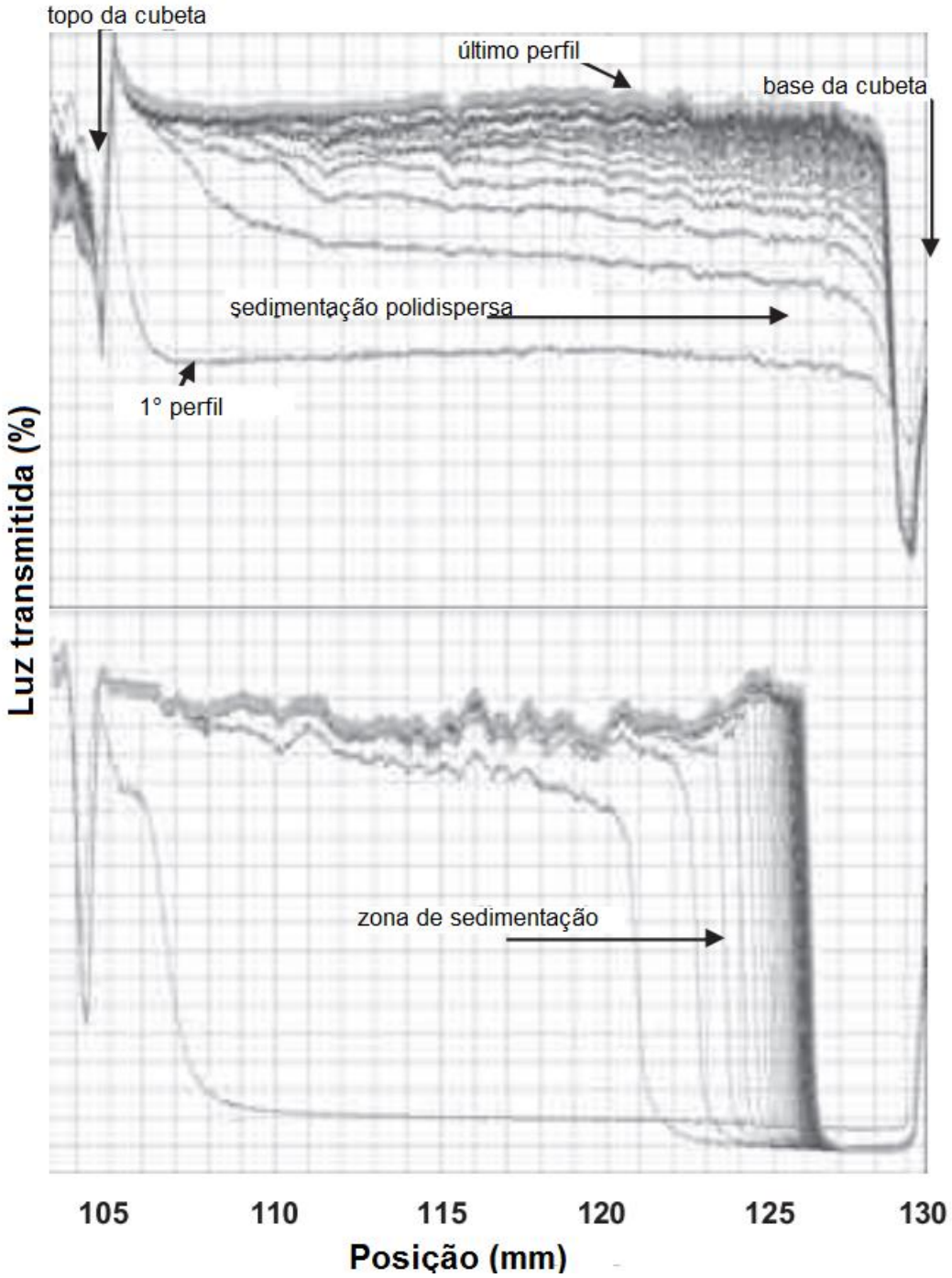


Figura 15. Perfis de luz transmitida para duas amostras, evidenciando dois comportamentos distintos. Adaptado da referência [107].

O primeiro sistema, apresentado na Figura 15, mostra que a dispersão é composta por partículas polidispersa, em que cada partícula se desloca individualmente com taxa de sedimentação distinta, de acordo com sua densidade e tamanho. Já a segunda amostra revela que as partículas da dispersão estão floculando, uma vez que existe uma zona de sedimentação que tende à consolidação. Isso significa que as partículas estão se movendo juntas, independentemente do seu tamanho. Além disso, os perfis de luz

transmitida estão ficando cada vez mais próximos entre si, indicando a compactação dos flocos.

A variação das curvas de luz pode ser traduzida em estabilidade da amostra. Por exemplo, caso o perfil de luz transmitida não varie durante o decorrer do experimento, a amostra é tida como estável na faixa de tempo analisada. De modo quantitativo, o equipamento traduz a alteração dos perfis de luz transmitida em um índice de instabilidade. Esse índice é dado pela clarificação média em um dado intervalo de tempo, dividido pela clarificação máxima. A clarificação aumenta à medida que a luz transmitida aumenta, indicando a redução da concentração de partículas devido a um evento de separação de fase.[109]

O índice de instabilidade é adimensional e varia de zero a um. Sistemas com índice de instabilidade igual a zero são tidos como estáveis, em que não ocorreu nenhum evento de separação de fases. Já para sistemas cujo índice se iguala a um, a separação de fase foi completa. Tal parâmetro permite classificar e ordenar amostras de acordo com a estabilidade de modo fácil e rápido.[109]

O equipamento também permite caracterizar a distribuição de tamanho presente na amostra dada a taxa de separação de fases, isto é, partículas maiores são mais perturbadas pela centrifugação, sedimentando-se mais rapidamente (Lei de Stokes). O equipamento é capaz de mensurar partícula na faixa de nanômetros a micrômetros. O único cuidado se refere a diluição da amostra, uma vez que em regimes concentrados, as partículas podem se deslocar mais devagar do que o previsto para um regime difusivo. Assim, o uso da técnica para caracterização do tamanho e sua distribuição é adequada em regime diluído e semi-concentrado.[108]

Empregando a Lei de Stokes, em regimes de concentração diluído ou semi-concentrado, sob fluxo laminar e aproximando a partícula a uma esfera, a Equação (1) descreve o tamanho da partícula.[108]

$$x = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_F}{(\rho_P - \rho_F) \cdot \omega^2 \cdot t_m} \cdot \ln\left(\frac{r_m}{r_0}\right)} \qquad (1)$$

onde x é o tamanho da partícula, η_F é a viscosidade do meio, ρ_P é a densidade da partícula, ρ_F é a densidade do meio, ω é a velocidade angular, t_m é instante de tempo da medida, r_m é a posição da medida e r_0 é posição inicial das partículas.[108]

Ao manter fixa a posição da medida (r_m), é possível dimensionar as partículas considerando o tempo que dada partícula leva para percorrer do ponto inicial até o ponto r_m fixado. Pela Equação (1), fica evidente que apenas um dado tamanho é condizente com esse tempo, permitindo aferir o seu

tamanho.[110] A fim de garantir a acurácia dos dados, geralmente selecionam-se três posições ao final da cubeta. Os tempos para que a partícula atinja cada uma das zonas será diferente, porém a grandeza $\frac{\ln(r_m/r_0)}{t_m}$ deve ser constante para partículas de igual dimensionamento.[108,110]

Portanto, o equipamento afere o tamanho das partículas indiretamente. Essa grandeza é proporcional à variação da densidade óptica, que é medida instantaneamente ao longo de toda extensão da cubeta.[110]

A faixa de tamanho investigada é limitada de pelo menos 20 nm até cerca de 100 μm. Para partículas menores que 20 nm, a zona de migração devido à ação da força centrífuga será perturbada pelas colisões aleatórias do movimento browniano. Enquanto partículas maiores que 100 μm poderão estar em regime turbulento. Assim, elas deixam de apresentar velocidade terminal constante, o que restringe o uso da técnica para tais partículas.[110]

O equipamento permite ainda aquecer o meio até 60 °C, no entanto essa possibilidade deve ser empregada com cautela para o caso de partículas na faixa nanométrica, uma vez que o movimento browniano pode afetar a medida.[110]

É importante ressaltar ainda que o tratamento dos dados de tamanho considera as partículas como tendo formato esférico. Caso não seja esse o formato, a orientação da partícula será aleatória em regimes laminares. Assim, uma única partícula terá uma faixa de taxas de sedimentação, sendo aproximada a uma faixa de tamanho. No entanto, à medida que o número de Reynolds aumenta, as partículas tendem a se orientar de modo a apresentar o maior arraste possível, fazendo com que a interpretação do tamanho da partícula seja tendencioso.[110]

Este equipamento já foi empregado para teste de inibidores na precipitação de asfaltenos em óleos mortos.[111] Os autores também avaliaram o efeito do aumento da concentração de um floculante (n-heptano) na separação de fases, indicando que a possibilidade de monitorar a sedimentação e floculação de asfaltenos. Os perfis ainda indicaram que a amostra é polidispersa e a floculação se torna mais importante à medida que a concentração de n-heptano aumenta. A correlação com o tamanho dos flocos não foi possível, no entanto, uma vez que o trabalho focou no regime concentrado.

1.7 Objetivos gerais

Como objetivo geral, esta tese se propõe a caracterizar a estrutura coloidal de agregados de asfalteno sujeitos ou não à adição de inibidores, floculantes e solventes.

1.8 Objetivos específicos

- Caracterizar a estrutura dos agregados de asfaltenos no óleo puro e sujeito à adição de aditivos, principalmente em relação à sua distribuição de tamanho;
- Desenvolver uma metodologia que permita a visualização de agregados de asfaltenos;
- Apresentar metodologias experimentais que permitam estudar mecanismos de agregação de asfaltenos ao longo do tempo, em diferentes concentrações de floculante, e sob o efeito de inibidores;
- Relacionar o tamanho dos agregados com a estabilidade dos sistemas estudados mediante variação da composição.

CAPÍTULO 2: A ESTRUTURA DO AGREGADO DE ASFALTENO

Este capítulo tem como objetivo caracterizar morfologicamente agregados de asfalteno de pelo menos dois poços distintos. Para isso, serão relatados ensaios desenvolvidos por meio de duas técnicas (espalhamento de raios X a baixo ângulo – SAXS e microscopia de força atômica – AFM) que se completam no sentido da informação extraída.

2.1 Metodologia

2.1.1 Materiais

Os óleos empregados neste projeto são provenientes de três poços distintos. Estes foram cedidos pela PETROBRAS. Para identificar os óleos, empregaram-se os nomes OF1, OF2 e OF3 a fim de manter o sigilo de sua origem.

Foram empregados três solventes: n-pentano, n-heptano e tolueno (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %); e dois inibidores, ácido 4-dodecilbenzenosulfônico – DBSA (Sigma-Aldrich, ≥ 95 %) e 4-nonilfenol – NF (cedido pela Oxiteno).

Neste documento, a fração do óleo sem os asfaltenos será referenciada como malteno-C5, enquanto os asfaltenos (**I**nsolúveis em n-alcanos), como C5I (se extraído com n-pentano) e C7I (se extraído com n-heptano).

2.1.2 Caracterização dos óleos

Os óleos recebidos foram caracterizados quanto à quantidade de água, asfalteno (C5I e C7I) e com relação ao princípio de sua precipitação por meio da adição de n-heptano (*onset*).

A quantidade de água foi determinada por titulação Karl Fischer com uma mistura de tolueno 7:3 (v/v) metanol em um titulador Karl Fischer automático (Planta Piloto/IQ/UNICAMP).

Subsequentemente a essa determinação, realizou-se um tratamento para a remoção da água (para evitar a formação de emulsões) e das frações mais leves (para garantir a identidade da amostra no decorrer do longo período de sua manipulação) para os óleos OF1 e OF2. O procedimento consistia na elevação da temperatura do óleo sujeito a pressões reduzidas,[112] o que levava a um conteúdo residual de água de 1 % m/m com uma perda de 17 % m/m das frações leves. Essa etapa foi realizada pela pesquisadora Lilian Padula.

O *onset* foi determinado empregando o n-heptano como floculante e trabalhando-se com 1 g de óleo. À temperatura ambiente e sob agitação constante, 100 µL de n-heptano foram adicionados ao meio a cada 10 min[113] (tempo de equilibração). Após a adição, uma pequena gota era analisada em um microscópio óptico (Nikon ECLIPSE 50i) para checar a existência de agregados de asfaltenos. Uma técnica alternativa, com o monitoramento da potência de uma fonte de laser no NIR[114] (comprimento de onda de 1550 nm), foi empregada apenas para os óleos OF2 e OF3. O óleo OF1 apresentava opacidade superior ao adequado, limitando a aplicação da técnica. Os dados encontram-se no apêndice, e o *onset* medido para o óleo OF2 por essa técnica é de 3 mL de n-heptano / g de óleo, enquanto para o óleo OF3 é de 1,3 mL de n-heptano / g de óleo. As medidas de *onset* por ambas as técnicas foram conduzidas com o auxílio da aluna de iniciação científica Renata Dias Francisco.

A extração dos asfaltenos e a determinação da quantidade de asfalteno foi feita através de um método gravimétrico adaptado de IP143/84,[115] empregando uma proporção de óleo:floculante (n-pentano e n-heptano) de 1 g para 40 mL. A mistura de óleo e floculante era deixada sob refluxo por 4 h e o sólido obtido era filtrado, lavado em *soxhlet* e seco ao ar até massa constante.[116]

A Tabela 1 resume os principais dados dos óleos empregados antes dos tratamentos das amostras (remoção da água e dos voláteis). Também são mostrados os dados da análise SARA, fornecida pela PETROBRAS para os três óleos empregados nos estudos.

Tabela 1. Propriedades dos três óleos estudados: °API (escala arbitrária de densidade, criado pelo American Petroleum Institute), análise SARA (fornecida pela PETROBRAS), quantidade de água, onset determinado por microscopia óptica e fração de asfalteno C5I e C7I.

Óleo	**OF1**	**OF2**	**OF3**
°API	11,0	12,3	27,9
Saturados (% m/m)	39,5	37,7	53
Aromáticos (% m/m)	27,5	34,7	24
Resinas (% m/m)	21,9	23,3	21
Asfaltenos (% m/m)	11,1	4,3	2,2
Conteúdo de água (% m/m)	30,0	12,0	0,02
Onset (mL n-heptano/ g de óleo)	3,0	2,8	1,8
Asfaltenos C5I (% m/m)	18,8	11,5	3,6
Asfaltenos C7I (% m/m)	12,0	6,5	0,9

2.1.3 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

As análises de SAXS foram conduzidas na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) com um vetor de espalhamento (q) na faixa de 0,05 a 2,85 nm^{-1} com um comprimento de onda (λ) de 1,488 Å. A

radiação espalhada foi registrada por um detector de área Pilatus 300k e os resultados foram correlacionados e transformados em um gráfico de intensidade, *I(q)*, como função do vetor de espalhamento, *q*, pelo *software* Fit2D.

As amostras foram analisadas empregando porta-amostra de líquidos ou sólidos, a depender da viscosidade da amostra. No caso de medidas em aparato para líquidos, a amostra era acondicionada entre duas micas. Enquanto para sólidos, a amostra permanecia em um suporte de acrílico entre dois *kaptons*. No entanto, quando o uso desse porta-amostra se fazia necessário, realizava-se o preparo da amostra no momento da medida, a fim de reduzir a formação de bolhas pela dissolução da cola do *kapton* através da ação dos solventes empregados.

Os dados foram então ajustados empregando um modelo de multiníveis implementado pelo pacote Irena 2.57,[117-62] tendo como interface o *software* Igor Pro 6.36.[119] Os parâmetros que proporcionavam o melhor ajuste do modelo aos dados experimentais foram utilizados para descrever os dois níveis estruturais presentes. A Equação (2) representa o espalhamento de uma estrutura com níveis esféricos.

$$I(q) = \sum_{i=1}^{n} G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_i}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2}{3}\right) \left\{ \frac{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{g_i}}{\sqrt{6}}\right)\right]^3}{q} \right\}^{P_i} \qquad (2)$$

onde *I* é a intensidade de espalhamento, *q* é o vetor de espalhamento, *n* é o número de níveis observados no dado experimental, *G* é o pré-fator Guinier, R_g é o raio de giro, *B* é um pré-fator específico para o espalhamento que segue uma lei de potência, que é especificado por um expoente *P* e *erf* é uma função de erro.[118]

Os três óleos foram estudados através da técnica de SAXS. As análises foram feitas com relação à adição de tolueno (até 60 % m/m), n-heptano (até 70 % m/m), DBSA (até 5 % m/m) e NF (até 5 % m/m). Tais compostos foram adicionados ao óleo a 55 °C, misturados mecanicamente por 2 min. Os frascos foram fechados e vedados e colocados em banho de areia a 55 °C por 1 h, seguida de nova etapa de mistura mecânica por 2 min. Finalmente, as amostras foram vedadas e acondicionadas em local escuro por 2 dias até a realização das medidas.

Amostras de asfaltenos C5I dos óleos OF1 e OF2 também foram empregadas. Para isso o asfalteno foi disperso em heptol (7 tolueno : 3 n-heptano, em massa) na mesma concentração dessa fração presente no respectivo óleo. Além disso, medidas dos malteno-C5 dos óleos OF1 e OF2 foram feitas usando a mesma metodologia descrita anteriormente.

2.1.4 Microscopia de força atômica

No estudo de microscopia de força atômica, empregaram-se os óleos OF1 e OF3. Optou-se por conduzir apenas análises preliminares com o óleo OF2 (imagens mostradas no apêndice), dada a sua similaridade com o óleo OF1. Assim, um estudo sistemático com os óleos OF1 e OF3 foi viabilizado.

As amostras foram preparadas através da deposição de uma gota de óleo em uma superfície de mica (Ted Pella) recém clivada. Esse sistema foi imerso horizontalmente (com o óleo para cima) em 6 mL de tolueno por 30 min para remoção do excesso de óleo. Outros testes foram feitos com tempo de imersão maiores (de 30 a 60 min) sem alterações significativas nas imagens. A seguir, as amostras foram secas ao ar por pelo menos dois dias em posição vertical a fim de drenar o excesso de líquido. A Figura 16 mostra esquematicamente o processo de preparo de amostra.

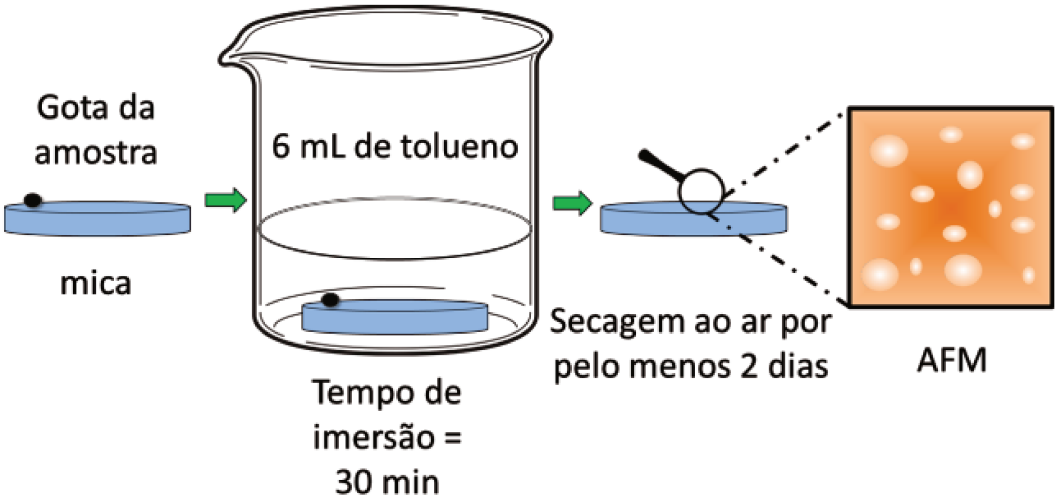


Figura 16. Esquema indicando o protocolo experimental empregado para o preparo das amostras de AFM.

O efeito de um mau solvente foi estudado empregando o óleo OF1, no qual foi adicionado n-heptano até a concentração de 70 % de seu *onset* (previamente determinado por microscopia óptica como sendo de 3 mL/g). Amostras com óleo cru também foram preparadas com a adição de 1 % m/m de DBSA. Para esses dois casos, DBSA ou n-heptano, a adição ocorreu ao óleo a quente (55 °C) sob agitação mecânica por 3 min. Em seguida, as amostras foram deixadas novamente a 55 °C por 15 min seguida de uma nova agitação. A mistura foi deixada equilibrar por um mês antes das medidas de AFM no caso da amostra com DBSA, e quatro dias para a amostra com n-heptano. O tempo inferior, no caso da amostra com n-heptano, deve-se à

minimização de alterações da composição da amostra pela evaporação de n-heptano.

Adicionalmente foram feitas imagens de amostras preparadas em sistemas modelo. Para isso, misturas de asfalteno foram preparadas com a fração C5I obtida a partir do óleo OF1. Tais sistemas foram preparados em tolueno na mesma concentração de asfalteno encontrada no óleo (18,7 % m/m). Em seguida, a fim de repetir o mesmo procedimento para o óleo, o substrato de mica foi imerso nessa mistura por 30 min e deixado secar por um dia à temperatura ambiente. A seguir, a amostra foi imersa em tolueno por 30 min e seca verticalmente ao ar por pelo menos dois dias.

A análise do efeito da natureza da superfície foi feita alterando o substrato para HOPG (grafite pirolítico altamente orientado; Ted Pella) e *wafer* de silício recoberto por ouro. A deposição do óleo e procedimento de lavagem seguiu o mesmo protocolo anteriormente descrito.

Além disso, recobriu-se parcialmente uma superfície de mica recém clicava com nanopartículas de sílica (cedidas pela aluna de mestrado Flávia Elisa Galdino; tamanho médio de 100 nm) a fim de avaliar o efeito de um material modelo de natureza incrustante. Em um estudo paralelo, recobriu-se metade de uma superfície de mica recém clivada com carbono através do processo de evaporação de carbono em um metalizador MCS 010 Bal-Tec. Esse procedimento for realizado a fim de verificar se em um mesmo sistema existiria a preferência na deposição dos asfaltenos e um arranjo diferenciado, devido à diferença de polaridade. A deposição de óleo e lavagem seguiram o procedimento descrito anteriormente.

As superfícies foram analisadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), empregando o equipamento NX-10 Park System em modo *tapping*. Imagens obtidas nos modos de topografia e contraste de fase foram obtidas com a ponteira PPP-NCHR (330 kHz; 4,2 N m^{-1}), exceto no caso das amostras em que a superfície da mica foi recoberta com carbono. Nesse caso as análises foram realizadas em um NanoScope 5 Bruker Multimode 8 com a ponteira FMR-W (75 kHz; 2,8 N m^{-1}), obtendo-se mapas de topografia e adesão. A escolha desse microscópio se deu devido à maior resolução e rapidez na aquisição das imagens. A otimização da amplitude e da constante de mola da ponteira permitiu contornar limitações de adesão ponta-amostra e viscosidade dos agregados.[83]

As imagens foram obtidas a 25 °C e em umidade inferior a 10 %. A análise de imagens sempre exige considerações cuidadosas para um tratamento estatístico efetivo. Para isso, todos os resultados foram analisados por meio de replicatas preparadas independentemente e através de análise de diferentes campos de uma mesma amostra (pelo menos quatro regiões, em duas escalas de zoom). Assim, era possível obter mais do que duzentas partículas por amostras, dando maior confiança para o ajuste utilizado.

A altura de cada uma das partículas foi medida através do *software* Gwyddion 2.45. Em seguida, histogramas foram graficados com o centro de cada intervalo indicado como *bin center,* escolhido de modo a promover o melhor ajuste possível.

2.2 Resultados

Nesta seção serão descritos os principais resultados obtidos para a caracterização da estrutura coloidal dos asfaltenos, empregando para isso as técnicas de SAXS e AFM.

2.2.1 SAXS

A técnica de SAXS foi usada para obter informação estrutural dos agregados no óleo. A Figura 17 mostra o perfil de espalhamento para os óleos mais pesados (OF1 e OF2, quadros a e b respectivamente). Esses resultados podem ser matematicamente ajustados usando a Equação (2), empregando dois níveis, onde a lei de potência (pouco definida devido à limitação da faixa de baixo q) é seguida por uma região de Guinier e outro decaimento do tipo lei de potência. Do primeiro nível (linha azul nos quadros a e b da Figura 17), é possível obter os parâmetros R_{g1} e P_1. Embora o formato da curva de espalhamento seja similar para os dois óleos, R_{g1} e P_1 são únicos para cada óleo. No caso do R_{g1}, os valores variam entre 2,5 e 5,0 nm. Baseado no regime de lei de potência (parâmetro P_1), pode-se identificar objetos fractais com um parâmetro de forma pouco definido ($1 < P_1 < 3$). Paralelamente, o segundo nível é menos informativo, uma vez que o valor de P_2 não pode ser determinado com precisão devido à limitação da faixa de q acessada pela montagem experimental. Além disso, um ombro característico na região de Guinier não é visto na curva de espalhamento, indicando apenas que os objetos possuem um raio de giro, R_{g2}, maior que 90 nm. A completa caracterização de tais estruturas seria possível apenas com USAXS (espalhamento de raios X a ultrabaixo ângulo) e não se mostrou como a principal pergunta a ser investigada neste trabalho.

Resultados recentes da literatura[120] indicam que esse segundo nível possui centenas de nanômetros. Esse tamanho característico é dependente da natureza de cada asfalteno, porém deve ocorrer dentro da mesma ordem de grandeza, o que é suficiente para a caracterização das estruturas de asfalteno apresentadas neste trabalho. É importante ressaltar que essas estruturas estão presentes no óleo sem adição de qualquer composto químico, o que comprova a presença de estruturas coloidais de asfalteno mesmo no óleo cru.[121]

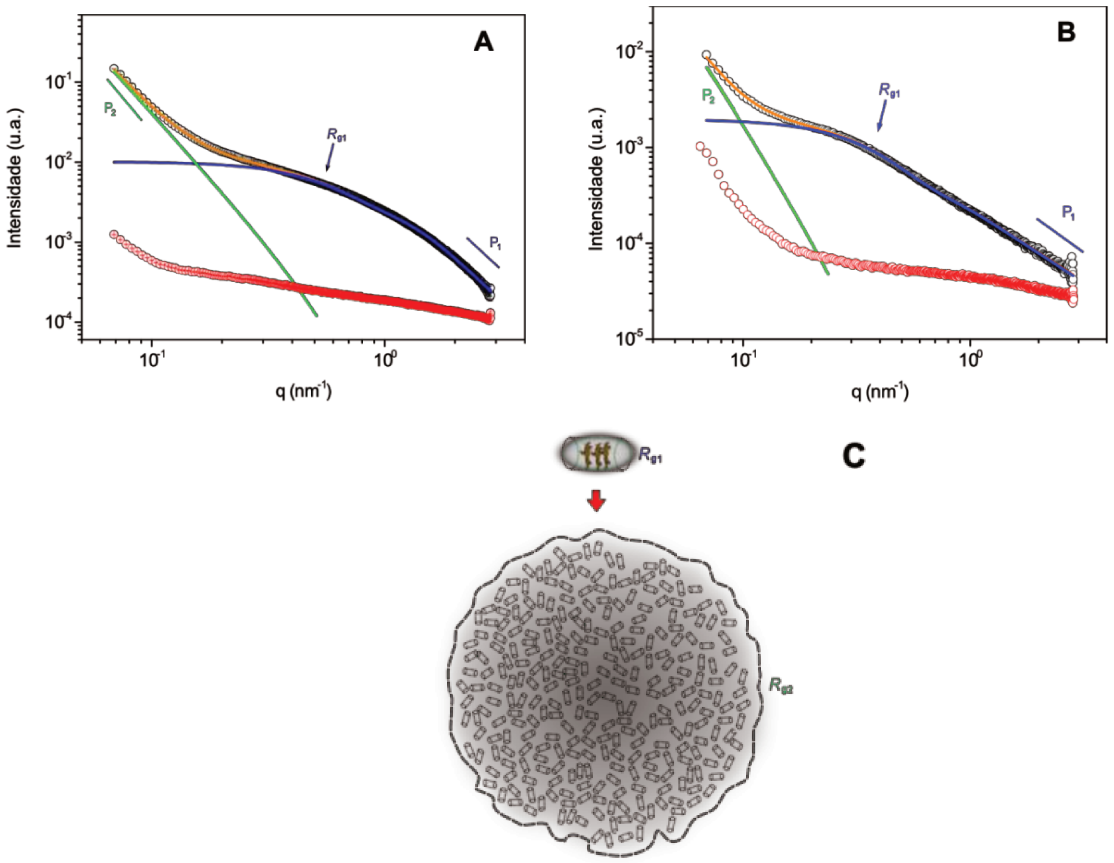


Figura 17. Curvas de espalhamento de raios X a baixo ângulo para os óleos (a) OF1 e (b) OF2 (circunferências pretas) e seus respectivos maltenos-C_5 (circunferências vermelhas) a 25 °C. Níveis unificados são apresentados em diferentes cores: linha azul corresponde ao ajuste do primeiro nível, linha verde do segundo nível, enquanto a linha laranja representa o ajuste dos dois níveis juntos. (c) Representação esquemática proposta, indicando um processo de agregação hierárquico. Na figura, a barra de erro é menor que os símbolos utilizados para os dados.[121] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2016, 30, 5, 3644-3651. Copyright 2016 American Chemical Society.*

As Figura 17a e b (circunferências em vermelho) mostram ainda os dados dos respectivos maltenos-C_5. Tais dados não podem ser ajustados empregando o mesmo modelo de dois níveis. O perfil de espalhamento sofre uma mudança significativa com a redução da intensidade de espalhamento, provavelmente devido à extração dos asfaltenos, os objetos espalhadores. No entanto, uma fração de asfaltenos solúveis (ou moléculas estruturalmente afins) deve permanecer nas amostras de malteno, levando a um *background* assimétrico na faixa de alto *q*. Além disso, na região de baixo *q*, uma lei de potência ainda persiste, indicando a presença de objetos maiores que 90 nm (menor intensidade). Os dados confirmam a remoção de uma fração

significativa dos objetos espalhadores, identificados como fração de asfaltenos insolúveis. Os dados sugerem ainda que os objetos que persistem possuem a mesma origem daquela referente a seu respectivo óleo.[121]

O modelo baseado nesses resultados (Figura 17c) descreve os agregados compostos por uma nanoestrutura fractal (de expoente P_1 e raio de giro R_{g1}) que se arranja em uma estrutura de raio de giro maior que 90 nm.[121]

A Figura 18 também apresenta dados do primeiro nível de organização dos agregados obtidos por SAXS para amostras dos óleos OF1, OF2 e OF3 em que foram adicionadas diferentes concentrações de solventes (tolueno e n-heptano). Estes solventes foram empregados para analisar a relação entre a qualidade do solvente e a estrutura do agregado. Conforme os dados, observam-se alterações significativas quando é adicionado um mau solvente. E nesse caso propõem-se, que nesse meio ocorre uma maior desestabilização do asfalteno, resultando em maior número de moléculas no nanoagregado e consequentemente o aumento do tamanho da estrutura de organização do primeiro nível.

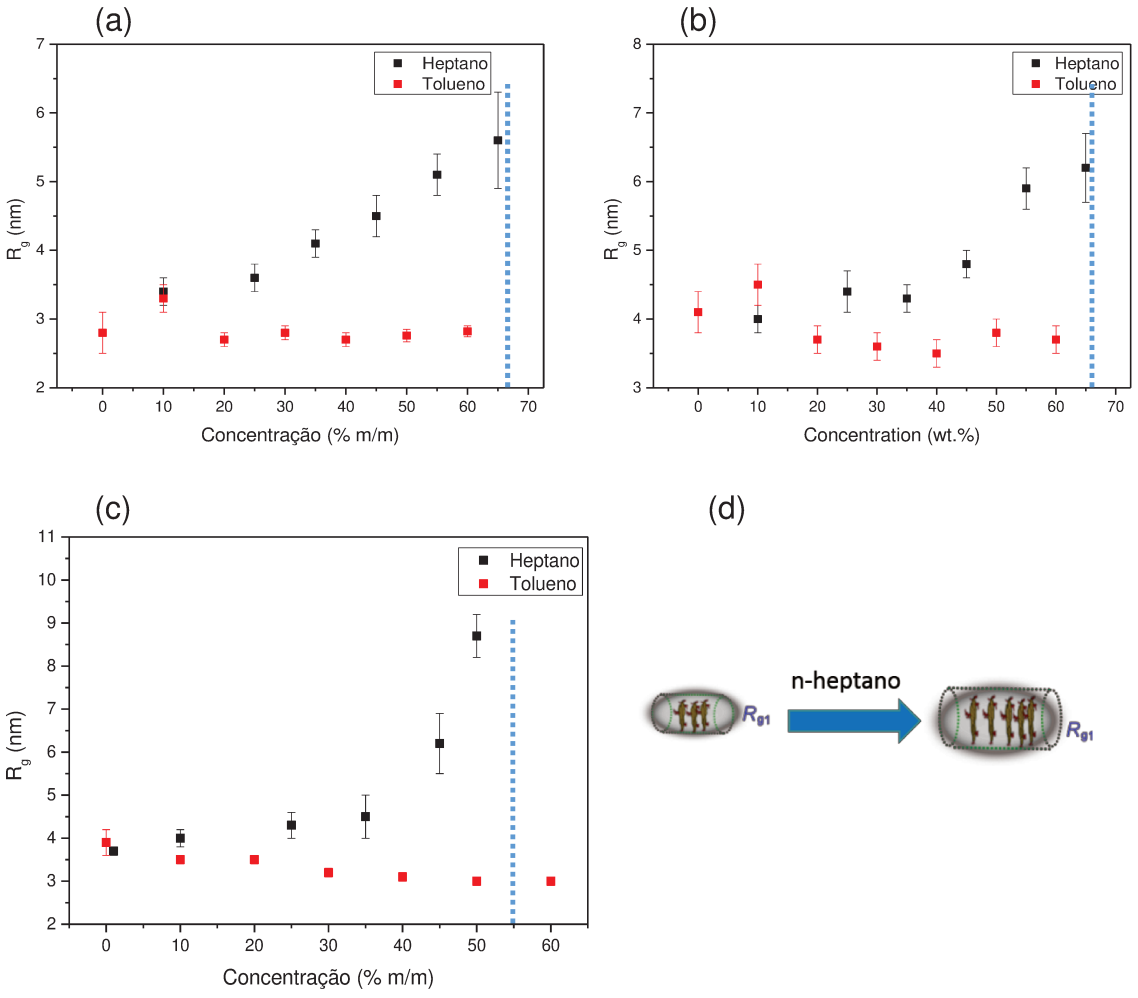


Figura 18. Valores de R_{g1} para o primeiro nível de agregação de asfaltenos, obtidos usando equação unificada para os óleos (a) OF1, (b) OF2 e (c) OF3 em diferentes concentrações de tolueno e n-heptano. O erro indica o desvio em

relação ao ajuste ao modelo. (d) Representação esquemática proposta, indicando o efeito de um mau solvente. No caso, das amostras com n-heptano, ressalta-se que a concentração adicionada estava sempre abaixo do onset. Em termos de porcentagem mássica, o onset dos óleos são respectivamente, (a) 67 % m/m; (b) 66 % m/m e (c) 55 % m/m, indicados por uma linha pontilhada em azul.

Além disso, os dados do óleo OF3 podem ser explorados com maior detalhe. Nesse caso, os dados de espalhamento foram obtidos exclusivamente em porta-amostra líquido, o que não é verdade para os demais óleos. Nesse tipo de configuração, é possível comparar os valores de *G* do primeiro nível de organização do ajuste obtido pelo software Igor Pro 6.37, uma vez que o volume de amostra é sempre o mesmo. Um aumento do fator *G* representa um incremento no número de objetos espalhadores. A Figura 19 mostra o efeito da adição de n-heptano e tolueno. Observa-se uma tendência no aumento do número de objetos ao aumentar a concentração de n-heptano, conforme esperado para um floculante. Por sua vez, a adição de tolueno reduz o número de objetos, indicando a solubilização parcial dos objetos pela ação do solvente.

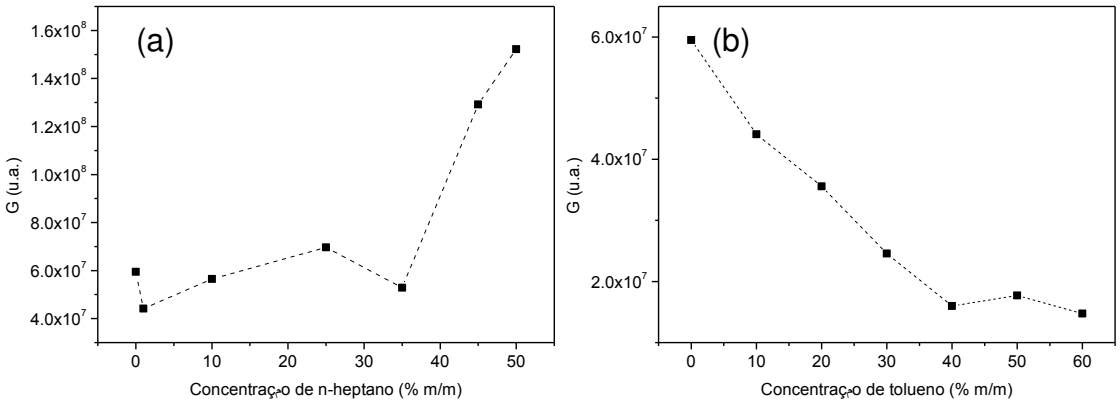


Figura 19. Valores de G para o primeiro nível de organização do óleo OF3 em que foram adicionadas diferentes concentrações de (a) n-heptano e (b) tolueno. Linha pontilhada nas figuras representa apenas um guia de olhos.

Por sua vez, a Figura 20 mostra o efeito de inibidores de agregação (DBSA e NF) adicionados aos três óleos empregados nesse estudo. Os dados mostram uma variação aleatória para todos os casos, exceto quando NF foi adicionado ao óleo OF3. Nesse caso, observa-se uma discreta tendência à redução no primeiro nível de organização dos asfaltenos na presença de NF. O armazenamento das amostras contendo 5 % m/m dos aditivos por oito meses não mostrou alterações significativas (dados apresentados no apêndice), o que sugere que a ausência de efeito não é resultado de uma cinética lenta de dispersão do aditivo.

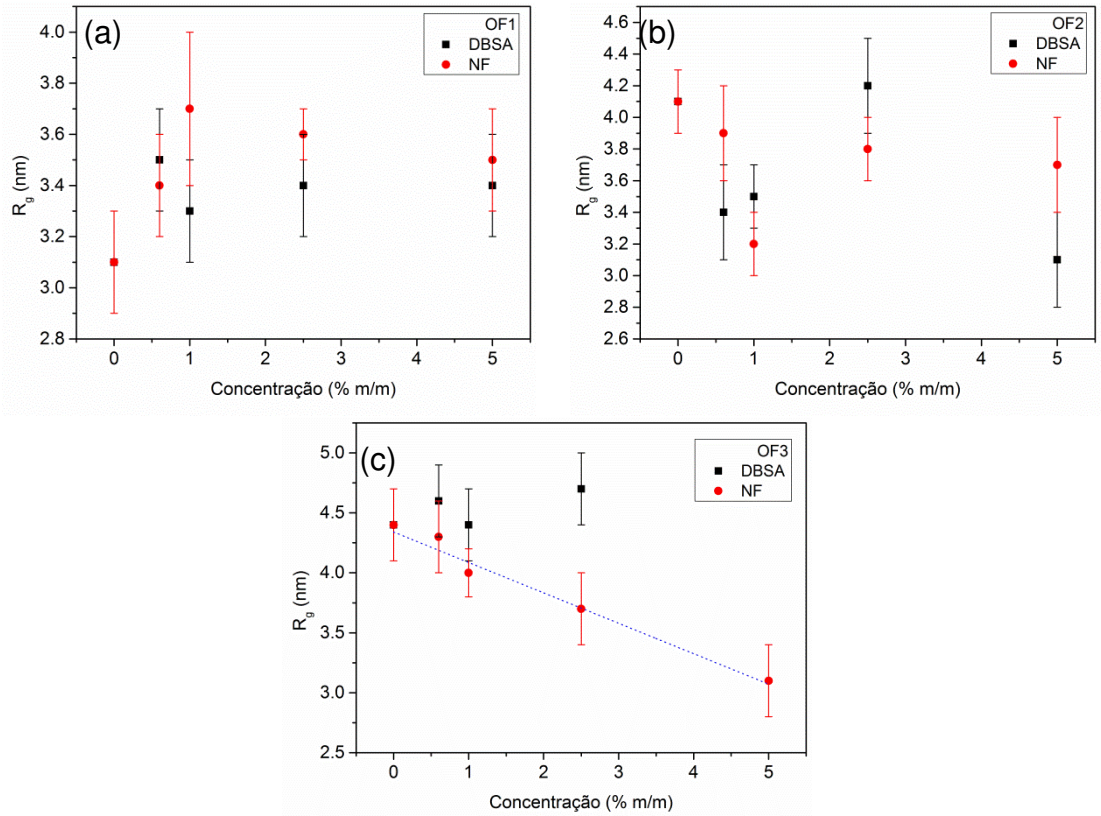


Figura 20. Valores de R_{g1} para o primeiro nível de agregação de asfaltenos, obtidos usando equação unificada para os óleos (a) OF1, (b) OF2 e (c) OF3 aos quais foram adicionados diferentes concentrações de DBSA e NF. O erro indica o desvio em relação ao ajuste ao modelo. Linha pontilhada em azul no quadro (c) indica tendência de redução do primeiro nível de organização para a adição de NF, determinado por regressão linear, $R^2 = 0,96$.

Verificou-se também o efeito da presença do malteno no tamanho dos agregados de asfalteno. Para isso, avaliaram-se os asfaltenos extraídos em n-pentano dispersos na mesma concentração de um óleo modelo (heptol preparado com 7:3 tolueno:n-heptano, em massa). Através desses ensaios, observou-se que o agregado disperso em seu respectivo óleo apresenta o tamanho do primeiro nível de organização menor que no óleo modelo (Tabela 2). Esse dado pode indicar o efeito de estabilização das resinas e outras frações nos agregados de asfaltenos.

Tabela 2. Valores de R_{g1} para o primeiro nível de agregação de asfaltenos, extraídos com n-pentano e dispersos em heptol (tolueno:n-heptano 7:3, em massa) na mesma concentração dessa fração do respectivo óleo. Tais valores são apresentados em conjunto com os valores dos respectivos óleos.

Sistema	R_{g1} (nm)
C5I 1 em heptol	4,9 ± 0,2
OF1	3,1 ± 0,2
C5I 2 em heptol	6,4 ± 0,5
OF2	4,1 ± 0,2

No apêndice, são mostradas as curvas de espalhamento dos dados aqui apresentados, assim como os dados do ajuste das curvas de espalhamento.

2.2.2 AFM

Com relação ao uso de AFM na visualização de agregados de asfaltenos, otimizaram-se os parâmetros de preparo de amostra, obtendo-se as melhores condições lavando-se a superfície com tolueno por pelo menos 30 min. A Figura 21 mostra imagens de AFM de uma superfície de mica em que o óleo OF1 foi depositado, seguido de sua lavagem com tolueno. Essas imagens foram obtidas em dois modos: topografia e contraste de fase.[122]

Os quadros a e c da Figura 21 mostram o perfil de altura da amostra, onde os pontos mais claros representam regiões mais altas. Essas imagens mostram ainda a deposição de material sobre a mica, que se trata da região mais baixa, referenciada na imagem. As imagens de contraste de fase (quadros b e d da Figura 21) em conjunto com as de topografia permitem a diferenciação entre resíduos oleosos e agregados de asfaltenos. Na Figura 21d, existem três regiões com propriedades mecânicas distintas, referenciadas na imagem.[122]

A região 1 pode ser identificada como sendo a superfície de mica. A mica é um material duro e a imagem de contraste de fase mostra tons mais claros para essa região. Assim, a região 3, a mais escura, pode ser entendida como um material mais mole que a mica, como resíduos oleosos advindos do óleo cru. A região 2, por sua vez, apresenta dureza similar à região 1, como mostrado na Figura 22. Portando, pode ser identificada como um material sólido presente no óleo, nesse caso, partículas de asfalteno.[122]

A Figura 23, por sua vez, mostra o perfil de altura de partículas. Observa-se uma altura de poucos nanômetros e um perfil liso, o que sugere que essas são partículas individuais, com formato próximo ao esférico. A largura a meia-altura é de cerca de 30 nm, no entanto, nessa medida existe a convolução com a dimensão da ponteira, conforme descrito na seção 1.6.2.3.

Assim, a análise de tamanho de partículas individuais deve ser feita baseada na altura medida por AFM.

Além disso, a Figura 24 mostra um mapa 3D de uma região de 1 x 1 μm^2, confirmando o perfil esférico das partículas e sua natureza como unidades individuais. É possível distinguir ainda que objetos maiores são formados pela agregação dessas unidades menores, cujo tamanho é de (4 ± 1) nm, em altura,[122] concordante com os valores calculados através do ajuste das curvas de espalhamento obtidas por SAXS.[121] Consequentemente, o resultado indica que a técnica de AFM é eficiente para identificar partículas de asfaltenos já presentes no óleo cru.[122]

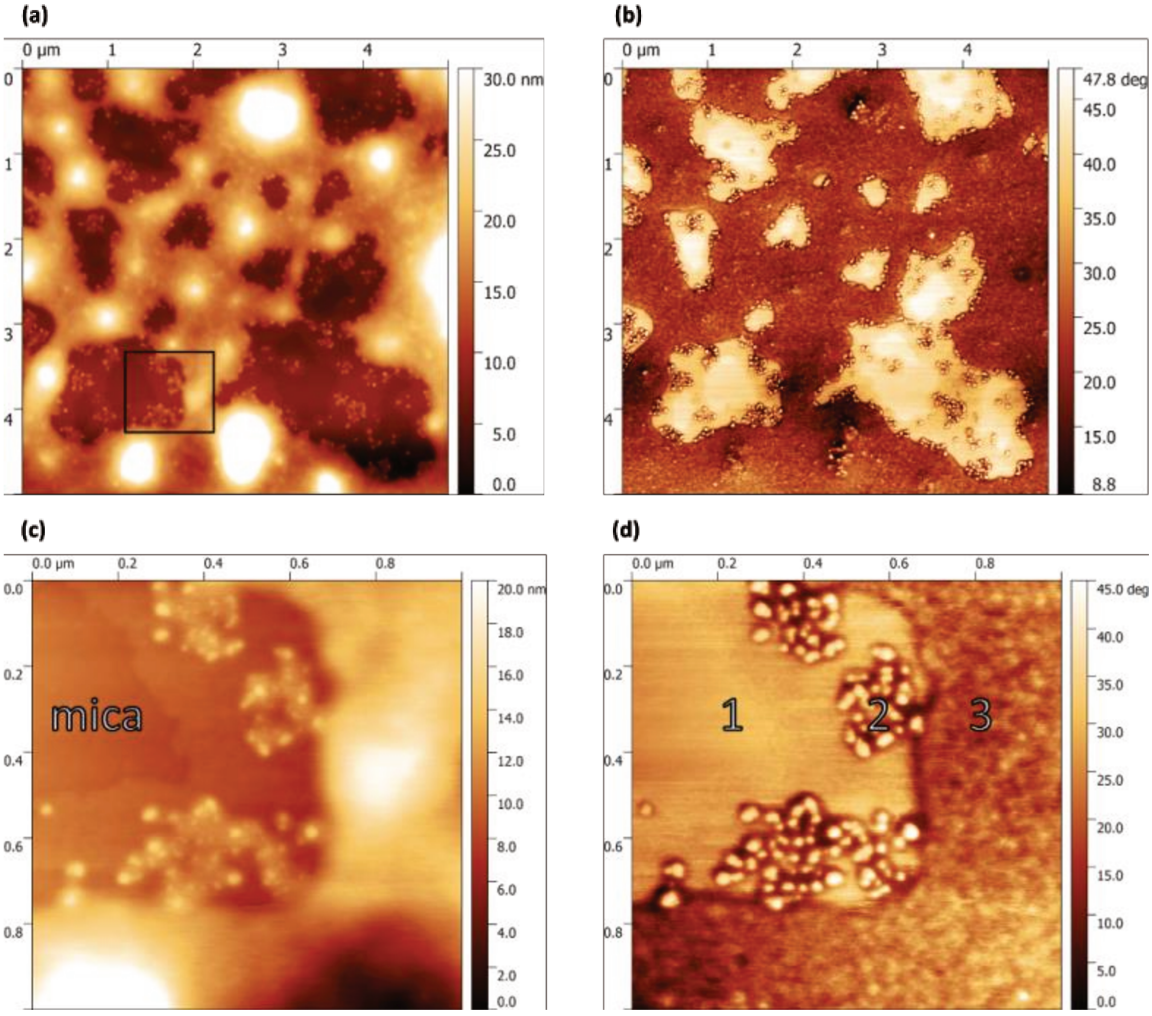


Figura 21. Mapas de (a), (c): altura e (b), (d): contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. (c) e (d) foram obtidas na região do quadrado preto indicado em (a) com aumento da magnificação.[122] *Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

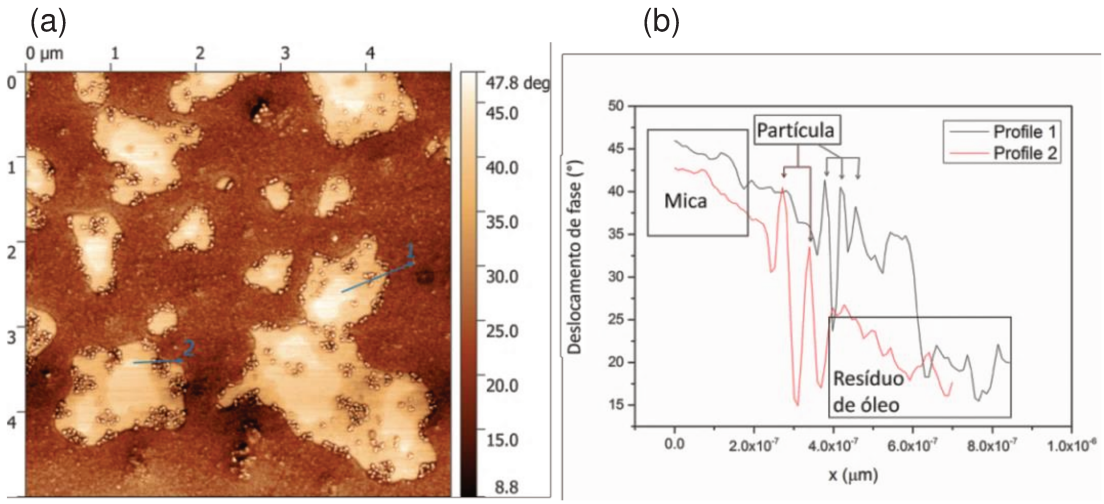


Figura 22. (a) Mapa de contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. (b) Deslocamento de fase dos profiles 1 e 2 previamente traçados em (a).[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

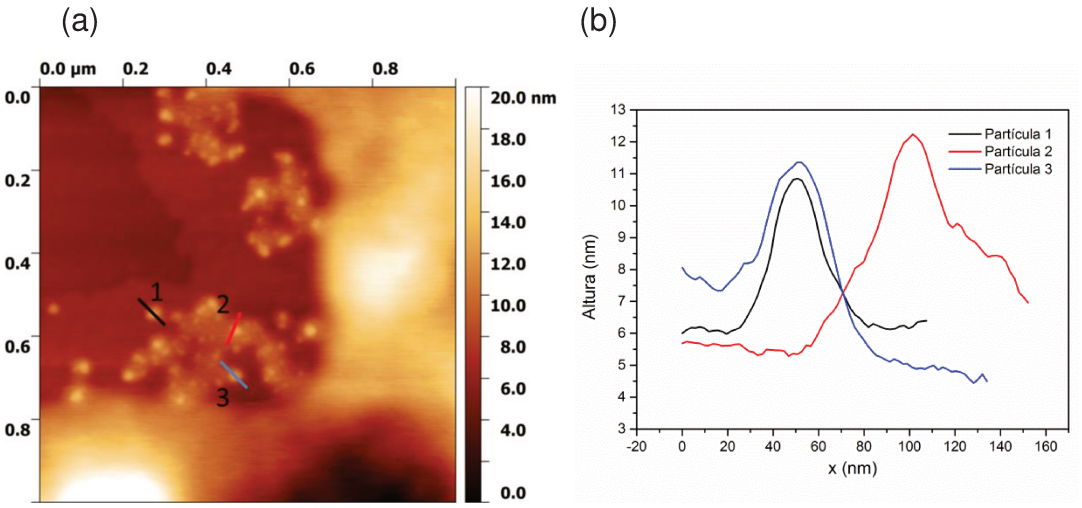


Figura 23. (a) Mapa de altura de do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. (b) Perfil de altura das partículas 1, 2 e 3 previamente identificadas em (a).

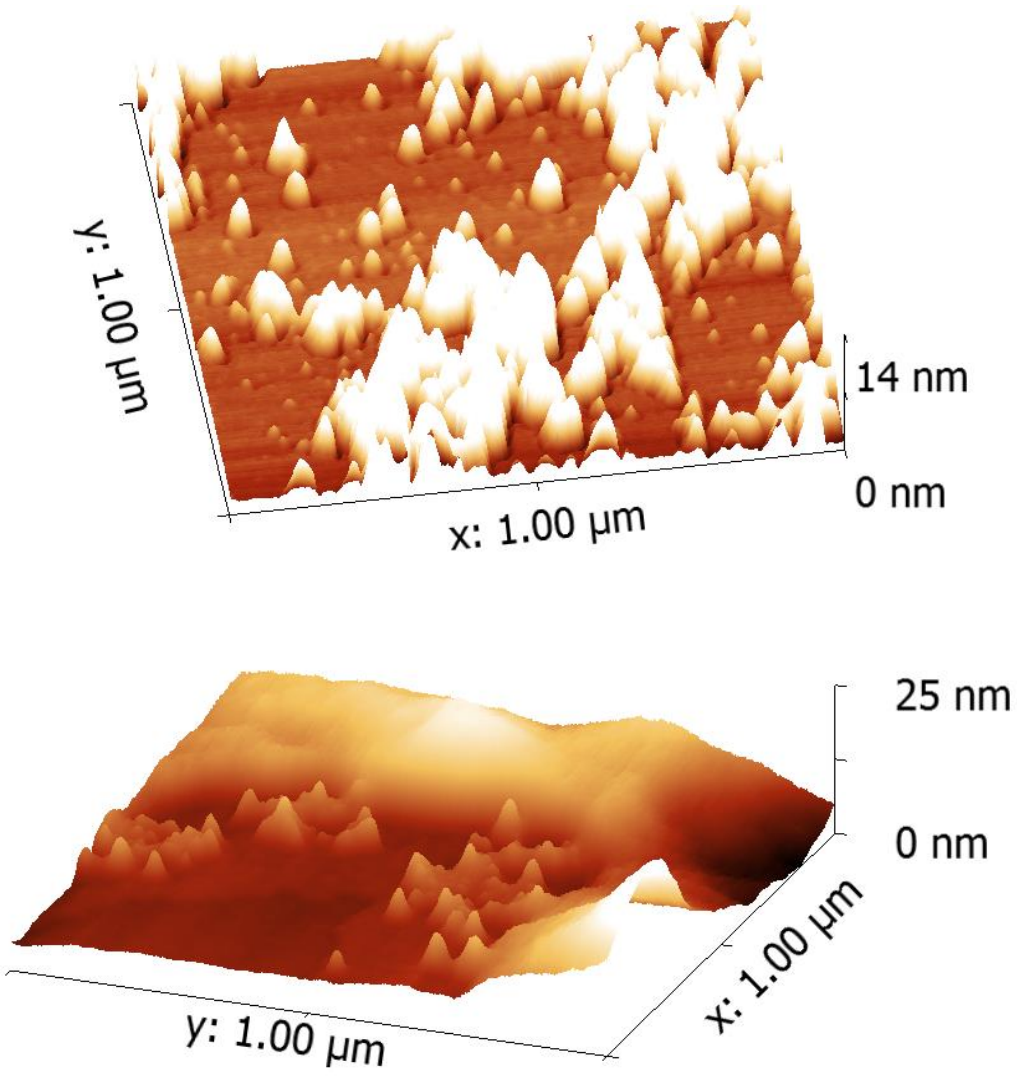


Figura 24. Mapas tridimensional de altura do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Imagens de duas amostras preparadas de forma independente.

A Figura 25 (quadros a e b) mostra uma partícula na escala micrométrica (altura de 1 µm), em que se observa que sua formação de fato decorre da agregação de subunidades. No mapa de topografia, verifica-se uma rugosidade que indica a sobreposição de partículas menores de formato esférico. Enquanto a imagem de contraste de fase evidencia a fronteira de várias partículas no topo da partícula. Os quadros (c) e (d) confirmam o observado para uma segunda partícula analisada em um campo diferente da superfície da mica.

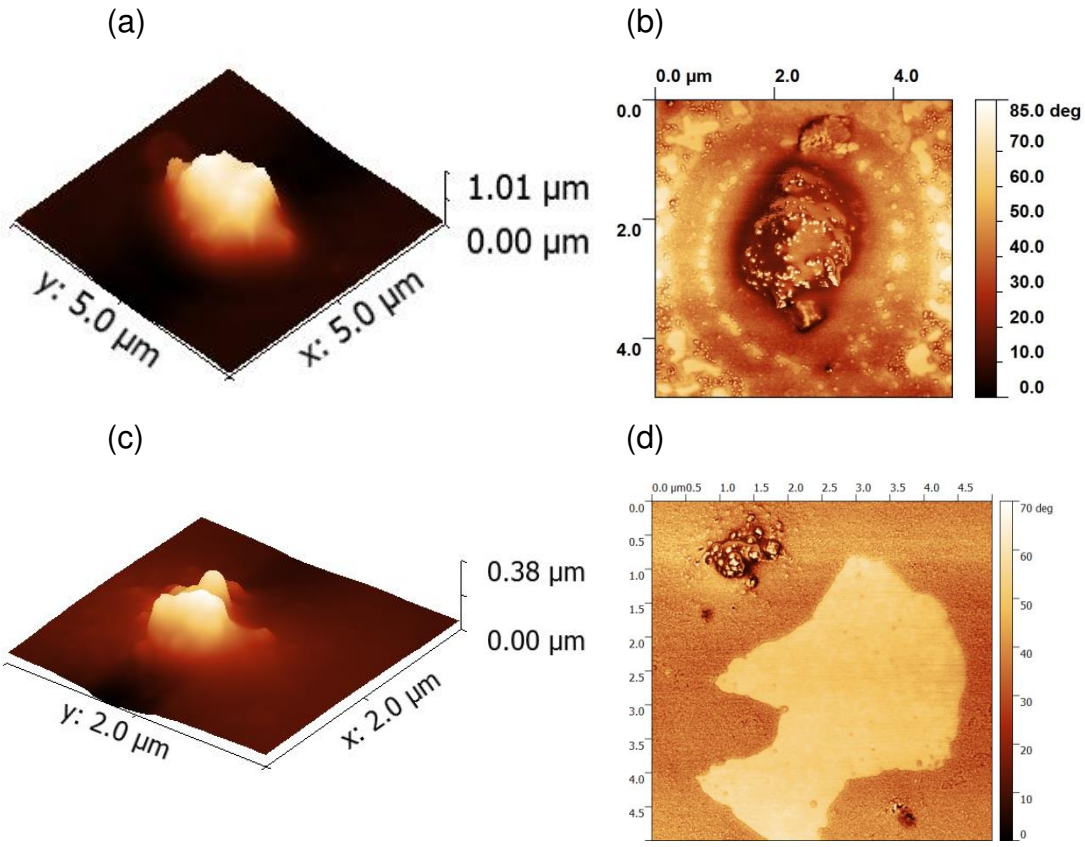


Figura 25. Mapas de (a), (c): altura (tridimensional) e (b), (d): contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente.

A Figura 26 mostra um exemplo de uma área maior da mica exposta ao óleo OF1, seguida de sua subsequente lavagem com tolueno. A imagem mostra ainda a coexistência de objetos grandes e pequenos. Além disso observa-se um fundo oleoso, que pode estar imobilizando as partículas, devido à sua maior viscosidade. Uma análise estatística da altura das partículas presentes em diferentes imagens dos óleos OF1 foi feita a partir da montagem de histogramas (Figura 27). O centro do intervalo (*bin center*) é indicado no eixo x, e uma distribuição log-normal é ajustada aos dados.[122]

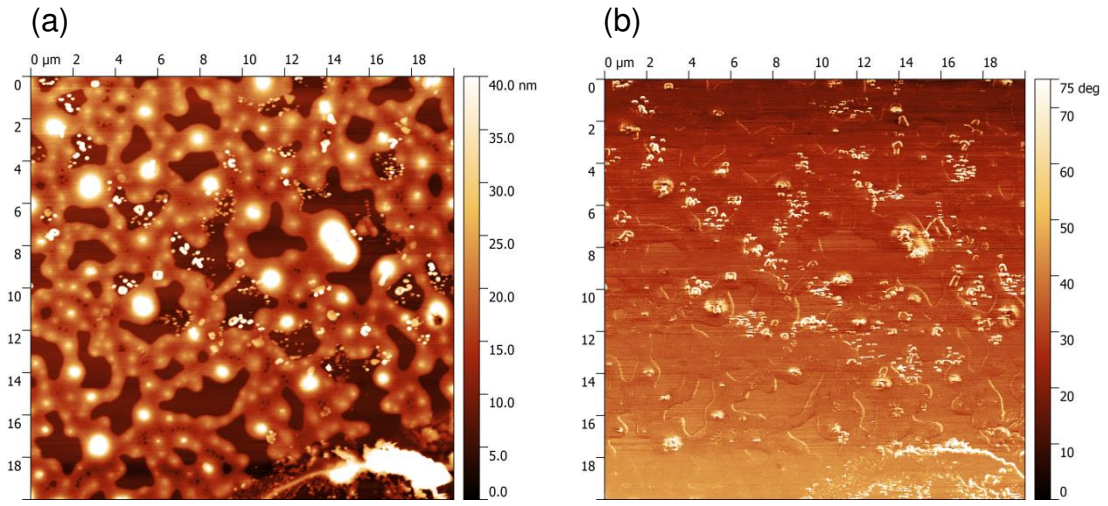


Figura 26. Mapas de (a) altura e (b) contraste de fase do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal. Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.

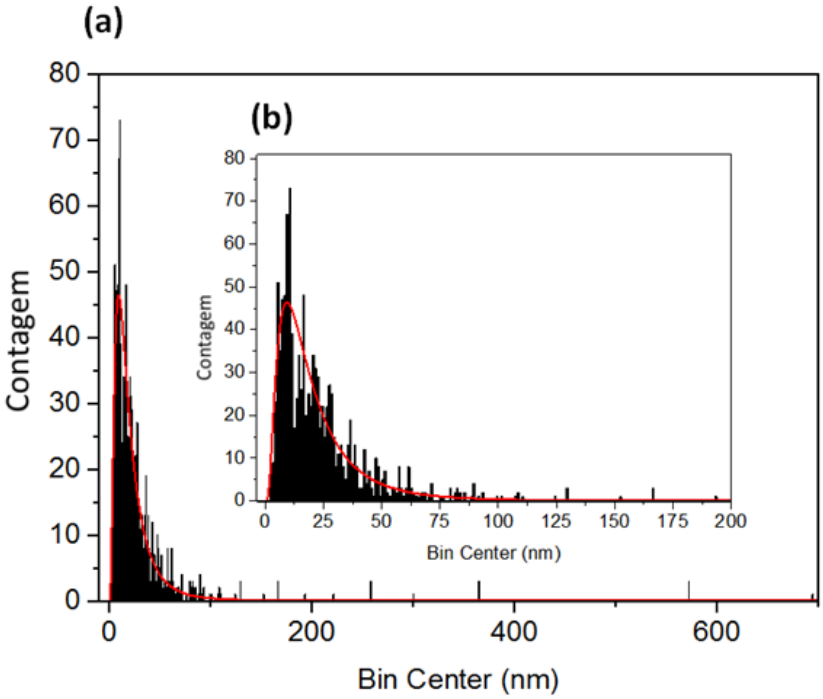


Figura 27. (a) Histogramas da distribuição de altura de agregados de asfaltenos do óleo OF1. (b) Zoom da região mais populosa. Ajuste log-normal em vermelho. Altura média de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

A Figura 28 mostra mapas de altura e contraste de fase para amostras do óleo OF3. É possível observar que os pontos claros nas imagens de topografia estão correlacionados com estruturas mais duras (pontos mais claros), tal qual constatado em OF1. Esses pontos estão cercados por um material mais mole, também identificado como resíduos oleosos. Além disso, a imagem de contraste de fase mostra que objetos maiores são formados pela associação de unidades menores, uma vez que se observa mais de uma fronteira se intersecionando em um único objeto indicado na imagem topográfica. Esse fato pode ser visto com mais detalhes através da Figura 29. A análise estatística também foi realizada, conforme relatado anteriormente, e é mostrada na Figura 30.

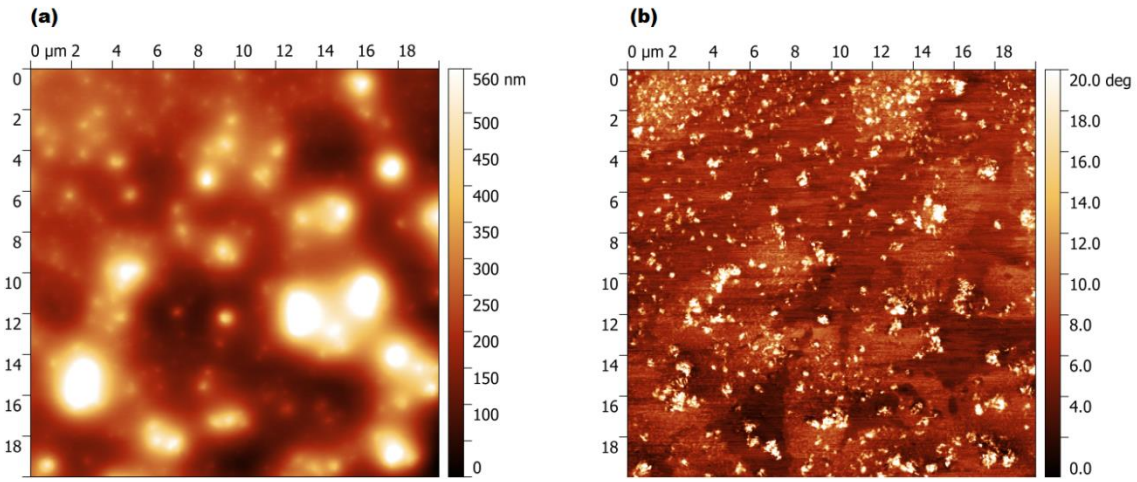


Figura 28. Mapas de (a) altura e (b) contraste de fase do óleo OF3 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 70. Mediana da altura de (56 ± 1) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] *Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

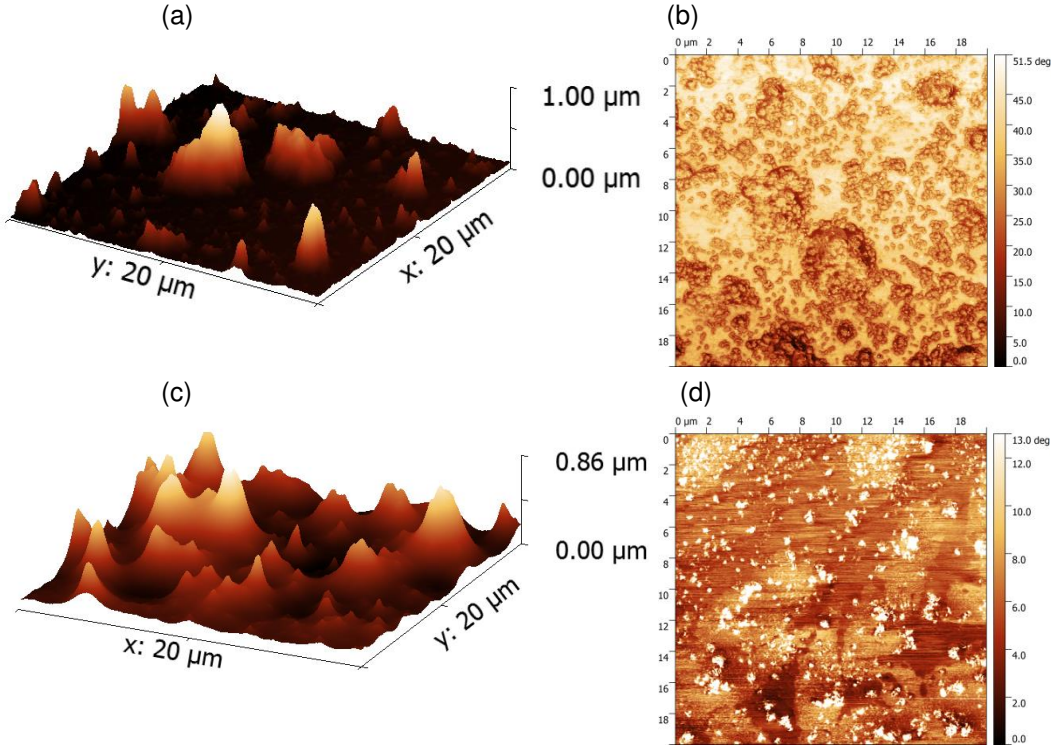


Figura 29. Mapas de (a), (c): altura (tridimensional) e (b), (d): contraste de fase do óleo OF3 depositado na superfície da mica, lavada subsequentemente com tolueno.

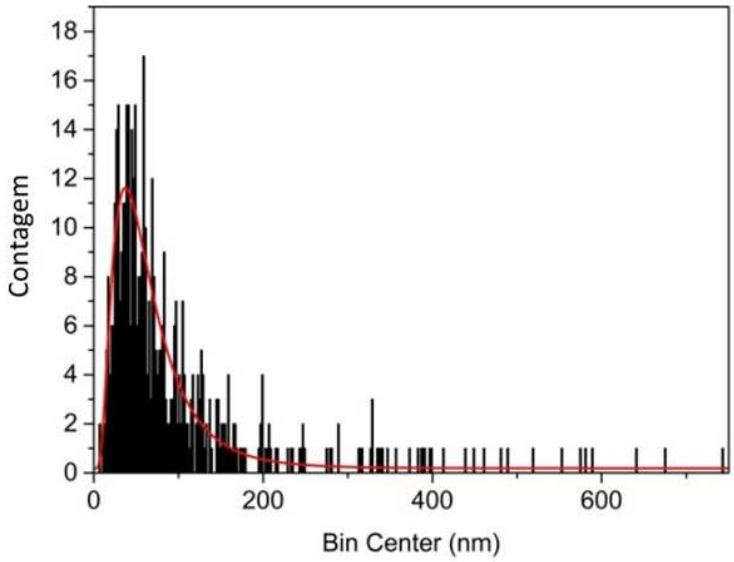


Figura 30. Histograma da distribuição de altura de agregados de asfaltenos do óleo OF3. Ajuste log-normal em vermelho. Mediana da altura de (56 ± 1) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

Comparando os agregados provenientes do estudo, observa-se que o óleo OF3 (mais leve) apresenta tamanhos maiores. No caso do óleo OF1, a distribuição mostra a presença de estruturas de poucos a centenas de nanômetros, com mediana igual a (16,4 ± 0,3) nm. Enquanto para o óleo OF3, a mediana está deslocada para direita, sendo de (56 ± 1) nm.[122]

Para avaliar a hipótese de que se tratam de agregados de asfaltenos, alguns testes foram realizados. Entre eles, foram preparadas misturas em tolueno da fração C5I de asfaltenos extraídos do óleo OF1 seguido pela lavagem com tolueno, como mostrado nas Figura 31. Uma observação interessante do resultado apresentado na Figura 31(b) é que as estruturas observadas no sistema modelo são, em média, maiores do que as presentes no óleo. Isso pode indicar um papel importante do malteno (fração do óleo após extração do asfalteno) na estabilização dos agregados de asfaltenos, também identificado por SAXS.[121] Além disso, não existe um fundo nas imagens, o que endossa a identificação das partes mais moles da amostra com resíduo oleoso (alguma fração do malteno).

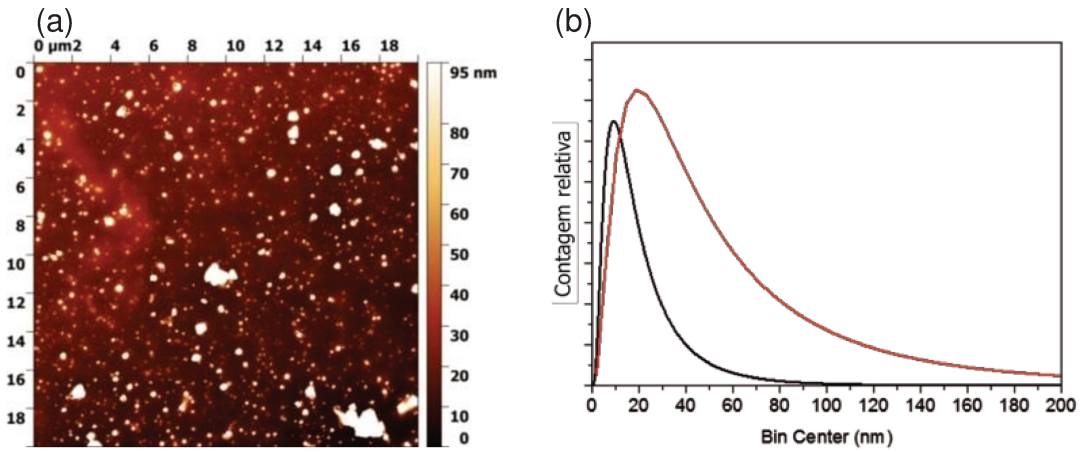


Figura 31. (a) Mapa de altura da mistura de asfalteno C5I extraído do óleo OF1 preparadas em tolueno na concentração de 18,7 % m/m. Superfície lavada com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 590. Altura na mediana de (43,4 ± 0,5) nm, obtido por ajuste log-normal. (b) Sobreposição do modelo de distribuição de altura das partículas de asfalteno presentes no óleo OF1 (em preto) e na solução de asfalteno C5I (em vermelho) após lavagem com tolueno.[122] Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.

Além disso, verificou-se a redução drástica do número de objetos em uma amostra preparada com o malteno-C5 (Figura 32). Ressaltando-se que é possível se observar objetos uma vez que a extração não remove todas as frações de asfalteno. A presença de objetos concorda ainda com as curvas de SAXS para o mesmo malteno, apresentada na Figura 17.

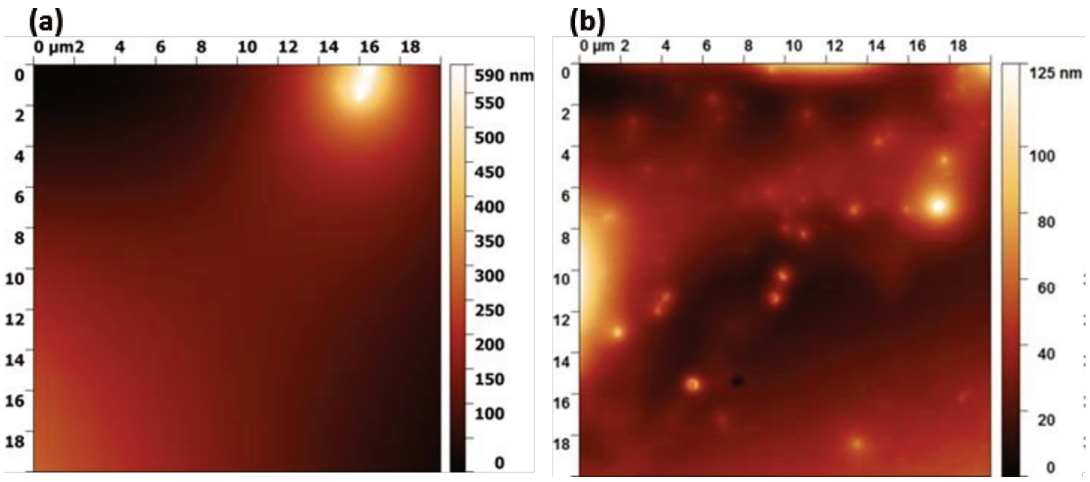


Figura 32. Mapas de altura de (a) malteno-C5 obtido a partir do óleo OF1 e, (b) OF1 depositado sobre a mica, seguido de lavagem com tolueno por 30 min. Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.

Também foi testado o efeito de uma lavagem prolongada com tolueno, um bom solvente. A Figura 33 mostra a evolução do tamanho dos agregados após o processo de lavagem, indicando a solubilização gradual das partículas.

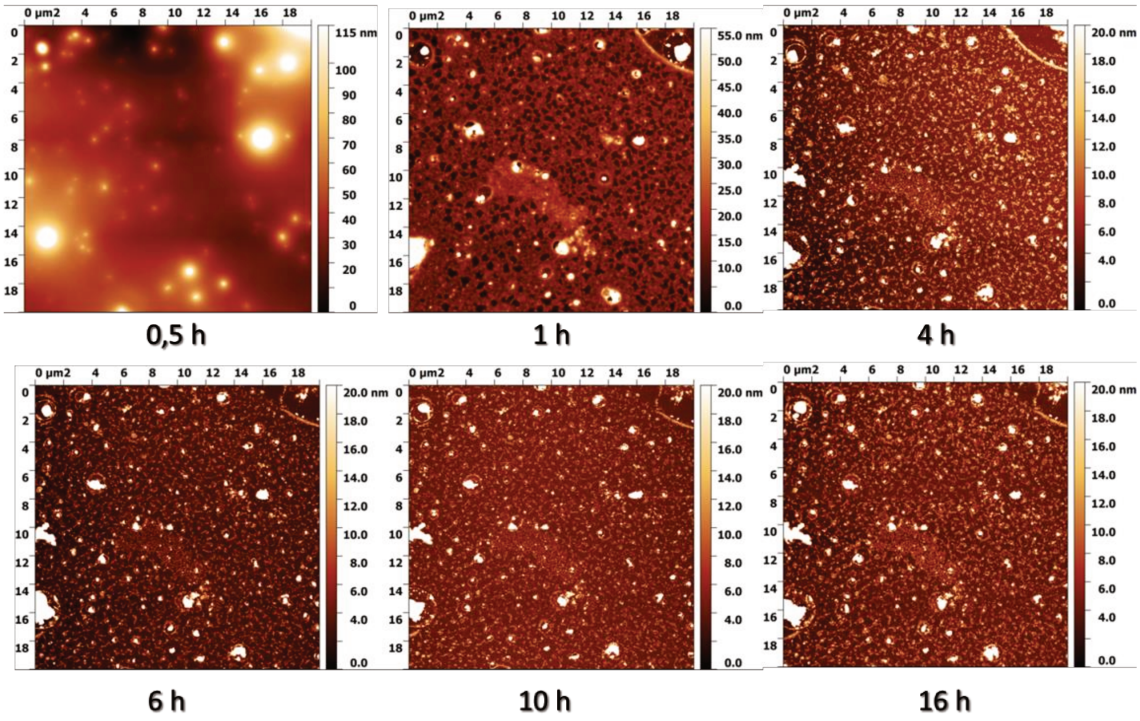


Figura 33. Mapa de altura do óleo OF1 sujeito a diferentes tempos de lavagem com tolueno. A área analisada foi sempre a mesma para cada uma das imagens.

Uma análise estatística de vários campos de pelo menos duas amostras preparadas independentemente foi feita comparando dois tempos de lavagem (0,5 h e 48 h). A Figura 34 indica que as partículas são solubilizadas pela ação prolongada do tolueno, uma vez que seu tamanho decresce para ambos os óleos.[122]

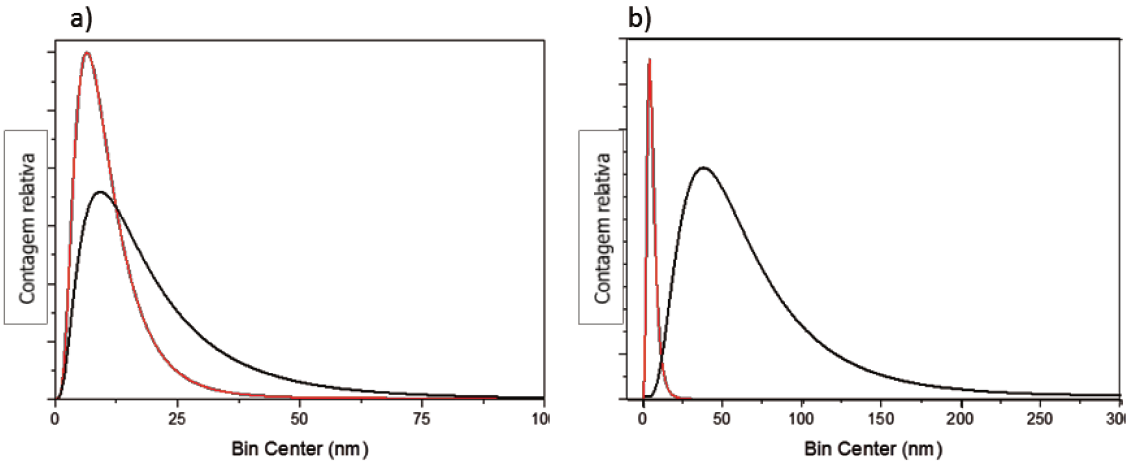


Figura 34. Sobreposição do modelo de distribuição de altura das partículas de asfalteno presentes no óleo (a) OF1 e (b) OF3, lavadas por 0,5 h (em preto) e por 48 h (em vermelho). Em (a), altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm após lavagem por 0,5 h e de (9,2 ± 0,1) nm após lavagem por 48 h. Em (b), altura na mediana de (56 ± 1) nm após lavagem por 0,5 h e de (5,45 ± 0,01) nm após lavagem por 48 h. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

A fim de verificar se a lavagem com tolueno perturbava em demasia os agregados quando expostos à lavagem de 30 min, alterou-se o solvente de lavagem por heptol (7:3 tolueno:n-heptano). Observa-se que a distribuição de tamanho (Figura 35) não é alterada até esse tempo de lavagem. Assim, os demais ensaios se seguiram fixando a lavagem por 30 min com tolueno.[122]

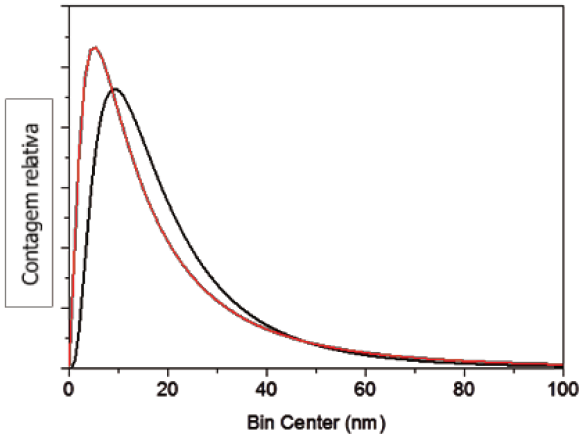


Figura 35. Sobreposição das curvas de distribuição de tamanho do óleo OF1 lavado com tolueno (curva preta) e heptol (70 % m/m de tolueno; curva vermelha). Altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm após lavagem com tolueno e de (15,2 ± 0,3) nm após lavagem com heptol. Em ambas as situações, o tempo de lavagem foi de 30 min. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

Também foi avaliado o efeito da composição, adicionando um mau solvente (n-heptano) ao óleo OF1 na concentração de 70 % do *onset* (Figura 36). Comparando a altura das partículas obtidas nas diferentes imagens, observou-se uma distribuição muito similar entre o óleo e o óleo com n-heptano. No entanto, o número médio de objetos por imagem aumenta, indicando que o n-heptano não altera o tamanho das partículas nessas condições experimentais, porém aumenta a quantidade de precipitado (Figura 37).[122] A não alteração do tamanho dos objetos, porém com o aumento da quantidade depositada já foi relatada anteriormente para agregados de asfaltenos de 1 a 4 μm, investigados a partir da microscopia óptica.[70]

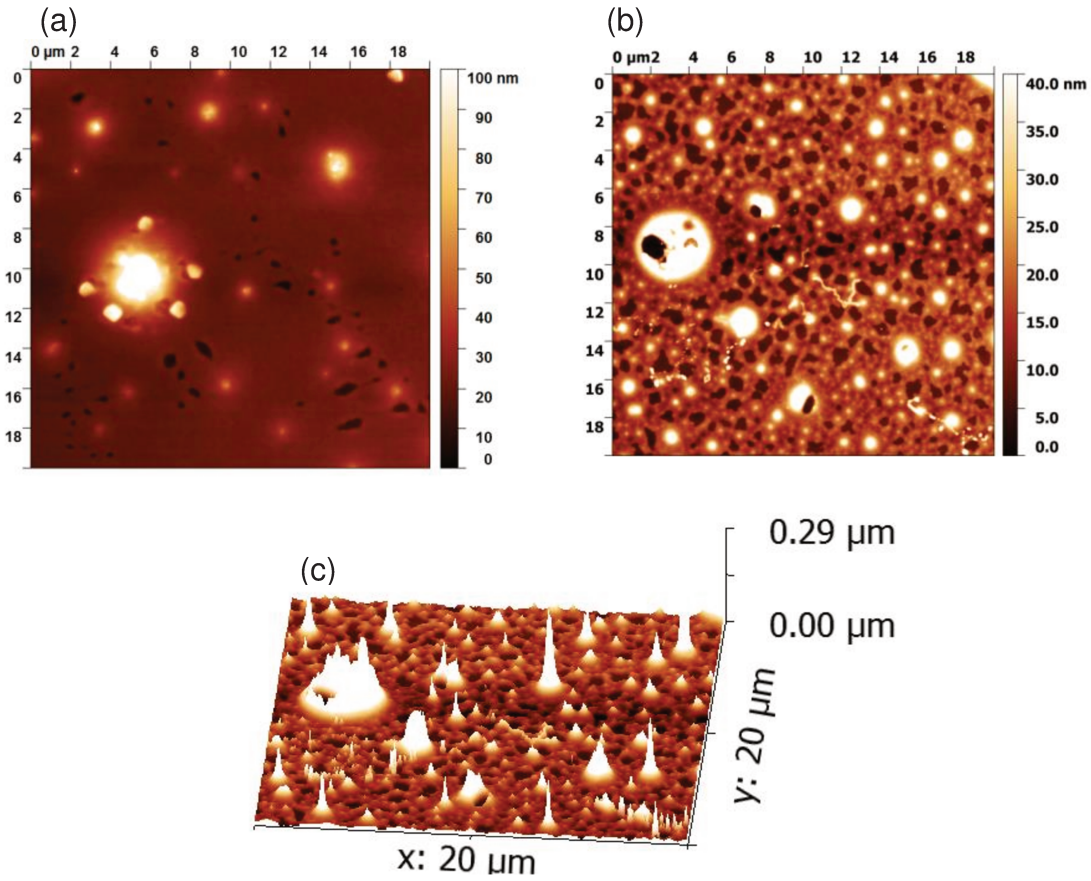


Figura 36. Mapas de altura do (a) óleo OF1 e de (b) uma amostra desse óleo com n-heptano depositado na superfície da mica e lavado com tolueno. Em (c), temos o visão 3D da amostra apresentada em (b). Para (a), número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal. Para (b), número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 335. Mediana da altura de (15,4 ± 0,2) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

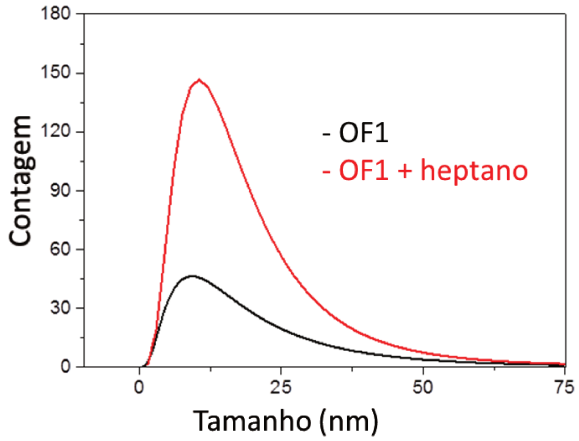


Figura 37. Sobreposição do modelo de distribuição de altura para os agregados de asfaltenos presentes no óleo OF1, curva em preto, e do respectivo óleo com n-heptano, curva em vermelho. Para curva preta, número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm. Para curva vermelha número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 335. Mediana

da altura de (15,4 ± 0,2) nm. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] *Adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

É importante ressaltar que o tempo de equilibração da amostra com n-heptano foi de apenas 4 dias. Com tempos maiores, parte do n-heptano era perdido por evaporação, alterando sua composição. A análise de uma amostra armazenada por 60 dias revelou que o tamanho dos agregados se mantiveram inalterados, porém o número de objetos médio decaiu para 145, valor apenas 25 % maior que o da amostra em que não foi adicionado n-heptano (Figura 38). Esse resultado mostra a reversibilidade da agregação, à medida que a concentração do floculante era reduzida, por sua evaporação.

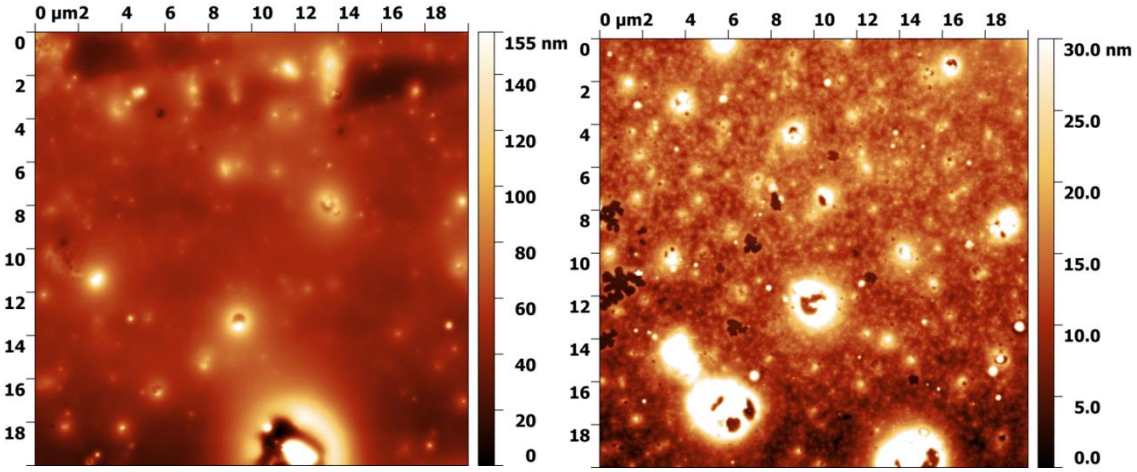


Figura 38. Mapas de altura de uma amostra de óleo OF1 com n-heptano, armazenada por 60 dias. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 145. Mediana da altura de (14,1 ± 0,7) nm, obtido por ajuste log-normal.

Destaca-se ainda a maior rugosidade na amostra com maior teor de n-heptano em sua composição (Figura 36b). Nessa imagem, observam-se agregados cercados por espaços vazios. Trabalhos descritos na literatura sugerem que em situações de menor teor de resinas essa morfologia é frequente.[123] Assim, com o aumento da concentração de n-heptano, o teor de resinas cai proporcionalmente, não podendo preencher a totalidade dos espaços disponíveis.

O efeito de um dispersante (DBSA) também foi avaliado. As Figura 39 e Figura 40 mostram diferentes campos da mica de amostras em que foram adicionado DBSA na concentração de 1 % m/m, aos óleos OF1 e OF3, respectivamente. A Figura 41, por sua vez, mostra o ajuste log-normal para a altura de agregados observados nas diversas imagens realizadas. No caso do óleo OF1, persistem objetos de centenas de nanômetros. No entanto, a mediana da altura decresce para um valor de 9 nm, confirmando o efeito

dispersante do DBSA. Por outro lado, o efeito do DBSA é mais significativo para o óleo OF3, em que essas estruturas foram suprimidas e a mediana da altura decresce em cerca de 80 %. A diferença do efeito pode estar relacionada à diferença na composição dos óleos.[122]

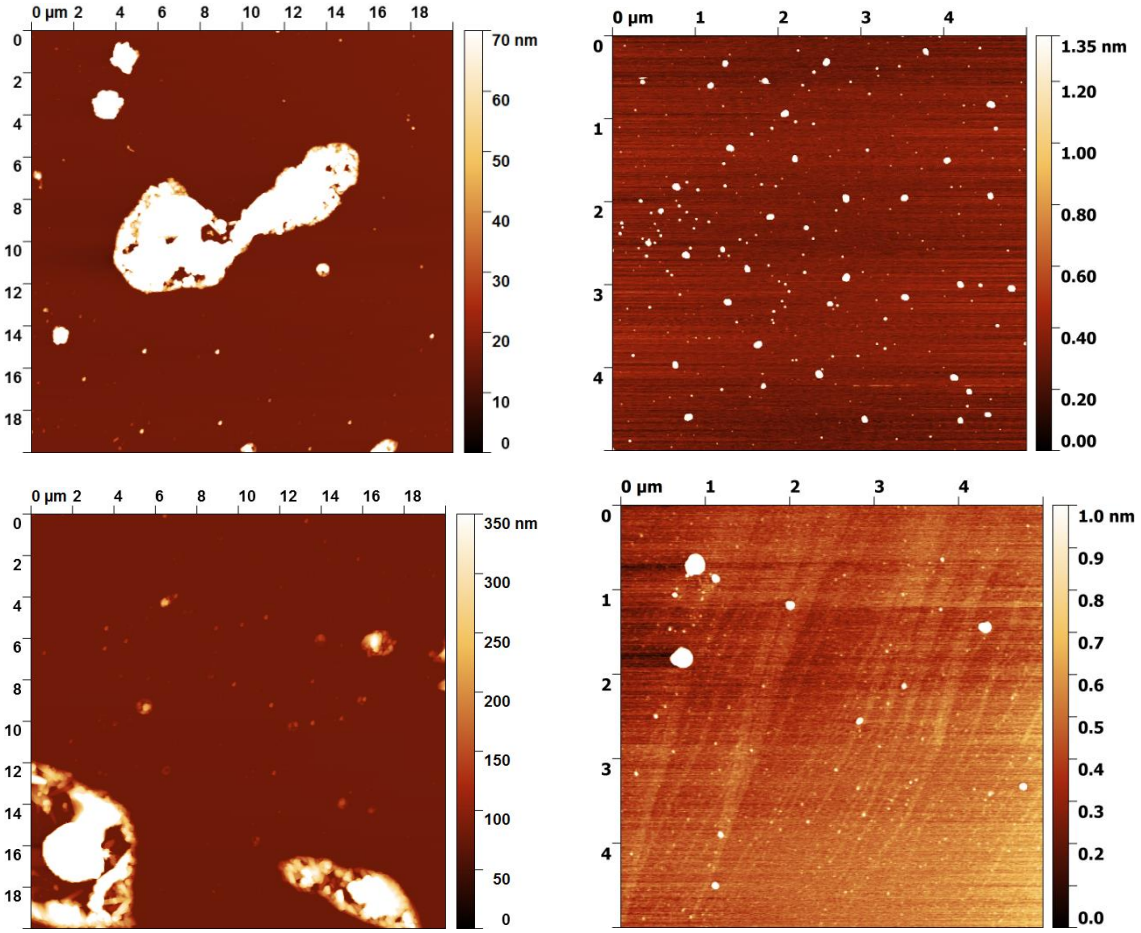


Figura 39. Mapas de altura do óleo OF1 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a mica e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 70. Mediana da altura de (9,1 ± 0,3) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] *Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

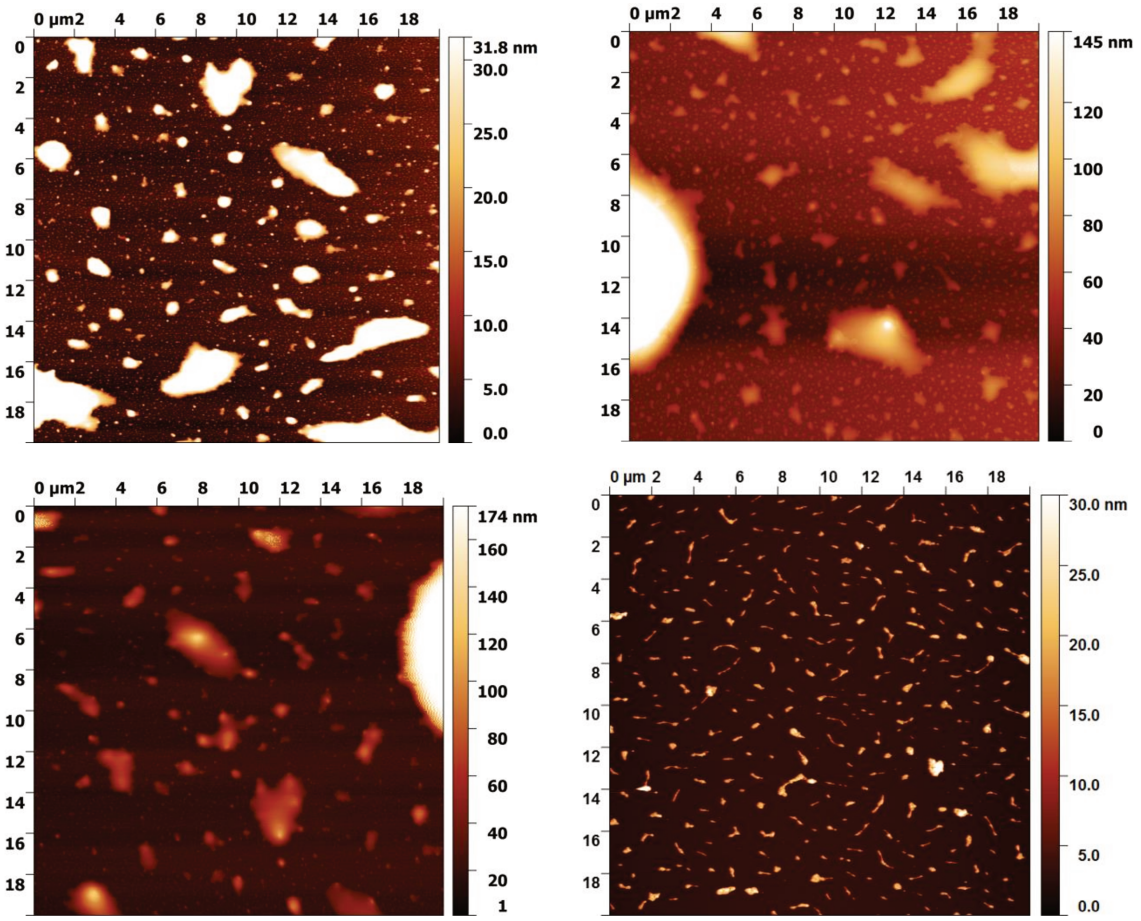


Figura 40. Mapas de altura do óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a mica e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 470. Mediana da altura de (8,8 ± 0,6) nm, obtido por ajuste log-normal.[122] *Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

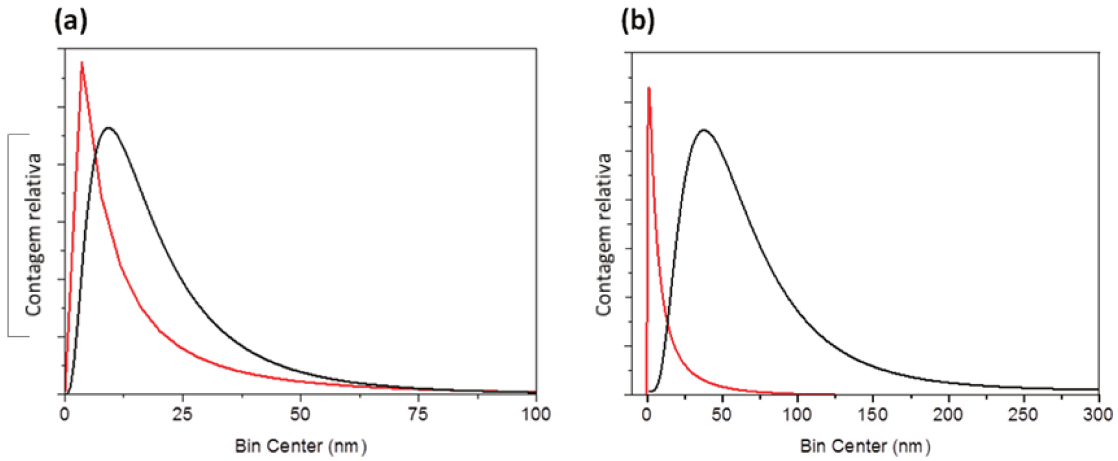


Figura 41. Distribuição de altura para os óleos (a) OF1 e (b) OF3 (curvas em pretos) e os respectivos óleos com 1 % m/m de DBSA (curvas em vermelho). Em (a), altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm (curva preta) e de (9,1 ± 0,3) (curva vermelha). Em (b), altura na mediana de (56 ± 1) nm (curva preta) e de (8,8 ± 0,6) nm (curva vermelha). Valores obtidos por ajuste log-normal.[122]

Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.

Avaliou-se também o tamanho dos agregados de asfalteno em sistema modelo (solvente: tolueno) na ausência da etapa de lavagem. A deposição de 10 µL de uma amostra preparada na concentração de asfalteno C5I (extraído do óleo OF1) de 1 % m/m produziu uma camada de material grossa que impedia a observação de partículas pela técnica de AFM. Diluiu-se ainda mais o sistema (0,03 % m/m; Figura 42), obtendo uma distribuição de tamanho similar ao observado no óleo (Figura 27), porém menor do que a observada para a amostra preparada com 18,7 % m/m de asfalteno (Figura 31). O aumento do tamanho dos agregados com o aumento da concentração da espécie concorda com o mecanismo de agregação *stepwise* proposto por Yen-Mullins.[9]

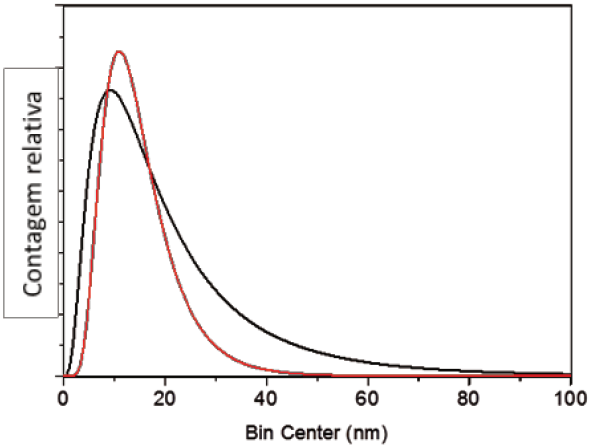


Figura 42. Sobreposição do modelo de distribuição de altura para os agregados de asfaltenos presentes no óleo OF1, curva em preto, e da fração C5I preparada em tolueno na concentração de 0,03 % m/m, curva em vermelho. Para curva preta, altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm. Para curva vermelha, altura na mediana de (13,61 ± 0,08) nm. Valores obtidos por ajuste log-normal.[122] *Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.*

O efeito da superfície também foi testado, empregando para isso *wafer* de silício recoberto com ouro e uma superfície grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) recém clivada, ambos substratos mais apolares que a mica.[124] A Figura 43 mostra exemplos para o óleo OF1 sobre ouro, seguindo o mesmo protocolo de lavagem. A Figura 44, por sua vez, apresenta resultados do óleo OF3 sobre ouro. Já para a superfície de HOPG, a Figura 45 mostra os resultados para o óleo OF1, enquanto a Figura 46 para o óleo OF3. Os resultados mostram objetos na mesma ordem de grandeza e da mesma natureza. Também é possível notar que objetos maiores são formados por

unidades menores (ver Figura 43). Uma análise estatística da distribuição de tamanho dos agregados nas diferentes superfícies é apresentada na Figura 47. Observa-se que, para o óleo OF1, o efeito é discreto, com o estreitamento da distribuição de tamanho para as superfícies mais apolares. Por outro lado, ocorre uma redução do tamanho dos agregados em HOPG e em ouro quando comparado com a superfície de mica, no caso do óleo OF3. Esse fato sugere que a redução da polaridade dessas superfícies reduz a tendência dos asfaltenos se empilharem, reduzindo seu tamanho.

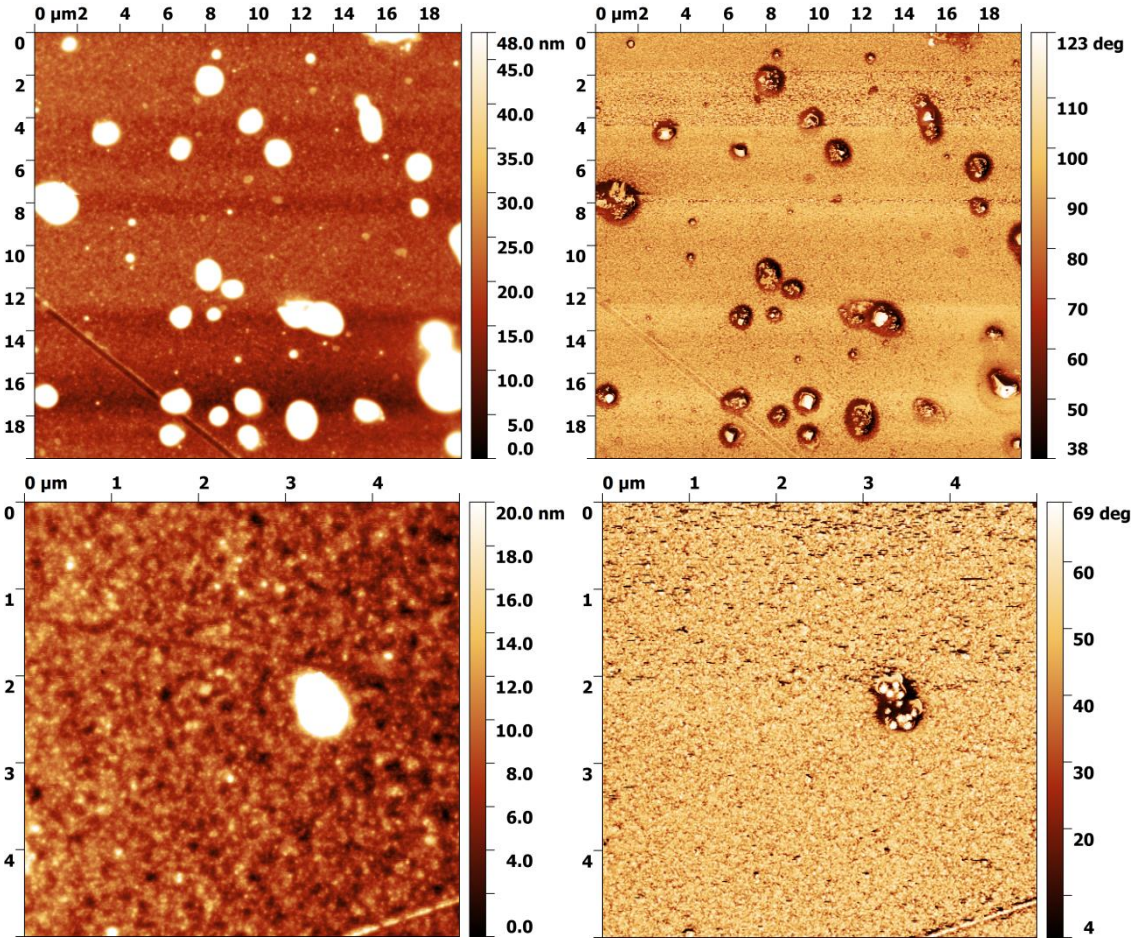


Figura 43. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF1 depositado sobre ouro e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min.

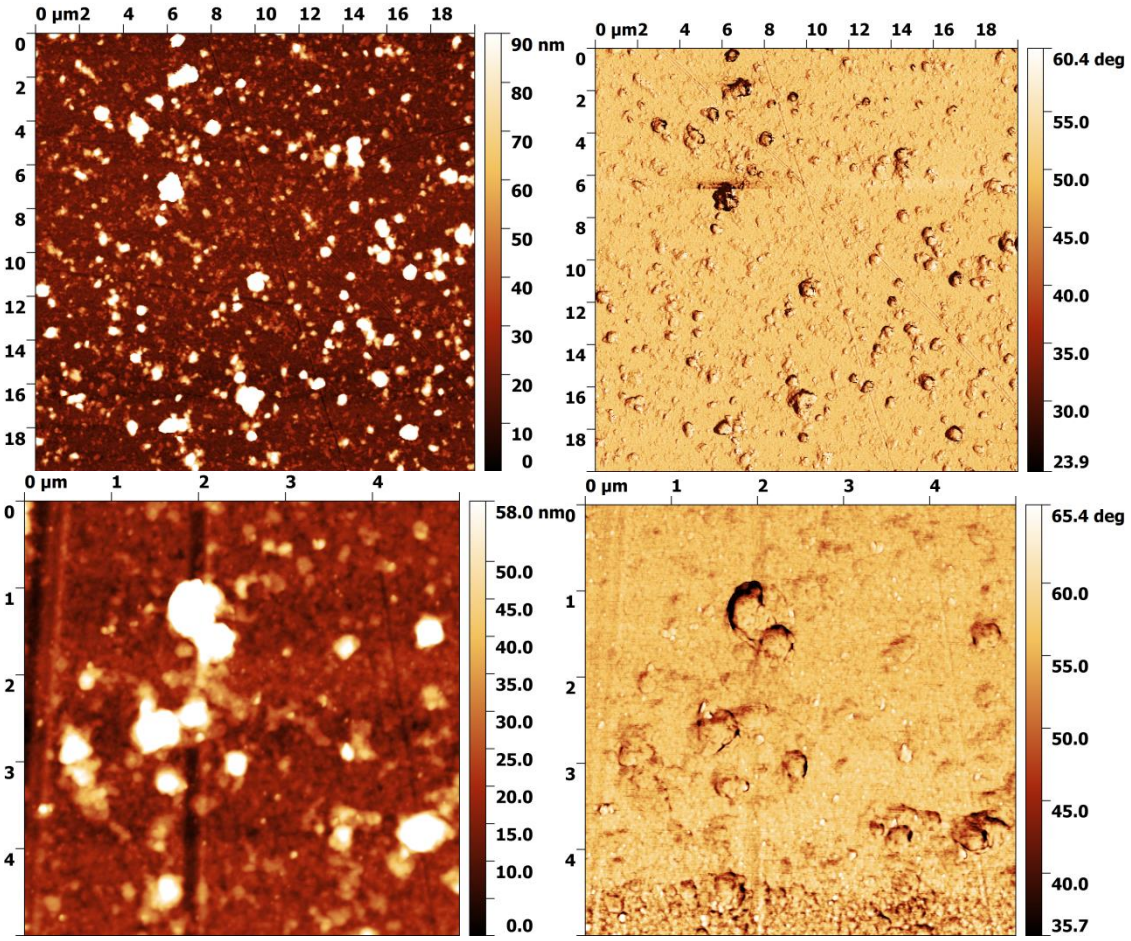


Figura 44. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF3 depositado sobre ouro e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min.

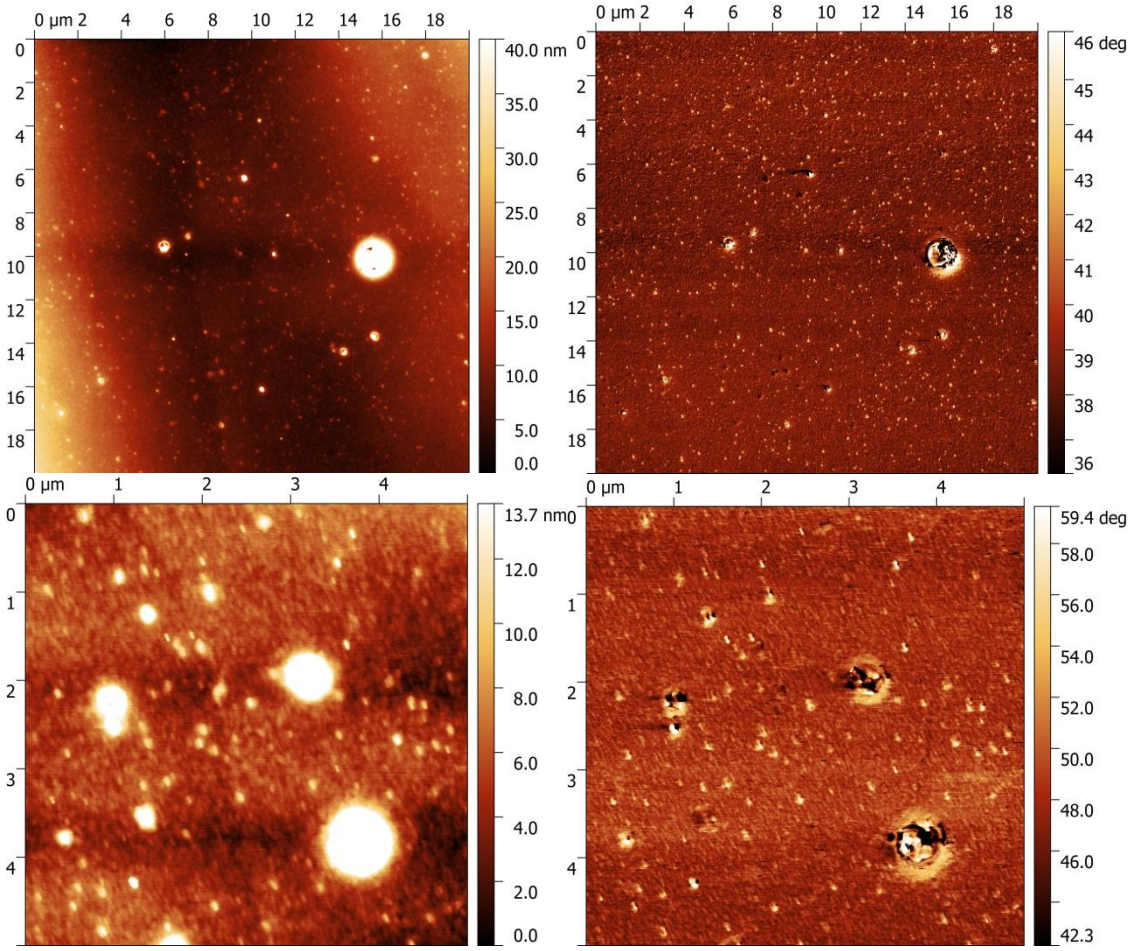


Figura 45. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF1 depositado sobre HOPG e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min.

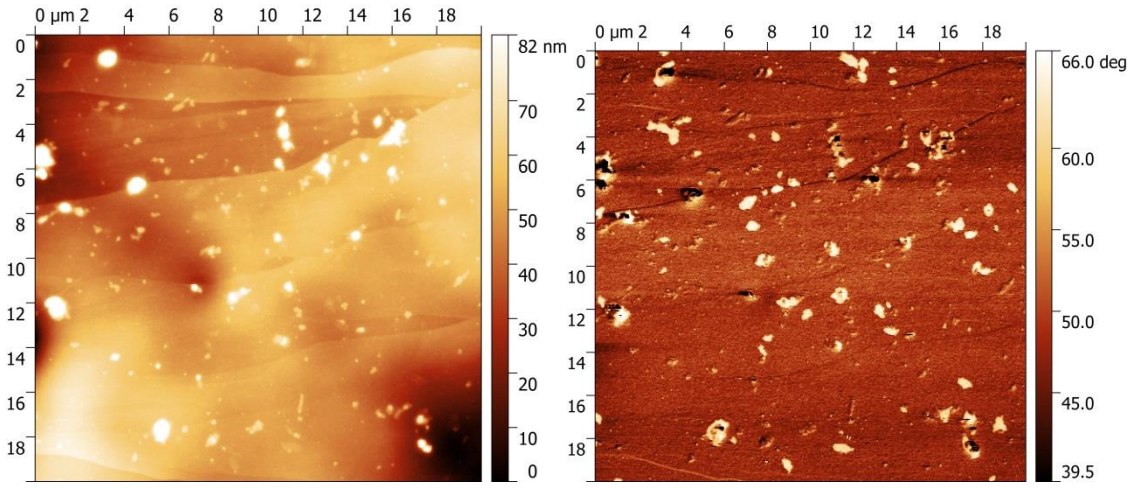


Figura 46. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF3 depositado sobre HOPG e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min.

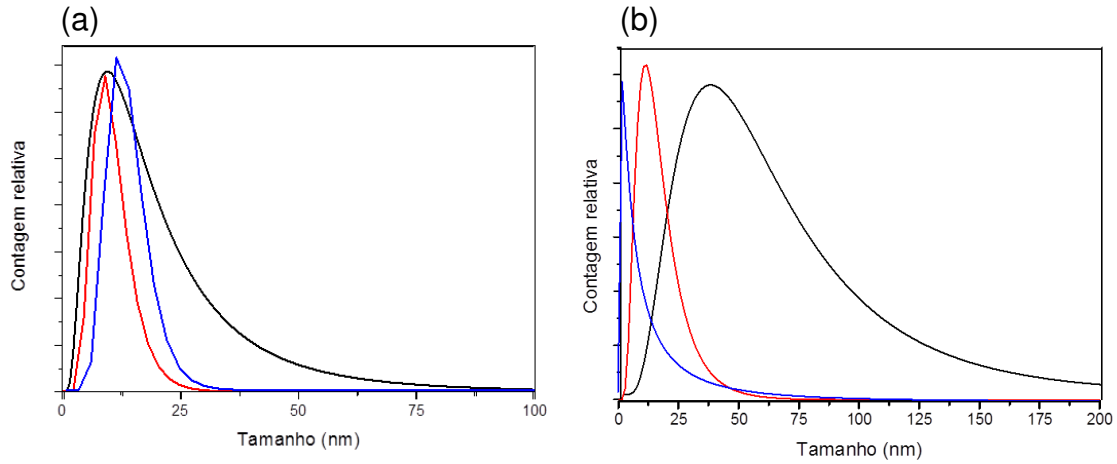


Figura 47. Sobreposição do modelo de distribuição de altura para os agregados de asfaltenos presentes no óleo OF1 (a) e OF3 (b), respectivamente sobre mica (curva preta), ouro (curva azul) e HOPG (curva vermelha). Em (a), altura na mediana de (16,4 ± 0,3) nm para mica, (13,38 ± 0,06) nm para ouro e de (10,08 ± 0,02) nm para HOPG. Em (b), altura na mediana de (56 ± 1) nm para mica, (9,7 ± 0,1) nm para ouro e de (15,0 ± 0,2) nm para HOPG. Valores obtidos por ajuste log-normal.

Observando a redução na deposição de asfaltenos sobre HOPG, avaliou-se a eficiência de DBSA na redução de tais agregados sobre tal superfície. A Figura 48 apresenta mapas de topografia da amostra de óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA. Já a Figura 49 apresenta a distribuição de tamanho das partículas presentes nas imagens. Observa-se que a distribuição do segundo pico é similar à apresentada por tais agregados na ausência de DBSA sobre HOPG. Porém a adição desse inibidor permite uma redução parcial significativa, formando uma segunda população centrada em 3,5 nm. Tal tamanho é similar ao verificado por SAXS e por AFM como unidade básica do asfalteno (primeiro nível). Indicando que, em parte das partículas, a agregação foi completamente suprimida.

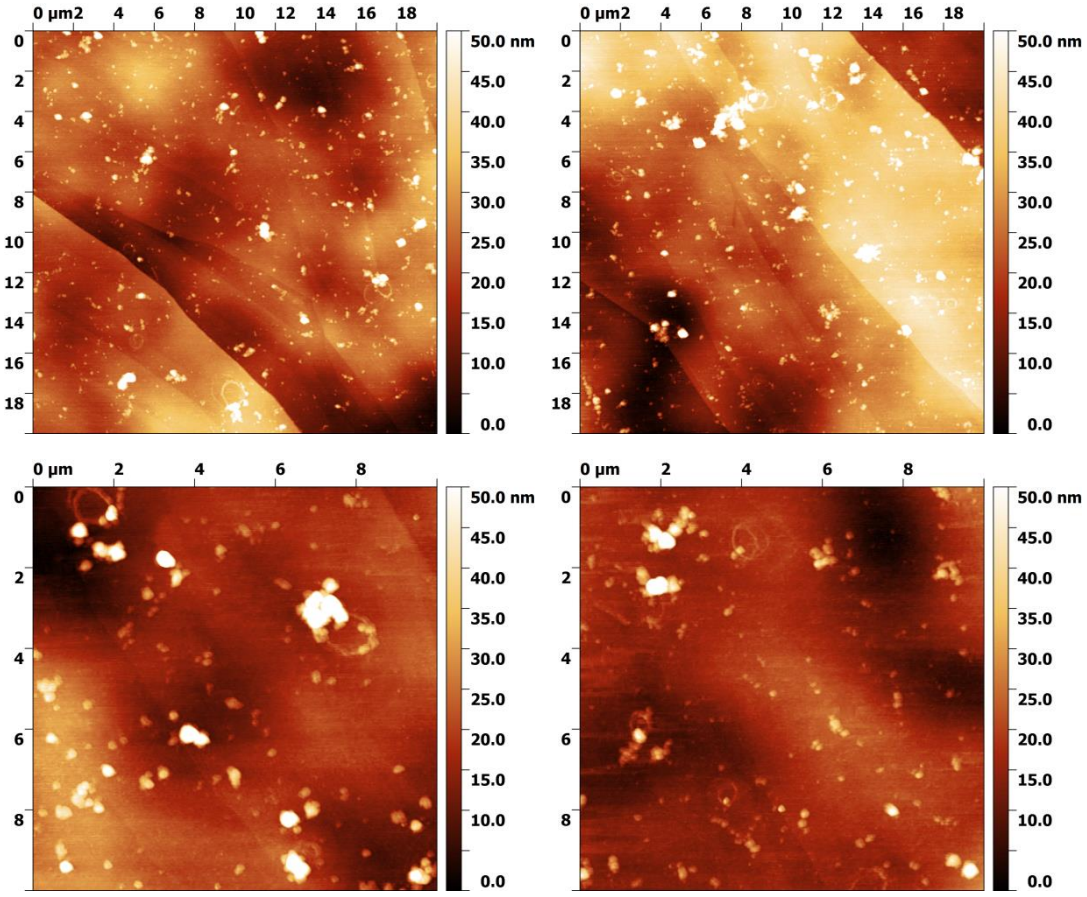


Figura 48. Mapas de altura do óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a HOPG e subsequentemente lavado com tolueno por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 370.

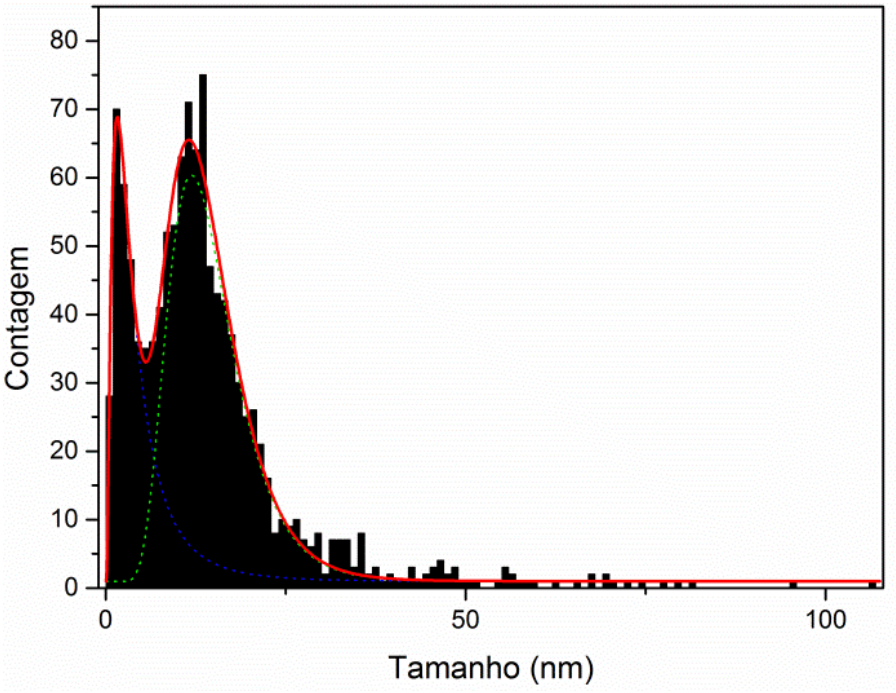


Figura 49. Histograma da distribuição de altura de agregados de asfaltenos do óleo OF3 com 1 % m/m de DBSA depositado sobre a HOPG. Ajuste cumulativo

log-normal em vermelho, em verde e azul, ajuste dos dois picos. Altura na mediana de (3,5 ± 0,2) nm para o primeiro pico, (13,7 ± 0,1) nm para o segundo pico

Ademais, avaliou-se o efeito de incrustar a superfície de mica com nanopartículas de sílica (polaridade similar), o que confere maior rugosidade à mesma. A Figura 50 mostra imagens de topografia e contraste de fase, evidenciando que não existe preferência de deposição de asfalteno sobre a mica (lisa) ou sobre as nanopartículas de sílica (diâmetro de ~100 nm). Isso sugere que a similaridade da polaridade dos substratos seja mais importante que o aumento da rugosidade do sistema. Essas análises foram feitas exclusivamente com o óleo OF3 devido à sua menor viscosidade, conferindo maior facilidade em cobrir por completo a superfície durante a primeira etapa do preparo de amostra.

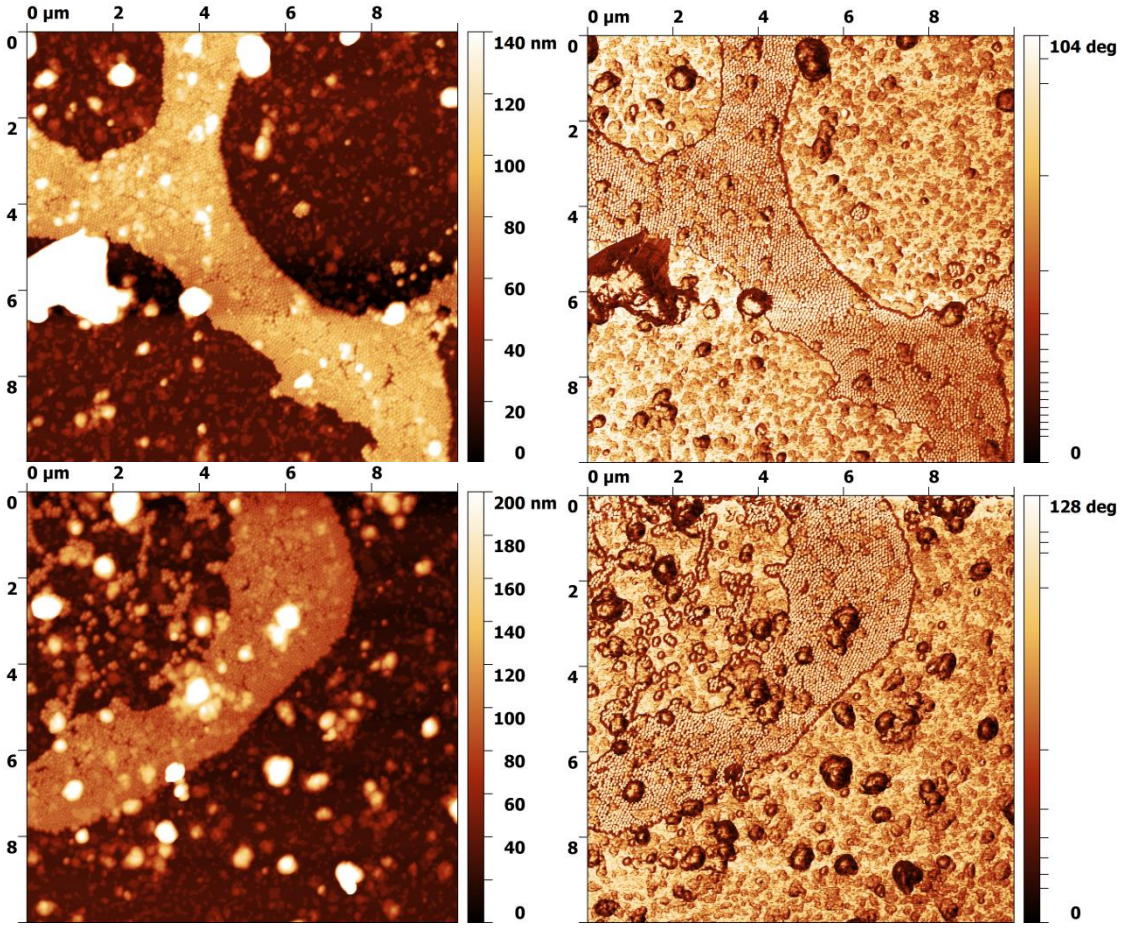


Figura 50. Mapas de altura (à esquerda) e contraste de fase (à direita) do óleo OF3 depositado sobre mica incrustrada com nanopartículas de sílica (diâmetro de 100 nm) e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min.

Por fim, avaliou-se o efeito da deposição de carbono sobre parte de uma superfície de mica. A Figura 51 mostra a superfície de mica após a deposição do filme de carbono, sendo a espessura do mesmo de aproximadamente 14 nm. Em seguida, são apresentadas imagens dessa superfície exposta ao óleo OF3 (Figura 52 e Figura 53). Manteve-se sempre a disposição da mica à esquerda, e o filme de carbono à direita, a fim de facilitar a comparação. Além disso, é possível verificar uma linha diagonal separando esses dois domínios.

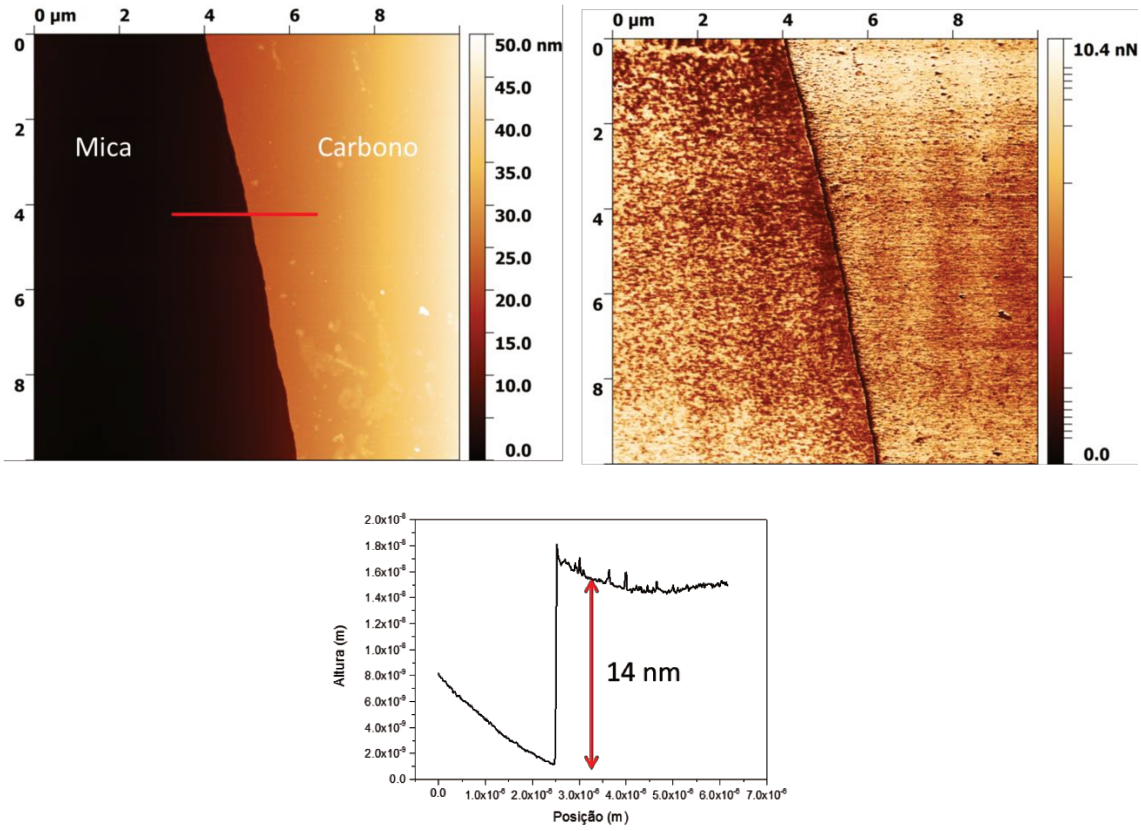


Figura 51. Mapas de altura (à esquerda) e adesão (à direita) de uma superfície de mica em que foi depositado um filme de carbono. Abaixo, perfil de altura da linha indicada no mapa topográfico, indicando a espessura da camada de carbono depositada de cerca de 14 nm.

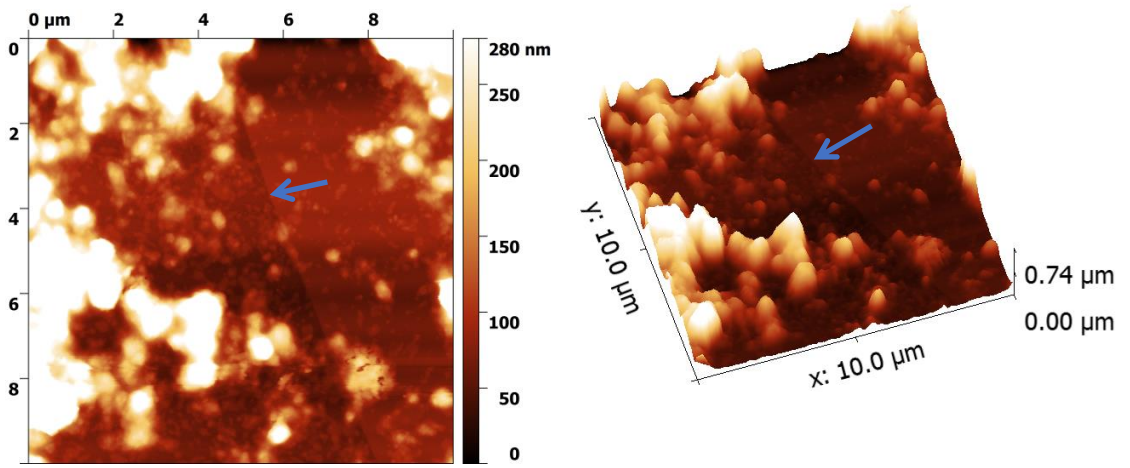


Figura 52. Mapas de altura, plano e em 3D, mostrando a deposição de asfalteno sobre um superfície de mica recoberta parcialmente com um filme de carbono. Note, uma linha na diagonal separando os dois domínios (seta azul indicando-a para guia dos olhos).

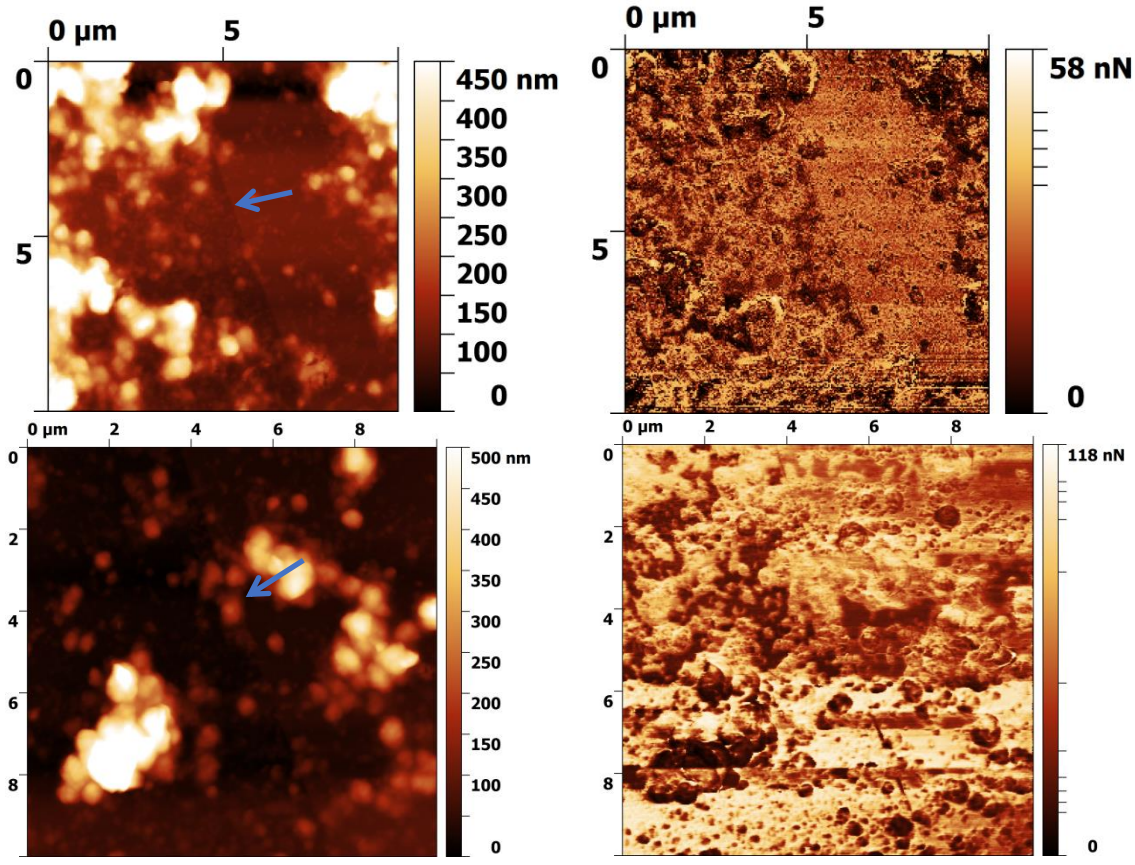


Figura 53. Mapas de altura (à esquerda) e adesão (à direita), mostrando a deposição de asfalteno sobre um superfície de mica recoberta parcialmente com um filme de carbono. Note, uma linha na diagonal separando os dois domínios (seta azul indicando-a para guia dos olhos).

A análise estatística das imagens mostrou uma distribuição de tamanho com a mediana centrada em (40 ± 6) nm para mica e (8,0 ± 0,9) nm para o filme de carbono, confirmando uma redução do empilhamento dos agregados em uma superfície mais apolar. O valor distinto da média já reportada para superfície de mica está associada a menor amostragem, avaliando um número reduzido de objetos. Esse fato demonstra novamente a necessidade de garantir uma amostragem suficiente para de fato representar a população.

Imagens complementares e os parâmetros dos ajustes log-normal para as amostras apresentadas neste capítulo estão disponíveis no apêndice.

2.3 Discussão

2.3.1 Limitações no preparo de amostras

A metodologia de SAXS apresenta uma grande vantagem em relação à de AFM. Com ela, não é necessário proceder nenhuma etapa de preparo de amostra. Assim, os asfaltenos são analisados em óleo cru, sem artefatos provenientes do preparo da amostra. No entanto, os dados de SAXS são limitados ao ajuste de um modelo, bem como a análise se restringe a tamanhos de até ~90 nm.

Por outro lado, através da microscopia de força atômica, é possível monitorar agregados de 1 nm a ~3 μm, o que estende a análise para uma faixa de tamanho mais ampla, apesar do preparo das amostras conduzir ao aparecimento de alguns artefatos. Entre eles, existe a necessidade de remover o excesso de óleo para que o microscópio seja operacional. A metodologia empregada para isso foi a lavagem com tolueno por até 60 min. Assim, não apenas o excesso de óleo é removido, como também partículas de asfalteno. Isso foi verificado fazendo sucessivas lavagens com tolueno, em que se observou uma redução significativa do tamanho das partículas. A lavagem com n-heptano, um mau solvente para o asfalteno, também foi empregada. No entanto, pouco óleo era removido, impossibilitando a aquisição de imagens.[122]

Outro ponto a ser questionado na metodologia utilizada é a amostragem das partículas coloidais. O microscópio só pode medir as partículas que ficaram aderidas sobre a mica. No entanto, essa aproximação vai ao encontro com a análise de problemas reais. A fração que se adere à superfície de mica deve ser similar à que se adere a dutos de óleo no processo de extração de petróleo, por exemplo. Essa porção é a que causa problema neste setor, assim a análise de AFM, apesar de não ser capaz de caracterizar toda a fração de asfaltenos presente no óleo, é mais representativa para os problemas encontrados no setor petrolífero (entupimento de tubos e redução da porosidade de rochas).[122]

No mesmo sentido do ponto anterior, é necessário ressaltar que a superfície de mica pode conduzir à nucleação de partículas que podem não existir no óleo ou nas dispersões de asfalteno. Resultados com a superfície de HOPG e ouro mostram escalas de tamanho do asfalteno similares, porém com

tamanhos reduzidos para superfícies mais apolares (menor grau de agregação das estruturas). Observações no mesmo sentido foram mostradas para uma superfície de mica parcialmente recoberta com carbono. Esses resultados demonstram que a técnica também é sensível na diferenciação de superfícies e na indicação de algum efeito de nucleação, que se torna importante uma vez que também irá ocorrer em sistemas reais de exploração e transporte de óleo. Em um *review* relacionado ao assunto, Adams[125] mostra a adsorção de asfaltenos em superfícies de diferentes tipos (mica, ferro e vidro). Suas análises revelam que a superfície não desempenha o papel majoritário no processo de adsorção. Por outro lado, é importante ressaltar que a técnica de AFM exige que a superfície analisada seja altamente lisa para conseguir distinguir objetos pequenos (1-10 nm). Tais superfícies são significativamente distintas das rochas e tubos, sendo a utilização das mesmas um modelo.[122]

Considerando os pontos discutidos acima, a presente metodologia trata-se de uma aproximação capaz de produzir evidências relacionadas ao aspecto coloidal das partículas de asfalteno. Os resultados de AFM podem ser interpretados como distribuição de tamanho e número de partículas. A interpretação dessas informações produz dados relevantes com relação ao processo de agregação e deposição dos asfaltenos.[122] Esses resultados confirmaram que a técnica é sensível à alteração de composição (malteno, solvente ou dispersante) e superfície empregada, o que traz a técnica a um novo patamar. Portanto, a AFM pode ser empregada diretamente na visualização de efeitos causados pela modificação da composição nos agregados de asfaltenos. Enquanto, a técnica de SAXS[121] pode ser empregada sem alterações na amostra, porém se limita a caracterizar as unidades formadoras dos agregados maiores.

2.3.2 A estrutura do agregado de asfalteno

O modelo de ajuste das curvas de SAXS indica uma clara evidência da presença de partículas coloidais em um arranjo fractal ou de agregação hierárquica, no óleo cru,[121] concordante com o modelo modificado de Yen proposto por Mullins.[126] Existe um consenso na literatura de que esses agregados existem, e há muitos estudos anteriores sobre SAXS e SANS suportando esse modelo, cujos resultados não são muito diferentes dos aqui relatados.[18,127,128] Há, no entanto, poucos relatos de investigação direta usando óleos crus,[18] que é o aspecto principal deste trabalho. Não é direta a relação entre as dimensões desses agregados em óleos crus com os resultados obtidos com os diferentes solventes modelo usados em estudos anteriores. No entanto, em geral, pode-se observar que todos os resultados experimentais publicados anteriormente empregando sistemas modelo assumem objetos coloidais na faixa de tamanho de alguns nanômetros, concordando com os resultados aqui apresentados. Fogler *et al.* relataram estudos de SANS sobre soluções de asfalteno em diferentes solventes, identificando aglomerados de

asfaltenos que se ajustam a agregados fractais com tamanhos dentro de 2-9 nm.[127] Eles também estudaram amostras de óleo cru e, neste caso, relataram objetos com dimensões de poucos nanômetros que aumentam de tamanho à medida que o floculante (n-heptano) é adicionado ou conforme o tempo evolui.[18] Barré e colaboradores estudaram agregados de asfalteno em soluções diluídas de tolueno por SAXS e SANS observando agregados em forma de disco em torno de 3 nm (raio) e 7 nm (altura).[48] Sirotta também relata estudos SAXS e SANS sobre soluções de asfaltenos. Ele interpreta os resultados de espalhamento como decorrentes de agregados coloidais gerados por flutuações de concentração que exibem uma morfologia fractal e natureza sólida (estando abaixo de sua temperatura de transição vítrea).[128]

Outro questão importante dos estudos do SAXS é que, na faixa da concentração estudada, esses nanoagregados (primeiro nível de organização) não parecem, em geral, ser afetados pela adição de dispersantes comuns (DBSA e NF).[121] Essa observação se desvia de estratégias comuns para o desenvolvimento e seleção de inibidores de agregação/deposição de asfaltenos, que visam interações específicas de asfalteno-asfalteno tais como empilhamento π-π, ligação de hidrogênio ou interações ácido-base, que são consideradas responsáveis pela formação dos nanoagregados.[10]

Por outro lado, as curvas de SAXS se alteram pela adição de um mau solvente (n-heptano), em que o primeiro nível de organização do agregado se expande. Tal efeito pode ser explicado considerando que a adição de um mau solvente torna o malteno um solvente pior para o asfalteno, levando à agregação de mais moléculas de asfaltenos, de modo a minimizar contatos com o solvente. Dessa maneira, o primeiro nível de organização em um mau solvente deve conduzir a estruturas com maior número de agregação e consequentemente maiores. No entanto, a adição de um bom solvente (tolueno) não leva a efeitos significativos sobre o primeiro nível de agregação.

As imagens de AFM comprovaram o modelo indicado pelas curvas de SAXS, em que, a visualização de partículas maiores, em um mapa 3D e sua respectiva imagem de contraste de fase, revela que os objetos maiores são formados por unidade menores e a agregação é concordante com um mecanismo *stepwise*.[121,122]

A distribuição de tamanho derivado das análises das imagens de AFM, por sua vez, concorda com resultados já reportados na literatura, em que se observa a característica de agregação hierárquica, com a unidade formadora com cerca de 4 nm. Além disso, a técnica de AFM apresenta duas vantagens importantes em relação a outras técnicas: é possível analisar o óleo e comparar os resultados com sistemas modelo; além de ser uma técnica mais acessível que SAXS, por exemplo.[122]

Outro aspecto importante observado nas medidas de SAXS é que os agregados de asfaltenos são formados por pelo menos dois níveis, o primeiro de poucos nanômetros e o segundo maior que 90 nm.[121] No entanto, a técnica

de SAXS não consegue acessar o segundo nível dentro da faixa disponível pela montagem experimental. A intensidade de espalhamento desse nível sugere ainda que existam mais partículas ou partículas mais volumosas. A técnica de AFM identificou partículas pequenas (1-10 nm) que podem se agregar formando partículas maiores (100-3000 nm). Ambas as faixas de tamanho podem ser acessadas pela técnica de AFM. Tal resultado está de acordo com os resultados anteriores de SAXS em relação a faixa de tamanho, mesmo que o preparo das amostras de AFM exija a lavagem das amostras com tolueno antes da aquisição da imagem.[122]

Os resultados de AFM e SAXS mostram ainda que as partículas são, em média, menores no óleo quando comparada ao sistema modelo de asfaltenos em tolueno. Isso sugere que o malteno desempenha um papel importante na estabilização das partículas, que resulta na diminuição de seu tamanho. Esse resultado concorda com o modelo de agregação proposto por Pfeiffer e Saal,[42] que considera a ação peptizante das resinas. Além disso, esse resultado indica a necessidade de se trabalhar com o óleo a fim de ter uma maior representatividade do sistema.

A análise do efeito de um bom solvente (tolueno), a partir de AFM, mostrou uma redução significativa do tamanho dos agregados, de acordo com o esperado para um bom solvente. Por outro lado, a adição de um mau solvente, como o n-heptano, mesmo em uma concentração abaixo do *onset* determinado por microscopia óptica, produziu um aumento significativo do número de partículas com distribuição de tamanho similar. Essa observação concorda com proposições anteriores de que o processo de agregação de asfaltenos é contínuo e não crítico.[21]

Comparando tais observações com resultados prévios de SAXS, notaram-se algumas diferenças. A partir da técnica de espalhamento, observou-se o aumento do primeiro nível de organização ao adicionar n-heptano. Tal observação é opostas ao visto por microscopia. No entanto vale lembrar que a técnica de AFM faz a amostragem de partículas que permaneceram aderidas na faixa de tamanho de poucos nanômetros a poucos micrômetros. Enquanto o primeiro nível de modelagem de SAXS está restrito à faixa de 1-10 nm. Esses resultados são, portanto, complementares. É possível concluir, por exemplo, que apesar do n-heptano perturbar o primeiro nível de agregação, o tamanho dos agregados adsorvido na mica não tem seu tamanho perturbado. Assim, essa concentração de n-heptano não afeta significativamente o balanço entre nucleação e crescimento dos agregados.

Foi verificado também o efeito do DBSA. Sua ação como inibidor já é bem estabelecida na literatura e está associada ao caráter anfifílico e à presença de grupos ácidos (SO_3H).[13] As análises de AFM mostraram que a adição de DBSA conduziu a uma redução do tamanho das partículas, sensível ao óleo empregado e à superfície. Esse resultado sugere que a polaridade do asfalteno, e consequentemente sua interação com o DBSA, é diferente de

acordo com a fonte do óleo. Goual *et al.*[20] já haviam indicado que a precipitação de asfaltenos pela adição de um floculante pode aumentar ou diminuir devido à ação do DBSA. O efeito do DBSA no óleo OF3 foi mais significativo, onde se observou uma redução do tamanho das partículas concomitante ao aumento do número das mesmas. Tal resultado sugere a quebra de partículas maiores ou a prevenção da formação de partículas maiores, como dois mecanismos possíveis da ação do DBSA.

Como não foram observadas partículas de centenas de nanômetros e existem partículas alongadas, já relatadas por Goual através de imagens de TEM,[129] o efeito dominante do DBSA provavelmente está relacionado à supressão da agregação de partículas menores, em maior ou menor extensão dependendo da fonte do óleo e da superfície em que se dá a deposição. Além disso, interações específicas não são o efeito principal de atuação do inibidor, uma vez que a unidade básica não é alterada pelo inibidor (ajuste das curvas de SAXS). O efeito desse inibidor ocorre então na estrutura coloidal dos agregados e no processo multietapas de agregação. Isso significa que o DBSA só passa a ser efetivo na minimização da agregação dos nanoagregados (AFM), não sendo eficiente na supressão da formação dos nanoagregados (SAXS).

Resultados recentes de USAXS,[130] capaz de acessar faixa de tamanho de 1 nm a 5 μm, indicaram essa concordância em relação ao efeito dos inibidores, isto é, seu efeito se torna significativo principalmente após o primeiro nível de organização dos agregados. Ademais, a ação do DBSA foi associada à concentração de resinas recentemente na literatura.[131] Resultados indicam a tendência do DBSA se adsorver à superfície do agregado de asfalteno, o que pode conduzir até mesmo a uma maior concentração de resinas na superfície do agregado devido a afinidades químicas. Isso conduz à minimização da agregação em uma faixa de concentração específica.

Além disso, outro aspecto interessante a ser mencionado é se existe distinção na agregação devido à interação com superfícies distintas. Os resultados de AFM indicaram que em superfícies mais apolares que a mica (ouro, carbono e HOPG), os agregados tendem a espalhar mais sobre a superfície, o que resulta em um menor empilhamento das estruturas. Esse resultado indica que a maneira pela qual a agregação se procede depende da interação asfalteno-superfície. Em uma superfície polar, como a mica ou nanopartículas de sílica, os asfaltenos crescem em altura, minimizando contato com a superfície. Por outro lado, em superfícies apolares, a tendência em empilhamento é menor, uma vez que a interação com a superfície não é tão onerosa. Portanto, a avaliação da interação asfalteno-superfície, em termos de polaridade, é interessante para definir a forma do agregado sobre a superfície.

2.4 Conclusão parcial

Os resultados de SAXS evidenciam que os asfaltenos apresentam-se como agregados fractais formados por unidades básicas com dimensão de poucos nanômetros. Esses se organizam em agregados de tamanho maior cuja dimensão não pode ser determinada com a montagem experimental atual, apenas sabe-se que é maior que 90 nm. Os dados mostram ainda que as partículas base variam com a origem óleo, indicando ainda que a dimensão do primeiro nível de organização não é afetada pela adição de um bom solvente ou alguns inibidores, na faixa de concentração investigada. Isso revela que provavelmente as interações específicas não são as mais importantes nesse estágio da agregação.[121]

Os resultados de AFM evidenciam que a técnica é válida para a investigação do aspecto coloidal de partículas de asfalteno em óleo e sistemas modelo. A estratégia de coletar partículas coloidais e depois analisar essas superfícies por AFM permite a caracterização dos agregados de asfaltenos, com relação ao seu número e tamanho. Tal metodologia é sensível aos efeitos de inibidores, bom, mau solventes e polaridade da superfície. Os aspectos gerais apresentados concordam com o já relatado por outras técnicas em estudos anteriores, o que valida a metodologia utilizada. Além disso, apesar da técnica promover artefatos relacionados à amostragem e aos efeitos de superfície, a informação produzida caracteriza a fração de asfalteno adsorvida a uma superfície. Essas evidências experimentais são importantes nos problemas com asfalteno associados à exploração e ao transporte de óleo.[122]

Além disso, os resultados de SAXS e AFM são complementares. O primeiro permite caracterizar o primeiro nível de organização, enquanto a segunda caracteriza o agregado como um todo. As imagens dos agregados mostraram ainda que agregados maiores são formados por subunidades menores, na mesma faixa de tamanho ajustada por SAXS. Assim, esta tese apresentou ferramentas importantes no sentido da caracterização coloidal dos agregados de asfalteno. Trata-se de um primeiro trabalho com enfoque na direta visualização dos agregados em amostras de óleo, sujeito a uma criteriosa análise estatística.

Em uma perspectiva mais geral, os presentes resultados sugerem que as estratégias para coibir a agregação do asfalteno devem ser mais focadas em seu comportamento coloidal e não em suas interações moleculares (empilhamento π-π ou ligação de hidrogênio, por exemplo). Essa afirmação sucede de evidências reportadas por AFM, que sugerem uma alteração do tamanho dos agregados (a nível coloidal), porém sem que a unidade básica seja afetada, conforme apresentado por SAXS (a nível molecular).

CAPÍTULO 3: MECANISMOS DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS E EFEITO DE INIBIDORES

Este capítulo tem como objetivo apresentar mecanismos de agregação de asfalteno em sua deposição. Além disso, foi verificado o efeito de inibidores sobre esse processo. A metodologia para acessar tais informações envolveu o uso das seguintes técnicas: microbalança de quartzo (QCM), experimentos de sedimentação acelerada no LUMiSizer e medidas complementares de microscopia.

3.1 Metodologia

3.1.1 Materiais

Empregou-se o óleo OF3, com sua caracterização já apresentada na seção 2.1.2. Os demais óleos não foram empregados nesse estudo devido à sua alta viscosidade e opacidade.

No estudo, empregaram-se dois solventes puros: n-heptano e tolueno (Sigma-Aldrich, ≥ 99 %); dois inibidores modelo DBSA (Sigma-Aldrich, ≥ 95 %) e NF (cedido pela Oxiteno) e dois aditivos comerciais (CA 1 e CA 2, nomeados de tal maneira para garantir o sigilo das amostras).

3.1.2 Microbalança de quartzo (QCM)

O preparo das amostras para as medidas na microbalança QCM200 (Stanford Research Systems, oscilador QCM25 de 5 MHz) envolveu o uso do óleo OF3 em uma ampla faixa de concentração de n-heptano.

No preparo, n-heptano foi adicionado a uma taxa de 0,125 mL min^{-1} por grama de óleo até a concentração desejada ser atingida. No texto, essa concentração será expressa em relação ao *onset* previamente determinado por microscopia óptica (1,8 mL de n-heptano/g de óleo; determinado pelo mesmo protocolo experimental indicado no capítulo 2). Adicionalmente, o efeito dos inibidores modelo (DBSA e NF) e comerciais (CA 1 e CA 2) na precipitação dos asfaltenos foi estudada na concentração de n-heptano a 95 % do *onset*. Para esse estudo, o respectivo inibidor foi adicionado na concentração desejada ao volume de n-heptano que seria adicionado ao óleo para atingir a concentração desejada. O inibidor foi dosado em concentração mássica em relação ao óleo.

O experimento foi conduzido em um béquer fechado por uma tampa de polipropileno, inserido em um banho a 25 °C. O sensor de QCM era de quartzo

recoberto por um filme de ouro e cromo (O100RX1, Stanford Research Systems). O sensor era inserido ao meio após a completa mistura entre óleo e n-heptano e mantido na posição vertical durante toda medida. A Figura 54 mostra simplificadamente como era feita a montagem experimental.

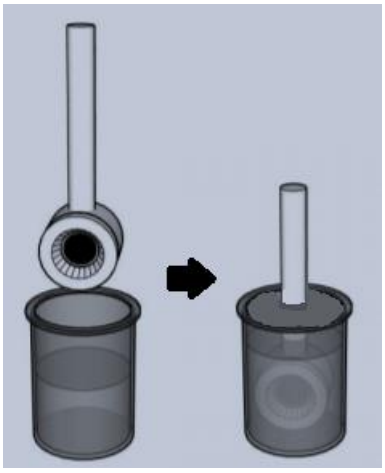


Figura 54. Representação da montagem experimental para medidas em uma microbalança de quartzo com cristal inserido em uma mistura de n-heptano e óleo.

O princípio de operação da balança é baseado no efeito piezoelétrico reverso. Tal aparato é sensível à adsorção e à adesão de materiais sobre o sensor, detectado pela redução na oscilação da frequência fundamental do cristal piezoelétrico. A massa depositada pode ser calculada pela relação entre a variação da frequência e a massa adsorvida, como descrito pela Equação (3) – Equação de Sauerbrey. Essa relação considera a formação de um filme rígido.[132]

$$\Delta f_0 = \frac{-2f_0^2}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \Delta m \qquad (3)$$

onde Δf_0 é a variação na frequência fundamental, f_0 é a frequência fundamental, A é a área efetiva do cristal, ρ_q é a densidade do quartzo, μ_q é o módulo de cisalhamento do quartzo e Δm representa a alteração na massa.[132]

A consistência das medidas em relação ao tempo foi previamente verificada em medidas em água, n-heptano e óleo puro. A Figura 55 mostra um exemplo e confirma a estabilidade da linha base para a configuração estudada.

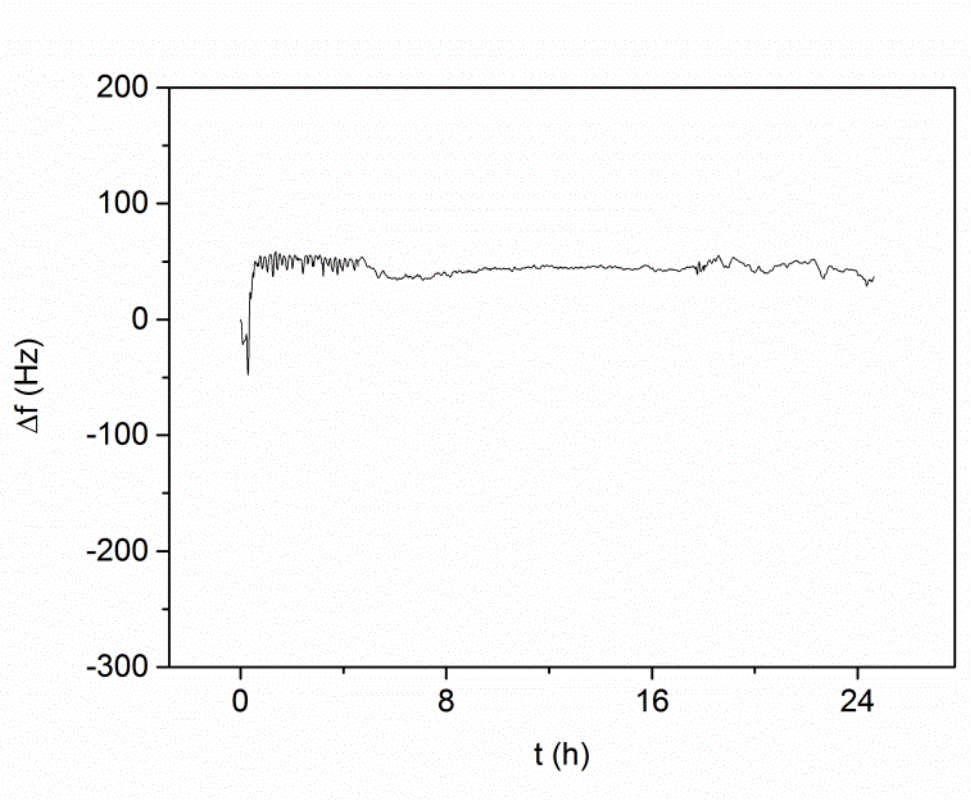


Figura 55. Variação na frequência de oscilação em relação ao tempo, indicando a estabilidade da linha base quando o sensor é imerso em água a 25 °C.

3.1.3 Microscopia confocal por varredura por laser

O microscópio confocal com varredura por laser Keyence 3D VK-X200 (comprimento de onda do laser: 408 nm, raio do feixe de laser: 200 nm, magnificação: até 24000x) foi empregado para investigar os depósitos formados sobre o sensor de ouro de QCM.

O microscópio empregado neste estudo está disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) e foi operado com auxílio do técnico Davi Henrique Starnini de Camargo. Seu funcionamento é baseado na medida da intensidade de luz refletida pela amostra. As lentes fazem uma varredura no eixo z em cada ponto x-y, e o *software* faz a reconstrução tridimensional da amostra. Assim, esse microscópio permite analisar amostras que apresentam grande diferença de altura, uma vez que todos os pontos são colocados em foco.[133] Isso representa um ganho em resolução e definição de imagem, que não seria atingido em um microscópio óptico convencional. Além disso, não é preciso alterar a amostra, com etapas de lavagem, que seriam necessárias, por exemplo, com a microscopia de força atômica.[122]

A preparação das amostras foi realizada na concentração de n-heptano a 95 % do *onset*, conforme descrito na seção anterior. O cristal foi removido do meio nos seguintes tempos: 1 h, 4 h, 8 h e 24 h. Em seguida, as superfícies

foram mantidas na posição vertical por pelo menos 24 h para drenar o excesso de óleo antes das medidas no microscópio.

3.1.4 Experimentos de sedimentação acelerada no LUMisizer

O equipamento LUMiSizer foi desenvolvido com o intuito de investigar a estabilidade de dispersões coloidais. Além disso, o equipamento permite estimar o tamanho de partículas, mesmo em sistemas não diluídos, empregando para isso a tecnologia STEP (*Space and Time resolved*).[108]

As análises foram conduzidas em misturas de óleo OF3, n-heptano e tolueno na proporção volumétrica de 1:8,3:2,7. Essa razão de floculante e diluente foi otimizada de modo a se trabalhar na condição mais concentrada possível e com cinética de precipitação mensurável. Em concentrações menores de n-heptano, o processo de precipitação era lento demais e/ou a quantidade de asfalteno precipitada era menor do que o limite de detecção através dos perfis de luz transmitida. Aumentando a concentração de n-heptano para valores maiores do que o aqui empregado, observou-se uma cinética de precipitação rápida demais, impossibilitando a obtenção dos perfis de luz transmitida de forma controlada e reprodutível, impossibilitando a amostragem desse sistema.

Também foram realizados experimentos com diferentes inibidores: compostos modelo (DBSA e NF); e compostos comerciais (CA 1 e CA 2). A adição do composto foi dosada em relação a massa de óleo. Essa razão foi a mesma empregada para QCM. No entanto, devido à necessidade de diluição para diminuir a opacidade do meio, a concentração final de óleo e inibidor é sete vezes menor nessa configuração.

As amostras foram condicionadas em cubetas de poliamida de caminho óptico de 2 mm e rotacionadas a 400 rpm (cerca de 23 vezes a aceleração da gravidade) por 22 h. O equipamento opera no comprimento de onda de 865 nm, e as análises foram conduzidas em duplicata a 25 °C, com fator de luz 2.

3.2 Resultados

Nesta seção serão descritos os principais resultados obtidos para a caracterização do perfil de deposição dos asfaltenos sujeitos a diferentes concentrações de floculante, bem como pela presença de inibidores.

3.2.1 QCM

A Figura 56 mostra os resultados obtidos a partir de uma microbalança de quartzo relacionados à deposição de asfalteno sobre uma superfície de ouro como função do tempo, avaliando-se o efeito da concentração de n-heptano. O aumento em $-\Delta f$ indica um aumento da massa, o que era esperado pela

deposição de asfalteno. No entanto o ganho de massa não se dá linearmente, observando-se um ganho maior à medida que a concentração de n-heptano se aproxima do *onset* do óleo. O cálculo real da massa não é possível para esse tipo de sistema, empregando a Equação (3), uma vez que não ocorre a formação de um filme rígido contínuo do depósito de asfalteno. Além disso, deve existir um efeito de carregamento, com a presença de bolsões de óleo juntos aos agregados de asfalteno. A ocorrência desse efeito impede o ajuste pela equação de Saurbey.[94] Por esta razão, optou-se por apresentar os dados em relação à variação de frequência, que apresenta uma visão qualitativa do ganho de massa.

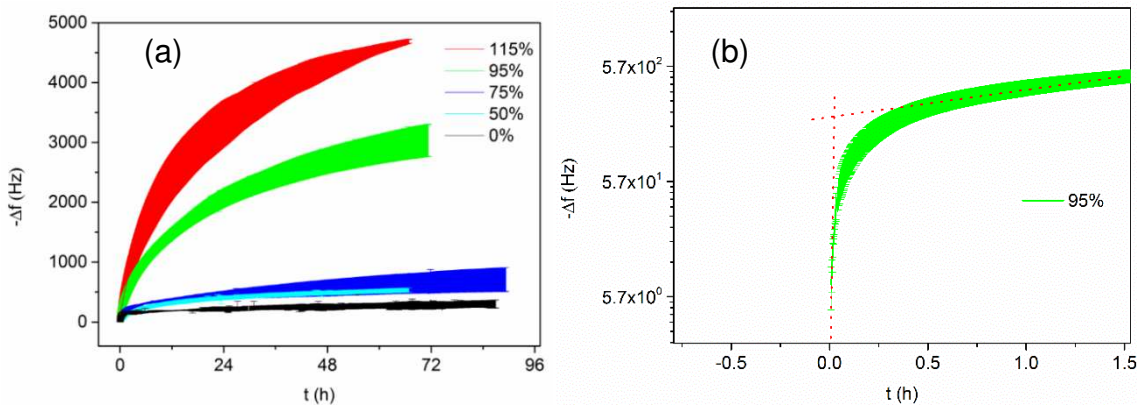


Figura 56. (a) Resultados de QCM mostrando a mudança na frequência de oscilação como função do tempo, para o óleo OF3 com diferentes concentrações de n-heptano. A porcentagem mostrada na legenda indica a concentração relativa de n-heptano para se atingir o onset (1,8 mL de n-heptano/g óleo). Os dados foram obtidos em duplicata, com a incerteza indicada pela espessura das linhas. (b) Resultado de (a) para 95 % do onset plotado em escala logarítmica no eixo y. A intersecção, indicada por linhas pontilhadas, representa o ponto de transição.

As medidas mostradas na Figura 56 indicam uma maior deposição à medida que a concentração de floculante aumenta. O ganho de massa aumenta mais significativamente no início do experimento. O quadro b da Figura 56 indica que pelo menos dois mecanismos estão atuando no sistema ao se observar duas inclinações distintas. Esse comportamento também é observado para as demais concentrações de n-heptano, conforme mostrado pela Figura 57. Também se observa que a intersecção das inclinações das retas, isto é, a transição entre os dois mecanismos, ocorre na mesma escala de tempo.

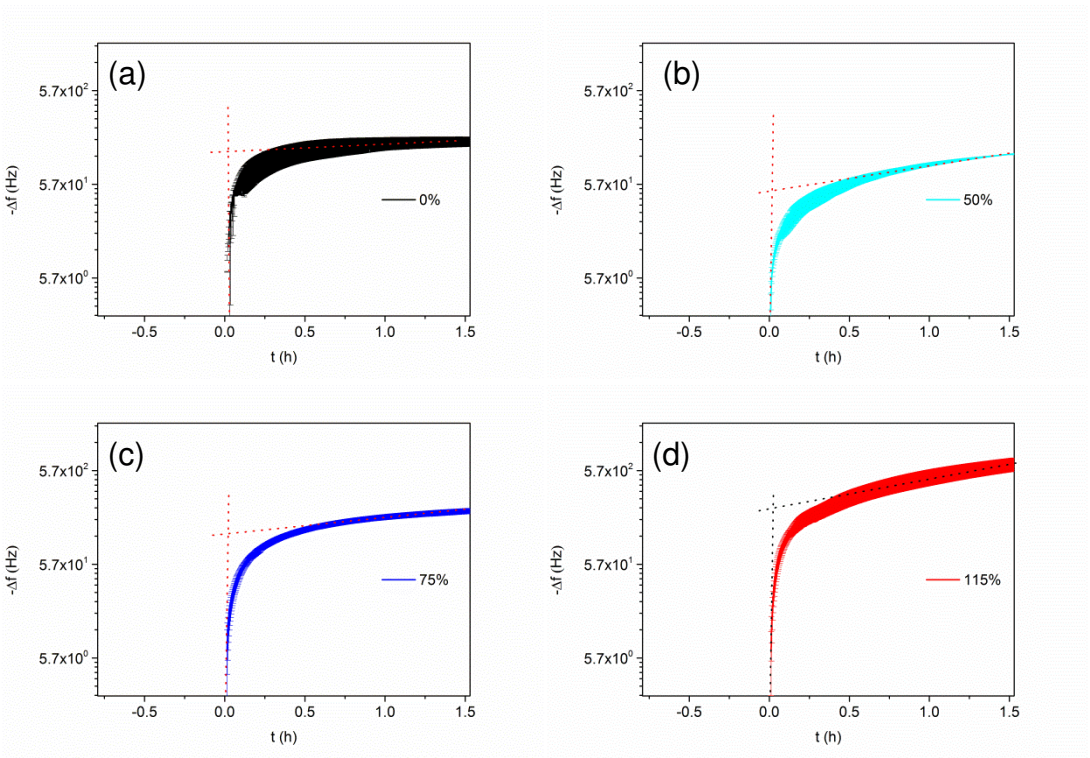


Figura 57. Dados de QCM do óleo OF3 em que foi adicionado n-heptano a (a) 0 %; (b) 50 %; (c) 75 % e (d) 115 % do onset plotado em escala logarítmica no eixo y. A intersecção, indicada por linhas pontilhadas, representa o ponto de transição.

A Figura 58(a), por sua vez, apresenta o efeito de inibidores sobre o sistema a 95 % *onset*. Nesse caso, optou-se por apresentar as curvas das replicatas em separado para indicar que a reprodutibilidade no início do experimento (primeiras ~6 h, ver quadro b) é significativa. Apenas depois desse período, a correlação cai, como resultado de uma deposição em multicamadas de um sistema complexo.

Em termos do efeito de aditivos, os resultados da Figura 58 mostram que o DBSA não suprime significativamente o ganho de massa quando comparado com o sistema sem aditivos. Por outro lado, os demais aditivos (NF, CA 1 e CA 2) reduzem significativamente o ganho de massa. Além disso, uma mistura 1:1 de DBSA e NF apresenta um efeito intermediário, porém mais próximo do comportamento apresentado pela adição de NF.

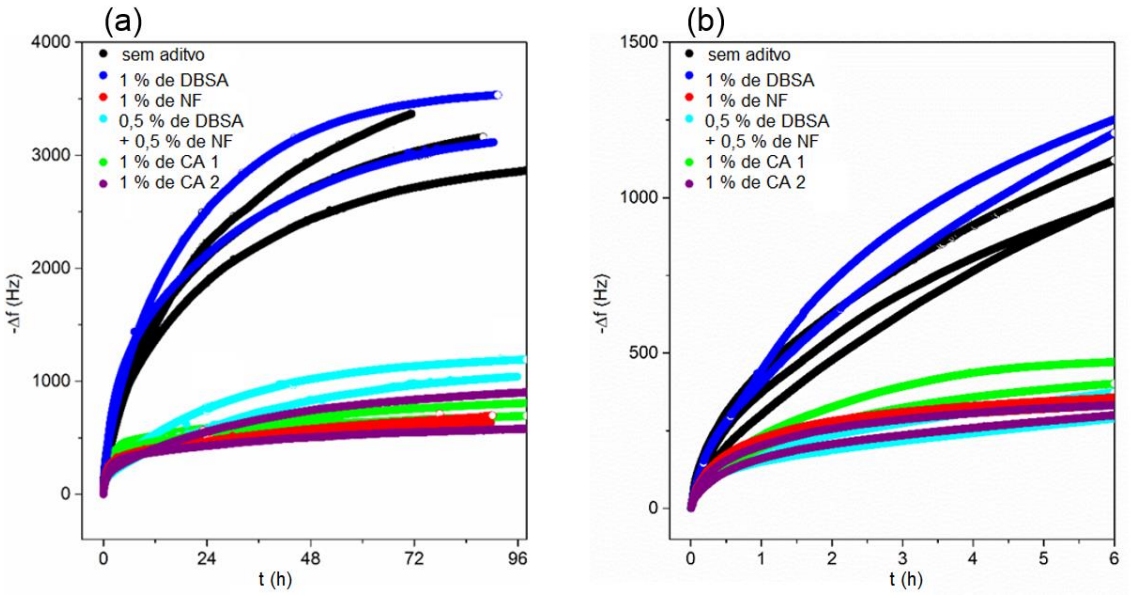


Figura 58. (a) *Resultados de QCM mostrando a mudança na frequência de oscilação como função do tempo para o óleo OF3. Dados coletados para adição de diferentes inibidores (DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico, NF – nonilfenol e CA – aditivos comerciais) a 95 % do onset. Replicatas apresentadas separadamente. (b) é um zoom de (a).*

Por essa razão, realizaram-se estudos com NF em concentrações abaixo de 1 % m/m, conforme apresentado na Figura 59. Esse resultado mostra que o NF já inibe a deposição do asfalteno em concentrações abaixo de 0,1 % m/m.

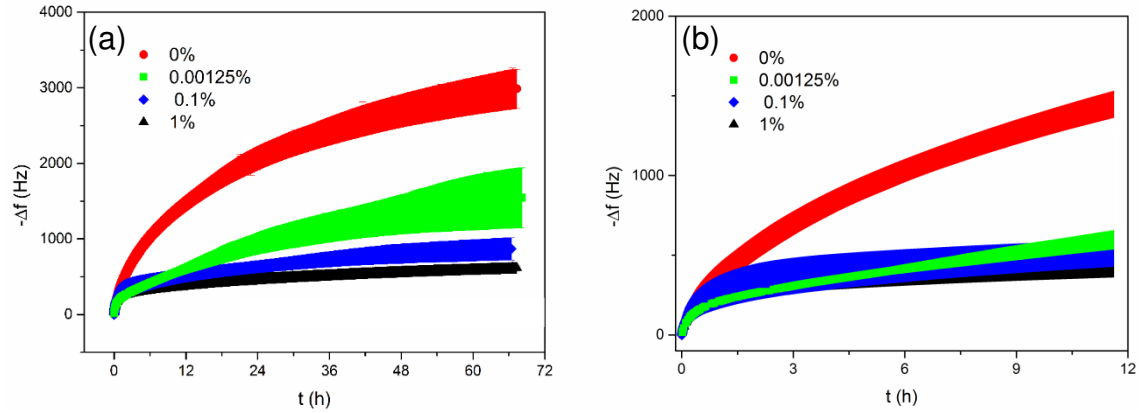


Figura 59. Resultados de QCM mostrando a mudança na frequência de oscilação como função do tempo para o óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset, variando a quantidade de nonilfenol (NF) de 0 a 1 % m/m. Os dados foram obtidos em duplicata e a espessura das linhas indica a incerteza na medida. (b) é um zoom de (a).

A fim de investigar de forma mais detalhada a natureza dos depósitos formados a partir da adição de n-heptano a 95 % do *onset* e com diferentes inibidores sobre a superfície do sensor de QCM, realizaram-se micrografias em um microscópio Keyence 3D VK-X200.

A Figura 60 mostra os resultados observados para os sistemas com inibidores estudados anteriormente por QCM. Os resultados mostram a presença de pontos pretos sobre a superfície do sensor, o que confirma as curvas de deposição obtidas pela microbalança. Além disso, observam-se mais pontos pretos sobre o sensor para o sistema sem adição de inibidor após 24 h de experimento. As Figuras Figura 61 a Figura 65 mostram as imagens com maior magnificação, permitindo a observação de detalhes.

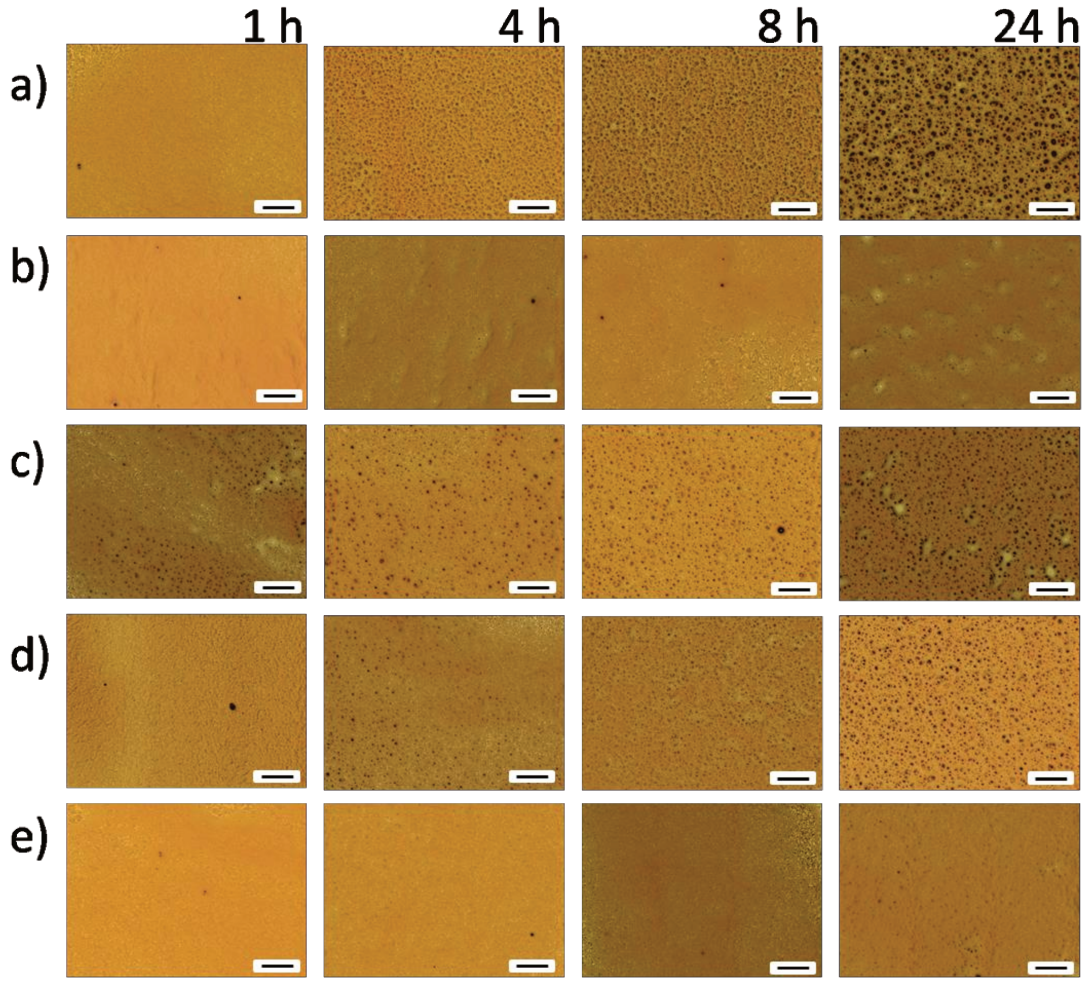


Figura 60. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para (a) amostra sem aditivos e amostras com (b) 1 % m/m de NF, (c) 1 % m/m de DBSA, (d) 0,5 % m/m de DBSA + 0,5 % m/m de NF, (e) 1 % m/m de CA 1. Barra de escala de 500 µm.

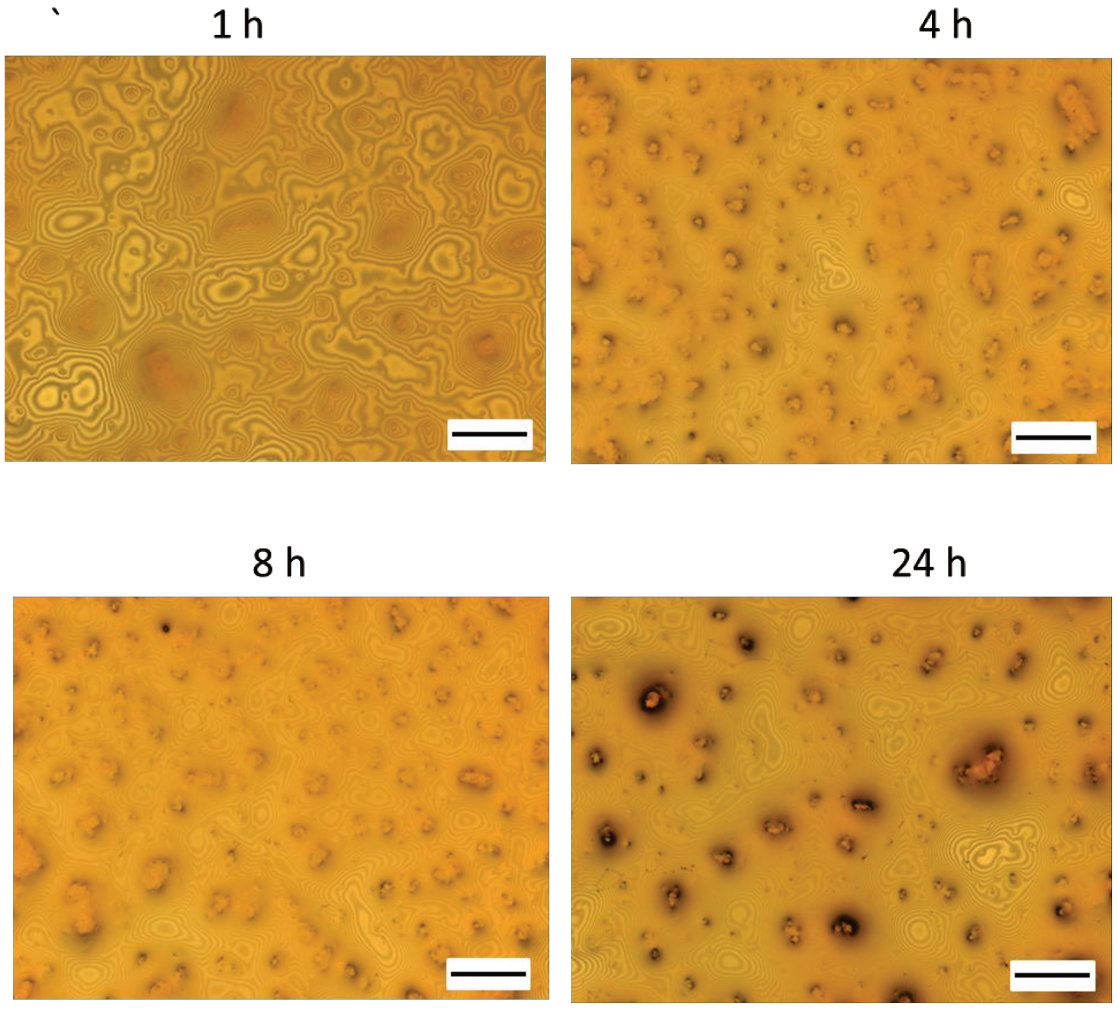


Figura 61. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostra sem aditivos. Barra de escala de 100 µm.

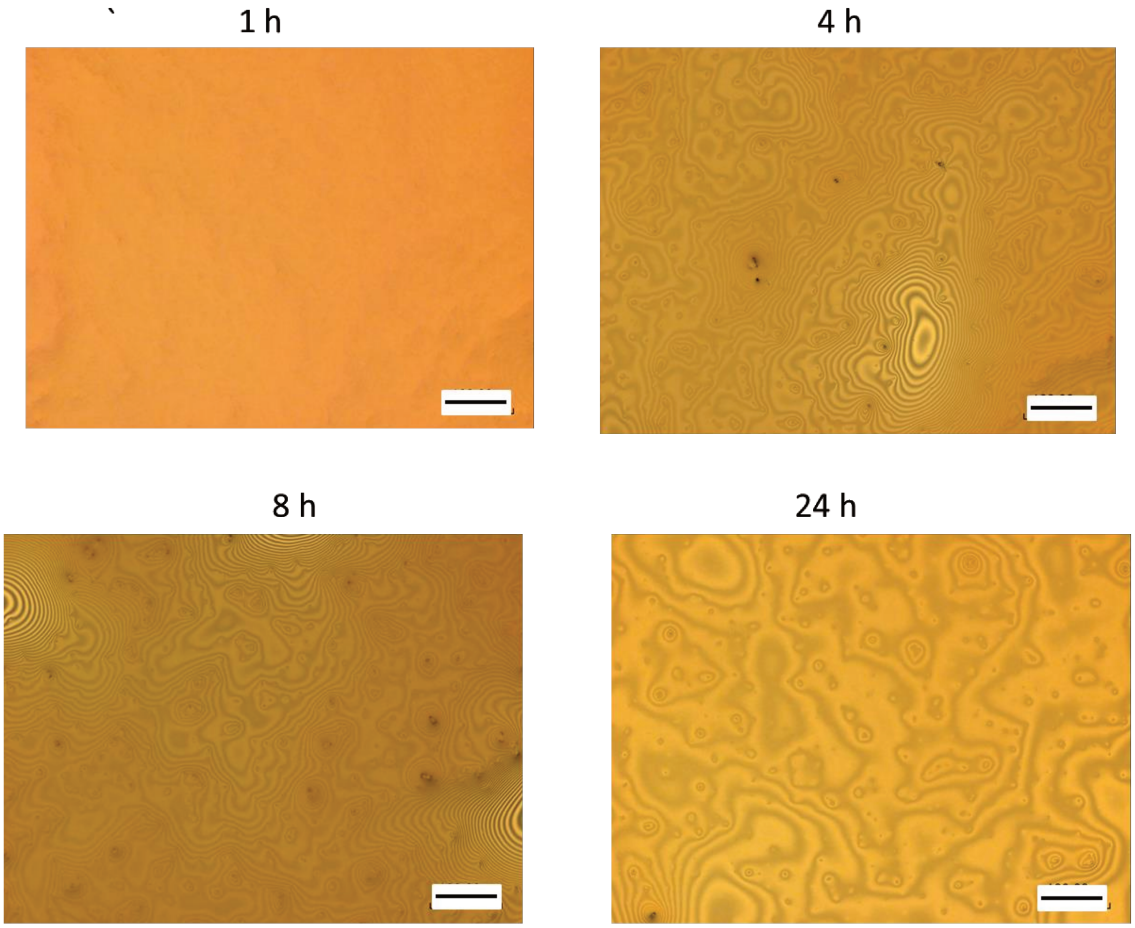


Figura 62. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 1 % m/m de NF. Barra de escala de 100 µm.

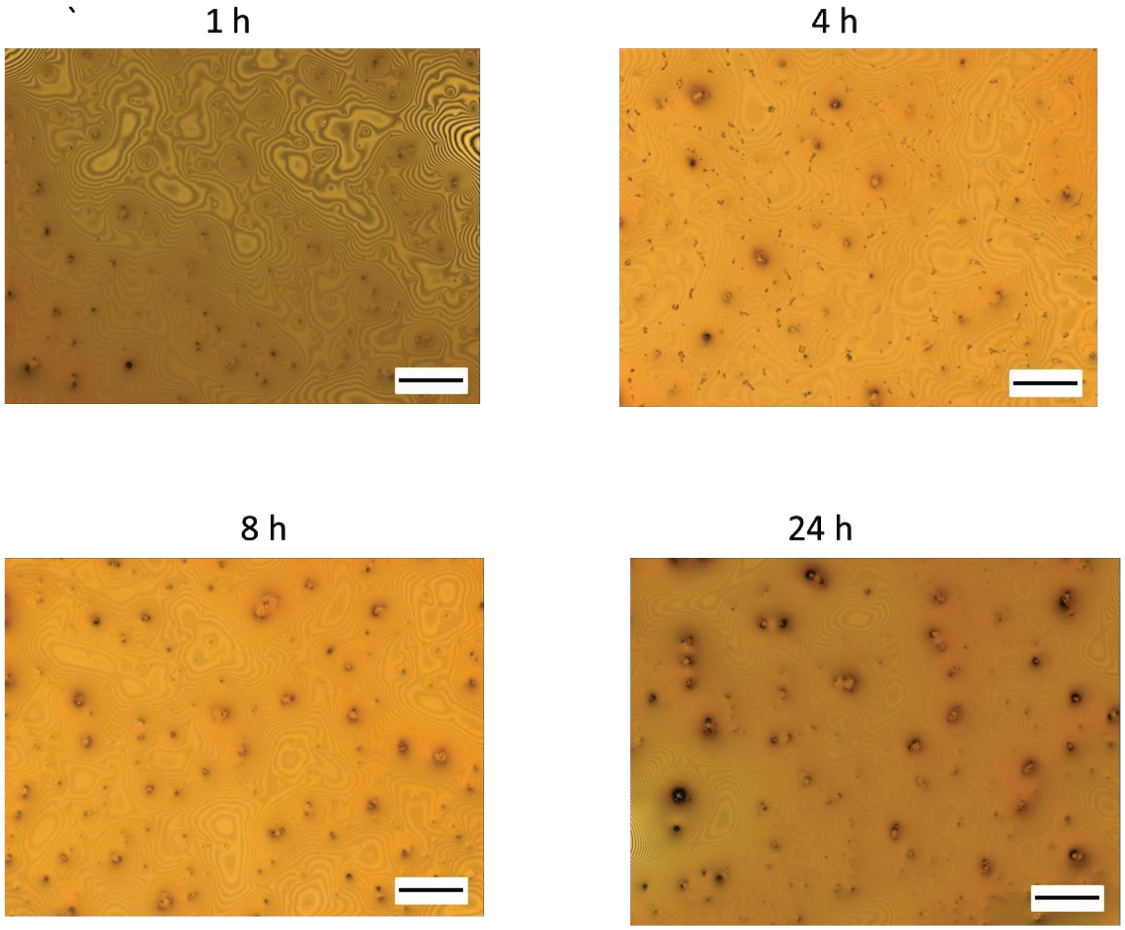


Figura 63. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 1 % m/m de DBSA. Barra de escala de 100 µm.

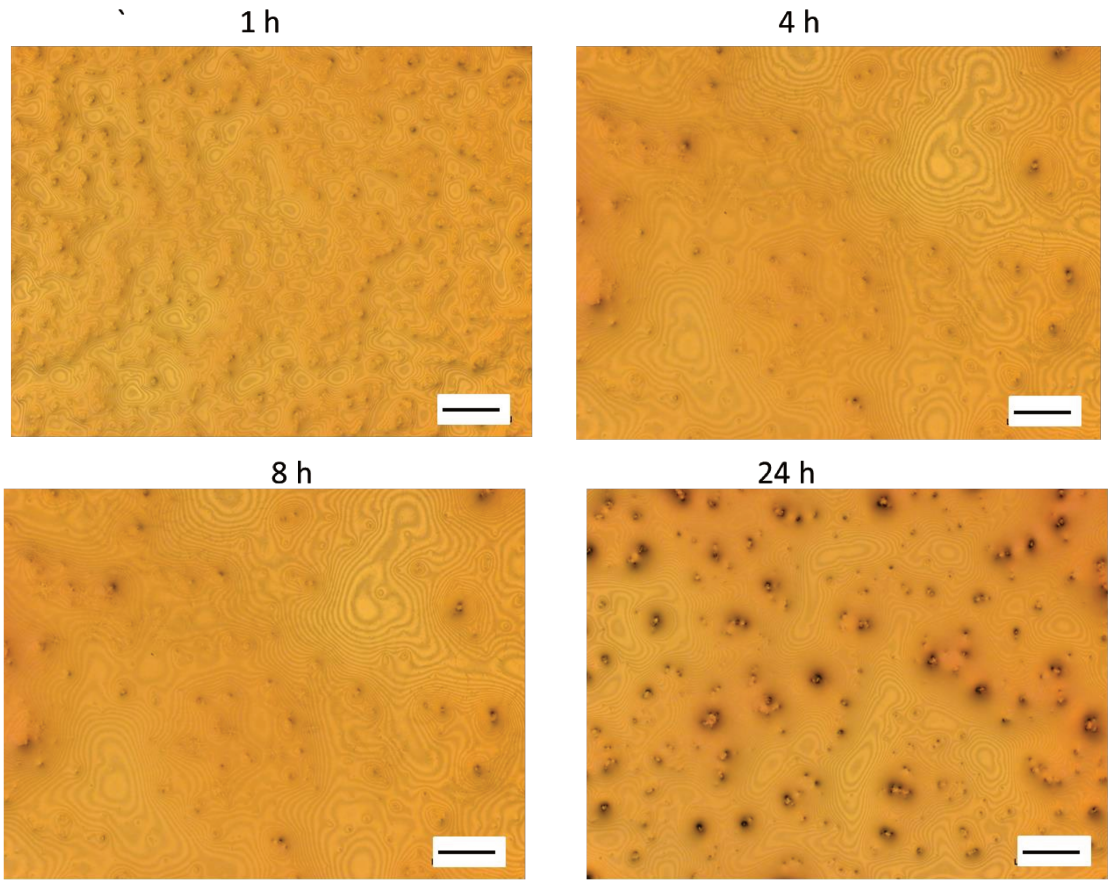


Figura 64. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 0,5 % m/m de DBSA + 0,5 % m/m de NF. Barra de escala de 100 µm.

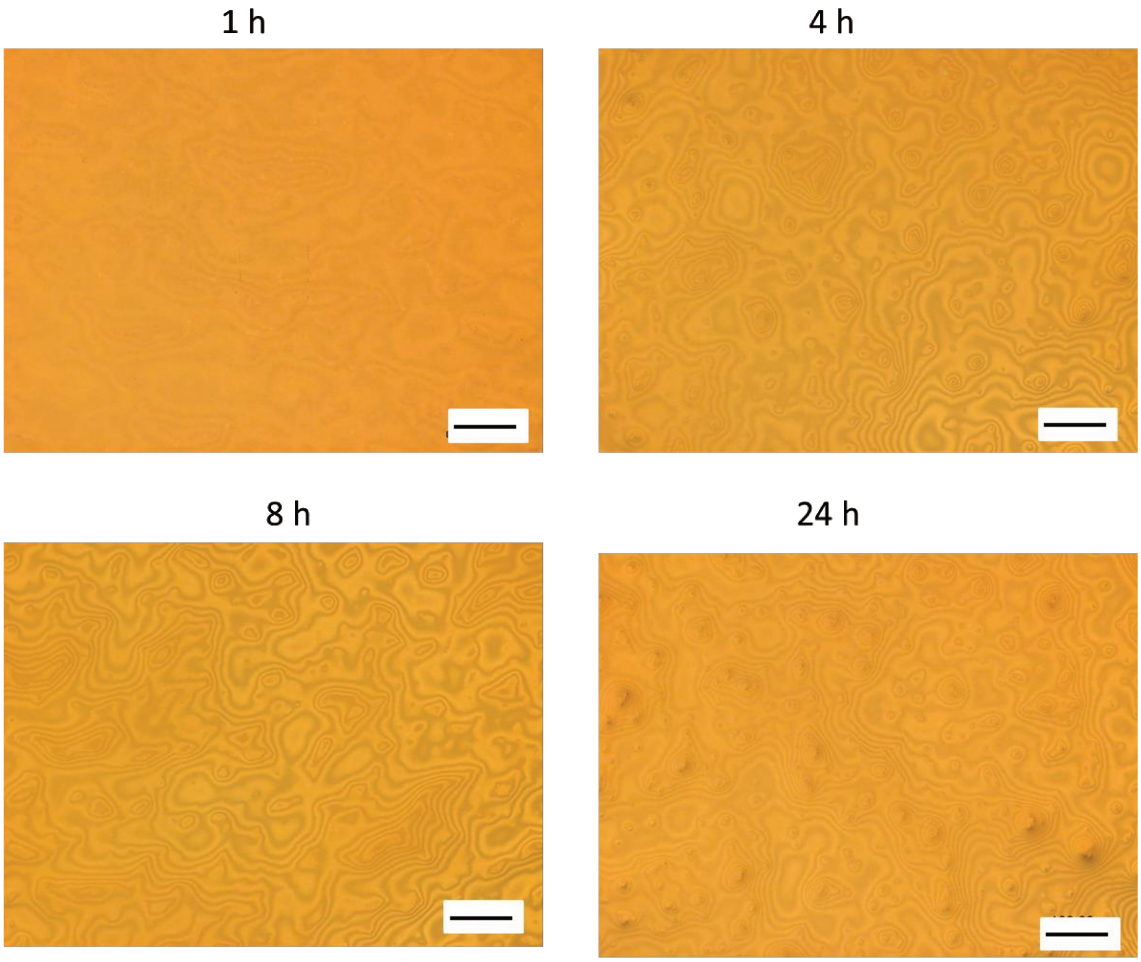


Figura 65. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas em óleo OF3 com n-heptano a 95% do onset para amostras com 1 % m/m de CA 1. Barra de escala de 100 µm.

Observam-se pontos pretos no tempo de 1 h apenas para o sistema com DBSA. Isso indica um tempo de imersão menor para o início da deposição (compare Figura 61 com Figura 63). Tal resultado concorda com medidas de *onset* na presença de inibidores, conduzidas com auxílio da aluna de iniciação científica Renata Dias Francisco. A Tabela 3 mostra que uma menor quantidade de n-heptano é exigida para se observar os primeiros agregados de asfalteno. Essa redução no *onset* pela ação do DBSA, apesar de incomum, já foi relatada na literatura. Palermo *et al*. mostram que o valor do *onset* pode aumentar ou diminuir a depender da concentração desse inibidor.[134]

Tabela 3. Onset determinado por microscopia óptica para o óleo OF3 na presença de aditivos que inibem a precipitação de asfalteno (DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico, NF – nonilfenol e CA 1 – aditivo comercial).

Sistema	*Onset* (mL/g de óleo)
OF3	1,8 ± 0,1
OF3 + 1 % m/m de DBSA	1,4 ± 0,1
OF3 + 1 % m/m de NF	2,3 ± 0,1
OF3 + 1 % m/m de CA 1	2,6 ± 0,1
OF3 + 0,5 % m/m de DBSA + 0,5 % m/m de NF	1,9 ± 0,1

Em geral, observa-se uma maior densidade de pontos pretos nas superfícies que foram imersas nas misturas de óleo-DBSA, óleo-(DBSA+NF) ou óleo sem aditivos. Além disso, é evidente a maior concentração de agregados no sistema sem aditivo à medida que o tempo de imersão aumenta. Levando isso em consideração, é possível dividir a capacidade de inibição da deposição de asfaltenos em dois grupos. O primeiro, mais eficiente, é caracterizado por deixar a superfície do sensor quase limpa (CA 1 e NF). O segundo, por sua vez, não suprime a agregação de asfaltenos eficientemente (DBSA e mistura DBSA+NF).

Para certificar-se que os pontos pretos são de fato de asfaltenos, realizaram-se testes químicos baseados na característica de solubilidade dessa fração. A Figura 66 mostra micrografias obtidas da superfície do sensor de QCM imersa no meio de óleo contendo n-heptano até 95 % do *onset*. Essa superfície foi lavada com n-heptano, com o intuito de remover o excesso de óleo, sem afetar o depósito de asfalteno. Em seguida, foi também lavada com tolueno, a fim de remover o asfalteno. A lavagem com n-heptano removeu apenas o óleo (malteno), que era observado pelos padrões de escoamento e recobria as partículas, conferindo-lhes morfologia esférica. Após a remoção do óleo, os depósitos se tornaram menores e com morfologia similar à observada por microscopia óptica[74] (árvores brownianas). Por outro lado, a lavagem com tolueno removeu todos depósitos, conforme esperado para um bom solvente. Assim, os pontos pretos puderam ser identificados como depósitos de asfalteno, por atenderem aos critérios de solubilidade.

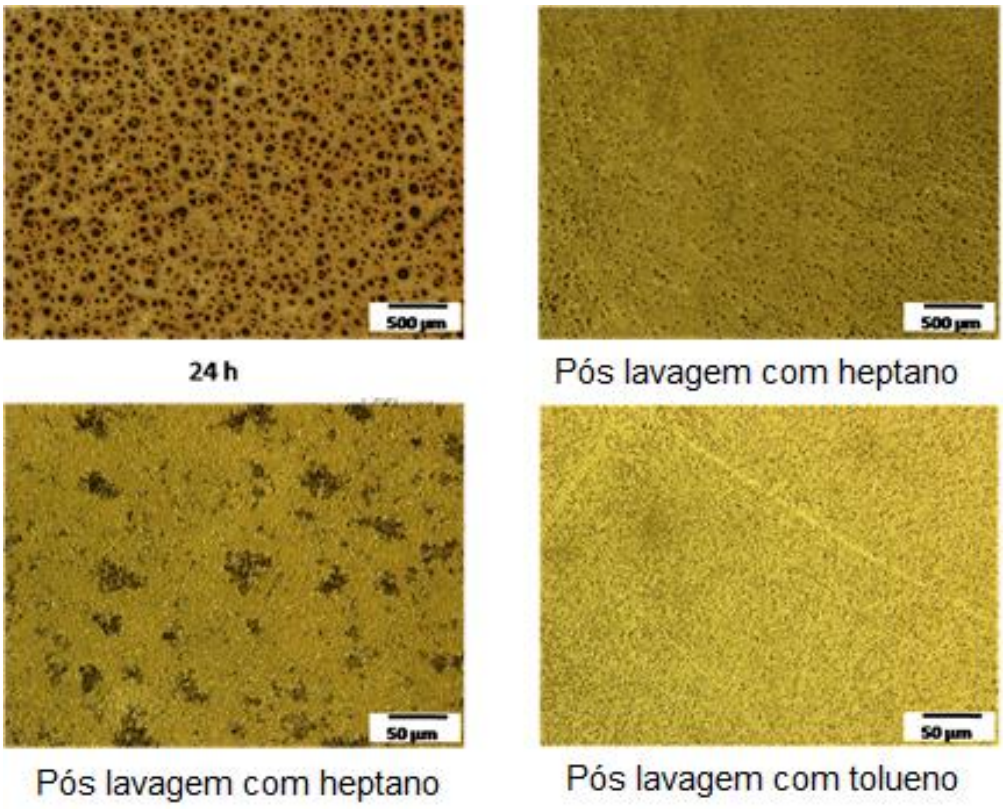


Figura 66. Imagens combinadas de intensidade do laser com imagens ópticas obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas por 24 h em óleo com n-heptano a 95% do onset, sujeitas a lavagem com n-heptano e tolueno. As imagens de baixo foram obtidas com maior magnificação.

A Figura 67, por sua vez, mostra a morfologia dos agregados anterior à lavagem com n-heptano. Nela é possível observar a morfologia esférica pela presença do filme de óleo. O agregado apresentado no centro da imagem possui largura de ~ 15 µm e altura de ~ 7 µm.

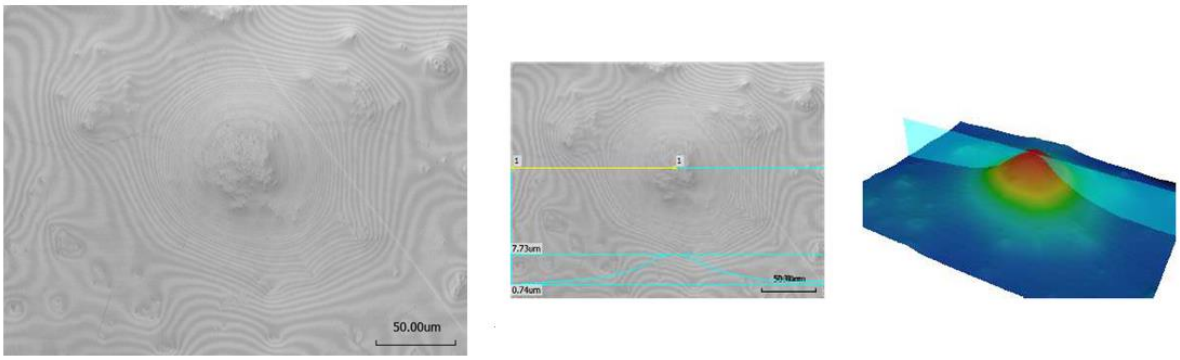


Figura 67. Imagens de intensidade do laser obtidas por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas por 24 h em óleo com n-heptano a 95% do onset (à esquerda); e gráfico 3D revelando a morfologia do agregado (à direita).

Ademais a Figura 68 mostra que os agregados continuam a crescer mesmo após 24 h. Por exemplo, após 196 h de imersão em meio de óleo a 95 % do *onset*, observam-se agregados com até ~ 0.5 mm de largura. Esse resultado concorda com as curvas obtidas por QCM, uma vez que não se observou a saturação do sistema, apenas uma redução na taxa de crescimento da massa depositada.

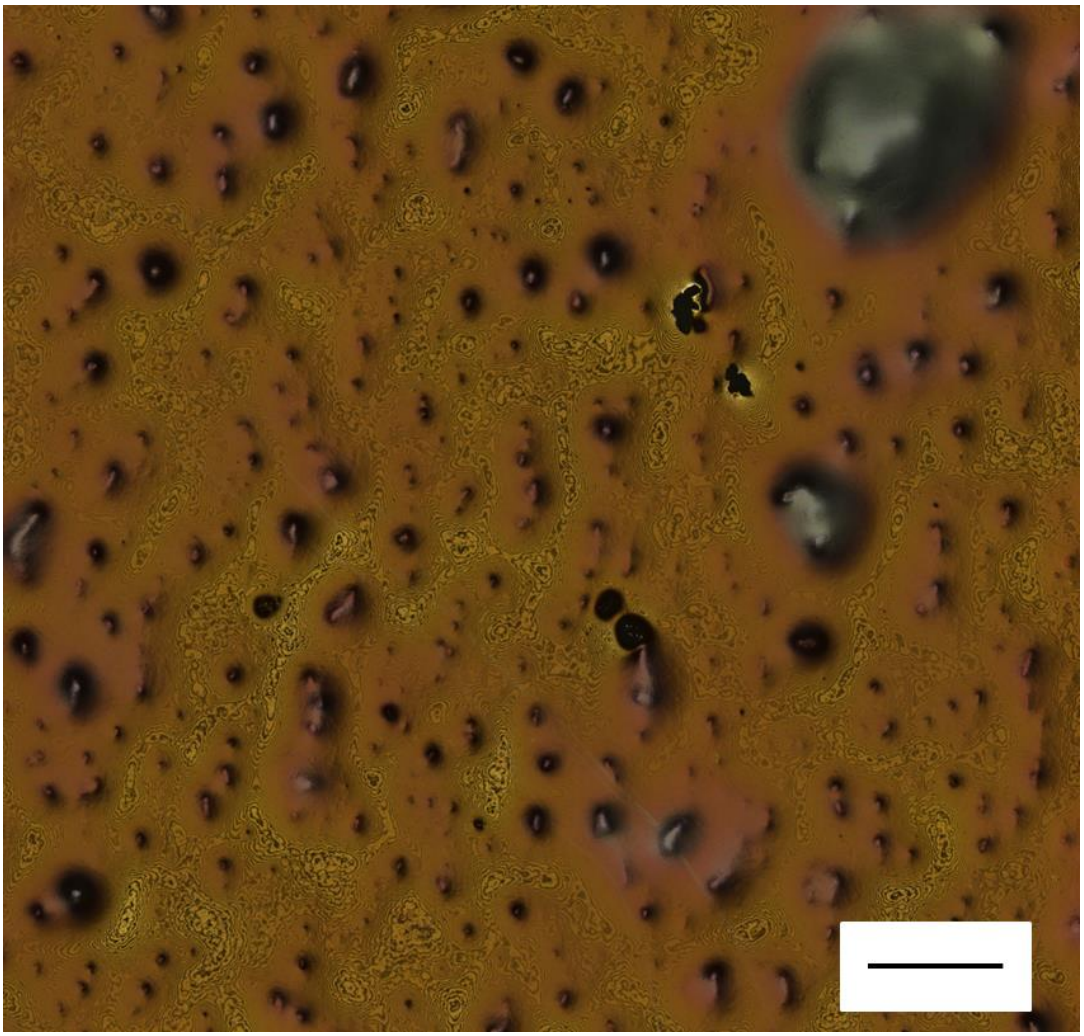


Figura 68. Imagem combinada de intensidade do laser com imagem óptica obtida por microscopia óptica com varredura por laser de superfícies de ouro imersas por 196 h em óleo com n-heptano a 95% do onset. Barra de escala de 500 µm.

É importante destacar ainda que a ausência de pontos pretos nas micrografias não necessariamente indica a completa supressão da agregação. Isso decorre da possibilidade do filme de óleo residual estar recobrindo completamente partículas menores, além da própria resolução de um microscópio óptico confocal. Nas próprias micrografias observam-se padrões de escoamento que sugerem a existência de barreiras para seu livre escoamento. Assim, para verificar essa hipótese, a superfície do sensor que

ficou imersa em óleo com n-heptano a 95 % do *onset* (verifique Figura 61 – ausência de agregados em 1 h) foi analisada por AFM. O preparo da amostra envolveu uma etapa de lavagem com 0,5 mL de n-heptano, e secagem sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, a superfície foi analisada em um microscópio Park Systems NX-10 nos modos de topografia e contraste de fase, conforme mostra a Figura 69. As imagens mostraram objetos com altura de até 0,1 µm, que podem ter sido mascarados pela presença do filme de óleo nas imagens descritas pela microscopia óptica.

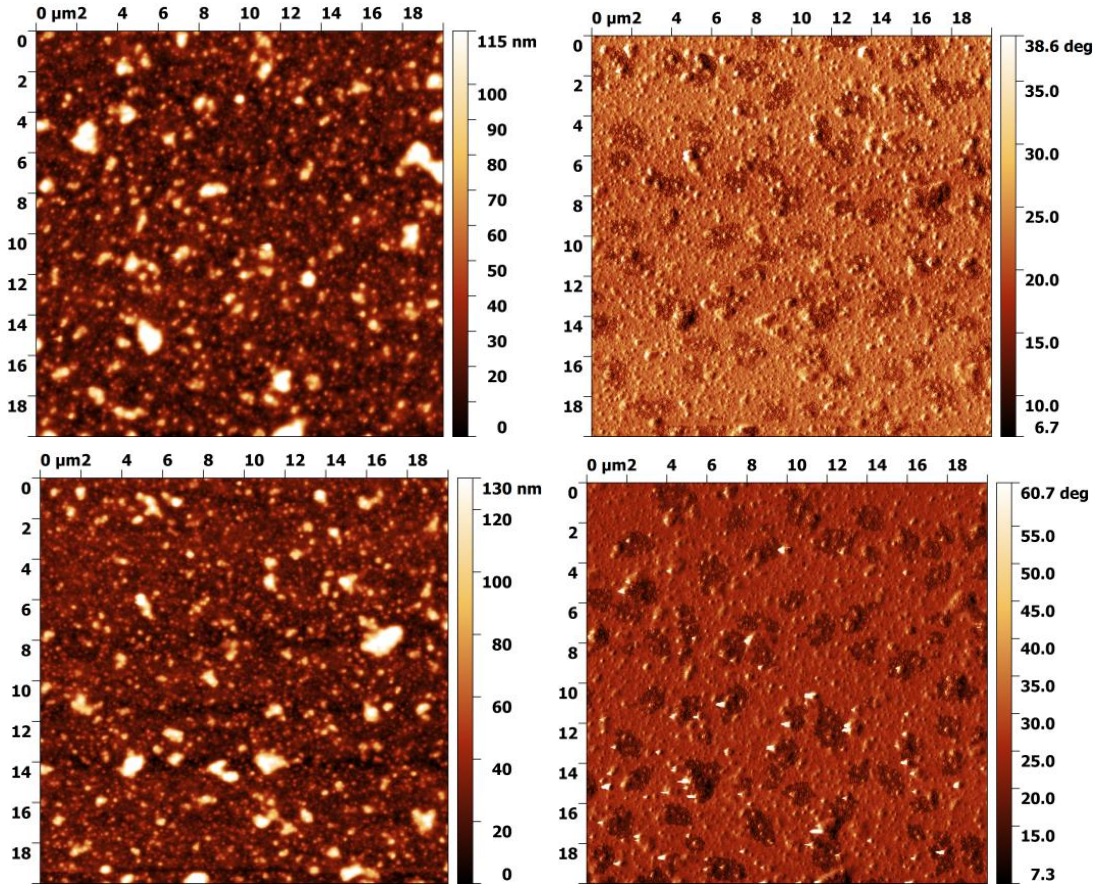


Figura 69. Imagens de microscopia de força atômica de superfície de ouro imersa por 1 h em óleo com n-heptano a 95% do onset na ausência de aditivos, após lavagem com 0,5 mL de n-heptano. A imagem mostra duas regiões da amostra. À esquerda, topografia; à direita, contrate de fase.

3.2.2 LUMiSizer

Também foram realizados testes de estabilidade, acompanhando a taxa de sedimentação de sistema na ausência e na presença dos inibidores estudados anteriormente. Para isso, empregou-se o equipamento LUMiSizer, um analisador de estabilidade de dispersões que também permite estimar o tamanho dos agregados, conforme detalhado na seção 1.6.4.

Diferentemente dos experimentos conduzidos com a microbalança, foi necessário empregar uma mistura de n-heptano e tolueno, trabalhando em

uma concentração de n-heptano bem superior ao *onset*. A mistura entre óleo, n-heptano e tolueno foi otimizada tendo, como proporção volumétrica, a seguinte relação 1 OF3 : 8,3 n-heptano : 2,7 tolueno. Essa condição foi escolhida, pois permitia a detecção da sedimentação, por produzir uma quantidade de sedimento conveniente em uma taxa de separação mensurável. Além disso, a luz transmitida no início do experimento estava entre 30 e 70 %, permitindo a realização de estimativas do tamanho dos agregados.

A Figura 70 mostra que, sob um grande excesso de floculante, apenas o inibidor CA 1 retarda significativamente a precipitação dos asfaltenos. É importante mencionar que as medidas com o LUMiSizer não permitem replicar as mesmas condições trabalhadas nas medidas com a QCM devido à opacidade do meio. Assim, conforme discutido na seção 3.1.4, as concentrações do óleo e dos inibidores são cerca de sete vezes menores. Isso representa uma perda da eficiência do inibidor, conforme relatado também pelas medidas com QCM ao reduzir a concentração de NF (Figura 59).

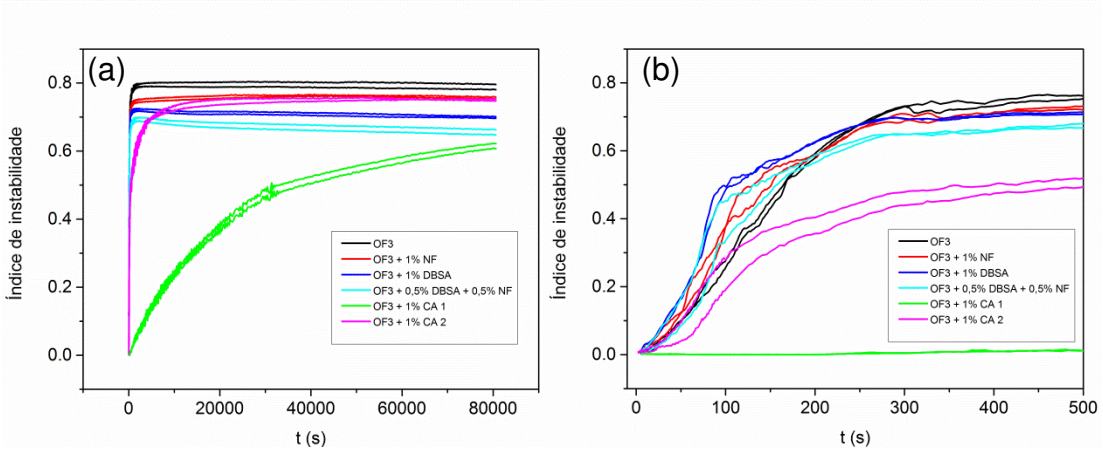


Figura 70. Índice de instabilidade em função do tempo. Medidas realizadas em duplicata de amostras sem aditivos; e na presença de 1 % m/m de NF; 1 % m/m de DBSA; 1 % m/m de CA 1; 1 % m/m de CA 2; ou na mistura de 0,5 % m/m de DBSA e 0,5% m/m de NF. (b) é um zoom de (a)

Essas medidas também permitiram extrair o tamanho dos agregados, tomando-os como esferas. A Tabela 4 e Figura 71 resumem esses resultados.

Tabela 4. Estimativas dos tamanhos dos agregados obtidas pelo equipamento LUMiSizer

Sistema	Tamanho (μm)
OF3	3 ± 1
OF3 + 1 % m/m de DBSA	3,5 ± 0,9
OF3 + 1 % m/m de NF	3 ± 1
OF3 + 1 % m/m de CA 1	0,2 ± 0,1
OF3 + 1 % m/m de CA 2	3 ± 1
OF3 + 0,5 % m/m de DBSA + 0,5 % m/m de NF	4 ± 1

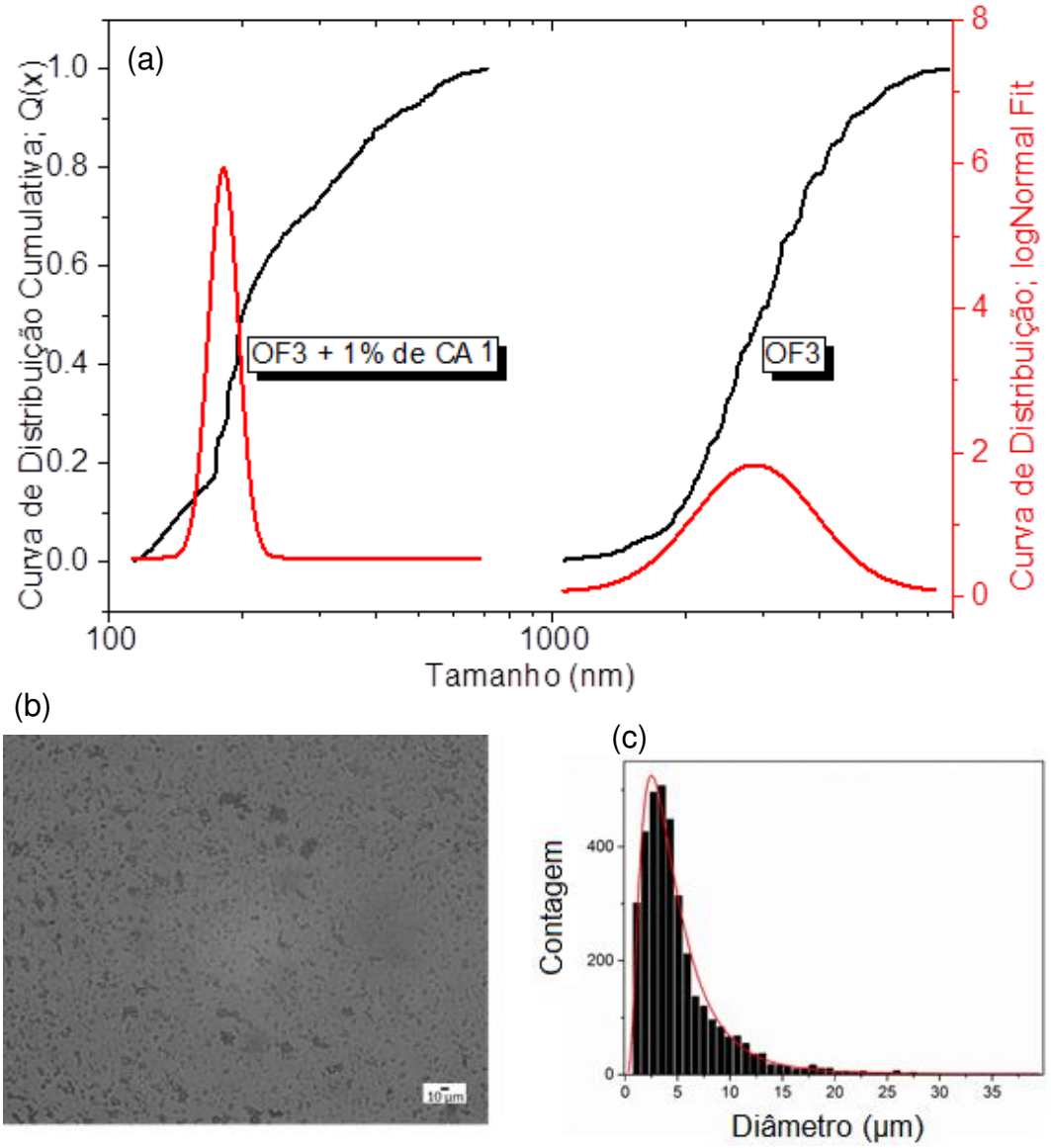


Figura 71 (a) Distribuição de tamanho e curva cumulativa para as amostras de OF3 – tamanho médio de (3 ± 1) µm, e OF3 + 1% (m/m) de CA 1 – tamanho médio de (0,2 ± 0,1) µm. Os sistemas de OF3 + DBSA, OF3 + NF e OF3 + mistura foram suprimidos para facilitar a visualização dos resultados, uma vez que se sobrepunham aos dados do sistema OF3, ou seja, apresentam dados de tamanho similares ao do OF3. (b) Microscopia óptica do sistema OF3 seco em lâmina de vidro e medido em um microscópio óptico, com sua respectiva (c) estatística de distribuição de tamanho centrada em 3,9 ± 0,1 µm.

A Figura 71 (quadros b e c) mostra ainda medidas de tamanho de agregados obtidas por microscopia óptica do mesmo sistema investigado pelo LUMiSizer sem adição de inibidores. Nela, é possível verificar que o tamanho observado concorda com as estimativas propostas pelo LUMiSizer.

Através dos dados do LUMiSizer, verifica-se que, no sistema em que foi empregado o CA 1, o tamanho médio dos agregados reduziu em uma ordem

de grandeza quando comparado aos demais sistemas. Isso indica a supressão da agregação, minimizando a precipitação.

Também é possível fracionar a análise de tamanho por intervalos de tempos mais curtos, o que permite investigar mais detalhadamente esses sistemas. A Tabela 5 mostra esses resultados, enquanto a Figura 72 indica o perfil de luz transmitida ao longo da cubeta dessas populações. A Tabela 5 mostra agregados na faixa de 1–4 µm para os sistemas OF3, OF3 + (DBSA e/ou NF). No entanto, ao adicionar CA 1, a faixa de tamanho encontrada é de 0,1–0,4 µm. Por outro lado, a faixa, para o óleo com CA 2, é de 0,3–5 µm. De acordo com isso, observa-se que os inibidores DBSA e NF, nas concentrações estudadas, não impedem a agregação e o crescimento dos agregados. Assim, a separação de fases (sedimentação) ocorre rapidamente (encerra-se em 40 min) nesses sistemas. Enquanto, para o CA 1, observa-se uma redução considerável dos agregados, o que faz com que a sedimentação seja concluída apenas após 22 h. Em um caso intermediário, o inibidor CA 2, previne parcialmente o crescimento dos agregados, observando partículas de ~300 nm. No entanto, ainda existem partículas com mais de 1 µm. Consequentemente, a separação de fases leva 4 h.

Tabela 5. Estimativas dos tamanhos dos agregados em função do tempo obtidas pelo equipamento LUMiSizer

Intervalo de tempo	**Tamanho (µm)**		
	OF3*	OF3+ 1 % m/m CA 1	OF3 + 1 % m/m CA 2
0-2 min	4,2 ± 0,1	Ausência de partículas	5 ± 1
2-5 min	2,4 ± 0,4	0,43 ± 0,08	3,4 ± 0,7
5-40 min	1,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1	1,0 ± 0,4
40-140 min	Ausência de partículas	0,3 ± 0,1	0,53 ± 0,07
2-9 h	Ausência de partículas	0,20 ± 0,04	0,30 ± 0,04**
9-22	Ausência de partículas	0,14 ± 0,02	Ausência de partículas

* Os sistemas de OF3 + DBSA, OF3 + NF e OF3 + mistura de DBSA/NF apresentam dados de tamanho similares ao do OFA.

** Separação de fase termina em ~4 h.

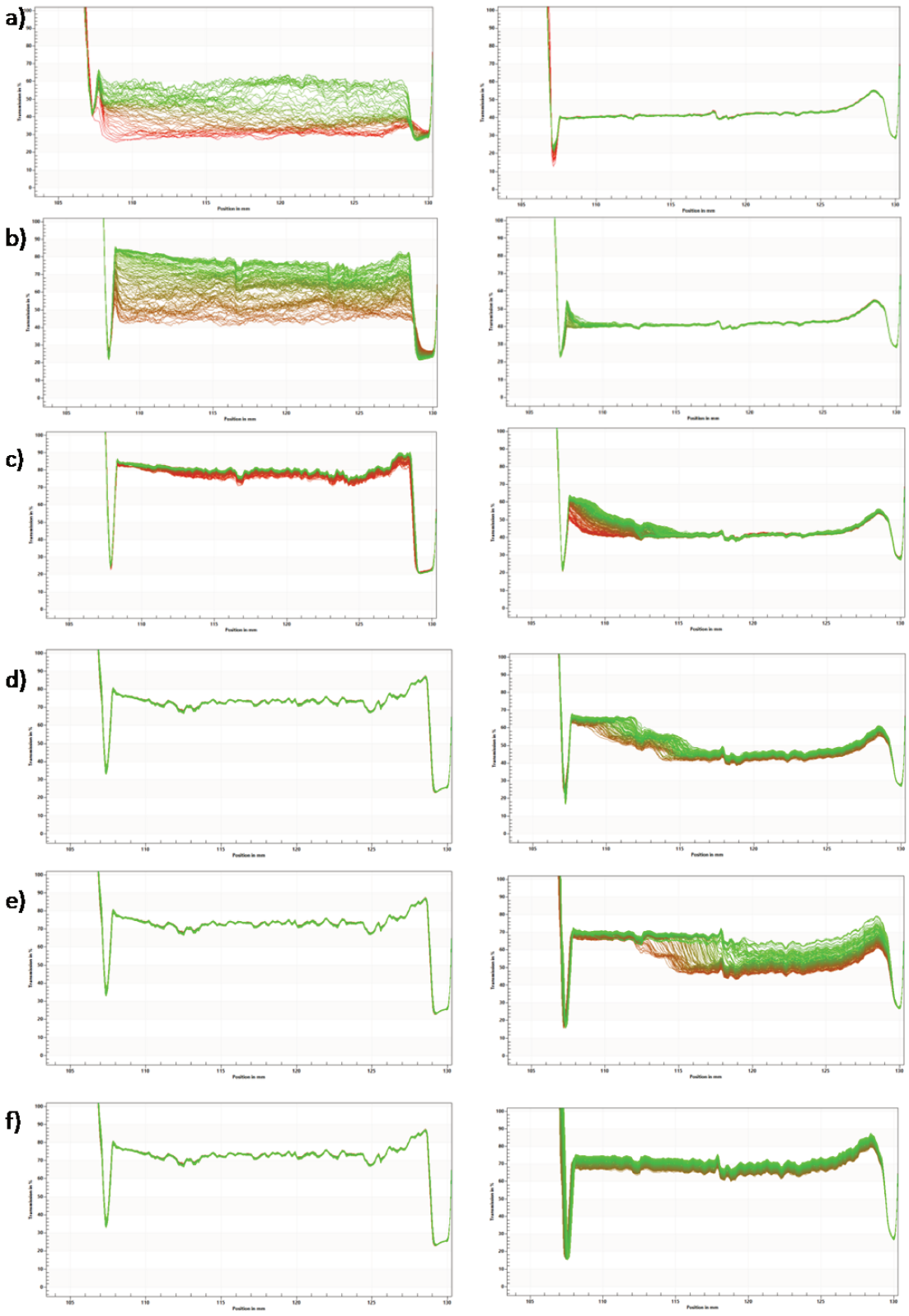


Figura 72. Intensidade de luz transmitida em função da extensão da cubeta. À esquerda, dados da amostra OF3; à direita, da amostra OF3 + 1% m/m de CA 1. Sendo os perfis obtidos no período de (a) 0-2 min; (b) 2-5 min; (c) 5-40 min; (d) 40-140 min; (e) 2-9 h; (f) 9-22 h.

A fim de verificar o efeito da redução da concentração do inibidor CA 1 (mais eficiente), realizaram-se experimentos na concentração de 0,1 a 1 %, m/m, conforme apresentado na Figura 73.

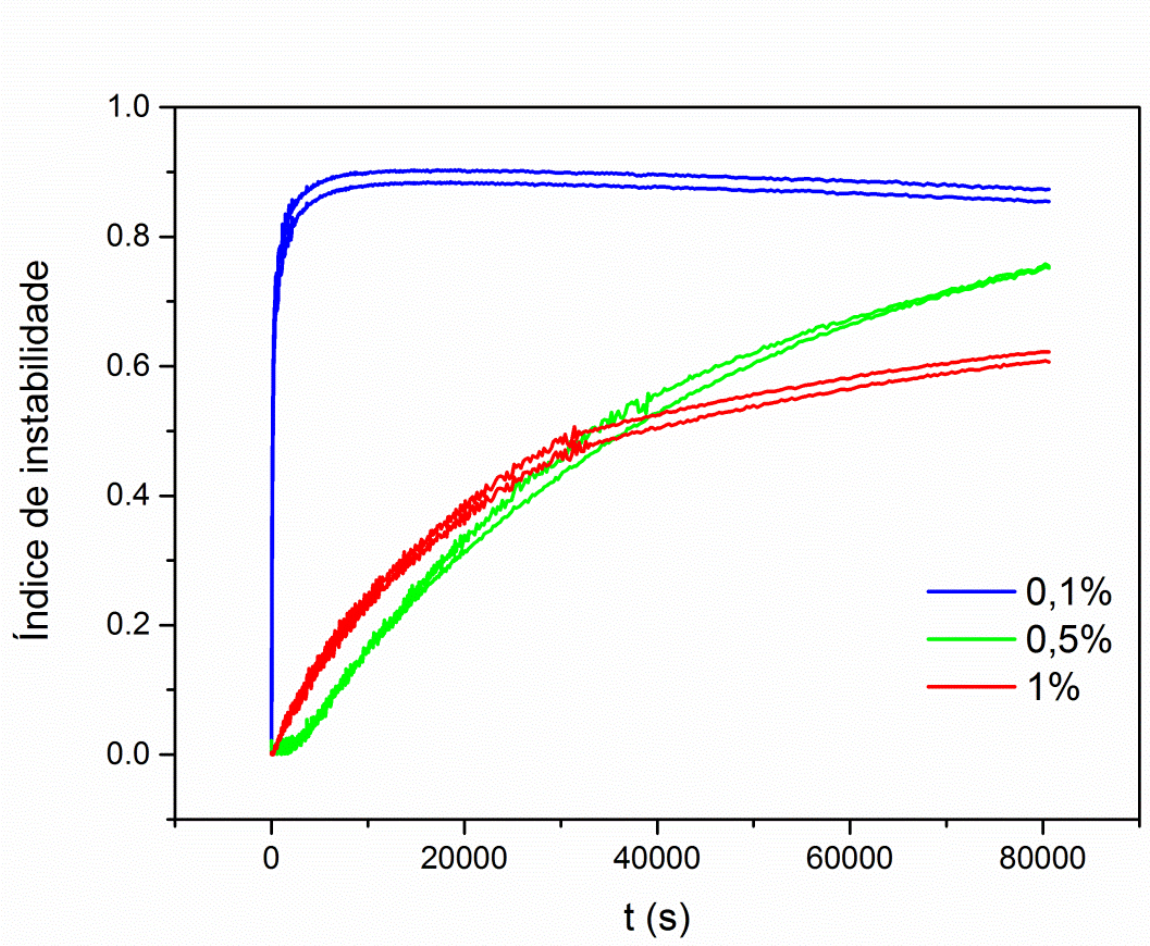


Figura 73. Índice de instabilidade em função do tempo. Medidas realizadas em duplicata de amostras OF3 na presença de CA 1 em diferentes concentrações.

Como esperado, a redução da concentração do inibidor diminui sua eficiência. E esse resultado está intimamente relacionado com a minimização do crescimento dos agregados. Por exemplo, na concentração de 0,1 % m/m, o tamanho médio dos agregados é de (3 ± 1) μm; enquanto para 0,5 % m/m, (0,4 ± 0,2) μm.

3.3 Discussão

Os resultados de QCM são oriundos da agregação dos asfaltenos e do transportes dessas partículas para a superfície do cristal, o que envolve um processo multietapas.[102] No entanto, deve-se considerar ainda que o mecanismo de deposição varia de acordo com a distância que o sistema está do *onset*.[102] Em geral, a floculação de asfaltenos em solventes orgânicos segue quatro etapas: a autoassociação em nível molecular, nucleação e crescimento

de partículas de asfalteno, seguida da agregação dessas partículas resultando em uma mudança de fase.[73]

Os resultados apresentados nesta tese mostram que a técnica de QCM é capaz de detectar mudanças de massa devido à deposição de asfaltenos, permitindo o monitoramento de sua agregação. Os dados indicam a existência de pelo menos duas leis de potência, o que significa ao menos dois mecanismos distintos atuando no processo.

No entanto, existem algumas limitações associadas com a direta transformação dos dados de frequência em massa. Isso decorre do próprio processo de deposição dessas partículas, em que ocorre o aprisionamento de líquido na estrutura do agregado. Além disso, esse efeito se torna mais importante com o decorrer do tempo e consequentemente crescimento dos depósitos. A literatura[102] mostra que esse efeito apenas é negligenciável em soluções de asfalteno, em que a viscosidade do meio é menor. Por essa razão, os dados de QCM foram apresentados como curvas de $-\Delta f$ em função do tempo. Essas curvas podem ser tratadas como uma boa descrição da deposição de asfalteno na superfície do sensor.

Na literatura,[74,135] a agregação de sistemas coloidais é geralmente tomada como um processo controlado pela difusão (modelo DLA) ou assumindo a existência de uma barreira energética para agregação, modelo RLA (agregação limitada por reação).[74] Os resultados descritos na literatura mostram que, no início da agregação, o modelo RLA governa o processo. Com o passar do tempo, o modelo DLA se torna dominante à medida que o tamanho dos agregados crescem.[74,135] A Figura 74 mostra o perfil esperado para deposição dos asfaltenos em função do tempo, representando os respectivos modelos na região em que sua atuação é predominante. Também são mostradas fotos dos sensores após os experimentos em diferentes situações, que sugerem o mecanismo predominante em cada sistema.

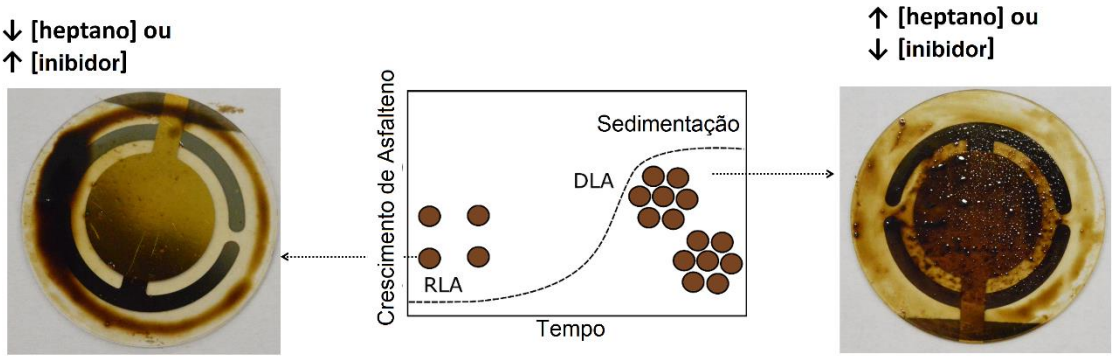


Figura 74. Comportamento de agregação de asfalteno: crescimentos dos agregados em função do tempo; e composição de fotografias de sensor de QCM após 96 h de contato com sistema.

A partir desse ponto de vista e considerando os resultados obtidos neste trabalho, observa-se que, sob concentrações baixas de n-heptano (0-75 % do *onset*), o formato da curva indica o predomínio do modelo RLA. Verifica-se ainda que a curva de deposição do sistema a 75 % do *onset* é mais próxima à apresentada pelo óleo puro, o que confirma resultados anteriores de AFM realizados na concentração de 70 % do *onset*. Nesse experimento, observou-se que o tamanho médio dos agregados não é alterado, portanto, sua difusão deve seguir com taxas similares, conforme observado por QCM.

Por outro lado, em concentrações maiores (entre 95 e 115 % do *onset*), as curvas se aproximam do modelo de DLA, seguida da sedimentação dos agregados. Fávero *et al*. relataram que a eficiência de colisão se torna maior em maiores concentrações de n-heptano. Além disso, os autores associaram o aumento da concentração de n-heptano com o aumento da diferença no parâmetro de solubilidade de Hildebrand do meio e do asfalteno, indicando a diminuição da barreira repulsiva para agregação.[55] Tais observações estão de acordo com os dados representados nesta tese.

Os dados de QCM aqui apresentados mostram que a deposição leva mais do que 70 h, porém é possível distinguir os perfis pela concentração de n-heptano ou inibidor empregando dados até ~1,5 h.

Sugere-se ainda que o aumento na concentração de n-heptano conduz ao aumento da proporção de núcleos de asfalteno instáveis. Consequentemente, aumenta-se a frequência de choques efetivos e consequentemente a taxa de deposição.

A Figura 58 mostra o efeito de inibidores em sistema de óleo-floculante a 95 % do *onset*. Os dados indicam que os inibidores afetam o mecanismo de deposição, forçando uma transição do modelo DLA para o RLA, resultando consequentemente na redução na precipitação do asfalteno. Além disso, indica que os inibidores desempenham um papel na estabilização das partículas. Com sua adição, a frequência de colisão efetiva reduz, minimizando assim o processo de agregação.

Além disso, a redução da concentração do inibidor (NF) mostrou que as curvas voltam a apresentar o perfil próximo ao do modelo DLA (Figura 59). Isso indica uma concentração insuficiente para produzir partículas estáveis e minimizar seu crescimento e deposição. Esses resultados sugerem ainda que o DBSA, conhecido por sua atividade na supressão da deposição de asfaltenos,[13,136] em um sistema a 95 % do *onset*, não atua inibindo o processo de deposição na concentração estudada. Assim, provavelmente é necessário aumentar a concentração desse composto para atingir o mínimo necessário para formar uma barreira estérica e prevenir o crescimento dos agregados.

Os dados aqui apresentados mostram, portanto, que a partir de dados de QCM é possível obter informações sobre mecanismos de agregação e o efeito de inibidores nesse processo. É possível ainda identificar a concentração mínima necessária de inibidor a fim de reduzir a deposição de asfalteno através

dessa metodologia. Nessa concentração, propõe-se que a curva deixa de seguir o comportamento descrito pelo modelo DLA, e passa a seguir o RLA.

Em relação aos resultados obtidos através do LUMiSizer, tem-se a possibilidade de discriminar o efeito dos inibidores, correlacionando a estabilidade das partículas com o tamanho do floco. O uso desse equipamento para a análise de estabilidade de sistemas modelo com adição de inibidores já havia sido relatada,[137] porém sem a correlação com o tamanho dos objetos.

Em geral, notou-se que, na condição de diluição empregada (OF3:n-heptano:tolueno = 1:8,3:2,7), apenas os inibidores comerciais conseguiram retardar a separação de fases. O inibidor CA 1 foi mais efetivo, retardando o processo em 22 h; enquanto, com o inibidor CA 2, a completa separação é atingida em cerca de 4 h (Tabela 5).

Os dados mostram ainda que a distribuição de tamanho dos agregados (Figura 71) pode ser empregada para explicar a tendência de estabilidade observada para as amostras. Enquanto os sistemas em que o inibidor CA 1 é ausente apresentam tamanho médio de 3 μm; o sistema com a adição desse inibidor apresenta partículas menores, com média de 0,2 μm. Assim, esse resultado sugere que a eficiência do inibidor está associada com seu poder de minimizar o crescimento dos agregados. Além disso, dados apresentados na Figura 73 sugerem que exista uma concentração mínima, indicando a necessidade de se ter um recobrimento mínimo do floco para o impedimento do seu crescimento. Esse recobrimento deve funcionar como barreira estérica. Tal resultado concorda com o previamente apresentado para NF através da técnica de QCM.

A Figura 75 mostra esquematicamente o efeito dos inibidores no processo de deposição, minimizando e/ou suprimindo o crescimento dos núcleos a depender da eficiência do inibidor. A diferença na eficiência deve estar relacionada, por exemplo, com o tamanho, a estrutura, a afinidade, a solubilidade dos diferentes inibidores empregados.

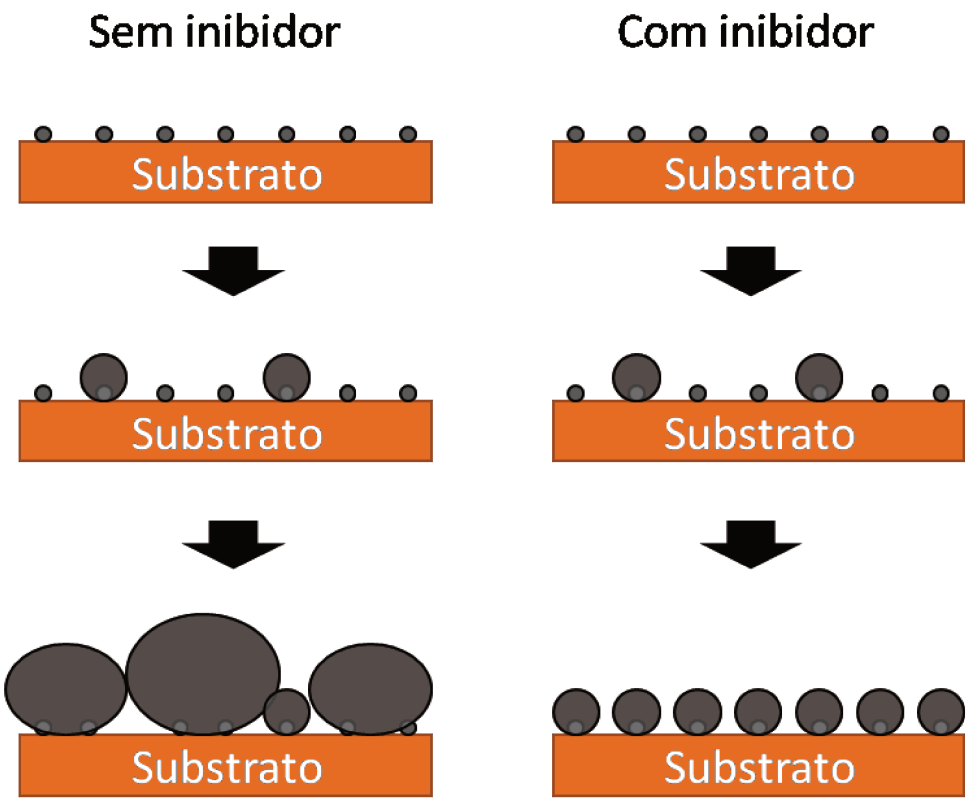


Figura 75. Esquema indicando a deposição dos agregados na ausência e na presença de inibidores de agregação.

A combinação dos dados de QCM com LUMiSizer é capaz de fazer uma triagem dos inibidores, classificando-os segundo sua eficiência de atuação para um óleo específico. No caso aqui estudado, o poder dos inibidores segue a seguinte ordem crescente: DBSA < mistura DBSA-NF < NF << CA 2 <<< CA 1, onde os três primeiros inibidores foram classificados através dos dados de QCM, enquanto os dois últimos pelos dados do LUMiSizer.

Finalmente, os dados sugerem que inibidores eficientes são capazes de manter os flocos de asfalteno com tamanho reduzido por tempos prolongados (mínimo de 22 h). Esse fato pode ser correlacionado com os modelos propostos através das medidas por QCM. Com flocos de tamanho reduzido, a transição do modelo RLA para o DLA pode ser retardada ou até mesmo suprimida.

3.4 Conclusão parcial

Os resultados de QCM revelam a técnica como sendo válida para a investigação qualitativa da cinética de deposição e crescimento de asfaltenos sobre superfícies modelo. Os resultados revelaram que, em condições em que a concentração de n-heptano é baixa (0-75 % do *onset*), o modelo RLA caracteriza melhor os dados. Enquanto, na faixa de 95-115 % do *onset*, o modelo de DLA descreve melhor as curvas. A adição de inibidores, por sua

vez, reduz a quantidade de material depositada, sugerindo a minimização do crescimento dos agregados, pelo aumento de uma barreira energética. Assim os dados passam a apresentar comportamento similar ao descrito pelo modelo RLA.

Os dados adquiridos a partir do LUMiSizer confirmam a minimização do crescimento dos agregados em sistemas mais estáveis. Resultados ainda indicam a necessidade de uma concentração mínima, sugerindo um recobrimento mínimo dos flocos para que a barreira estérica seja efetiva na supressão do crescimento.

Finalmente, os dados de QCM e LUMiSizer podem ser empregados para classificar a eficiência de diferentes inibidores para um óleo específico. Além disso, possibilita determinar a concentração mínima eficiente para um dado composto. Tais resultados são ainda mais informativos do que apenas dizer se um inibidor é adequado ou não. Através dos mesmos, é possível verificar o perfil de deposição, relacionando-o com mecanismos. Dessa maneira, essas duas técnicas, em conjunto, podem ser empregadas no desenvolvimento de novos inibidores.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS COMPLEMENTARES E CONCLUSÕES PARCIAIS

Este capítulo tem como objetivo apresentar resultados complementares que, devido principalmente a limitações experimentais, não permitiram a aferição de um panorama completamente conclusivo. Porém os resultados aqui registrados apresentam importância no entendimento dos asfaltenos e podem ser empregados como ponto de partida para estudos posteriores, sob uma ótica mais controlada.

4.1 XPCS

A espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS) é uma técnica poderosa na análise da dinâmica de estruturas na escala nanométrica. A realização de um experimento de XPCS depende da obtenção de um feixe coerente. Assim, o feixe passa por uma abertura que seleciona a extensão coerente (cerca de 10 μm) de um feixe de área de 1 mm². Isso indica uma grande perda na intensidade do sinal, sendo portanto necessárias amostras que apresentem alto espalhamento na região analisada. Além disso, medidas dessa natureza apenas são exequíveis com fontes sincrotron altamente brilhantes de terceira geração.[138]

A escala espaço-temporal que a XPCS permite e permitirá acessar em um futuro próximo viabilizará o estudo de diferentes fenômenos, como nucleação e crescimento, precipitação, decomposição espinodal, aprisionamento de solução, *dewetting*, entre outros.[139]

A interação da amostra com o feixe em diferentes tempos permite a obtenção de curvas de correlação que são empregadas para descrever a dinâmica envolvida no sistema de interesse.[138] A XPCS mede flutuações da densidade eletrônica, isto é, a heterogeneidade intrínseca de um material. Medidas de SAXS não são capazes de acessar essa informação, uma vez que os dados são adquiridos a partir de um feixe de raios X incoerente, capaz de medir apenas a função de correlação de densidade média. No equilíbrio, essa função média não muda e, portanto, é insensível a flutuações.[139]

Os dados de XPCS podem ser empregados no entendimento de difusão browniana para uma suspensão de natureza coloidal em regime diluído de concentração. Nesse caso, pode-se assumir que o movimento de cada partícula individual independe da vizinha. Assim, a função de correlação

envolvendo o vetor de espalhamento (q) e o tempo de correlação (τ) segue uma exponencial, em que $\tau = 1/Dq^2$, sendo D a constante de difusão.[139]

Porém existem comportamentos mais complicados de se explicar, que não são raros de ser encontrados experimentalmente. No caso de compósitos entre nanopartículas e polímero em que a interação é forte e trabalhando em regime semidiluído, o tempo de relaxação segue $\tau \sim 1/q^1$. Tal comportamento tem sido descrito através de uma abordagem do movimento balístico, de escape de nanopartículas da rede polimérica devido a um estresse residual. Esse comportamento é similar ao já relatado para géis coloidais e emulsões.[139]

Tendo como base o disposto acima e na tentativa de obter informações com relação a dinâmica dos agregados de asfaltenos, procedeu-se a análise dos três óleo (OF1, OF2 e OF3) em colaboração com Alec R. Sandy, pela X-Ray Science Division, Argonne National Laboratory. Os dados foram adquiridos pela pesquisadora Aline Grein Iankovski. As respectivas curvas de SAXS e dados de XPCS serão apresentados nas figuras a seguir.

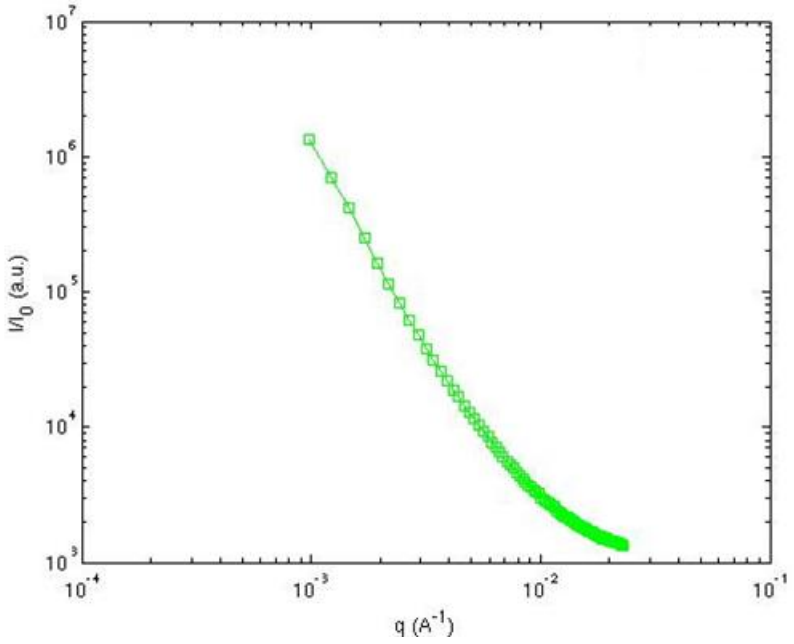


Figura 76. Curva de SAXS para o óleo OF1.

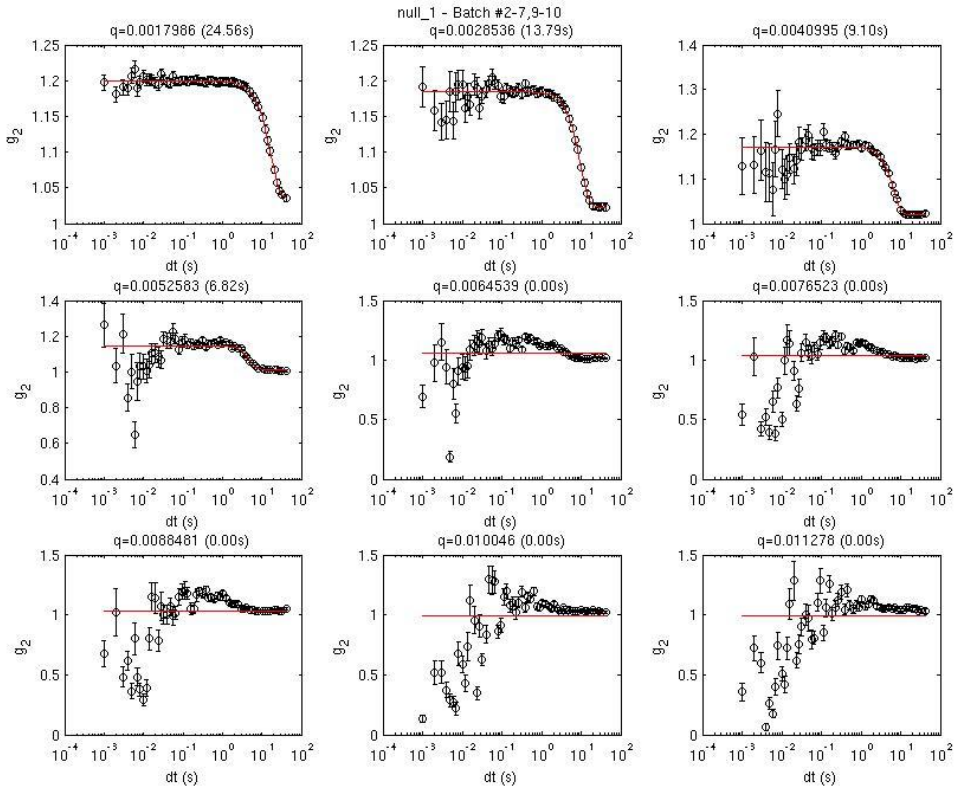


Figura 77. Função de correlação para o óleo OF1, calculada em diferentes posições do vetor q.

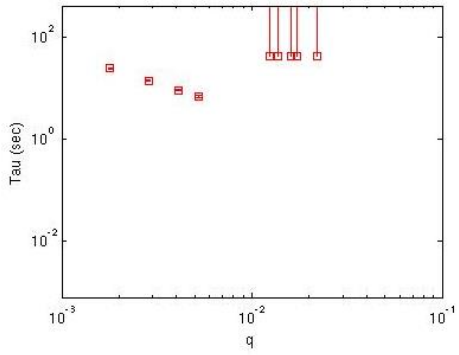


Figura 78. Tempo de relaxação em função do vetor de espalhamento para o óleo OF1.

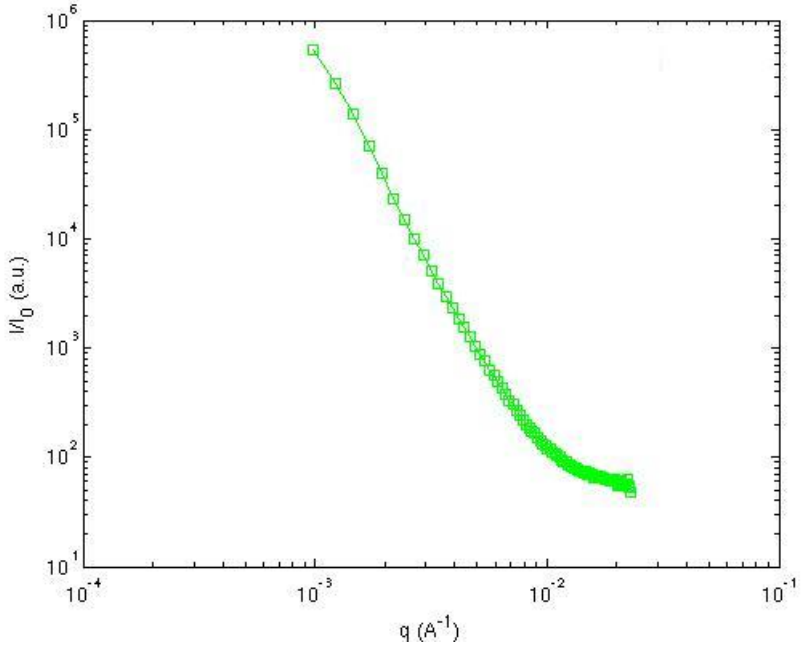


Figura 79. Curva de SAXS para o óleo OF2.

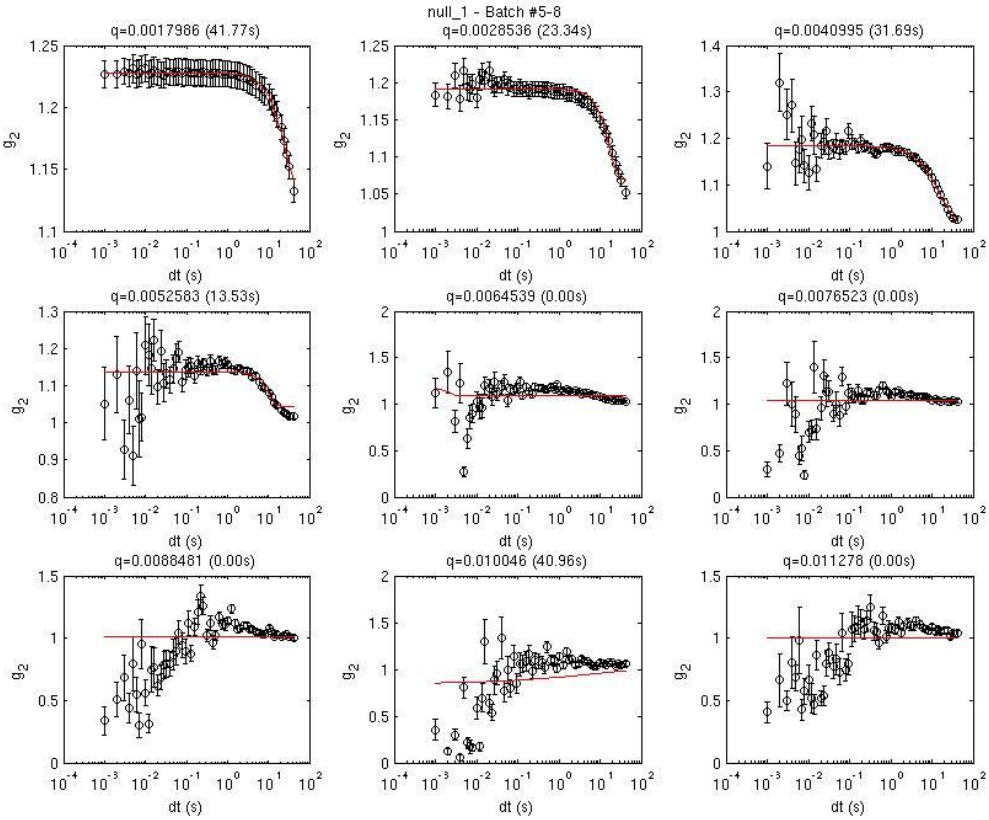


Figura 80. Função de correlação para o óleo OF2, calculada em diferentes posições do vetor q.

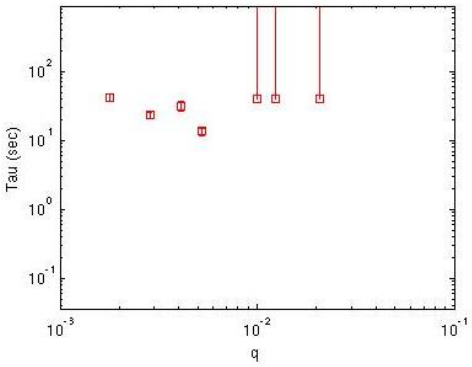


Figura 81. Tempo de relaxação em função do vetor de espalhamento para o óleo OF2.

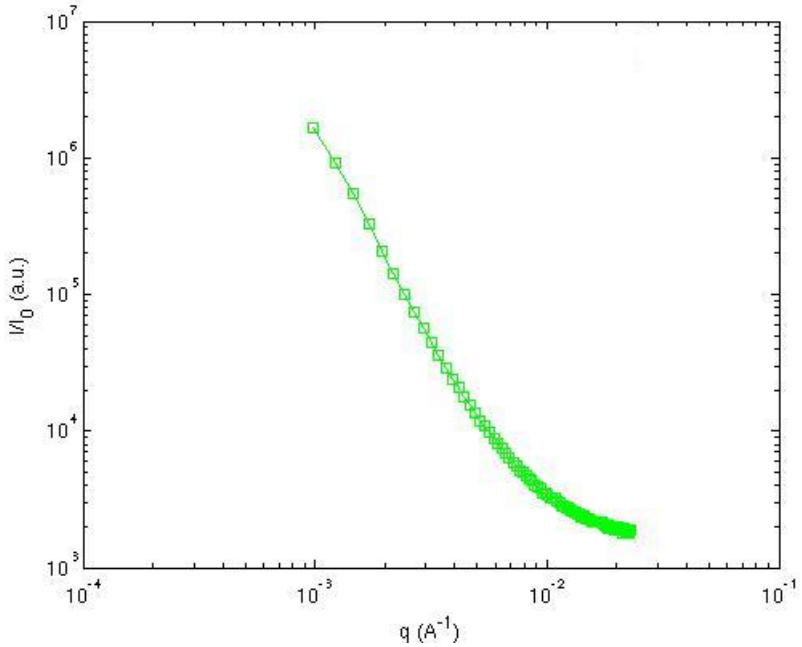


Figura 82. Curva de SAXS para o óleo OF3.

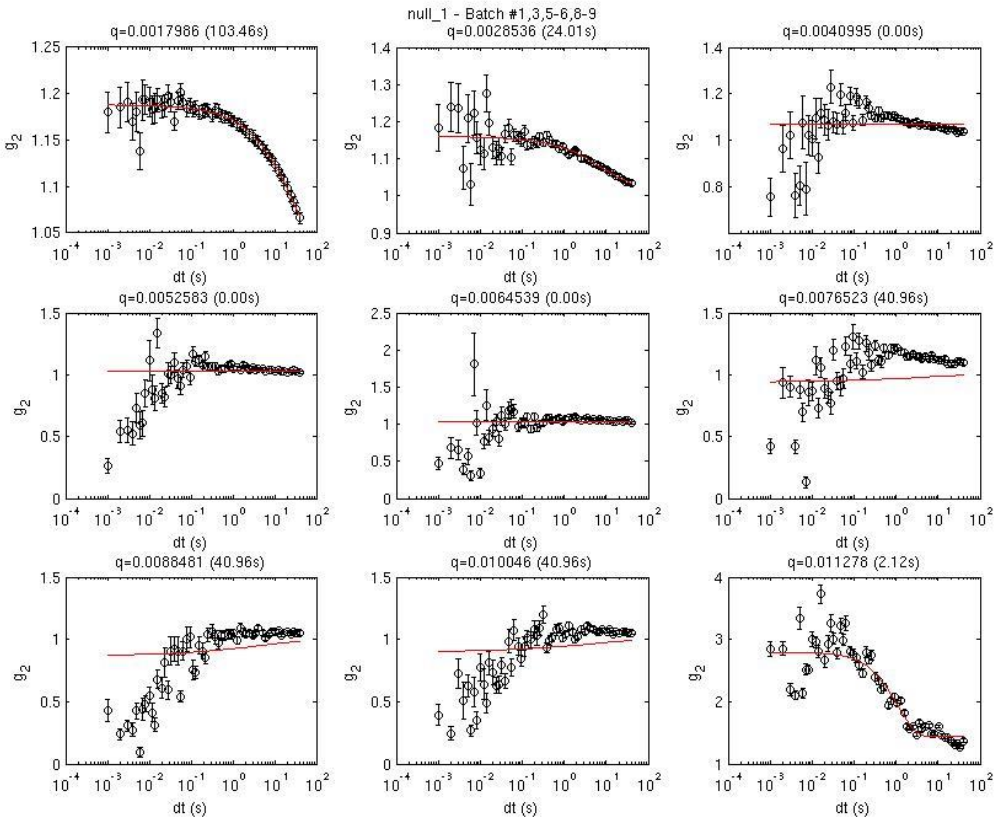


Figura 83. Função de correlação para o óleo OF3, calculada em diferentes posições do vetor q.

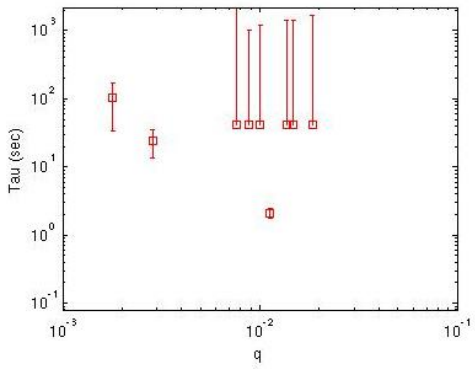


Figura 84. Tempo de relaxação em função do vetor de espalhamento para o óleo OF3.

As curvas de SAXS, conforme já apresentadas no Capítulo 2, indicam que esses dados respondem aos agregados de asfaltenos. Ao removê-los (malteno), o padrão de espalhamento é perdido. Assim, as análises por XPCS estão acompanhando a dinâmica desses agregados. As funções de correlação

são obtidas para valores específicos de *q* e acompanham a dinâmica dos agregados de asfalteno. Dessas funções é realizado um ajuste para se obter o tempo de relaxação, possibilitando relacioná-los com o fenômeno físico, caracterizando a dinâmica do processo.

Os dados mostram que a aquisição dos dados para o óleo OF3 não foi adequada. Trata-se do óleo com menor concentração de asfaltenos, consequentemente menor viscosidade e menor intensidade de espalhamento, o que dificulta o acesso das informações na escala temporal disponível.

Porém, no caso dos óleos OF1 e OF2, a técnica de XPCS se mostrou sensível para verificação da dinâmica do sistema. No entanto, a análise se restringe a valores baixos de *q* (quatro primeiros valores), isto é, agregados maiores, de centenas de nanômetro. Isso decorre devido à maior intensidade do sinal. Para o óleo OF2, a curva de correlação está incompleta por não apresentar o platô no final da curva. Nesse caso, os dados do ajuste devem ser interpretados com ressalvas.

Para o óleo OF1, a relação entre tempo de relaxação e o vetor de espalhamento, observada nos quatro primeiros pontos, segue a relação $\tau \sim q^{-1,7}$. Enquanto para o óleo OF2, essa é de $\tau \sim q^{-1,2}$.

A proposição de modelos de ajuste, como o puramente difusivo ou o balístico, é difícil. Isso decorre da elevada polidispersidade e complexidade química da amostra. Considerando que a janela de análise localiza-se na faixa de centenas de nanômetros, percebe-se que a análise é difícil, uma vez que, nessa região, existem tanto agregados muito menores como agregados maiores. Assim, as flutuações, que são observadas pontualmente pelo feixe coerente, são interpretadas realizando a média das curvas de correlação de cada ponto que compõe a faixa de *q* analisada. Consequentemente, o perfil de decaimento pode sofrer alguma alteração na inclinação devido à polidispersão. Dessa forma, propõe-se o fracionamento do asfalteno em faixas mais estreitas de tamanho para o estudo desse sistema.

Porém, os resultados deixam claro que é possível medir a dinâmica desses sistemas. No entanto a interpretação física de tais resultados exigirá uma configuração experimental mais controlada, com etapas de preparo de amostra e otimização da janela de tempo e de vetor espalhamento.

Ainda assim é possível propor algumas hipóteses com relação ao comportamento observado. Verifica-se que, ao reduzir a quantidade de asfalteno, a relação entre tempo de decaimento e vetor espalhamento se aproxima do modelo balístico. Isso pode sugerir uma interação entre nanoagregados, em um agregado maior, menos coesa, e um possível escape de alguns nanoagregados. Já no caso do óleo OF1, o valor está mais próximo do modelo difusivo, indicando que possivelmente o agregado migra mantendo sua integridade.

Resultados de ressonância magnética nuclear e reologia já mostravam que o asfalteno no petróleo pode se arranjar como um sol ou como um gel.[140] E os resultados preliminares aqui indicados podem representar uma possibilidade de estudar a dinâmica dos asfaltenos em um arranjo gel. No entanto, ainda é preciso trabalhar no preparo da amostra, reconstruindo o óleo de forma a obter uma menor polidispersidade dos agregados de asfalteno. Apenas dessa forma a proposição de uma interpretação física romperá a barreira da especulação.

4.2 AFM-IR

Para as análises aqui reportadas empregou-se o sistema NanoIR2-s (Anasys Instruments) disponível no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM). Trata-se de um equipamento que acopla métodos ópticos de campo próximo (SNOM) com a microscopia de varredura por sonda. Métodos ópticos de campo próximo rompem a barreira do limite de difração.[141] A técnica se baseia na utilização de uma sonda metálica no foco da fonte de luz (no caso um laser em cascata quântica na faixa de 1540 a 1860 cm^{-1}). A sonda funciona como uma antena que amplia o sinal adquirido pelo sistema. O aumento de sinal ocorre devido a efeitos ópticos que ocorrem na escala nanométrica próxima à sonda. Assim é possível coletar informações a partir de radiação infravermelho com resolução nanométrica. Mais detalhes sobre a técnica podem ser encontrados na referência [142], e discuti-los aqui foge do objetivo do trabalho.

No caso deste equipamento, a sonda de AFM coleta a topografia da amostra e funciona como antena/amplificador dos sinais espectroscópicos de infravermelho, permitindo a obtenção de um mapa químico (resolução de 10 nm) e relacioná-lo com a topografia obtida.[143]

O preparo das amostras seguiu o mesmo protocolo descrito na seção 2.2.2 e empregou como substrato superfícies de mica e filmes finos de ouro depositado em *wafer* de silício. O estudo foi feito com o óleo OF3 e asfalteno C5I em tolueno na concentração de 0,03 % m/m. No último caso, suprimindo a etapa de lavagem.

A Figura 85 mostra a topografia, o mapa de composição química e o espectro de infravermelho para uma amostra de óleo OF3 em mica.

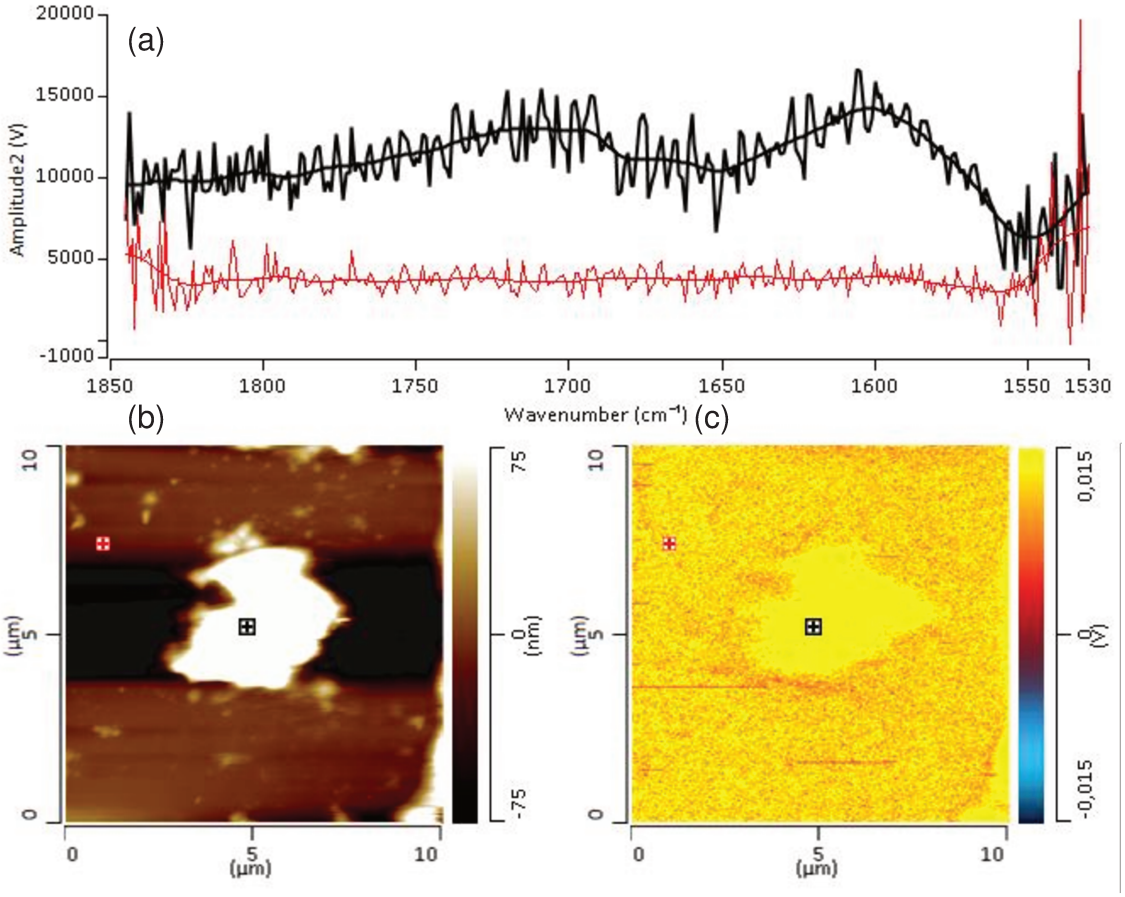


Figura 85. (a) Espectros de infravermelho obtido em campo próximo dos pontos indicados em (b), (b) mapa topográfico e (c) mapa químico adquirido na amplitude máxima do espectro de infravermelho (1603 cm^{-1}) de uma amostra de OF3 sobre mica.

Na Figura 85, observa-se que o contraste no mapa químico não está adequado. Porém os espectros obtidos na região do ponto vermelho e do ponto preto indicam que na região da partícula (ponto preto) existe uma banda larga com máximo em 1603 cm^{-1}, todavia o sinal é bem ruidoso.

A fim de verificar se o asfalteno apresentava o mesmo perfil relatado anteriormente, preparou-se uma amostra de asfalteno em tolueno, e o resultado é apresentado na Figura 86.

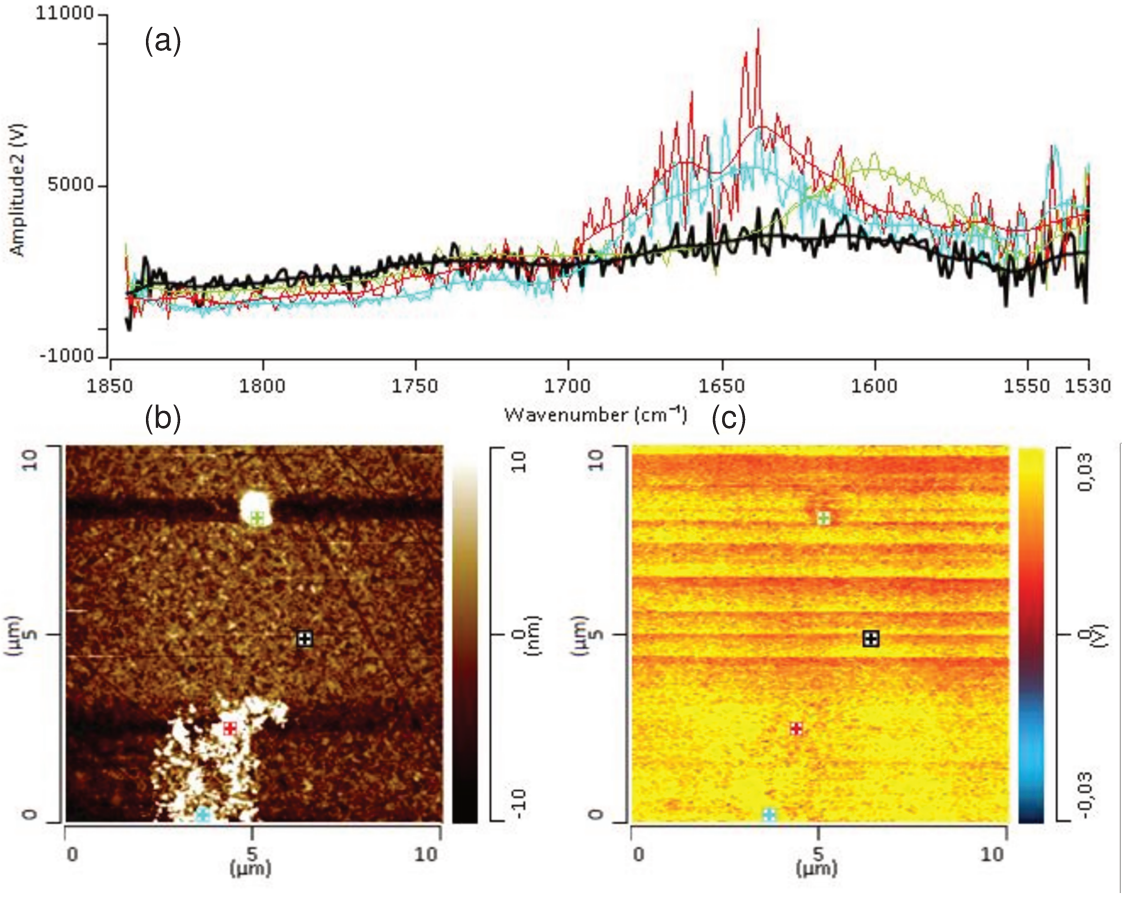


Figura 86. (a) Espectros de infravermelho obtido em campo próximo dos pontos indicados em (b), (b) mapa topográfico e (c) mapa químico adquirido na amplitude máxima do espectro de infravermelho (1603 cm^{-1}) de uma amostra de asfalteno C5I do OF3 sobre mica.

A Figura 86 mostra que na região marcada pelo ponto preto, onde as partículas estão ausentes, não existem bandas características. Nos demais pontos (vermelho, verde e azul), localizados sobre as partículas observam-se bandas na região de 1615-1660 cm^{-1}. A região em que essa banda é observada é condizente com as partículas observados diretamente no óleo.

No entanto, o mapa químico continua apresentando problemas de contraste. Assim, optou-se por preparar a amostra em ouro, de modo a aumentar a intensidade de luz refletida pela superfície, aumentando consequentemente o sinal. O resultado é apresentado na Figura 87.

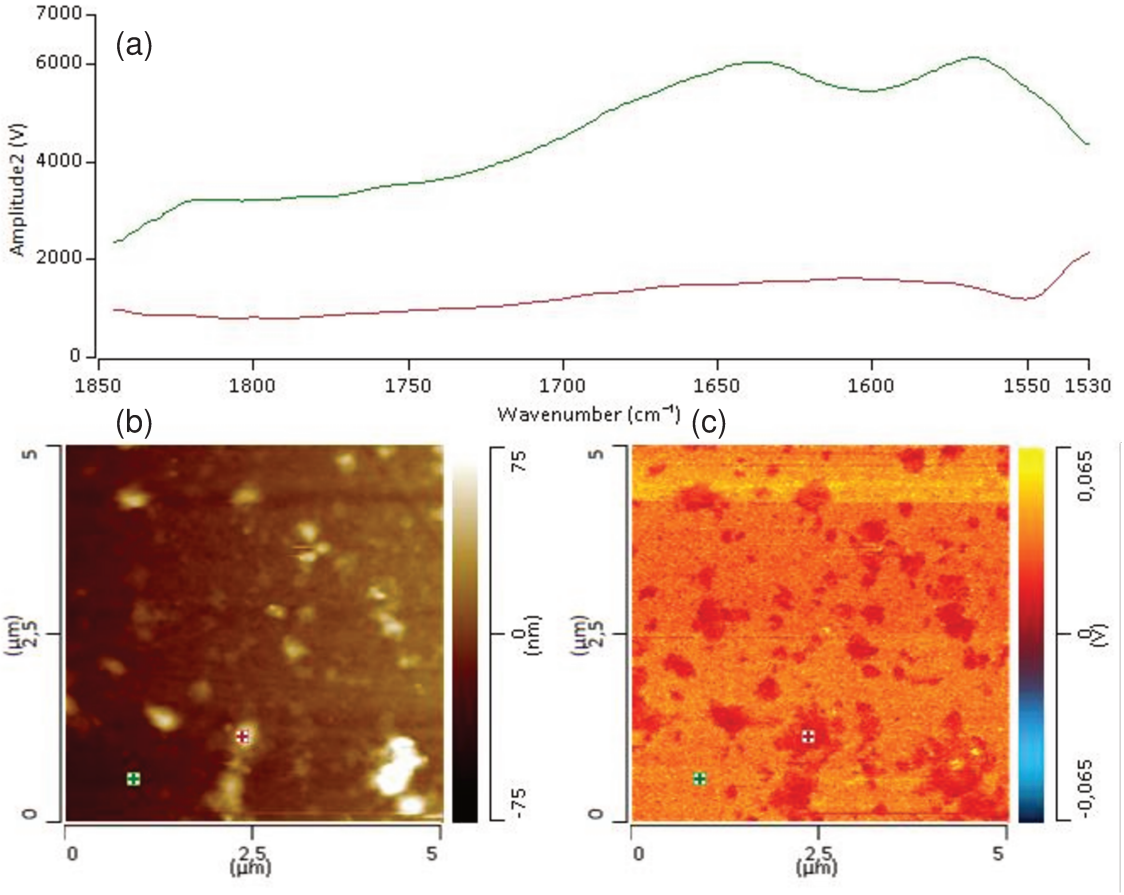


Figura 87. Espectros de infravermelho obtido em campo próximo dos pontos indicados em (b), mapa topográfico e mapa químico adquirido na amplitude máxima do espectro de infravermelho (1590 cm^{-1}) de uma amostra de OF3 sobre ouro.

Nesse caso, obteve-se um mapa químico de maior qualidade, capaz de diferenciar partículas do fundo, sugerindo composição química distinta. Com relação ao espectro, observa-se para a partícula uma banda larga, enquanto, para o fundo, verifica-se duas bandas (máximos em ~1580 e ~1630 cm^{-1}).

É possível comparar esses espectros com dados de espectroscopia de infravermelho convencional, obtidos no equipamento Cary 630 FTIR (Agilent) com resolução de 4 cm^{-1}, 64 *scans*, método padrão de transmitância e faixa de aquisição de 4000 a 400 cm^{-1}. A Figura 88 traz esses resultados e a respectiva atribuição das bandas, para os asfaltenos, é apresentada na Tabela 6.

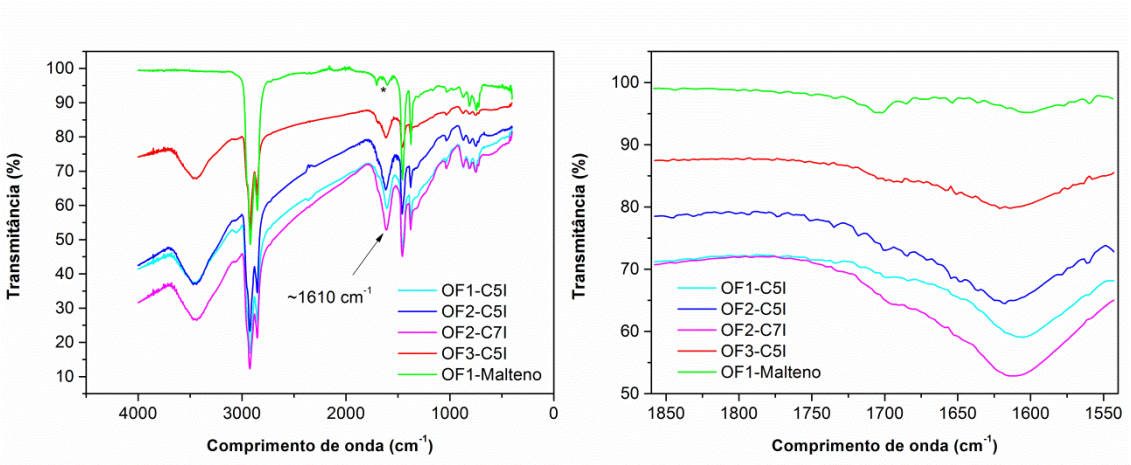


Figura 88. Espectros de infravermelho para os asfaltenos C5I do óleo OF1, C5I e C7I do óleo OF2 e C5I do óleo OF3, e do malteno do óleo OF1. À direita é mostrado um zoom na mesma região dos dados de AFM-IR.

Tabela 6. Atribuições das bandas de absorção de infravermelho para os asfaltenos C5I do óleo OF1, C5I e C7I do óleo OF2 e C5I do óleo OF3.

Número de onda (cm^{-1})				Atribuição
OF1-C5I	**OF2-C5I**	**OF2-C7I**	**OF3-C5I**	
3471 (larga)	3438 (larga)	3438 (larga)	3438 (larga)	Estiramento O–H, lig. de H
2924	2926	2924	2924	Estiramento C-H, alcanos
2853	2855	2855	2853	Estiramento C-H-alcenos
1606	1618	1613	1614	Deformação N-H
1458	1460	1458	1462	Estiramento C–C (*in–ring*) aromático
1379	1378	1378	1378	C–H rocking
874	871	871	873	C–H “oop" (aromáticos)

Os espectros obtidos concordam com dados previamente reportados na literatura,[144] além de indicar que os asfaltenos possuem grupos funcionais similares, independente da fonte do petróleo.

Esses espectros indicam ainda que os espectros de malteno e asfalteno são bastante similares. No entanto, na região de 1610 cm^{-1} (indicada por uma seta), observa-se uma banda para os asfaltenos, enquanto para o malteno, verificam-se duas bandas (indicado por um asterisco). Esse resultado concorda com o verificado por AFM-IR, porém devem ser analisados com cautela.

É importante ressaltar que a intensidade do sinal precisa ser otimizada ao trabalhar com depósitos ainda mais finos de material. Além disso, seria importante investigar outra região no infravermelho para confirmar as

observações. Experimentos dessa natureza serão possíveis com a ampliação da faixa do laser que está prevista para acontecer no ano de 2019.

Assim, será possível investigar com mais segurança a região, uma vez que asfaltenos e maltenos apresentam grande correspondência de grupos funcionais e a própria variação da fonte do óleo já acarreta em distinções.

O registro dessa técnica se faz importante para mostrar que pode ser possível a obtenção de mapas de composição química em asfalteno. Além disso, com a otimização do aparato instrumental e do preparo de amostras, pode ser possível investigar, por exemplo, o efeito de inibidores na superfície dos agregados.

4.3 Espectroscopia de força atômica

Conforme introduzido na seção 1.6.2.3, curvas força x distância obtidas em um microscópio de força atômica podem ser empregadas para avaliar a forças atrativas e repulsivas, adesão e dureza de uma amostra.

Nesse sentido, avaliou-se a possibilidade de investigar as forças entre um ponta (dopada e não dopada) com diferentes superfícies. A ponta foi dopada imergindo-a em óleo e depois lavando com tolueno. A ponta empregada no estudo foi a PPP-CONTR (NANOSENSORS; constante de força de 0,2 N/m e frequência de ressonância de 13 kHz). As análises foram conduzidas ao ar, com umidade relativa inferior a 10 % e temperatura de 24 °C.

Para fins estatísticos, adquiriram-se duzentos e cinquenta e seis pontos de cada amostra, e os resultados são apresentados nas figuras a seguir.

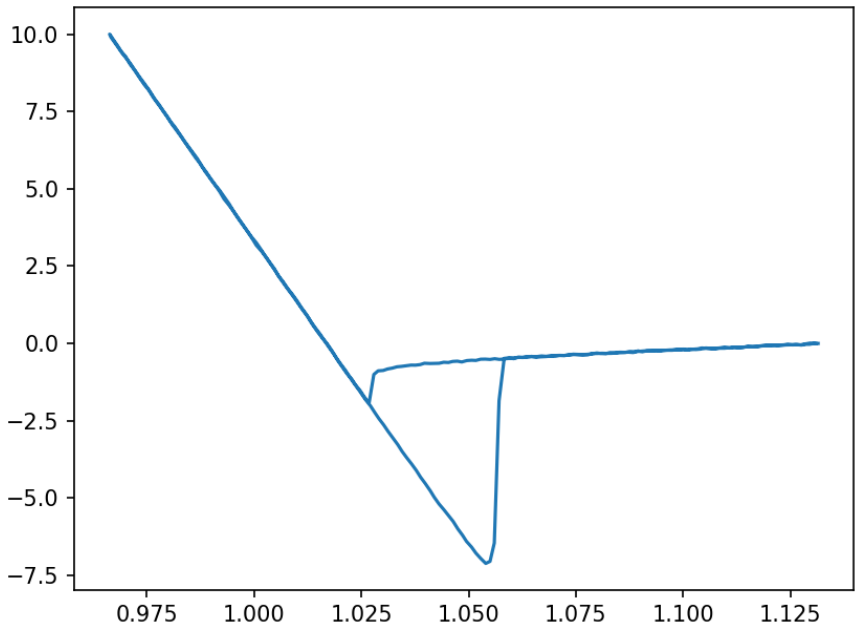


Figura 89. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação da ponta de AFM e safira (padrão de dureza). Adesão média: (6,2 ± 0,4) nN

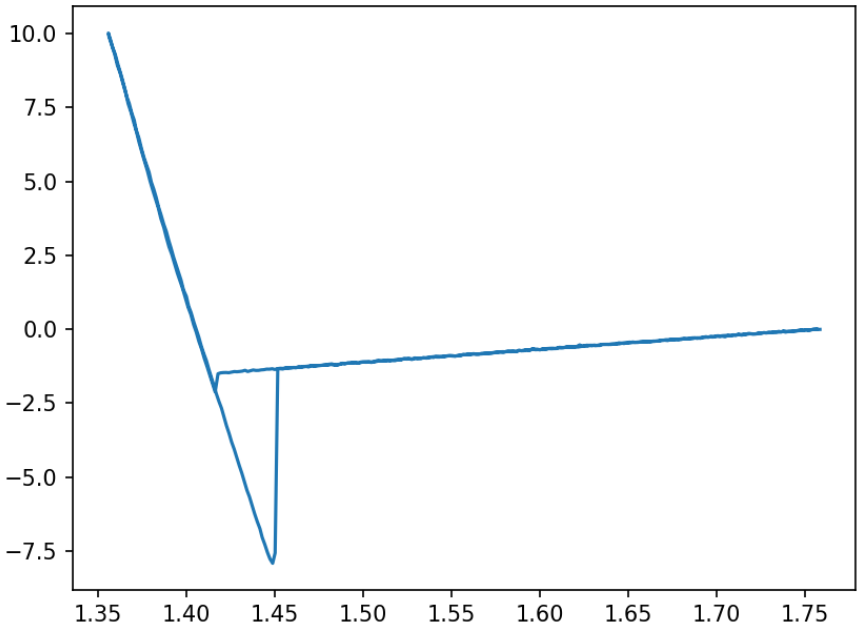


Figura 90. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM e substrato de ouro. Adesão média: (5,9 ± 0,9) nN

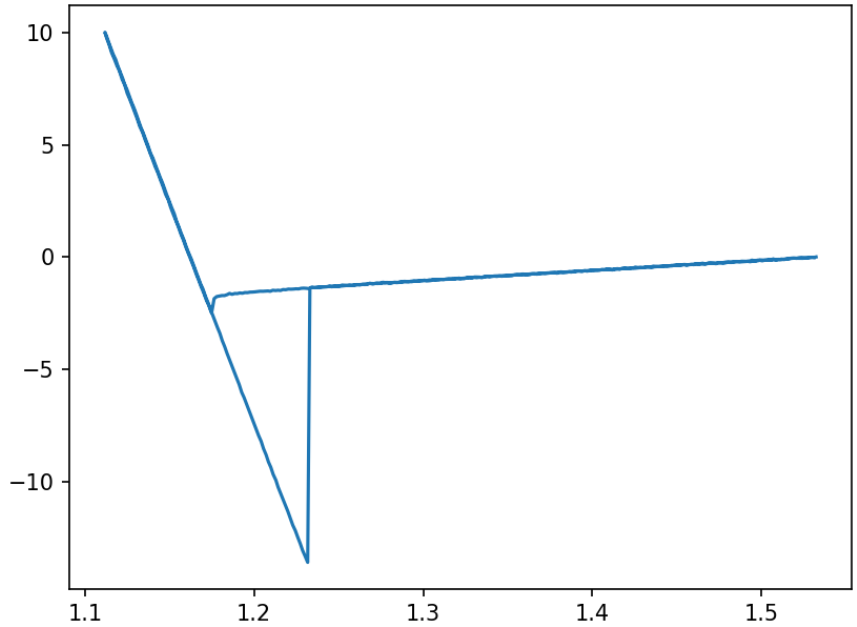


Figura 91. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM e substrato de mica. Adesão média: (12,0 ± 0,9) nN

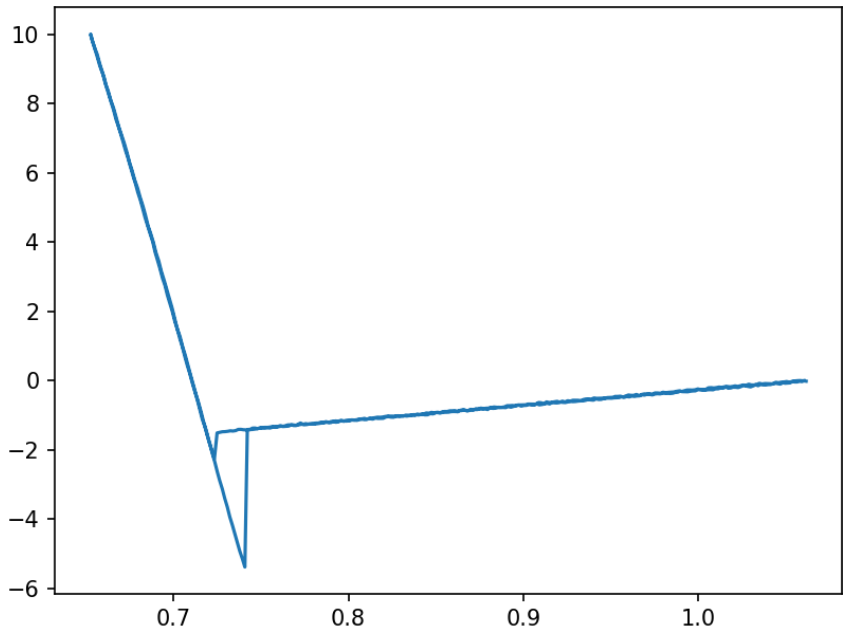


Figura 92. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM e substrato de aço. Adesão média: (6 ± 6) nN, grande desvio devido à rugosidade da superfície.

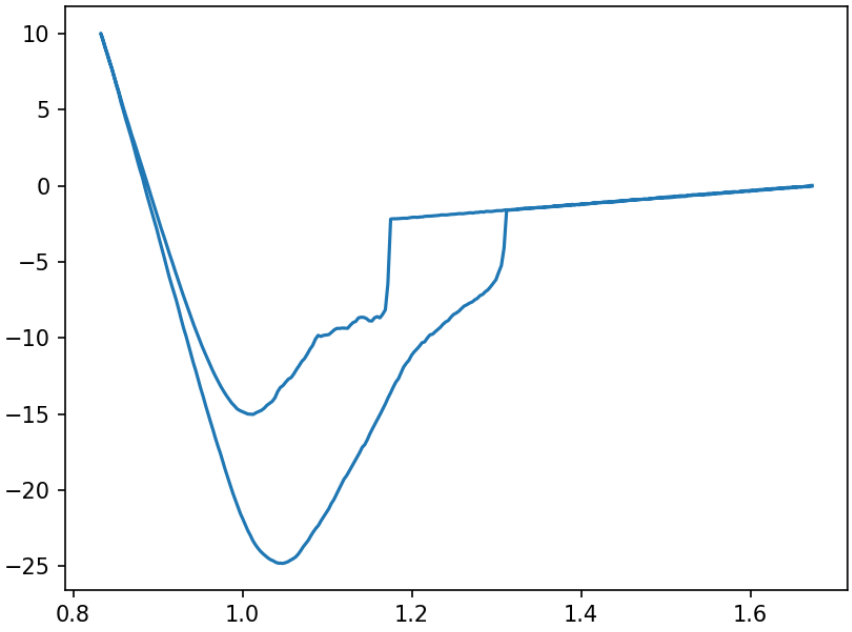


Figura 93. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM e substrato de mica com depósitos de asfalteno e resíduo oleoso. Adesão média: (25 ± 2) nN

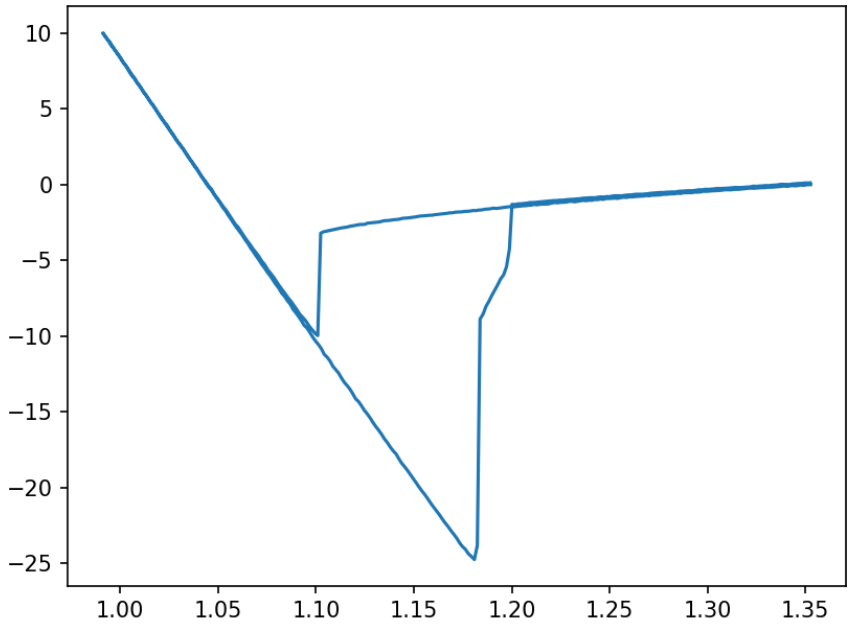


Figura 94. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de safira. Adesão média: (24 ± 1) nN

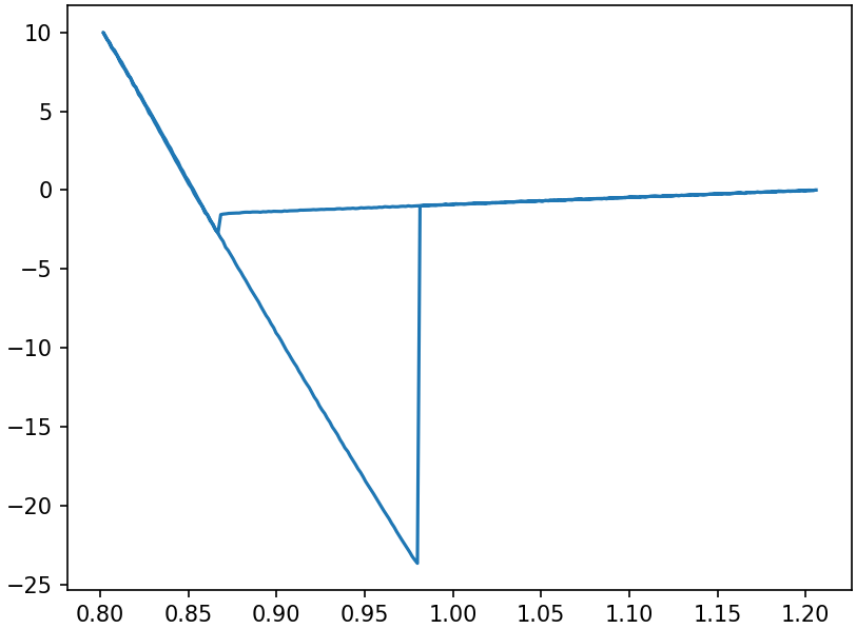


Figura 95. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de ouro. Adesão média: (22 ± 3) nN

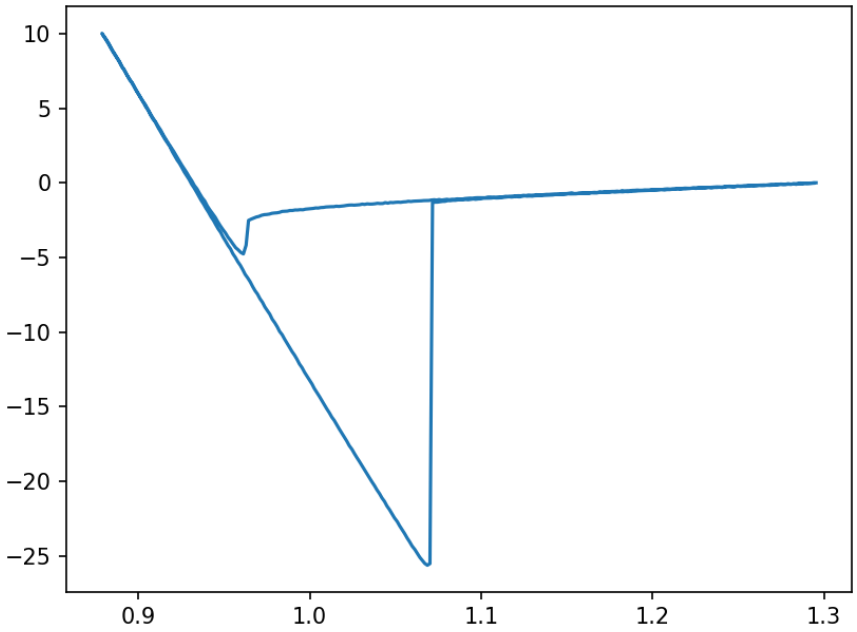


Figura 96. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de mica. Adesão média: (22 ± 3) nN

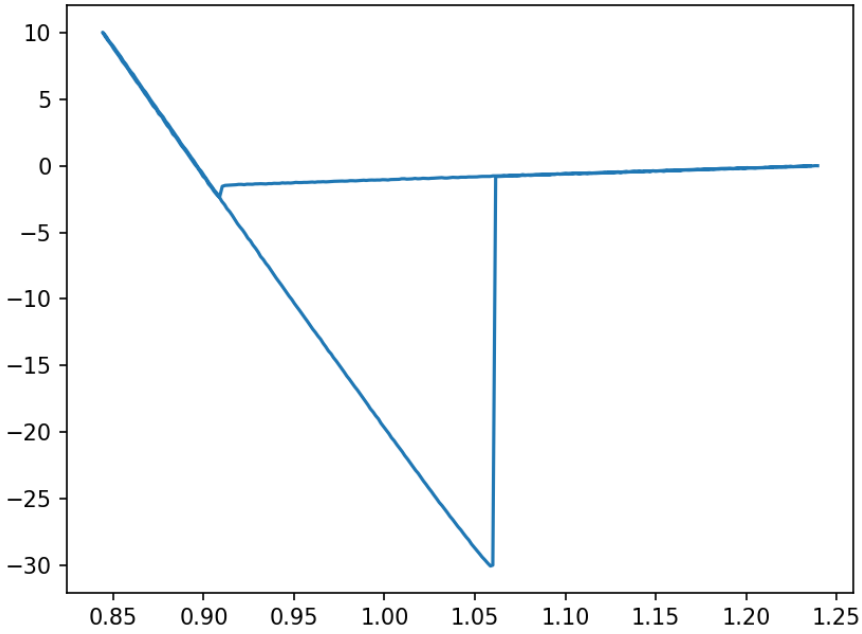


Figura 97. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de aço. Adesão média: (25 ± 5) nN

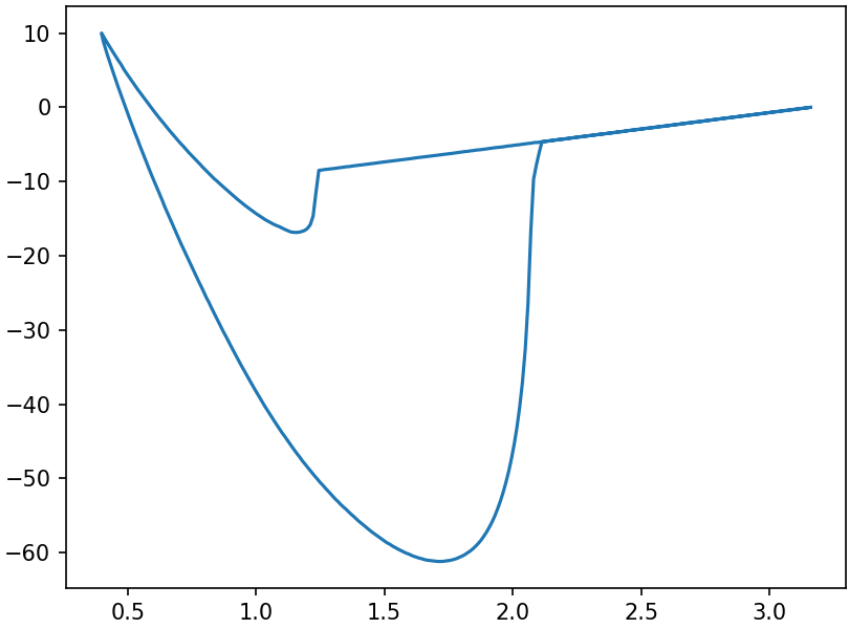


Figura 98. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (µm) da interação ponta de AFM dopada com asfalteno e substrato de mica com asfalteno e depósitos oleosos. Adesão média: (162 ± 6) nN. Os valores de adesão foram multiplicados por 2,66 porque o laser foi colocado no meio da ponta para observar o sinal em toda a extensão da medição. Esse valor foi uma aproximação para as mesmas condições experimentais (sensibilidade) aplicadas nos demais sistemas.

Como visão geral, as informações obtidas pelas curvas de força x distância não se baseiam na interação de moléculas de asfalteno e da superfície do material. Observa-se que, na superfície de mica com asfalteno e resíduo de óleo, a distância necessária para a ponta ser destacada da superfície é de cerca de 1 µm. Em tal distância, as forças de van der Waals não estão mais operando.[145]

Além disso, a adesão, quando comparada medidas feitas com a ponta dopada e não dopada nas demais superfícies, é em torno de quatro vezes maior ao empregar a ponta com asfalteno. Isso sugere a existência de um fator de área superficial devido aos agregados de asfalteno na superfície e não à medida de forças de interação, que deveria responder a superfícies distintas.

Portanto, não está sendo medido a diferença na interação entre ponta e superfícies, mas a interação entre a ponta e o menisco da água ou do óleo, sendo apenas sensível à alteração na área superficial. Por essa razão, a realização de nanoindentação para avaliar a aderência de agregados de asfalteno em diferentes superfícies com diferentes forças pode ser uma solução melhor. Outra maneira de avaliar essa interação é realizar a medição da curva de força x distância em meio líquido.

Nesse sentido, o ideal era empregar um óleo modelo, mas o *cantilever* pode ser quimicamente degradado por solventes orgânicos. Assim não é possível fazer essas medições com o equipamento disponível.

Como alternativa, realizou-se também um estudo preliminar em meio líquido (imerso em água) no microscópio de força atômica NanoSurf Flex (estágio de varredura de 100 × 100 µm e eletrônica de 24-bit). A ponta empregada no estudo foi a ContGB-G (BudgetSensor; constante de força de 0,2 N/m e frequência de ressonância de 13 kHz; recobrimento de ouro). As análises foram conduzidas à temperatura de 24 °C.

No entanto só foi possível realizar medidas em uma amostra de asfalteno depositada sobre mica em que previamente já existia a incrustação de nanopartículas de sílica (~100 nm). Em amostras sem a sílica, o asfalteno se desprendia da superfície, e, por capilaridade, depositava-se sobre a ponta, impedindo a análise. Um fato interessante a se destacar é que as esferas de sílica imobilizaram o asfalteno, impedindo que se desprendesse da superfície.

A Figura 99 apresenta uma imagem da topografia da região em que foram obtidas as curvas força x distância.

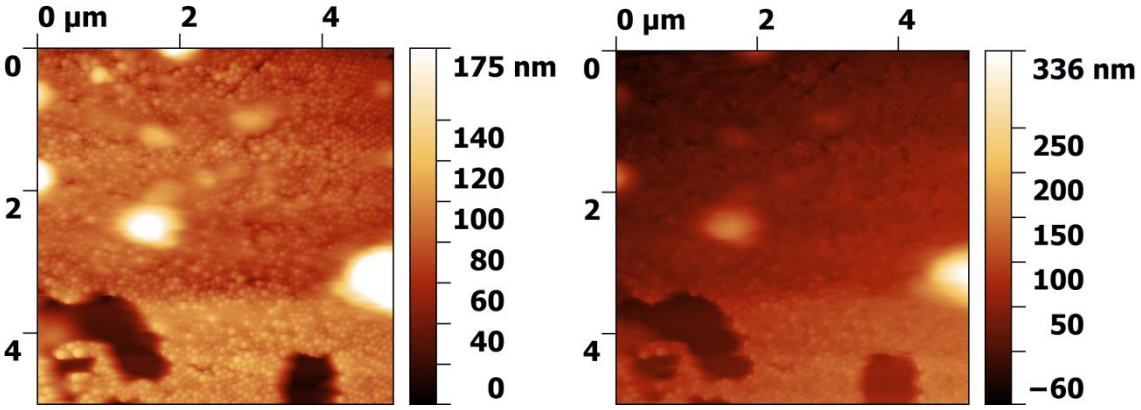


Figura 99. Mapas de altura do óleo OF3 depositado sobre mica incrustrada com nanopartículas de sílica (diâmetro de 100 nm) e subsequentemente lavada com tolueno por 30 min. À esquerda, imagem obtida ao ar. À direita, imagem obtida em meio aquoso.

Obteve-se então curvas força x distância sobre a mica, nanopartículas de sílica e agregados de asfalteno. O resultado é apresentado nas figuras a seguir.

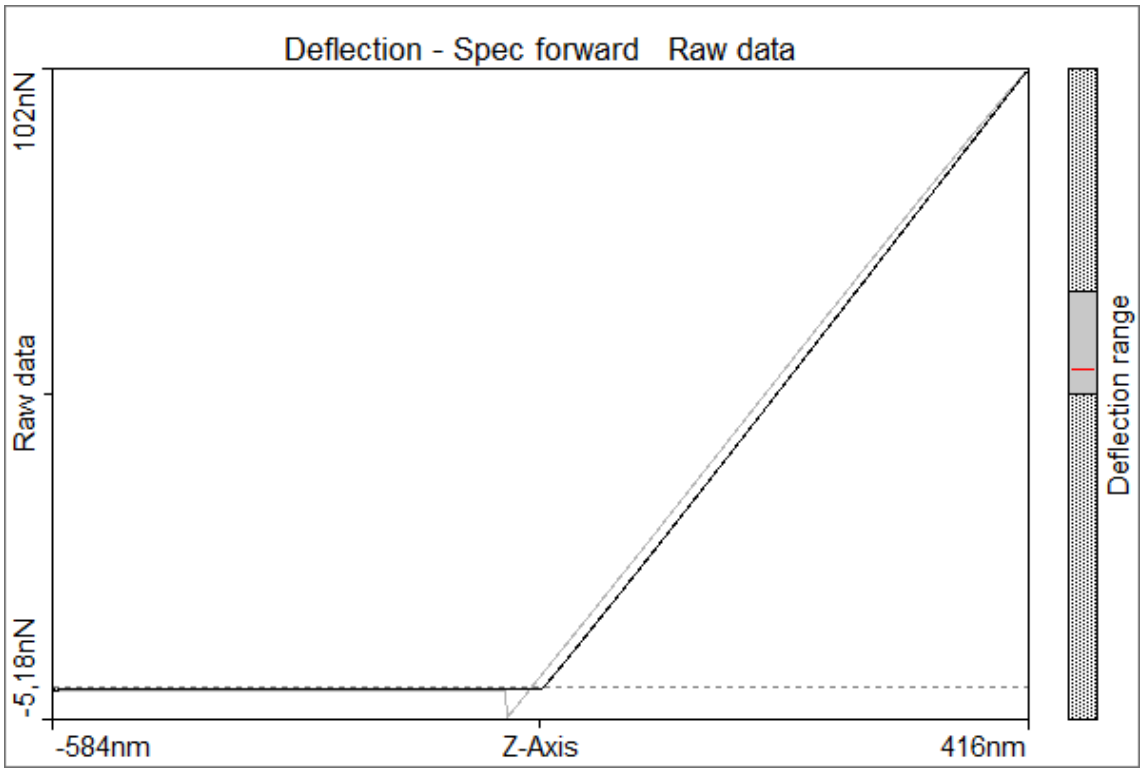


Figura 100. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (nm) da interação ponta de AFM e substrato de mica. Curva preta, afastamento; curva cinza afastamento da ponta. Adesão média: (5 ± 2) nN

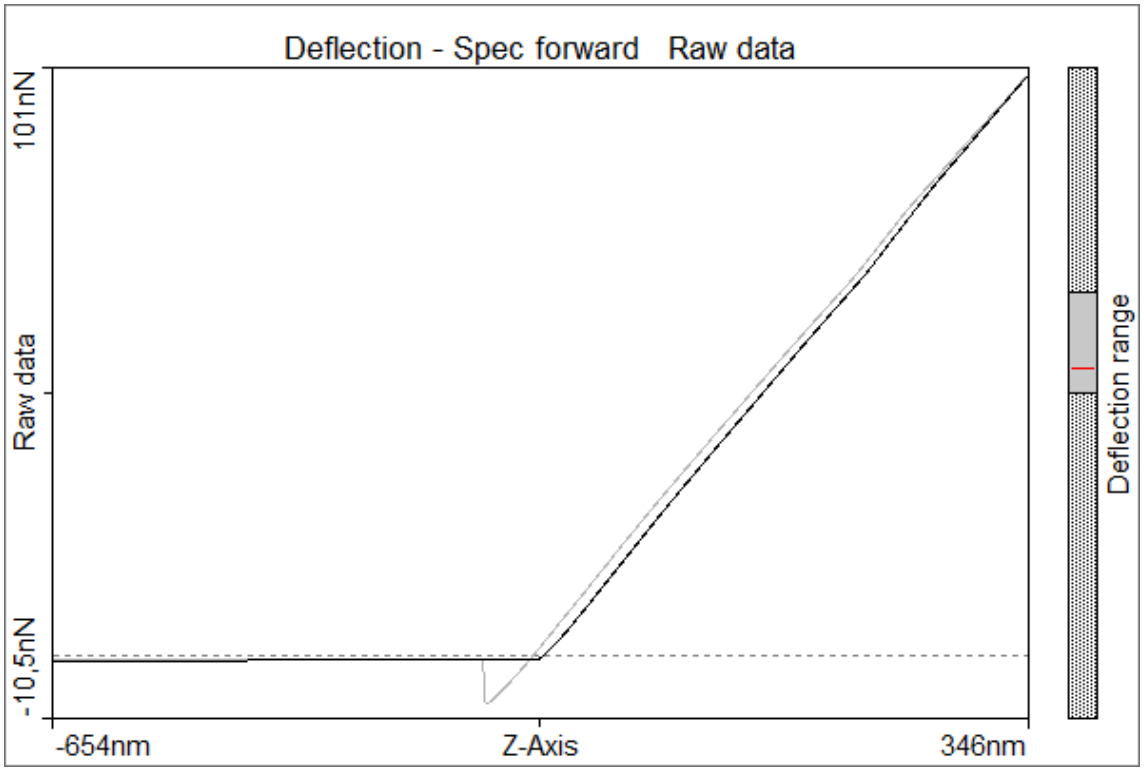


Figura 101. Exemplo de uma curva força (nN) x distância (nm) da interação ponta de AFM e nanopartículas de sílica. Curva preta, afastamento; curva cinza afastamento da ponta. Adesão média: (8 ± 2) nN

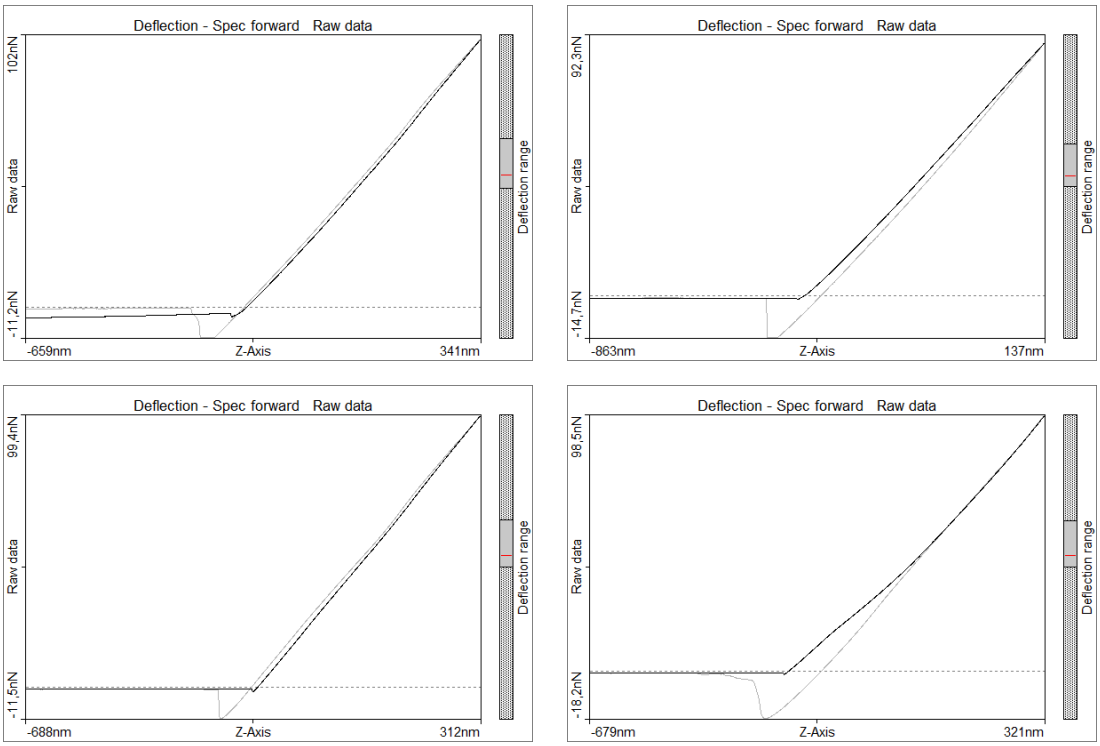


Figura 102. Exemplos de uma curva força (nN) x distância (nm) da interação ponta de AFM e agregados de asfalteno. Curva preta, afastamento; curva cinza afastamento da ponta. Adesão média: (15 ± 3) nN

Nesse caso, evidencia-se a possibilidade de medir interações através das curvas de força x distância. Verifica-se que agregados de asfaltenos apresentam maior adesão que as nanopartículas de sílica, o que pode estar relacionado à viscoelasticidade desse material. O relato desse resultado não permite a realização de uma discussão mais ampla, visto que foram estudados poucos sistemas e a comparação com a literatura é difícil devido à escolha preliminar e específica de estudar interação da ponta ContGB-G (ouro) e asfalteno.

Trata-se de um experimento preliminar que indica ser possível realizar experimentos mais cuidadosos, como o já relatado por Wang *et al*.[81] com o aparato instrumental disponível no Brasil. Enquanto Wang *et al*. dispõem de um microscópio que possibilita a realização de experimentos em meio orgânico.

Portanto, esse experimento pode servir de ponto de partida, por exemplo, para o estudo da interação de asfalteno com diferentes materiais, variando o revestimento da ponta. Assim, será possível avaliar revestimentos de menor adesão com asfalteno que podem ser empregados para recobrir dutos, por exemplo.

Devido à necessidade de imobilizar o asfalteno, é necessário pensar em desenvolver metodologias de dopagem de ponta através de ligação química (não apenas interações físicas) para o estudo de interação asfalteno-asfalteno ou asfalteno e outras frações do petróleo.

Além disso, seria interessante realizar estudos em misturas água e etanol em diferentes proporções a fim de consolidar os resultados. Isso decorre da grande diferença entre água e óleo, em termos de densidade, viscosidade, constante dielétrica, parâmetro de solubilidade, entre outros. A variação dessa proporção pode ser empregada para verificar se o agregado intumesce ou colapsa em diferentes frações molares dessa mistura, tal qual já estudado entre misturas de tolueno e n-heptano.[81,146]

Outra questão interessante a ser investigada é o papel das forças eletrostáticas na interação entre dois agregados de asfalteno, que poderia ser sondado a partir de experimentos em meio aquoso, variando sua força iônica, conforme já apresentado por Zhang *et al*.[147]

Além disso, poderiam ser realizados experimentos em que se é previamente adicionado um inibidor ao meio, verificando o que acontece com a intensidade das forças atrativas. Estudos nesse sentido podem ampliar o entendimento do mecanismo de inibição e auxiliar no desenvolvimento de novos inibidores.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS

A Figura 103 mostra o modelo de agregação seguido pelos asfaltenos baseado nos resultados reportados nesta tese. A linha pontilhada na vertical separa o regime molecular do coloidal. Observaram-se nanoagregados através das técnicas de SAXS e AFM (poucas unidades de nanômetros). Alguns autores nomeiam os nanoagregados como micelas, o que sugere propriedades (tamanho, formato, número de agregação, etc) constantes em uma dada condição experimental. Esse cenário não é o observado experimentalmente para os asfaltenos. Assim, empregou-se, neste texto, o termo nanoagregado, por ser mais preciso. Em uma etapa seguinte, os nanoagregados se arranjam em partículas maiores podendo ser nomeados como agregados, de modo mais geral. O crescimento desses agregados pela união de agregados menores pode resultar em flocos maiores que se sedimentam, formando precipitados. Assim, na Figura 103, a denominação agregado, floco ou precipitado depende do critério do autor e muitas vezes da técnica empregada no estudo de tais partículas. Neste texto, empregou-se o termo floco quando o estudo envolveu uma separação de fases forçada pela adição de um floculante.

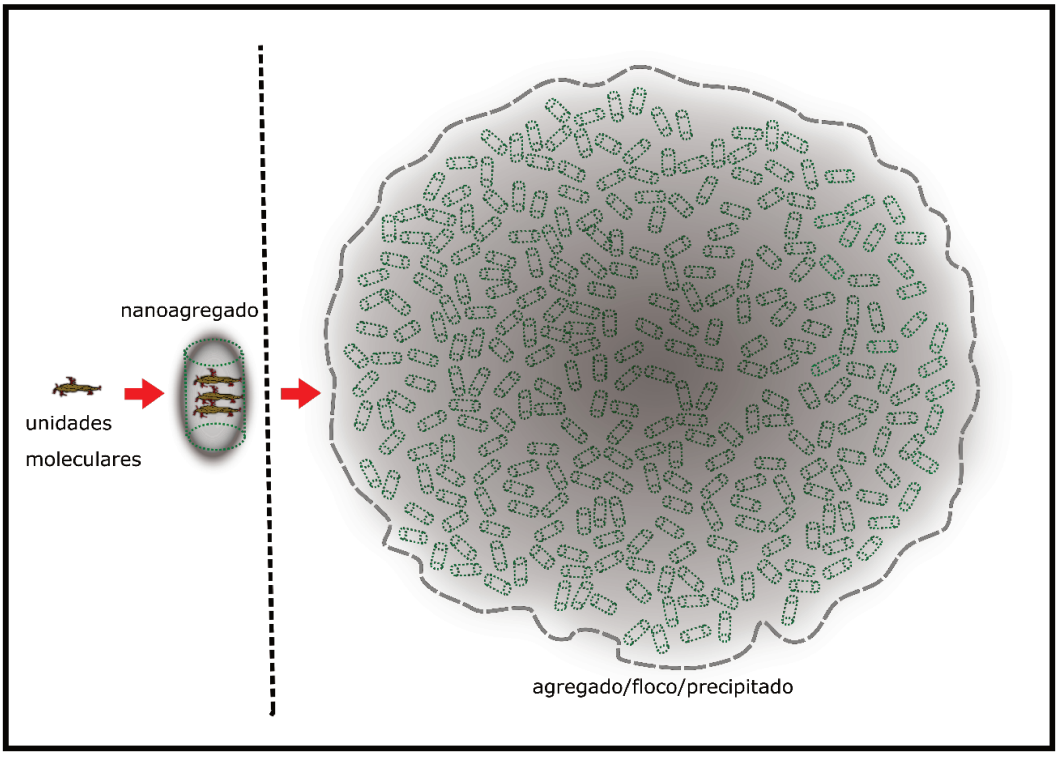


Figura 103. Esquema indicando o modelo de agregação suportado pelos dados apresentados nesta tese.

Nesta tese, foram apresentados dados de SAXS que possibilitaram a completa descrição do primeiro nível de organização (nanoagregado) dos asfaltenos em óleo cru e sujeito a alterações de composição. Os resultados de AFM, por sua vez, mostraram a possibilidade da direta visualização dos agregados de asfaltenos. Mostrou ainda que sua estrutura é composta pela agregação de unidades menores, na mesma faixa de tamanho encontrada para os nanoagregados por SAXS. Também se observou, por QCM, que o processo de deposição de asfaltenos segue pelo menos dois mecanismos distintos. Os resultados foram interpretados através dos modelos de DLA e RLA. Verificou-se ainda que a adição de inibidores é uma possibilidade no retardo da transição entre o modelo RLA para o DLA. Finalmente os dados obtidos pelo LUMiSizer fortaleceram esse argumento, por mostrar que, em concentrações adequadas, a sedimentação do asfalteno pode ser retardada através da minimização do crescimento do agregado. Além disso, a eficiência do processo de inibição está atrelada à eficiência na supressão do crescimento do agregado (ou floco, quando sedimenta-se).

O trabalho se encontra sob o contexto principal da abordagem coloidal, uma vez que as previsões oriundas dos modelos moleculares se restringem ao nível molecular. Além disso, os processos aqui estudados, a saber deposição e precipitação, são resultado da associação de partículas que ocorre em cascata na escala coloidal. Assim, as teorias coloidais possibilitam o estudo das interações interpartículas (associado ao seu tamanho e carga superficial) e auxiliam no entendimento mais geral dos eventos investigados neste trabalho.

Têm-se então os asfaltenos como agregados em óleo bruto e em solventes modelo, podendo ser considerados como um arranjo hierárquico de pelo menos dois níveis. Essas partículas estão presentes no próprio óleo bruto, sem a adição de qualquer composto químico. O primeiro nível, na escala de unidades de nanômetros, não sofre perturbações significativas devido à adição de inibidores e bom solvente, até a faixa de concentração investigada. Em contrapartida, a adição de um floculante a partir de aproximadamente 15 % m/m, leva ao aumento do tamanho do primeiro nível de organização do agregado. Neste trabalho, essa situação foi tratada como o aumento do número de agregação devido à piora da qualidade do solvente, uma vez que se encontra na região de formação do nanoagregado (primeira transição indicada na Figura 103). Essa situação pode ser, portanto, tratada em relação ao modelo molecular através dos modelos de solubilidade. Assim, interpreta-se o aumento do nanoagregado pelo aumento na diferença do parâmetro de solubilidade do meio e da molécula de asfalteno.

No entanto, as demais situações envolvendo inibidores e bom solvente apenas apresentaram perturbações em faixas de tamanho submicrométrica e micrométrica, associada à segunda transição indicada na Figura 103. As imagens de microscopia indicaram inclusive que a redução dos agregados

ocorre pela redução do empilhamento de unidades menores, que possuem tamanho similar ao apresentado por nanoagregados, e não por moléculas.

Esse resultado indica que provavelmente o melhor ponto de partida para o desenvolvimento de novos inibidores deve estar na avaliação da estabilidade coloidal dos nanoagregados, isto é, minimizar ou impedir a segunda transição indicada na Figura 103. Dessa maneira, é necessário, por exemplo, desenvolver compostos que garantam a estabilidade das partículas já existentes, mantendo-as dispersas por estabilização estérica e/ou repulsão eletrostática. O desenvolvimento de inibidores buscando interações específicas, como ligação de hidrogênio, interações ácido-base e empilhamento π-π, pode garantir a afinidade desses compostos com o asfalteno. No entanto, ainda assim é necessário verificar seu comportamento frente à necessidade de criar uma barreira estérica e/ou eletrostática para a agregação.

Essa proposta se endossa ao observar a existência de uma concentração mínima de um dado inibidor que mantém os flocos dispersos por tempos prolongados na faixa de 200 nm. Essa dimensão está portanto bem distante da faixa molecular. Reduzindo essa concentração e, consequentemente a barreira estérica, tais flocos crescem até a faixa micrométrica, sedimentando-se rapidamente.

No entanto, a consideração de parâmetros de solubilidade, tão empregada na literatura, pode auxiliar na identificação dos compostos mais adequados para efetiva inibição da agregação. Esses parâmetros fazem um balanço de diferentes interações entre as espécies envolvidas. Assim, podem dar informações importantes acerca da qualidade do meio, isto é, se asfalteno e o meio são compatíveis. Dessa forma, o seu uso pode configurar uma boa estimativa para a possibilidade ou não de estabilização das partículas, apesar de tratá-las como entidades solúveis.

Além disso, os resultados de microscopia mostraram que a natureza química da superfície também afeta no tamanho dos agregados depositados. Observou-se que, em superfícies mais apolares, o crescimento dos agregados é menor. Tal observação indica que, em situações reais, o estudo de meios de manter os agregados de asfalteno dispersos e o de seleção de revestimentos para tubos e tanques deve ser sinérgico.

Com relação a técnica mais adequada em relação à agregação de asfaltenos, deve-se ter em mente a questão a ser respondida. A técnica de SAXS consegue trabalhar com o óleo sem a necessidade de diluição ou etapas de preparo de amostra que poderiam perturbar sua identidade. Além disso, é possível trabalhar com óleos leves a pesados. Os dados obtidos por essa técnica podem ser empregados na completa caracterização do seu primeiro nível de organização, isto é, o nanoagregado. No entanto, não é possível acessar informações além da faixa de ~100 nm com a instrumentação

usualmente disponível. Assim seu uso se restringe a estudos que tenham como foco o entendimento de perturbações nessa faixa de tamanho.

Por outro lado, a técnica de microscopia de força atômica dá ao pesquisador a possibilidade da direta visualização dos agregados, sem a necessidade de empregar modelos para interpretação dos dados. Pode-se empregar também óleos leves a pesados nesse tipo de análise. No entanto, o estudo se relaciona apenas com a fração de asfalteno aderida a uma superfície. Além disso, é necessária uma etapa para remoção do excesso de óleo, o que pode arrastar e/ou solubilizar agregados de asfaltenos. Como vantagem em relação ao SAXS, é possível investigar agregados na faixa de 1 a 3000 nm, conferindo uma visão global dos agregados. Ademais, os resultados indicam a técnica sensível para o efeito de superfícies, inibidores, floculantes e solventes. Nesse sentido, o uso dessa técnica é adequado para o estudo de deposição de asfalteno em que a observação dos objetos possa auxiliar na proposição de mecanismos de agregação.

No entanto, tal abordagem negligencia questões cinéticas. Essas podem ser observadas pela QCM. Esse aparato permite o estudo do óleo sem diluição, sob perturbação de floculantes, bem como o estudo de eficiência de inibidores. Os dados, no entanto, não podem ser traduzidos diretamente em massa depositada, uma vez que esse processo ocorre heterogeneamente na forma de agregados. Além disso, o seu uso é restrito para óleos leves e médios, visto que o aumento da viscosidade do meio prejudica a estabilização do sinal. Dessa forma, a utilização dessa técnica é adequada no estudo de mecanismos de deposição, bem como na seleção de inibidores. Deve-se ressaltar ainda que esse aparato instrumental é simples e barato quando comparado às demais técnicas empregadas neste estudo, como AFM e SAXS. Assim, seu uso na seleção de inibidores pode ser feito de forma mais acessível. Além disso, os dados não requerem tratamento de imagens, como a contagem de objetos, simplificando o tratamento de dados por parte do pesquisador.

O LUMiSizer também possibilita a investigação da agregação de asfaltenos tomando por base a influência da cinética, uma vez que analisa o tempo necessário para sua completa sedimentação. Através dessa técnica é possível, por exemplo, associar a estabilidade do sistema com o tamanho dos objetos, o que não foi possível estimar através da QCM. Nesse sentido, é possível conduzir um estudo detalhado de seleção de inibidores, de forma rápida, uma vez que é possível trabalhar em rotações de até 4000 rpm. Assim, a técnica pode ser mais adequada para aplicações industriais, por permitir multianálises em tempos reduzidos, trazendo informações mais conclusivas do que apenas se o inibidor funciona ou não. No entanto, devido à opacidade do meio, é necessário fazer diluições, o que pode descaracterizar o sistema, limitando generalizações.

Finalmente, técnicas de AFM-IR e espectroscopia de força podem ser empregadas na direção do entendimento de mecanismos de atuação de inibidores. Em um futuro próximo, a técnica de AFM-IR pode auxiliar, por exemplo, na direta visualização do recobrimento de inibidores sobre partículas, sendo identificado por mapas químicos conduzidos por espectroscopia na região do infravermelho. A espectroscopia de força, por sua vez, pode auxiliar na aferição da intensidade de interações. Assim, por exemplo, é possível selecionar revestimentos que apresentem forças atrativas reduzidas em relação ao asfalteno, minimizando, dessa maneira, sua deposição. Ademais, a dinâmica de agregação de asfaltenos pode ser estudada por XPCS, tomando como ponto de partida sistemas modelo com frações de tamanho estreitas.

Assim, este trabalho mostra diferentes técnicas que auxiliam na caracterização coloidal de asfaltenos diretamente no óleo. Apresenta, pela primeira vez, estudos de microscopia que foram tratados com rigor quantitativo, além de propiciar a visualização de agregados de asfalteno diretamente no óleo, sujeito a diferentes perturbações. Ademais, o presente trabalho propõe diferentes metodologias e preparos de amostra que auxiliam na seleção de inibidores e no entendimento de seu mecanismo de atuação, correlacionando o tamanho dos objetos com a sua estabilidade no meio. Além de indicar que o desenvolvimento de novos inibidores deve estar alinhado com questões coloidais de estabilidade e interação com superfícies.

REFERÊNCIAS

(1) Akmaz, S.; Iscan, O.; Gurkaynak, M. A.; Yasar, M. The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. *Pet. Sci. Technol.* **2011**, *29* (2), 160–171.

(2) Zohuriaan-Mehr, M. J.; Omidian, H. Petroleum Resins: An Overview. *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *40*, 23–49.

(3) Mullins, O. C. The Asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto. Calif).* **2011**, *4*, 393–418.

(4) Nikooyeh, K.; Bagheri, S. R.; Shaw, J. M. Interactions Between Athabasca Pentane Asphaltenes and N -Alkanes at Low Concentrations. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 1756–1766.

(5) Loh, W.; Mohamed, R. S.; dos Santos, R. G. Crude Oil Asphaltenes : Colloidal Aspects. *Encycl. Surf. Colloid Sci.* **2007**, *1* (1), 1–18.

(6) Goual, L. Petroleum Asphaltenes. In *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*; Abdul-Raouf, P. M. E.-S., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; pp 27–42.

(7) Speight, J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil Gas Sci. Technol.* **2004**, *59* (5), 467–477.

(8) *Asphaltene Deposition - Fundamentals, Prediction, Prevention, and Remediation*, CRC Press.; Vargas, F. M., Tavakkoli, M., Eds.; New York, 2018.

(9) Mullins, O. C.; Sabbah, H.; Pomerantz, A. E.; Barre, L.; Andrews, A. B.; Ruiz-Morales, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Goual, L.; Lepkowicz, R.; et al. Advances in Asphaltene Science and the Yen − Mullins Model. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 3986−4003.

(10) Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (7), 3125–3134.

(11) Diner, C.; Scott, D. E.; Tykwinski, R. R.; Gray, M. R.; Stryker, J. M. Scalable, Chromatography-Free Synthesis of Alkyl-Tethered Pyrene-Based Materials. Application to First-Generation “Archipelago Model” Asphaltene Compounds. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (3), 1719–1726.

(12) Chacón-Patiño, M. L.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy and Fuels* **2018**, *32* (9), 9106–9120.

(13) Chang, C.-L.; Fogler, H. S. Stabilization of Asphaltenes in Aliphatic Solvents Using Alkylbenzene-Derived Amphiphiles. 1. Effect of the Chemical Structure of Amphiphiles on Asphaltene Stabilization. *Langmuir* **1994**, *10* (6), 1749–1757.

(14) Argillier, J-F.; Coustet, C.; Henaut, I.; Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature. Presented at SPE Conference Calgary; Alberta, Canada, SPE 79496 (2002);

(15) Spiecker, P. M.; Gawrys, K. L.; Kilpatrick, P. K. Aggregation and Solubility Behavior of Asphaltenes and Their Subfractions. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *267* (1), 178–193.

(16) Wang, J.; Buckley, J. S. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents - The Influence of Oil Composition. *Energy and Fuels* **2003**, *17* (6), 1445–1451.

(17) Kokal, S. L.; Sayegh, S. G. Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. *Soc. Pet. Eng.* **1995**, *SPE-29787*.

(18) Hoepfner, M. P.; Fávero, C. V. B.; Haji-Akbari, N.; Fogler, H. S. The Fractal Aggregation of Asphaltenes. *Langmuir* **2013**, *29* (28), 8799–8808.

(19) Merino-Garcia, D.; Andersen, S. I. Thermodynamic Characterization of Asphaltene-Resin Interaction by Microcalorimetry. *Langmuir* **2004**, *20* (11), 4559–4565.

(20) Goual, L.; Firoozabadi, A. Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. *AIChE J.* **2004**, *50* (2), 470–479.

(21) Maqbool, T.; Balgoa, A. T.; Fogler, H. S. Revisiting Asphaltene Precipitation from Crude Oils: A Case of Neglected Kinetic Effects. *Energy and Fuels* **2009**, *23*, 3681–3686.

(22) Hoepfner, M. P.; Limsakoune, V.; Chuenmeechao, V.; Maqbool, T. A Fundamental Study of Asphaltene Deposition. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 725–735.

(23) Marques, L. C. C.; Pereira, J. O.; Bueno, A. D.; Marques, V. S.; Lucas, E. F.; Mansur, C. R. E.; Machado, A. L. C.; González, G. A Study of Asphaltene-Resin Interactions. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23* (10), 1880–1888.

(24) León, O.; Contreras, E.; Rogel, E.; Dambakli, G.; Acevedo, S.; Carbognani, L.; Espidel, J. Adsorption of Native Resins on Asphaltene Particles: A Correlation between Adsorption and Activity. *Langmuir* **2002**, *18* (13), 5106–5112.

(25) Soorghali, F.; Zolghadr, A.; Ayatollahi, S. Effects of Native and Non-Native Resins on Asphaltene Deposition and the Change of Surface Topography at Different Pressures: An Experimental Investigation. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (9), 5487–5494.

(26) Goual, L.; Sedghi, M. Role of Ion-Pair Interactions on Asphaltene Stabilization by Alkylbenzenesulfonic Acids. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *440*, 23–31.

(27) Leonard, Geoffrey, C.; Rivers, G.; Asomaning, S.; Breen, Patrick, J. Asphaltene Inhibitors For Squeeze Applications WO 2013/112503 A1, 2013.

(28) Alrashidi, H.; Afra, S.; A.Nasr-El-Din, H. Application of Natural Fatty Acids as Asphaltenes Solvents with Inhibition and Dispersion Effects: A Mechanistic Study. *J. Pet. Sci. Eng.* **2019**, *Volume 172*, 724–730.

(29) Subramanian, S.; Simon, S.; Sjöblom, J. Asphaltene Precipitation Models: A Review. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2015**, *37* (7), 1027–1049.

(30) Sato, T.; Araki, S.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Yamamoto, H. Comparison of Hansen Solubility Parameter of Asphaltenes Extracted from Bitumen Produced in Different Geographical Regions. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (2), 891–897.

(31) Rogel, E.; Ovalles, C.; Bake, K. D.; Zuo, J. Y.; Dumont, H.; Pomerantz, A. E.; Mullins, O. C. Asphaltene Densities and Solubility Parameter Distributions: Impact on Asphaltene Gradients. *Energy and Fuels* **2016**, *30* (11), 9132–9140.

(32) Rogel, E. Studies on Asphaltene Aggregation via Computational Chemistry. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *104* (1), 85–93.

(33) Rogel, E. Asphaltene Aggregation: A Molecular Thermodynamic Approach. *Langmuir* **2002**, *18* (5), 1928–1937.

(34) Rogel, E. Molecular Thermodynamic Approach to the Formation of Mixed Asphaltene - Resin Aggregates. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (15), 3922–3929.

(35) Novaki, L. P.; Lira, R.; Kwon, M. M. N.; De Oliveira, M. C. K.; Meireles, F. A.; Gonzalez, G.; El Seoud, O. A. Successful Approach to Mimic the Solvent Power of Maltenes Based on SARA Analysis, Solvatochromic and Solubility Parameters. *Energy and Fuels* **2018**, *32* (3), 3281–3289.

(36) Ortega-Rodríguez, A.; Cruz, S. A.; Gil-Villegas, A.; Guevara-Rodríguez, F.; Lira-Galeana, C. Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene-Resin Mixtures. *Energy and Fuels* **2003**, *17* (4), 1100–1108.

(37) Hashmi, S. M.; Firoozabadi, A. Controlling Nonpolar Colloidal Asphaltene Aggregation by Electrostatic Repulsion. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (7), 4438–4444.

(38) Nabzar, L. T. C. A.; Aguiléra, M. E. The Colloidal Approach. A Promising Route for Asphaltene Deposition Modelling. *Oil Gas Sci. Technol.* **2008**, *63*, 21–35.

(39) Sheu, E. Y. Petroleum Asphaltene - Properties, Characterization, and Issues. *Energy and Fuels* **2002**, *16* (1), 74–82.

(40) Nellensteyn, F. J. The Constitution of Asphalt. *J. Institute Pet. Technol.* **1924**, *10*, 311–325.

(41) Moir, M. E. Asphaltenes, What Art Thou? Asphaltenes and the Boduszynski Continuum. *ACS Symp. Ser.* **2018**, *1282*, 3–24.

(42) Pfeiffer, J. P.; Saal, R. N. Asphaltic Bitumen as Colloid System. *J. Phys. Chem.* **1940**, *44*, 139–149.

(43) Saad, F.; Alkafeef, S. P. E. An Investigation of The Satbility of Colloidal Asphaltene in Petroleum Reservoirs. *Soc. Pet. Eng.* **2001**, *SPE 65018*, 1–10.

(44) Dickie, J. P.; Yen, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1847–1852.

(45) Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* **1961**, *33*, 1587–1594.

(46) Schuler, B.; Meyer, G.; Peña, D.; Mullins, O. C.; Gross, L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (31), 9870–9876.

(47) Sedghi, M.; Goual, L. Role of Resins on Asphaltene Stability. *Energy and Fuels* **2010**, *24* (4), 2275–2280.

(48) Eyssautier, J.; Levitz, P.; Espinat, D.; Jestin, J.; Grillo, I.; Barré, L. Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-Ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6827–6837.

(49) Agrawala, M.; Yarranton, H. W. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (21), 4664–4672.

(50) Dechaine, G. P.; Gray, M. R. Membrane Diffusion Measurements Do Not Detect Exchange between Asphaltene Aggregates and Solution Phase. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (2), 509–523.

(51) Zhang, H. T.; Li, R.; Yang, Z.; Yin, C.-X.; Gray, M. R.; Bohne, C. Evaluating Steady-State and Time-Resolved Fluorescence as a Tool to Study the Behavior of Asphaltene in Toluene. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13* (6), 917–928.

(52) Rapacioli, M.; Calvo, F.; Spiegelman, F.; Joblin, C.; Wales, D. J. Stacked Clusters of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (11), 2487–2497.

(53) Saville, P. M.; Sevick, E. M. Linear Self-Assembled Systems and the Effect of Capping Defects. *Langmuir* **1998**, *14* (11), 3137–3139.

(54) Maqbool, T.; Srikiratiwong, P.; Fogler, H. S. Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (2), 694–700.

(55) Vilas Bôas Fávero, C.; Maqbool, T.; Hoepfner, M.; Haji-Akbari, N.; Fogler, H. S. Revisiting the Flocculation Kinetics of Destabilized Asphaltenes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, 1–14.

(56) Yudin, I. K.; Nikolaenko, G. L.; Gorodetskii, E. E.; Markhashov, E. L.; Frot, D.; Briolant, Y.; Agayan, V. A.; Anisimov, M. A. Universal Behavior of Asphaltene Aggregation in Hydrocarbon Solutions. *Pet. Sci. Technol.* **1998**, *16* (3-4), 395–414.

(57) Chaisoontornyotin, W.; Zhang, J.; Ng, S.; Hoepfner, M. P. Rapid Heterogeneous Asphaltene Precipitation with Dispersed Solids. *Energy and Fuels* **2018**, *32* (7), 7458–7466.

(58) Loh, W.; da Silveira, N. P. A Matéria Mole E a Luz Síncrotron. *Cienc. Cult* **2017**, *69* (3), 47–51.

(59) Narayanan, T. High Brilliance Small-Angle X-Ray Scattering Applied to Soft Matter. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14* (6), 409–415.

(60) Glatter, O.; Kratky, O. *Small-Angle X-Ray Scattering*, Academic P.; London, 1982.

(61) http://coecs.ou.edu/Brian.P.Grady/saxs.html, Acessado em 10/09/2018.

(62) Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28* (6), 717–728.

(63) Hammouda, B. Analysis of the Beaucage Model. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43* (6), 1474–1478.

(64) Beaucage, G. Combined Small-Angle Scattering for Characterization of Hierarchically Structured Polymer Systems over Nano-to-Micron Meter: Part I Experiments. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Eds.; 2012; Vol. 2, pp 399–409.

(65) Morimoto, M.; Imamura, H.; Shibuta, S.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. Asphaltene Aggregation Behavior in Bromobenzene Determined by Small-Angle X-Ray Scattering. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (9), 5737–5743.

(66) Whitby, E. H. *Encyclopedia of Imaging Science and Technology*, John Wiley.; Hornak, J. P., Ed.; New York, 2002.

(67) https://www.life.umd.edu/cbmg/faculty/wolniak/wolniakmicro.html, Acessado em 10/09/2018.

(68) Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *Mocroscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações E Preparação de Amostras - Materiais Poliméricos, Metálicos E Semicondutores*; 2007.

(69) Ashoori, S.; Jamialahmadi, M.; Mller, S. H.; Fathi, M.; Neshaghi, K. Q.; Abedini, A.; Malakkolahi, H. Determining the Particle Size of Asphaltenes. *Pet. Sci. Technol.* **2012**, *30* (16), 1639–1646.

(70) Conchello, J. A.; Lichtman, J. W. Optical Sectioning Microscopy. *Nat. Methods* **2005**, *2* (12), 920–931.

(71) Claxton, N. S.; Fellers, T. J.; Davidson, M. W. LASER SCANNING CONFOCAL MICROSCOPY. In *Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation*; Webster, J. G., Ed.; 2006.

(72) Hung, J.; Castillo, J.; Reyes, A. Kinetics of Asphaltene Aggregation in Toluene-Heptane Mixtures Studied by Confocal Microscopy. *Energy and Fuels* **2005**, *19* (3), 898–904.

(73) Seifried, C. M.; Crawshaw, J.; Boek, E. S. Kinetics of Asphaltene Aggregation in Crude Oil Studied by Confocal Laser-Scanning Microscopy. *Energy and Fuels* **2013**, *27* (4), 1865–1872.

(74) Salapaka, S. M., Salapaka, M. V. Review: Scanning Probe Microscopy. *IEEE Control Syst. Mag.* **2008**, No. April, 65–83.

(75) *National Nanotechnology Initiative - The Initiative and Its Implementation Plan*; Washington, 2000.

(76) https://www.nanosurf.com/en/how-afm-works Acessado em 10/10/2018.

(77) https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/91-standard-imaging-mode/221-phase-imaging-phase-detection-microscopy-pdm, Acessado em 10/10/2018.

(78) Jalili, N.; Laxminarayana, K. A Review of Atomic Force Microscopy Imaging Systems: Application to Molecular Metrology and Biological Sciences. *Mechatronics* **2004**, *14* (8), 907–945.

(79) Natarajan, A.; Xie, J.; Wang, S.; Masliyah, J.; Zeng, H.; Xu, Z. Understanding Molecular Interactions of Asphaltenes in Organic Solvents Using a Surface Force Apparatus. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (32), 16043–16051.

(80) Wang, S.; Liu, J.; Zhang, L.; Masliyah, J.; Xu, Z. Interaction Forces between Asphaltene Surfaces in Organic Solvents. *Langmuir* **2010**, *26* (1), 183–190.

(81) Toulhoat, H.; Prayer, C.; Rouquet, G. Characterization by Atomic Force Microscopy of Adsorbed Asphaltenes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *91* (C), 267–283.

(82) Loeber, L.; Sutton, O.; Morel, J.; Valleton, J. M.; Muller, G. New Direct Observations of Asphalts and Asphalt Binders by Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy. *J. Microsc.* **1996**, *182* (1), 32–39.

(83) Backx, B. P.; Simão, R. A.; Dourado, E. R.; Leite, L. F. M. Solvent Effect on the Morphology of the Bee: Structure Observed by Atomic Force Microscopy on Bitumen Sample. *Mater. Res.* **2014**, *17* (5), 1157–1161.

(84) Abudu, A.; Goual, L. Adsorption of Crude Oil on Surfaces Using Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) under Flow Conditions. *Energy & Fuels* **2009**, *23* (3), 1237–1248.

(85) Oliveira, I.; Gomes, L.; Franceschi, E.; Borges, G. R.; De Conto, J. F.; Albuquerque, F. C.; Dariva, C. Surface and Interface Characterization of Asphaltenic Fractions Obtained with Different Alkanes: A Study by Atomic Force Microscopy and Pendant Drop Tensiometry. *Energy & Fuels* **2018**, acs.energyfuels.8b02784.

(86) Lord, D. L.; Buckley, J. S. An AFM Study of the Morphological Features That Affect Wetting at Crude Oil-Water-Mica Interfaces. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *206* (1-3), 531–546.

(87) Kumar, K.; Dao, E.; Mohanty, K. K. AFM Study of Mineral Wettability with Reservoir Oils. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *289* (1), 206–217.

(88) Canale, C.; Torre, B.; Ricci, D.; Braga, P. C. Recognizing and Avoiding Artifacts in AFM Imaging. In *Atomic Force Microscopy in Biomedical Research*; 2004; pp 25–37.

(89) Martnez, L.; Tello, M.; Daz, M.; Romn, E.; Garcia, R.; Huttel, Y. Aspect-Ratio and Lateral-Resolution Enhancement in Force Microscopy by Attaching Nanoclusters Generated by an Ion Cluster Source at the End of a Silicon Tip. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82* (2).

(90) *Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances*, 1st ed.; Czanderna, C. L. A. W., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1984.

(91) https://www.gamry.com/application-notes/physechem/basics-of-a-quartz-crystal-microbalance/ Acessado em 18/11/2018.

(92) Varela, H.; Malta, M.; Torresi, R. M. Técnicas in Situ de Baixo Custo Em Eletroquímica: A Microbalança a Cristal de Quartzo. *QUÍMICA NOVA,* **2000**, *23* (5), 664–679.

(93) Rodahl, M.; Kasemo, B. On the Measurement of Thin Liquid Overlayers with the Quartz-Crystal Microbalance. *Sensors Actuators A Phys.* **1996**, *54* (1), 448–456.

(94) Strutt, J. W. *The Theory of Sound*, rev.; Dover, 1945.

(95) Mason, W. P.; Baker, W. O.; Mcskimin, H. J.; Heiss, J. H. Measurement of Shear Elasticity and Viscosity of Liquids at Ultrasonic Frequencies. *Phys. Rev.* **1949**, *75* (6), 936–946.

(96) Sauerbrey, G. The Use of Quartz Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing. *Zeitschrift fuer Phys.* **1959**, *155*, 206–222.

(97) Rodahl, M.; Höök, F.; Krozer, A.; Brzezinski, P.; Kasemo, B. Quartz Crystal Microbalance Setup for Frequency and Q-Factor Measurements in Gaseous and Liquid Environments. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66* (7), 3924–3930.

(98) Johannsmann, D. Viscoelastic, Mechanical, and Dielectric Measurements on Complex Samples with the Quartz Crystal Microbalance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (31), 4516–4534.

(99) Zahabi, A.; Gray, M. R.; Dabros, T. Kinetics and Properties of Asphaltene Adsorption on Surfaces. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (2), 1009–1018.

(100) Daridon, J. L.; Cassiède, M.; Nasri, D.; Pauly, J.; Carrier, H. Probing Asphaltene Flocculation by a Quartz Crystal Resonator. *Energy and Fuels* **2013**, *27* (8), 4639–4647.

(101) Tavakkoli, M.; Panuganti, S. R.; Taghikhani, V.; Pishvaie, M. R.; Chapman, W. G. Asphaltene Deposition in Different Depositing Environments: Part 2. Real Oil. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (6), 3594–3603.

(102) Ekholm, P.; Blomberg, E.; Claesson, P.; Auflem, I. H.; Sjöblom, J.; Kornfeldt, A. A Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Asphaltenes and Resins onto a Hydrophilic Surface. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247* (2), 342–350.

(103) http://www.in-cosmetics.com/__novadocuments/19867?v=634940283840000000, Acessado em 22/11/2018.

(104) Standard Test Method for Measuring N-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Device. *ASTM Int. 05.04* (D7827 − 12).

(105) http://adaptive-instruments.com/news/title/step-technology, Acessado em 08/12/2018.

(106) Lerche, D.; Sobisch, T.; Zierau, A.-N. Sedimentation and Consolidation of Concentrated Dispersions Characterized by Space and Time Resolved Transmission Measurements. *5th Int. Symp. Food Rheol. Struct.* **2009**, 218–221.

(107) Detloff, T.; Sobisch, T.; Lerche, D. Particle Size Distribution by Space or Time Dependent Extinction Profiles Obtained by Analytical Centrifugation (Concentrated Systems). **2007**, *174*, 50–55.

(108) Detloff, T.; Lerche, D. Instability Index. *Dispers. Lett. Tech.* **2013**, *4* (2013), 1–4.

(109) Determination of Particle Size Distribution by Gravitational Liquid Sedimentation Methods — BS ISO 13318. *INTERNATIONAL STANDARD*; 2001.

(110) Jennings, D. W.; Cable, R.; Leonard, G. MS New Dead-Crude Oil Asphaltene Inhibitor Test Method. *Proc. Annu. Offshore Technol. Conf.* **2014**, *1* (May), 381–394.

(111) Bonet, E. J.; da Silva, J. A. S.; dos Santos, R. G. Processo de Desidratação de Compostos Orgânicos E Produtos Compreendendo Composto Orgânico Desidratado - PI0804392-2 A2, 2008.

(112) Marugán, J.; Calles, J. A.; Dufour, J.; Giménez-Aguirre, R.; Peña, J. L.; Merino-García, D. Characterization of the Asphaltene Onset Region by Focused-Beam Laser Reflectance: A Tool for Additives Screening. *Energy and Fuels* **2009**, *23* (3), 1155–1161.

(113) Marcano, F.; Moura, L. G. M.; Cardoso, F. M. R.; Rosa, P. T. V. Evaluation of the Chemical Additive Effect on Asphaltene Aggregation in Dead Oils: A Comparative Study between Ultraviolet-Visible and near-Infrared-Laser Light Scattering Techniques. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (5), 2813–2822.

(114) Asphaltene Precipitation with Normal Heptane. *Asph. Precip. with Norm. Heptane. Stand. Methods Anal. Test. Pet. Relat. Prod. Vol.1, Inst. Pet. London 1988*.

(115) ASTM D4124, Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions, Annual Book of ASTM Standards (2001).

(116) Ilavsky, J.; Jemian, P. R. Irena: Tool Suite for Modeling and Analysis of Small-Angle Scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 347–353.

(117) Nelson, A. Co-Refinement of Multiple-Contrast neutron/X-Ray Reflectivity Data Using MOTOFIT. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (2), 273–276.

(118) Kline, S. R. Reduction and Analysis of SANS and USANS Data Using IGOR Pro. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (6), 895–900.

(119) Yang, Y.; Chaisoontornyotin, W.; Hoepfner, M. P. Structure of Asphaltenes during Precipitation Investigated by Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering. *Langmuir* **2018**, *34* (35), 10371–10380.

(120) Padula, L.; Balestrin, L. B. S.; Rocha, N. D. O.; de Carvalho, C. H. M.; Westfahl, H.; Cardoso, M. B.; Sabadini, E.; Loh, W. Role of Asphaltenes and Additives on the Viscosity and Microscopic Structure of Heavy Crude Oils. *Energy & Fuels* **2016**, *30* (5), 3644–3651.

(121) Balestrin, L. B. da S.; Cardoso, M. B.; Loh, W. Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils. *Energy & Fuels* **2017**, *31* (4), 3738–3746.

(122) Soorghali, F.; Zolghadr, A.; Ayatollahi, S. Effect of Resins on Asphaltene Deposition and the Changes of Surface Properties at Different Pressures: A Microstructure Study. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (4), 2415–2421.

(123) *Soft-Matter Characterization*, 1st ed.; Borsali, R., Pecora, R., Eds.; Springer Netherlands, 2008.

(124) Adams, J. J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (5), 2831–2856.

(125) Andreatta, G.; Bostrom, N.; Mullins, O. C. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. *Langmuir* **2005**, *21* (7), 2728–2736.

(126) Hoepfner, M. P.; Fogler, H. S. Multiscale Scattering Investigations of Asphaltene Cluster Breakup, Nanoaggregate Dissociation, and Molecular Ordering. *Langmuir 2013,* **2013**, *29*, 15423−15432.

(127) Sirota, E. B. Physical Structure of Asphaltenes. *Energy and Fuels* **2005**, *19* (4), 1290–1296.

(128) Goual, L.; Sedghi, M. Role of Ion-Pair Interactions on Asphaltene Stabilization by Alkylbenzenesulfonic Acids. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *440* (April), 23–31.

(129) Ismail, M.; Yang, Y.; Chaisoontornyotin, W.; Ovalles, C.; Rogel, E.; Moir, M. E.; Hoepfner, M. P. The Effect of Chemical Inhibitors on Asphaltene Precipitation and Morphology Using Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering. *Energy & Fuels* **2018**, acs.energyfuels.8b03055.

(130) Liu, L.; Go, K. S.; Nho, N. S.; Kim, K. H.; Rhee, Y.-W. Effect of Dodecylbenzene Sulfonic Acid on the Behavior of Asphaltene Aggregation in a Solvent Deasphalting System. *Korean Chem. Eng. Res.* **2018**, *56* (1), 14–23.

(131) Kanazawa, K. K.; Gordon, J. G. Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1770–1771.

(132) Laurent, M.; Johannin, G.; Guyader, H.; Fleury, A. Confocal Scanning Optical Microscopy and Three-Dimensional Imaging. *Biol. Cell* **1992**, *76* (1), 113–124.

(133) Palermo, L. C. M.; Souza Jr, N. F.; Louzada, H. F.; Bezerra, M. C. M.; Ferreira, L. S.; Lucas, E. F. Development of Multifunctional Formulations for Inhibition of Waxes and Asphaltenes Deposition. *Brazilian J. Pet. Gas* **2014**, *7* (4), 181–192.

(134) Yudin, I. K.; Nikolaenko, G. L.; Gorodetskii, E. E.; Kosov, V. I.; Melikyan, V. R.; Markhashov, E. L.; Frot, D.; Briolant, Y. Mechanisms of Asphaltene Aggregation in Toluene–heptane Mixtures. *J. Pet. Sci. Eng.* **1998**, *20* (3-4), 297–301.

(135) Ramos, A. C. da S.; Haraguchi, L.; Notrispe, F. R.; Loh, W.; Mohamed, R. S. Interfacial and Colloidal Behavior of Asphaltenes Obtained from Brazilian Crude Oils. *J. Pet. Sci. Eng.* **2001**, *32* (2-4), 201–216.

(136) Jennings, D. W.; Cable, R.; Leonard, G. C. Method Forcharacterizing The Stability Of Foulants And/Or Efficacy Of Foulant Inhibitors Withn Petroleum-Based Fluids. US 2014/0326886 A1, 2014.

(137) Leheny, R. L. XPCS: Nanoscale Motion and Rheology. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17* (1), 3–12.

(138) Sandy, A. R.; Zhang, Q.; Lurio, L. B. Hard X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Methods for Materials Studies. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2018**, *48* (March), 1–24.

(139) Filippelli, L.; Gentile, L.; Rossi, C. O.; Ranieri, G. A.; Antunes, F. E. Structural Change of Bitumen in the Recycling Process by Using Rheology and NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (50), 16346–16353.

(140) Oshikane, Y.; Kataoka, T.; Okuda, M.; Hara, S.; Inoue, H.; Nakano, M. Observation of Nanostructure by Scanning near-Field Optical Microscope with Small Sphere Probe. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2007**, *8* (3), 181–185.

(141) Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*; University, C., Press, Eds.; 2012.

(142) https://www.anasysinstruments.com/products/nanoir2-s/, Acessado em 12/12/2018.

(143) Wilt, B. K.; Welch, W. T. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* **1998**, *12*, 1008–1012.

(144) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, Third edit.; Elsevier Inc.: Burlington, 2011.

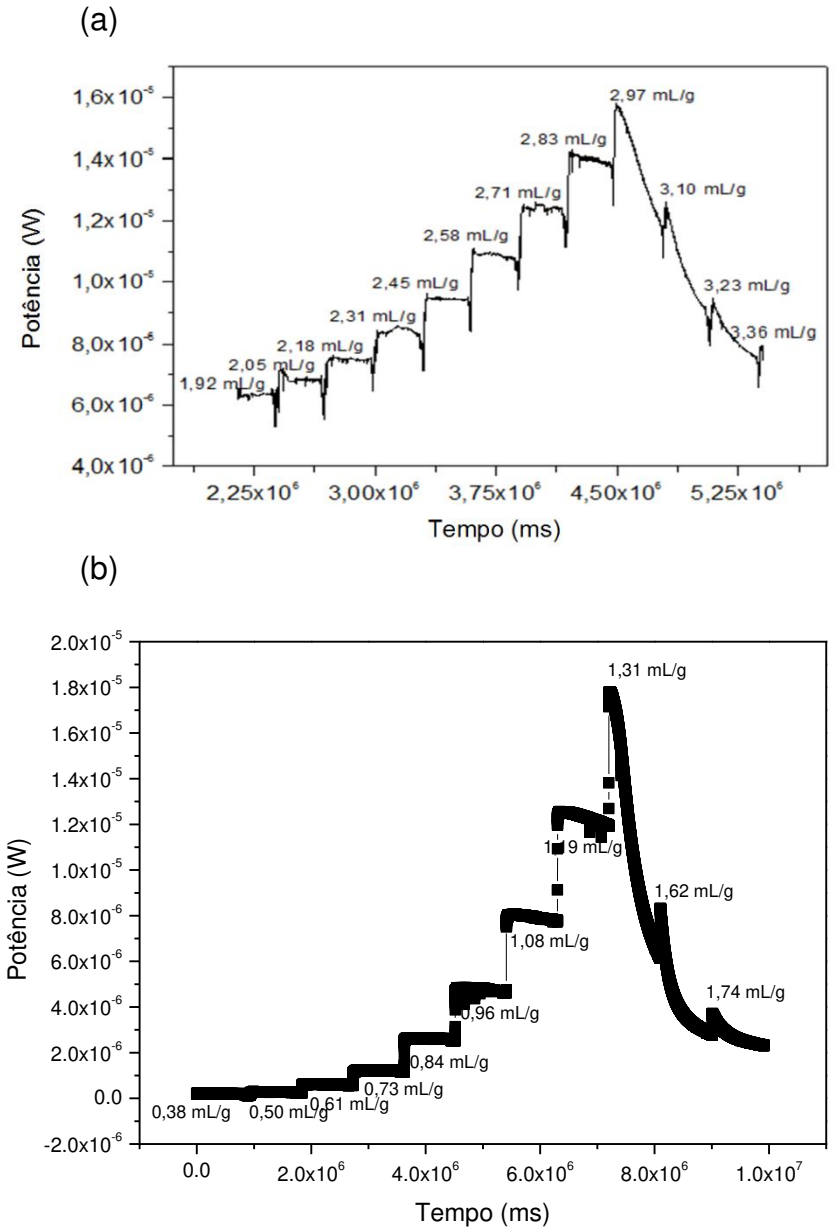
(145) Zhang, L.; Shi, C.; Lu, Q.; Liu, Q.; Zeng, H. Probing Molecular Interactions of Asphaltenes in Heptol Using a Surface Forces Apparatus: Implications on Stability of Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir* **2016**, *32* (19), 4886–4895.

(146) Zhang, L.; Xie, L.; Shi, C.; Huang, J.; Liu, Q.; Zeng, H. Mechanistic Understanding of Asphaltene Surface Interactions in Aqueous Media. *Energy and Fuels* **2017**, *31* (4), 3348–3357.

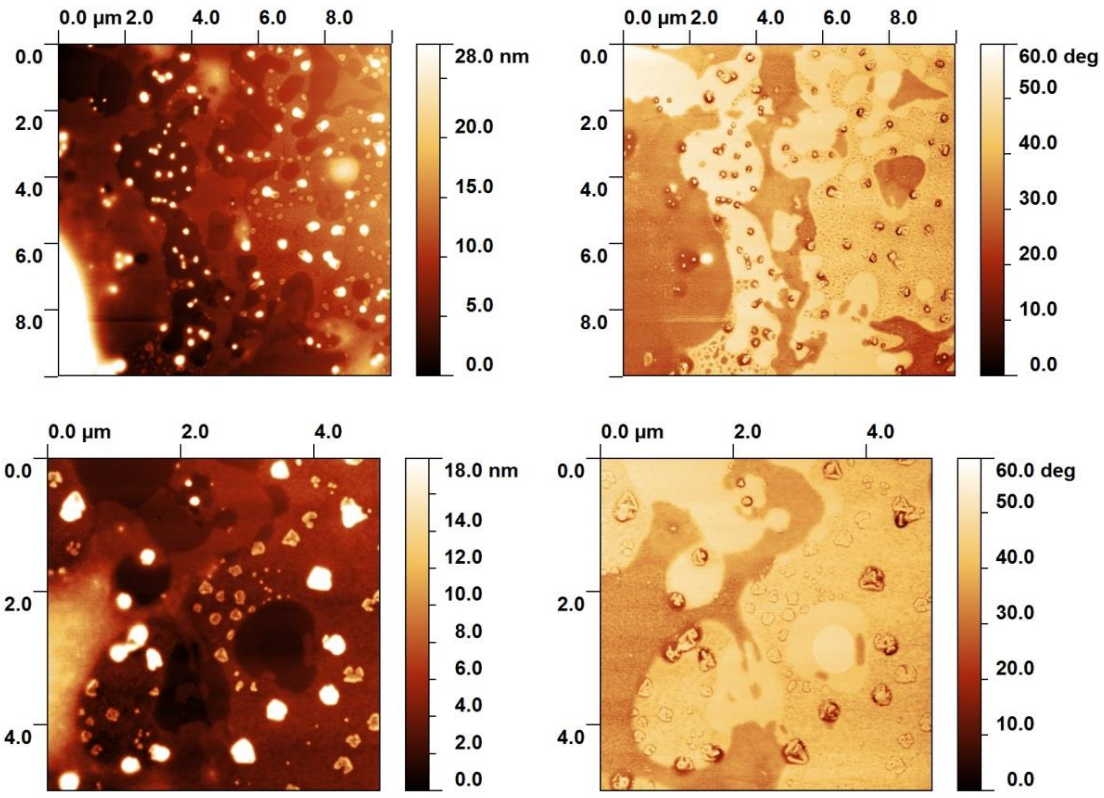
APÊNDICES

Nesta seção, serão apresentados dados complementares a este trabalho. A sua disposição seguirá a ordem cronológica em que foi citada no corpo do texto. Assim, serão apresentados os seguintes resultados:

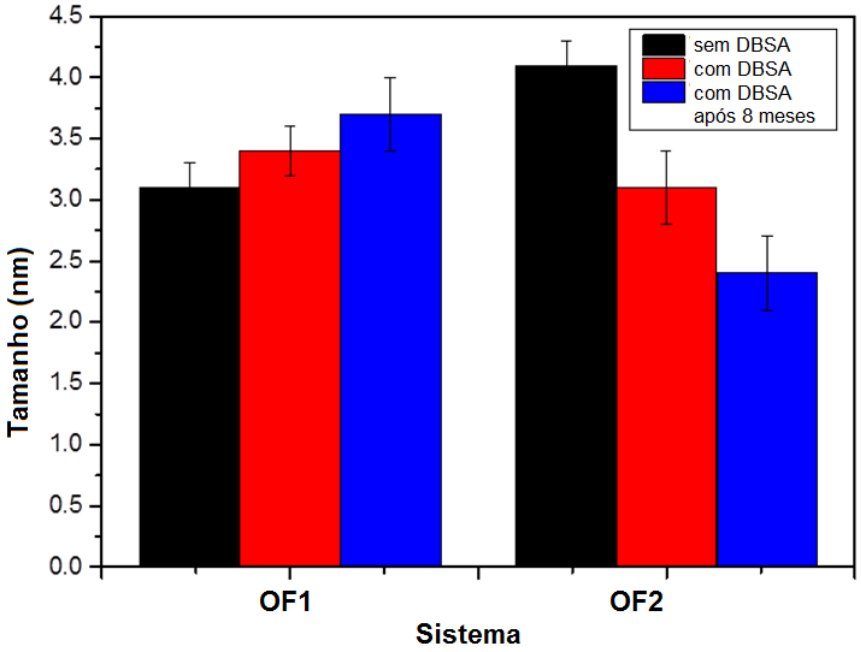
1. Medidas de *onset* determinada pelo monitoramento da potência de um laser no NIR.
2. Imagens de AFM do óleo OF2.
3. Efeito do inibidor DBSA após oito meses de armazenamento, monitorando o primeiro nível de organização do agregado por SAXS.
4. Exemplo de algumas curvas de SAXS de sistemas estudados neste trabalho.
5. Dados do ajuste através do modelo de Beaucage para os sistemas estudados por SAXS.
6. Imagens de AFM para amostras modelo.
7. Imagens de AFM complementares para o óleo OF1.
8. Imagens de AFM complementares para o óleo OF3.
9. Dados dos ajustes log-normal dos sistemas tratados por AFM.



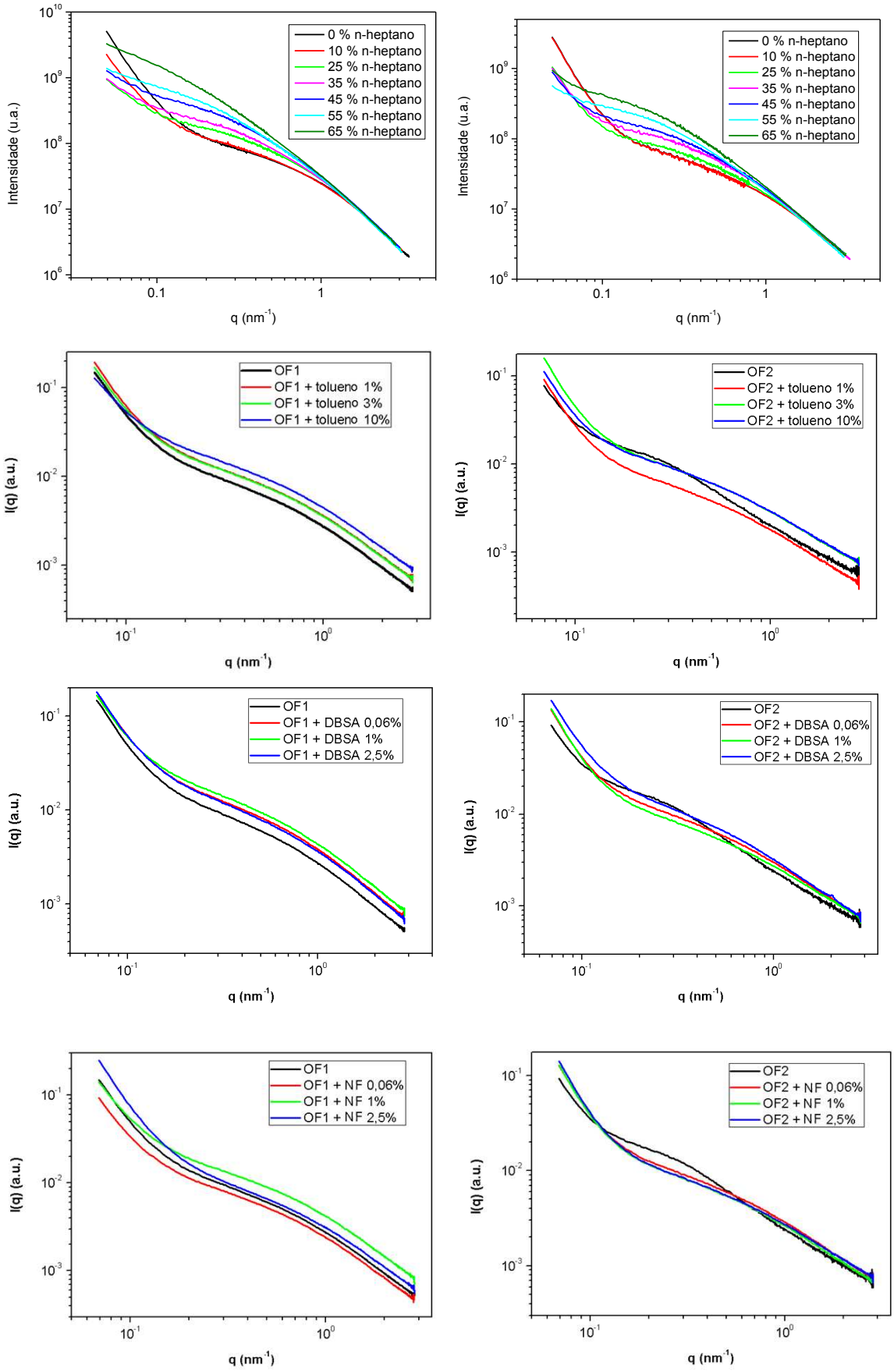
Apêndice 1. Gráficos mostrando a determinação do onset para os óleos (a) OF2 e (b) OF3, através do monitoramento da potência de um laser na região do NIR (1550 nm).



Apêndice 2. Imagens de AFM do óleo OF2, à esquerda, topografia; à direita, contraste de fase.



Apêndice 3. Efeito do inibidor DBSA após 8 meses de armazenamento, monitorando o primeiro nível de organização do agregado (R_{g1}) por SAXS para os óleos OF1 e OF2.



Apêndice 4. Exemplo de curvas de espalhamento de SAXS para sistemas com os óleos OF1 (à esquerda) e OF2 (à direita). Parte dos dados foi adaptado com

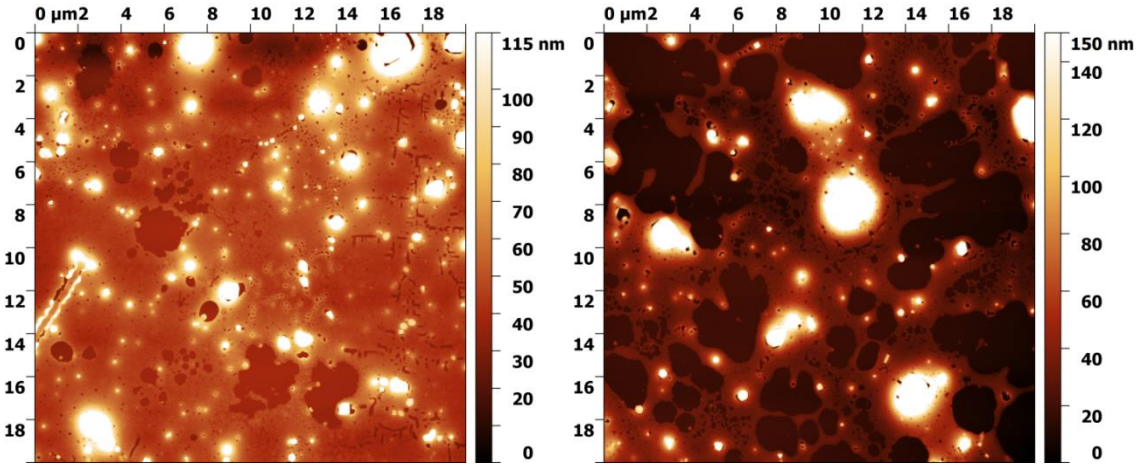
permissão de Energy & Fuels 2016, 30, 5, 3644-3651. Copyright 2016 American Chemical Society.

Apêndice 5. Dados do ajuste através do modelo de Beaucage para o sistemas estudados por SAXS.

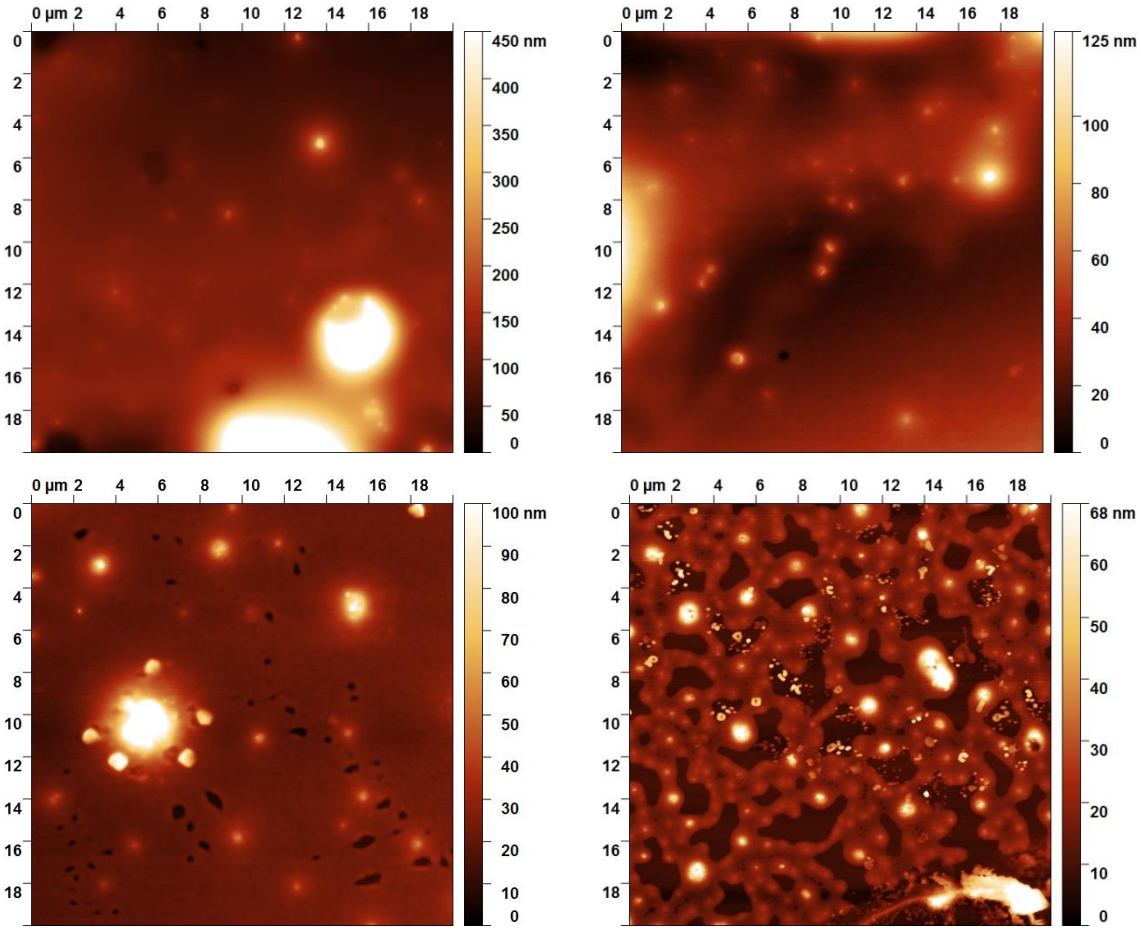
Sistema	R_{g1} (nm)	*P1*	R_{g2} (nm)
OF1	3,1 ± 0,2	2,1	>120
OF1 + n-heptano 10%	3,4 ± 0,2	2,2	>115
OF1 + n-heptano 25%	3,6 ± 0,2	2,3	>105
OF1 + n-heptano 35%	4,1 ± 0,2	2,3	>100
OF1 + n-heptano 45%	4,5 ± 0,3	2,3	>110
OF1 + n-heptano 55%	5,1 ± 0,3	2,3	>100
OF1 + n-heptano 65%	5,6 ± 0,7	2,3	>90
OF1 + tolueno 10 %	3,3 ± 0,2	1,9	>120
OF1 + tolueno 20 %	2,7 ± 0,1	2,3	>120
OF1 + tolueno 30 %	2,8 ± 0,1	2,1	>120
OF1 + tolueno 40 %	2,7 ± 0,1	2,3	>115
OF1 + tolueno 50 %	2,76 ± 0,09	2,4	>110
OF1 + tolueno 60 %	2,82 ± 0,08	2,4	>125
OF2	4,1 ± 0,3	1,6	>120
OF2 + n-heptano 10%	4,0 ± 0,2	1,8	>105
OF2 + n-heptano 25%	4,4 ± 0,3	1,8	>105
OF2+ n-heptano 35%	4,3 ± 0,2	2,0	>110
OF2 + n-heptano 45%	4,8 ± 0,2	1,9	>120
OF2 + n-heptano 55%	5,9 ± 0,3	2,0	>110
OF2 + n-heptano 65%	6,2 ± 0,5	2,0	>105
OF2 + tolueno 10 %	4,5 ± 0,3	1,6	>115
OF2 + tolueno 20 %	3,7 ± 0,2	1,8	>115
OF2 + tolueno 30 %	3,6 ± 0,2	1,8	>115
OF2 + tolueno 40 %	3,5 ± 0,2	1,8	>115
OF2 + tolueno 50 %	3,8 ± 0,2	1,9	>120
OF2 + tolueno 60 %	3,7 ± 0,2	2,0	>115
OF3	4,1 ± 0,3	2,0	>115
OF3 + n-heptano 1 %	3,7 ± 0,1	2,2	>120
OF3 + n-heptano 10 %	4,0 ± 0,2	2,0	>130
OF3+ n-heptano 25 %	4,3 ± 0,3	2,1	>110
OF3 + n-heptano 35 %	4,5 ± 0,5	2,2	>120
OF3 + n-heptano 45 %	6,2 ± 0,7	2,0	>125
OF3 + n-heptano 50 %	8,7 ± 0,5	1,8	>130
OF3 + tolueno 10 %	3,5 ± 0,1	2,1	>120
OF3 + tolueno 20 %	3,5 ± 0,1	2,1	>115
OF3 + tolueno 30 %	3,2 ± 0,1	2,2	>125
OF3 + tolueno 40 %	3,1 ± 0,1	2,2	>125
OF3 + tolueno 50 %	3,0 ± 0,1	2,4	>125
OF3 + tolueno 60 %	3,0 ± 0,1	2,4	>125
OF1 + DBSA 0,6%	3,5 ± 0,2	2,1	>105
OF1 + DBSA 1%	3,3 ± 0,2	2,2	>110

OF1 + DBSA 2,5%	3,4 ± 0,2	2,0	>105
OF1 + DBSA 5%	3,4 ± 0,2	2,1	>100
OF1 + DBSA 5% - após 14 meses	3,7 ± 0,3	2,0	>100
OF1 + NF 0,6%	3,4 ± 0,1	2,1	>110
OF1 + NF 1%	3,7 ± 0,3	1,9	>105
OF1 + NF 2,5%	3,6 ± 0,1	1,9	>110
OF1 + NF 5%	3,6 ± 0,2	1,9	>105
OF2 + DBSA 0,6%	3,4 ± 0,3	1.9	>100
OF2 + DBSA 1%	3,5 ± 0,2	1,8	>115
OF2 + DBSA 2,5%	4,2 ± 0,3	1,7	>100
OF2 + DBSA 5%	3,1 ± 0,3	1,7	>105
OF2 + NF 0,6%	3,9 ± 0,3	1,8	>105
OF2 + NF 1%	4,0 ± 0,2	1,9	>100
OF2 + NF 2,5%	3,8 ± 0,2	1,7	>105
OF2 + NF 5%	3,7 ± 0,3	1,6	>110
OF2 + NF 5% - após 8 meses	3,6 ± 0,3	1,8	>105
OF3 + DBSA 0,6 %	4,6 ± 0,3	2,0	>105
OF3 + DBSA 1 %	4,4 ± 0,3	2,0	>100
OF3 + DBSA 2,5 %	4,7 ± 0,3	1,9	>110
OF3 + DBSA 5 %	3,1 ± 0,2	2,1	>115
OF3 + DBSA 5% - após 8 meses	3,6 ± 0,2	2,3	>105
OF3 + NF 0,6%	4,3 ± 0,3	2,0	>100
OF3 + NF 1%	4,0 ± 0,2	2,0	>110
OF3 + NF 2,5%	3,7 ± 0,3	2,1	>105
OF3 + NF 5%	3,1 ± 0,3	2,1	>105
OF3 + NF 5% - após 8 meses	3,2 ± 0,3	2,1	>110
S.* Modelo OF1 C5l	4,9 ± 0,2	2,5	>135
S. Modelo OF1 C5l + 10% de n-heptano	4,7 ± 0,3	2,6	>155
S. Modelo OF1 C5l + 25% de n-heptano	5,4 ± 0,3	2,6	>135
S. Modelo OF2 C5l	6,4 ± 0,5	2,3	>130
S. Modelo OF2 C5l + 10% de n-heptano	6,6 ± 0,5	2,3	>135
S. Modelo OF2 C5l + 25% de n-heptano	6,9 ± 0,6	2,3	>130

*S. = Sistema

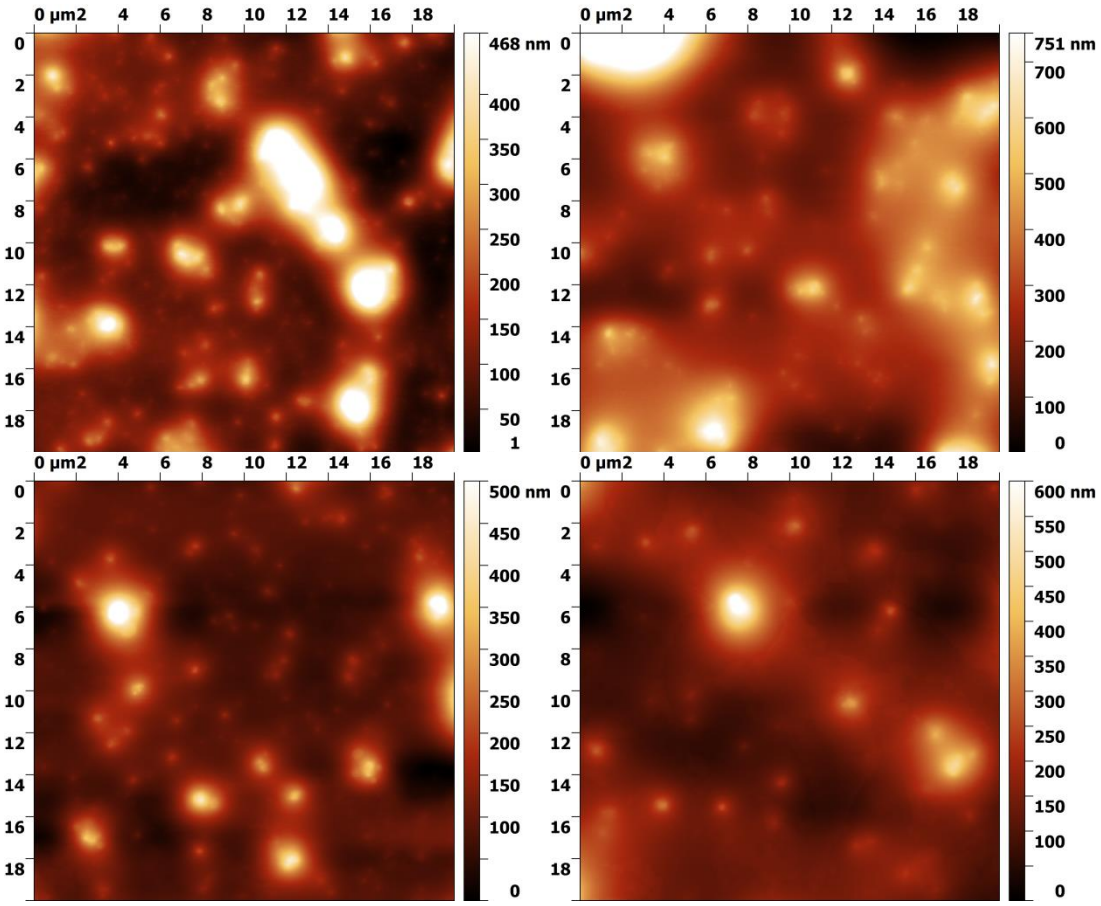


Apêndice 6. Mapas de altura de asfaltenos C5I oriundos do óleo OF1, preparados em tolueno a 18,7 % m/m, depositados sobre mica e lavados por heptol por 30 min. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 320. Altura na mediana de (42 ± 1) nm, obtido por ajuste log-normal. Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.



Apêndice 7. Mapas de altura do óleo OF1 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 110. Mediana da altura de (16,4 ± 0,3) nm, obtido por ajuste

log-normal. Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.



Apêndice 8. Mapas de altura do óleo OF3 depositado na superfície da mica lavada com tolueno, subsequentemente. Número médio de objetos por imagem (20 x 20 µm²) = 70. Mediana da altura de (56 ± 1) nm, obtido por ajuste log-normal. Reimpresso com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.

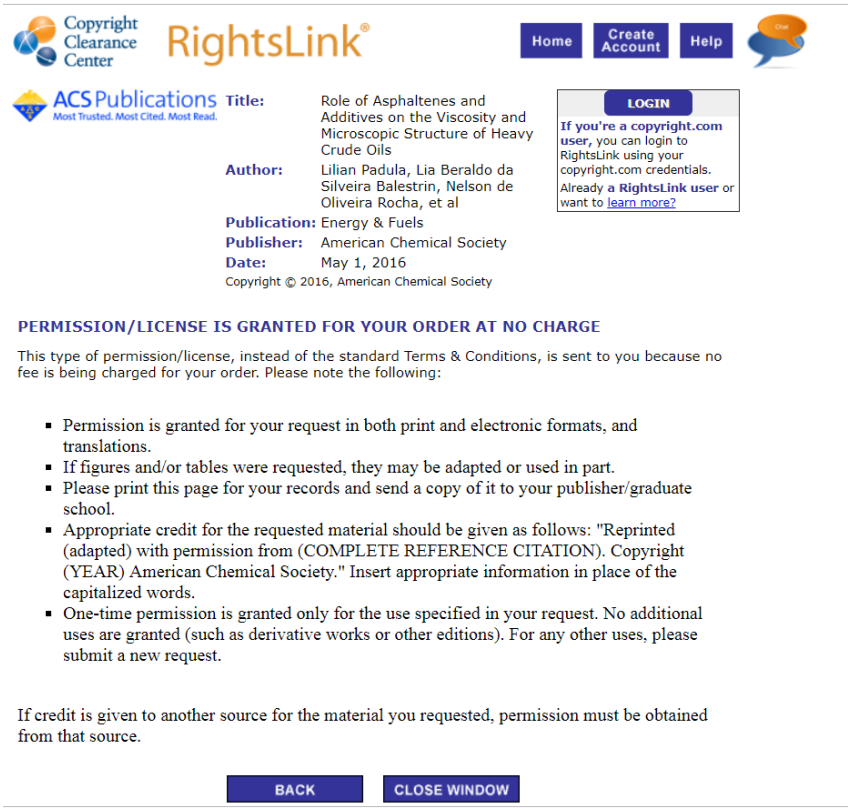
Apêndice 9. Parâmetros do ajuste log-normal para os agregados de asfalteno estudados por AFM, em que y_0 = deslocamento, x_c = mediana, w = desvio-padrão em escala logarítmica, A = área, R^2 = coeficiente de correlação. A superfície quando não indicada é mica. Parte dos dados foi adaptado com permissão de Energy & Fuels 2017, 31, 4, 3738-3746. Copyright 2017 American Chemical Society.

Sistema	y_0	x_c	w	A	R^2
OF1 lavado com tolueno por 30 min	0 ± 1	16,4 ± 0,3	0,76 ± 0,02	1080 ± 20	0,88
Asfalteno C5I do óleo OF1 preparado em tolueno na concentração de 18,7 % m/m lavado com tolueno por 30 min	0,0 ± 0,3	43,4 ± 0,5	0,895 ± 0,009	24000 ± 200	0,98
Asfalteno C5I do óleo OF1 preparado em tolueno na concentração de 18,7 % m/m lavado com heptol por 30 min	-0,6 ± 0,5	42 ± 1	0,97 ± 0,02	12000 ± 200	0,96
OF3 lavado com tolueno por 30 min	0,18 ± 0,07	56 ± 1	0,64 ± 0,02	840 ± 20	0,83
OF1 lavado com tolueno por 48 h	2 ± 1	9,2 ± 0,1	0,59 ± 0,01	6900 ± 90	0,98
OF3 lavado com tolueno por 48 h	1,0 ± 0,3	5,45 ± 0,01	0,501 ± 0,002	9100 ± 30	0,99
OF1 + n-heptano (70 % do *onset*) lavado com tolueno por 30 min	0,6 ± 0,2	15,4 ± 0,2	0,64 ± 0,01	2950 ± 40	0,96
OF1 + 1 % m/m de DBSA lavado com tolueno por 30 min	0	9,1 ± 0,3	1,30 ± 0,02	3050 ± 40	0,90
OF3 + 1 % m/m de DBSA lavado com tolueno por 30 min	-0,9 ± 0,7	8,8 ± 0,6	1,36 ± 0,04	3700 ± 100	0,90
Asfalteno C5I do óleo OF1 preparado em tolueno na concentração de 0,03 % m/m	1,3 ± 0,4	13,61 ± 0,08	0,459 ± 0,005	3700 ± 40	0,98
OF1 sobre ouro	0,47 ± 0,06	13,38 ± 0,06	0,315 ± 0,004	890 ± 10	0,95
OF1 sobre HOPG	0,30 ± 0,07	10,08 ± 0,02	0,376 ± 0,001	3010 ± 10	0,99
OF3 sobre ouro	0,16 ± 0,08	9,7 ± 0,1	1,427 ± 0,005	4040 ± 20	0,99
OF3 sobre HOPG	0,3 ± 0,1	15,0 ± 0,2	0,551 ± 0,007	1530 ± 20	0,98
OF3 sobre filme de carbono	0,08 ± 0,02	8,0 ± 0,9	1,39 ± 0,06	75 ± 3	0,62

ANEXOS

Autorização de uso de material bibliográfico

Em anexo os pedidos de autorização do uso de imagens de material bibliográfico.



Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Role of Asphaltenes and Additives on the Viscosity and Microscopic Structure of Heavy Crude Oils

Author: Lilian Padula, Lia Beraldo da Silveira Balestrin, Nelson de Oliveira Rocha, et al

Publication: Energy & Fuels

Publisher: American Chemical Society

Date: May 1, 2016

Copyright © 2016, American Chemical Society

LOGIN

If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.

Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Using Atomic Force Microscopy To Detect Asphaltene Colloidal Particles in Crude Oils
Author: Lia Beraldo da Silveira Balestrin, Mateus Borba Cardoso, Watson Loh
Publication: Energy & Fuels
Publisher: American Chemical Society
Date: Apr 1, 2017
Copyright © 2017, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

BACK CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes
Author: Murray R. Gray, Rik R. Tykwinski, Jeffrey M. Stryker, et al
Publication: Energy & Fuels
Publisher: American Chemical Society
Date: Jul 1, 2011
Copyright © 2011, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Asphaltic Bitumen as Colloid System.
Author: J. Ph. Pfeiffer, R. N. J. Saal
Publication: The Journal of Physical Chemistry A
Publisher: American Chemical Society
Date: Feb 1, 1940
Copyright © 1940, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods
Author: John P. Dickie, Teh Fu. Yen
Publication: Analytical Chemistry
Publisher: American Chemical Society
Date: Dec 1, 1967
Copyright © 1967, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model
Author: Oliver C. Mullins, Hassan Sabbah, Joëlle Eyssautier, et al
Publication: Energy & Fuels
Publisher: American Chemical Society
Date: Jul 1, 2012
Copyright © 2012, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Stacked Clusters of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules
Author: M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, et al
Publication: The Journal of Physical Chemistry A
Publisher: American Chemical Society
Date: Mar 1, 2005
Copyright © 2005, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Create Account | Help

ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Title: Effect of Temperature on the Precipitation Kinetics of Asphaltenes
Author: Tabish Maqbool, Perapat Srikiratiwong, H. Scott Fogler
Publication: Energy & Fuels
Publisher: American Chemical Society
Date: Feb 1, 2011
Copyright © 2011, American Chemical Society

LOGIN
If you're a copyright.com user, you can login to RightsLink using your copyright.com credentials.
Already a RightsLink user or want to learn more?

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

ELSEVIER LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

Dec 27, 2018

This Agreement between UNICAMP -- LIA Balestrin ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	4497091032710
License date	Dec 27, 2018
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Current Opinion in Colloid & Interface Science
Licensed Content Title	High brilliance small-angle X-ray scattering applied to soft matter
Licensed Content Author	Theyencheri Narayanan
Licensed Content Date	Dec 1, 2009
Licensed Content Volume	14
Licensed Content Issue	6
Start Page	409
End Page	415
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes, including English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Original figure numbers	Figure 1
Title of your thesis/dissertation	CARACTERIZAÇÃO COLOIDAL DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO E EFEITO DE ADITIVOS SOBRE SEU MECANISMO DE DEPOSIÇÃO
Expected completion date	Feb 2019
Estimated size (number of pages)	200
Requestor Location	UNICAMP Instituto de Ouímica Campinas, SP 13084-970 Brazil Attn: UNICAMP
Publisher Tax ID	GB 494 6272 12
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at http://myaccount.copyright.com).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com). No modifications can be made to any Lancet figures/tables and they must be reproduced in full.

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment

terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.
14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

Copyright Clearance Center RightsLink®

Home | Account Info | Help

IEEE Requesting permission to reuse content from an IEEE publication

Title: Scanning Probe Microscopy
Author: SRINIVASA M. SALAPAKA
Publication: Control Systems, IEEE
Publisher: IEEE
Date: April 2008
Copyright © 2008, IEEE

Logged in as:
LIA Balestrin
UNICAMP
LOGOUT

Thesis / Dissertation Reuse

The IEEE does not require individuals working on a thesis to obtain a formal reuse license, however, you may print out this statement to be used as a permission grant:

Requirements to be followed when using any portion (e.g., figure, graph, table, or textual material) of an IEEE copyrighted paper in a thesis:

1) In the case of textual material (e.g., using short quotes or referring to the work within these papers) users must give full credit to the original source (author, paper, publication) followed by the IEEE copyright line © 2011 IEEE.
2) In the case of illustrations or tabular material, we require that the copyright line © [Year of original publication] IEEE appear prominently with each reprinted figure and/or table.
3) If a substantial portion of the original paper is to be used, and if you are not the senior author, also obtain the senior author's approval.

Requirements to be followed when using an entire IEEE copyrighted paper in a thesis:

1) The following IEEE copyright/ credit notice should be placed prominently in the references: © [year of original publication] IEEE. Reprinted, with permission, from [author names, paper title, IEEE publication title, and month/year of publication]
2) Only the accepted version of an IEEE copyrighted paper can be used when posting the paper or your thesis on-line.
3) In placing the thesis on the author's university website, please display the following message in a prominent place on the website: In reference to IEEE copyrighted material which is used with permission in this thesis, the IEEE does not endorse any of [university/educational entity's name goes here]'s products or services. Internal or personal use of this material is permitted. If interested in reprinting/republishing IEEE copyrighted material for advertising or promotional purposes or for creating new collective works for resale or redistribution, please go to http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/rights_link.html to learn how to obtain a License from RightsLink.

If applicable, University Microfilms and/or ProQuest Library, or the Archives of Canada may supply single copies of the dissertation.

BACK | CLOSE WINDOW

Copyright © 2018 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. Privacy statement. Terms and Conditions.
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com

PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO

Manuscritos e artigos relacionados com a tese:

1. Padula, L.; **Balestrin, L. B. S**.; Rocha, N. O.; Carvalho, C. H. M.; Westfahl, H.; Cardoso, M. B.; Sabadini, E.; Loh, W. Role of Asphaltenes and Additives on the Viscosity and Microscopic Structure of Heavy Crude Oils, **Energy & Fuels**, 30 (5), pp 3644–3651, 2016.

Contribuições para o artigo: A autora conduziu todos os experimentos de SAXS e seu respectivo tratamento de dados. Fez a redação desta parte do artigo, relacionando esses dados com dados previamente obtidos pelos coautores, relacionados a ensaios de reologia e de técnicas auxiliares. A autora também auxiliou na edição da versão final do artigo.

2. Balestrin, L. B. S.; Cardoso, M. B.; Loh, W. Using atomic force microscopy to detect asphaltene colloidal particles in crude oils, **Energy & Fuels**, 31 (4), pp 3738–3746, 2017.

Contribuições para o artigo: A autora conduziu todos os experimentos e seu respectivo tratamento de dados. A análise de dados foi feita em parceria com seus coautores. A autora redigiu a primeira versão do artigo e contribuiu para versão final do artigo.

3. Balestrin, L. B. S.; Francisco, R. D.; Bertran, C. A.; Cardoso, M. B.; Loh, W. Direct assessment of inhibitor and solvent effects on the deposition mechanism of asphaltenes in a Brazilian crude oil, submetido para *Energy & Fuels* em 04/01/2019.

Contribuições para o artigo: A autora conduziu todos os experimentos e seu respectivo tratamento de dados. A análise de dados foi feita em parceria com seus coautores. A autora redigiu a primeira versão do artigo e contribuiu para versão final do manuscrito submetido para *Energy & Fuels*.

Artigo produzido durante o período não-relacionado ao projeto:

1. Akhlaghi, S. P., **Balestrin, L. B. S.**, Pirolt, F., Loh, W., Glatter , O. Preparation and characterization of surfactant-free phytantriol-based water-in-oil internally liquid crystalline emulsions, em redação final.

Contribuições para o artigo: A autora auxiliou no preparo das amostras, conduziu todos os ensaios de estabilidade e reologia. A autora realizou a redação destes resultados e sua respectiva análise, em conjunto com os coautores. A autora também auxiliou na edição da versão final do manuscrito.

EPÍLOGO

Nenhum trabalho se faz sozinho. Sempre contamos com o auxílio direto ou indireto de pessoas e coisas que nos inspiram. E aqui, como encerramento, devo usar minha linguagem mais genuína... Aquela que se faz natural em minha mente. Finalizo essa tese falando da vida em versos. Talvez incomum à ciência, porém a poesia cultivou em mim a perseverança de andar por caminhos trôpegos. Conferiu-me coragem, então, esse registro não pode ficar à margem.

Livro ata

Sou um fragmento de complexas ideologias
Um excerto rabiscado no teu livro de receitas
Sou um pouco de tudo em metódicas poesias
Um registro de reclamações de um livro ata!

Tenho o lirismo pungente de Bandeira
E minha verdade é hasteada como paz
Que anda trôpego pela loucura à beira
Do caminho que a Pasárgada refaz...

Virge Maria, que foi isso? Creio que foi ela
A flor de Drummond nasceu na rua apressada
E deixou em mim o registro da cor pela janela
Em um dia cinza entre tantas pernas na estrada!

Espera! Olha para esta bruma na separação
Das sílabas em hiato que cantam Moraes
Sou a rima inacabada de mais uma ilusão
Que esperou o sonho ansiosamente no cais.

Tenho falas apressadas e destoantes
Mas meu único lema é não pensar
Pois Caeiro me ensinou o destino errante
E que palavra um dia ousou significar?

Sou esse vazio agudo que vês completamente
O registro cravado por Leminski na alma
Que é sucinto como o inverno na mente
Que atreveu transpor a aresta do poema...

Sou escrito em preconceitos justos
O amor que elege apenas mais um
A rima nua de Bukowski neste relato
De minhas entrelinhas em um álbum.

Sou um absurdo de imagens em Barro
Faço minha escola na imensidão da natureza,

Onde a pura inocência sempre corre do cachorro
E do telhado, a luz mostra sua plena beleza.

Sou pequeno, mas meu tamanho não foi escrito
Número algum ousou registrar a nuance de Pessoa
O que vejo da minha altura é o sonho tão incerto
Que são meus centímetros da música que ressoa...

O que senão amar

Amar esse vazio inatingível...
É tudo como se fosse nada
E sem uma única culpa!

Amar o que já me é ausente
O beijo nunca mais roubado
Que a lágrima ressente.

Amar o brilho escuro
Entre tácito destino
E resgatar-se obscuro.

Amar o náufrago caminho
Que se perde em algum medo
De ser dependente de carinho
Amar a curva extrema desta história
Que parte aos sussurros, sem fazer alarde
E se esconde na nuance de triste aporia!

Amar os vazios que gritam.
Cegam a face implícita
E os toques ternos se viúvam!

Amar a lágrima em comoção
De ser o verdadeiro que parte
E permanece arredio no coração.

Amar o que se invoca em saudade
Aquilo que declara o que se fez sozinho
E mais do que mero laço de eternidade...

Amar o que infelizmente vai findo
Liberta-se a um voo sem volta
Mas, intacto, permanece lindo!

Amar o sal que escorre feito dor
Uma paciência que não espera!

É pura falta de amor...

Ela partiu (*a Ines Joekes*)

Vago de vazio em vazio
Que suspira desespero.
A nuance que me faz arredio
Ela partiu! Cá estou: sem eira nem beira.

Ela se foi! Colidiu com a nuvem
Naufragou fundo no oceano
Nunca mais pedirei: Vem?!
Foi o último fim de ano...

Um anarquismo doído me invade
Grito calado toda esta dor da falta
Contesto as lágrimas. Ambiguidade.
Sua partida é minha terrível revolta.

Olho pra trás sem saber para onde ir
Estaria eu também querendo partir?
Vou cometer o engano de desistir?
Alto! A liberdade é enfim seguir...

Ela se foi. Não receberei seu cartão postal
Foi dançar um último tango argentino
E me deixou, sem sequer um sinal.
Enlouqueço em notório desatino.

Solitude

Solitude, ou se encontra a ti mesmo
Ou se esvai em coração alheio
Como se pudesse vagar a esmo
Sem se esbarrar no tinteiro...

Vai assim passo ante passo
Sem vontade pelo retraço
Fecha os olhos e engole a seco
É o vazio do poeta intrínseco

Valer-se do dia ou da poesia
A virtude que vai além da linha
Metáforas, rimas, não... Ironia
Alegorias ou erva-daninha?

O fim não pode ter três pontos
Ou se encerra este conto
Ou chama para dançar
A sorte de ter como se amar.

A chuva de Murilo Mendes

Poesia se lê aos gritos ou aos sussurros
O semblante pode ser doce ou casmurro
E os gestos contidos ou a abraçar o mundo
Só não pode deixar o sentimento mudo!

Poesia não se lê somente
Mente quem assim lê
Poesia se declama
Mesmo para quem não ama!

Poesia não é medicamento
Para se ler qual bula de remédio
Poesia não tem reação adversa
Não a inclua nesta remessa!

Aos quem leem assim: feito tabela de cosseno
Tabuada ou procedimento para se obter naftaleno
Garanto meu guarda-chuva aberto;
Qual lágrima escorre assim de perto?

Poesia assim dita em lógica matemática é heresia
Poesia põe os pés no chão e corre como se nunca mais voltaria
Seu protesto é livre mesmo em afonia
Pois poesia se sente no silêncio que guarda os pingos de uma lágrima.

Poeta nenhum é engenheiro de palavras
Poeta é agricultor – semeia e lavra a linha
E um dia, assim, por acaso, entrelinha

Entre! O verso é simples, sem métrica e rima; e ainda assim é poesia!

Avante

O mundo estava doente
Baniram a lealdade do léxico
E ele cogitou se tornar viajante.

Saiu em direção desconhecida
Cercado por uma montanha infinita
Do horizonte da partida...

No íntimo, havia calma e asilo
Um refúgio que glorifica a arte
De ser o autor de si e andarilho.

Como um véu, a maré das nuvens
Em róseo poente envolvia tais passos
Que iam na direção curva da margem.

Ele conhecia a magia tão desejada
Que todos procuram e nada veem.
Ela via o Nada paralítico e emudecido.

E naquela total ausência
De atitudes átonas
Havia a fundamental essência:

Ele sabia que para ir
Deve-se ir em frente
E o vento sentir.

Enfrente os desafios do náufrago dessa viagem
Mas quem nunca decidiu por se ancorar no porto
Tinha que decifrar toda aquela miragem...

O reflexo do eu perdido em afonia
Reconhecer o nada que pulsa pleno
Em passo trôpego desta partida arredia.

Foi-se um tempo de travessia
Galgando a montanha íngreme da alma
A acreditar que o sonho alcançaria.

Em um semblante austero
Aquele que parecia triste
Revelava a grandiosidade de Eros.

Tudo que se ama nunca vai só
Os passos vagam sozinho
Mas o peito palpita a música em sol.

Já é ocaso em suas veredas
Talvez pensem que o sol partiu em desapego
Mas o destino é ir sem ter as emoções cerradas!

Sempre disseram que era um andarilho
E por isso nunca teve raízes
Mas sua raiz era partir para além do trilho.

Sua barba é branca e o semblante abatido
Mas a vontade tem laços de eternidade
E pé por pé, segue na terra batida...

Ir para o nada do meio do caminho
Nunca houve fim para essa jornada
Andar vazio de desejos e escutar o passarinho.

A ordem aqui é passar
Descobrir o que há no eu
O agora que reconhece como amar!

Avante! O destino é errante...