



LILIAN PADULA

MODIFICAÇÕES REOLÓGICAS DE ÓLEOS PESADOS

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LILIAN PADULA

MODIFICAÇÕES REOLÓGICAS DE ÓLEOS PESADOS

**ORIENTADOR: PROF. DR. WATSON LOH
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. EDVALDO SABADINI**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR LILIAN PADULA, E ORIENTADA PELO PROF. DR. WATSON LOH.**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P136m Padula, Lilian (1982-).
Modificações reológicas de óleos pesados / Lilian Padula. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Watson Loh.
Coorientador: Edvaldo Sabadini.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Óleo pesado. 2. Asfaltenos. 3. Reologia. 4. SAXS.
I. Loh, Watson. II. Sabadini, Edvaldo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Rheological modifications of heavy oils

Palavras-chave em inglês:

Heavy oil
Rheology
SAXS
Asphaltenes

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Watson Loh [Orientador]
Cláudio Marcos Ziglio
Antônio Carlos da Silva Ramos
Marcos Akira d'Ávila
Mateus Borba Cardoso

Data de defesa: 18/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

“I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que sempre me apoiaram e foram os maiores incentivadores de minhas conquistas pessoais, sem esse apoio essa trajetória seria muita mais difícil.

Ao professor Watson Loh, que me orientou em mais uma etapa de minha formação sempre exigente e aconselhando profissionalmente contribuindo, deste modo, para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor Edvaldo Sabadini, co-orientador sempre presente em todas as discussões e sempre mostrando, deste modo, o outro lado da mesma moeda.

Aos amigos de laboratório, companheiros que sempre deram apoio e emprestaram seus ouvidos tanto para as brincadeiras quanto para as lamentações. Alguns de tempos longínquos da graduação e mestrado, Juliana Bernardes, Fernanda Egídio, Maira Ferreira, Thiago Ito e muitos outros mais recentes e tão importantes quanto (Ana Maria Percebom, Bruno Morandi, Caroline Simões, César Brinatti, Daniel Catini, Daniel Walker, Eduardo Iamazaki, Elisinha, Fernanda Poletto, Fernanda Rosa, Gaby, Jacks Priebe, Kelly Francisco, Larissa Carvalho, Leticia Vitorazi, Máira Simões, Marcelo Rodrigues, Marcus Cangussu, Marina Novelli, Melissa Alkschbirs, Rafael Vercelino, Rafael Ungarato, Renata Mello, Renato Bachi, Rogério Sassônia, Roberta Kamei e Victor Baldim). Todos esses amigos e companheiros com certeza fizeram essa empreitada mais divertida e solidária.

Aos funcionários do Instituto de Química que sempre ajudaram quando solicitados. Citando alguns dos muitos: Hamilton, da planta piloto, que nunca mediu esforços para ajudar sugerindo idéias e ajudando na execução das mesmas. Marina Novelli e Henrique Piva, técnicos do laboratório que sempre ajudaram quando solicitados e que através do

convívio no B-135 se tornaram amigos. Aos funcionários da CPG e muitos outros, sem os quais, esse trabalho não poderia ser realizado.

À Ana Paula Justo que foi de grande ajuda na realização de parte experimental deste trabalho, sempre com muito cuidado e dedicação, contribuindo para a riqueza deste trabalho.

Ao Professor Richard Weiss e ao Departamento de Química da “Georgetown University”, por me receberem em Washington D.C. e contribuírem com minha formação acadêmica através de discussões com diferentes professores e alunos.

À Petrobras pelo apoio financeiro e aos muitos pesquisadores que participaram enriquecendo, deste modo, as discussões do projeto. Em especial ao Nelson Rocha por ser o ponto de contato, sempre auxiliando e facilitando a obtenção de materiais e informações.

Ao Dr. Harry Westfahl Jr. que auxiliou na interpretação e tratamento dos dados de medidas de Espalhamento de raios-X em baixo ângulo realizados no LNLS.

E por fim agradeço ao Instituto de Química e a Unicamp pelo apoio a pesquisa e a minha formação acadêmica desde a graduação até o doutorado.

CURRICULUM VITAE

Lilian Padula

Nascida em 29 de setembro de 1982.

Brasileira.

lilianpadula@yahoo.com.br

1. Formação Acadêmica

Doutora em Ciências: agosto/2008 à fevereiro/2013.

Instituição: Universidade Estadual de Campinas.

Título do projeto: “Modificações reológicas de óleos pesados”

Mestre em Físico-Química: Março/2005 à Abril/2007

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Título do projeto: “Estudo do equilíbrio de fases e de estruturas de complexos formados entre polietilenoiminas e dodecilsulfato”.

Orientação: Prof. Dr. Watson Loh

Graduação: Bacharel em Química em julho/2004 e química com atribuições tecnológicas em agosto/2008

Instituição: Universidade Estadual de Campinas.

2. Idiomas

Fluente em inglês e alemão.

Experiência Profissional

Cargo: Químico.
Período: abril/2012 – atualmente.
Empresa: Ecolab Inc.

3. Experiência no Exterior

Instituição: Georgetown University
Período: - setembro/2011 à dezembro/2011.
Estágio como parte do projeto de doutorado com o Prof. Dr. Richard Weiss

Participação em congressos internacionais:
- na área de petróleo: Petrophase 2009, 2010, 2011 e 2012 e Rio Oil & Gas 2010. Nesses congressos foram apresentados trabalhos relacionados ao tema “Modificações Reológicas de Oleos Pesados”.

- outras áreas: Autoorg 2008, 2010 e 2012 (área de estruturas autoorganizadas), RAU- Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e 8th MASM -8th Mid Atlantic Soft Matter Workshop (com curta apresentação oral).

4. Outras Experiências

Profa. Adjunta no Instituto Educacional Maria Imaculada em Mogi Guaçu
03/2008 –07/2008.

Monitoria (Unicamp): 03/2004 à 08/2004- Laboratório de Química Geral para alunos do curso de engenharia.

Programa de Estágio Docente (Unicamp):07/2004 à 12/2004
Laboratório de Físico- Química para os alunos do curso de Química Industrial.

Resumo

Esta tese envolve o estudo da origem da alta viscosidade de dois óleos pesados brasileiros, OF1 e OF2, utilizando, para isso, aditivos químicos e tratamentos físicos. Através deste estudo confirmou-se o papel importante dos asfaltenos na viscosidade dos óleos aqui estudados. Investigações com espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) indicaram a presença de agregados nestes óleos quais apresentam uma agregação sequencial e hierarquizada. Além disso, estudou-se o que exercia um papel mais marcante sobre a viscosidade, o tamanho dos agregados ou a concentração dos mesmos. Verificou-se então que a concentração de agregados é o que apresenta maior efeito sobre a viscosidade dos óleos, uma vez que óleos com diferentes viscosidades 300.000 e 30.000 mPas apresentaram tamanho de agregados muito próximos, maior que 41 e 43 nm. No entanto, as concentrações de asfalto C5I eram bem diferentes para OF2s e OF1s, 14 e 20 % respectivamente, sendo mais viscosos aqueles com maior concentração de asfaltenos.

O estudo com aditivos de diferentes classes mostrou que os mesmos não promoviam redução da viscosidade superior a 40 %. Além disso, mesmo os aditivos que causaram redução de 40 % na viscosidade não demonstraram nenhum efeito na microestrutura dos óleos quando avaliados por SAXS. Devido a esses resultados, propôs-se um modelo baseado no modelo de suspensão coloidal no qual os aditivos atuam sobre a fase contínua, em um efeito similar ao de diluição, não promovendo alterações nos agregados de asfaltenos na faixa de concentração estudada. Portanto, não faria sentido pensar em aditivos que em pequenas concentrações reduzam drasticamente a viscosidade.

Abstract

Investigation of the elevated viscosity of two Brazilian heavy oils, OF1 and OF2, using several classes of additives and physical treatments. The study reinforced the asphaltene role on heavy oils viscosity. And SAXS investigations have shown the presence of aggregates in these oils which aggregates in a sequential and hierarchized. Furthermore showed also that, the concentration has a major contribution than the size of aggregates, because crudes with very different viscosities 300.000 and 30.000 mPas presented very similar aggregates sizes, 41 and 43 nm, but concentrations of asphaltene I5 quite different 14 and 20% respectively.

Studying the rheology of several classes of additives the maximum viscosity reduction promoted was 40% of the initial value for heavy oils OF1s and OF2s presented. Also, the additives did not promote changes on the microstructure of asphaltene aggregates; therefore, a hypothesis having in mind petroleum as a colloidal suspension was formulated. This hypothesis states that the additives act only on the continuous medium, not on the aggregates themselves, similarly to a dilution effect. Therefore, it is very unlikely to find an additive that can be used as viscosity reducer through asphaltene disaggregation on heavy oils, at least on the additive concentration range studied here.

Índice

Lista de Abreviaturas.....	xix
Lista de Figuras.....	xxi
Lista de Tabelas.....	xxvii
1. Introdução.....	1
1.1 Óleos Pesados.....	1
1.2 Breve histórico do uso de aditivos em óleos.....	6
1.3 Reologia.....	7
1.4 Espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS).....	15
1.5 Tamanho dos agregados vs concentração de asfaltenos.....	19
2. Objetivos.....	21
3. Parte Experimental.....	22
3.1 Determinação do teor de água e desidratação dos óleos.....	23
3.2 Extração de Asfaltenos.....	24
3.3 Experimentos de reologia.....	24
3.4 Ensaio Físicos.....	25
3.5 Aditivos.....	26
3.6 Medidas de Espalhamento de raios-X em baixo ângulo- SAXS.....	27
3.7 Efeito de Concentração- Reconstituição e Recomposição do óleo.....	28
4. Resultados.....	29
4.1 Caracterização reológica das amostras.....	29
4.2 Influências de processos físicos e químicos.....	34
4.2.1 Processos Físicos.....	35
4.2.2 Processos Químicos.....	37
4.3 Desidratação dos óleos.....	39
4.3.1 Caracterização dos óleos secos.....	40
4.4 Processos Físicos.....	44
4.5 Processos Químicos.....	45
4.6 Aditivos Comerciais.....	55
4.7 Relação conteúdo de asfaltenos com a viscosidade e o papel dos asfaltenos.....	58

4.7.1 Efeito de concentração.....	58
4.7.2 Efeito da forma e tamanho dos agregados.....	61
5. Discussão	84
6. Conclusão.....	100
7. Bibliografia	101
ANEXOS	105
ANEXO A	107
ANEXO B- Aditivos.....	113
ANEXO C- Metilação.....	120
ANEXO D – Curvas de espalhamento raios-X em baixo ângulo.	124
ANEXO E – Estudo com Organogéis	128

Lista de Abreviaturas

°API unidade arbitrária de medida da densidade de derivados do petróleo

Asfaltenos C5I: Asfaltenos insolúveis em n-pentano

Asfaltenos C7I: Asfaltenos insolúveis em n-heptano

C*: Concentração crítica

Cenpes: Centro de Pesquisa da Petrobras/SA

DBSA: Ácido Dodecil benzeno sulfônico

Maltenos C5: Malteno obtido após extração dos asfaltenos insolúveis em n-pentano.

Maltenos C7: Malteno obtido após extração dos asfaltenos insolúveis em n-heptano.

OF1, OF2, OF3, OF4 e OF5 amostras de óleos pesados utilizados nesse estudo

OF1s, OF2s amostras de óleos pesados utilizados nesse estudo após a retirada da água.

PPA: ácido polifosfórico

$R_{cil}=R_s$: Raio de giro dos menores agregados de asfalto

R_g : Raio de giro dos agregados maiores de asfalto

R_s : Raio de giro dos menores agregados de asfalto

R_{sub} : valor limite (*Cut-off*) do raio de giro da superfície fractal da subunidade

SAXS: Espalhamento de raios-X em baixo ângulo

WAXS: Espalhamento de raios-X em alto ângulo

γ : Deformação

$\dot{\gamma}$: Taxa de deformação

η : Viscosidade aparente

Φ : Fração volumétrica

Lista de Figuras

Figura 1: Macroestrutura dos asfaltenos proposta por Dickie e Yen.	4
Figura 2: Esquema representativo da agregação supramolecular do tipo chave fechadura. As interações entre as moléculas estão apresentadas de acordo com a cor: ácido-base e ligações de hidrogênio (azul), complexos de metais de coordenação (vermelho), bolsão hidrofóbico (laranja), interação π - π (verde escuro) e com clatrato (verde claro).	5
Figura 3: Gradiente de velocidade produzido quando um fluido é cisalhado.	10
Figura 4: À esquerda: curvas de fluxo para diferentes tipos de escoamento: (A) pseudoplástico; (B) plástico, (C) dilatante, (D) newtoniano. (- - -) comportamento newtoniano extrapolado. À direita: Curvas de viscosidade correspondentes às curvas de fluxo.	12
Figura 5: Exemplo de uma curva de SAXS com a curva somatória (preto) e os decaimentos referentes a cada escala de tamanho presente no material (coloridas), cada cor corresponde a um termo da equação conforme indicado na legenda.	18
Figura 6: Esquema indicando os feixes de raios-X incidente e espalhado em baixo ângulo.	27
Figura 7: Curvas de fluxo para os óleos OF1 (a) e OF2 (b). Em preto corresponde ao aumento da taxa de 0 a 60 s^{-1} e em vermelho a diminuição da taxa (de 60 a $0,5 \text{ s}^{-1}$) a 25°C	29
Figura 8: Curvas de fluxo obtidas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C para os óleos (a) OF1 e (b) OF2. Região destacada em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.	30
Figura 9: Ensaio reológico de varredura de tensão para o óleo OF1 a 25°C	31

Figura 10: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para o óleo OF2 nas temperaturas de 25, 55 e 80°C. Para cada temperatura foram realizadas triplicatas das curvas.	32
Figura 11: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para OF1 em diferentes temperaturas.	33
Figura 12: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para o óleo OF1 original sem tratamento comparado com amostras de óleo após os diferentes ensaios, (a) mecânico, (b) ultrassônico, (c) térmico 25°C. Curvas em duplicata com desvio de $\pm 3\%$	36
Figura 13: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para as amostras OF2 original puro e na presença de 5 % de diferentes solventes n-heptano, tolueno e nitrobenzeno.	38
Figura 14: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para as amostras OF1 original puro e na presença de 5 % em massa de diferentes solventes n-heptano e tolueno.	39
Figura 15: Comparação entre as curvas de fluxo dos óleos antes e após a retirada da água, (a) OF1 original e seco com diferentes métodos patente em duas temperaturas diferentes T1(80°C) e T2 (95 °C) e norma Petrobras, (b) OF2s original e seco apenas pelo método descrito em patente. Região destacada em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.	41
Figura 16: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' a 25°C para o óleos (a) OF1 e (b) OF2 como originais e desidratados.	42
Figura 17: Ensaio reológico curvas de fluxo e varredura de frequência. Curvas de fluxo em diferentes temperaturas para (a) óleo OF1s e (b) OF2s e curvas dos módulos G' e G'' para o óleo OF1s (c) e OF2s (d). Regiões destacadas em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.	43

Figura 18: Curvas de fluxo do óleo OF1, (a), seco e (b) original. Óleos puros e com diferentes concentrações do aditivo A (cores) e ordem de adição antes do aquecimento ou após o aquecimento. Regiões destacadas em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.	46
Figura 19: Curvas de fluxo a 40 °C para os óleos com diferentes concentrações do aditivo A (a) OF2s e (b) OF2 original.....	47
Figura 20: Redução da viscosidade aparente (%) em função dos parâmetros de Hildebrand ³⁴ dos diversos aditivos utilizando 1% em massa dos solventes nos óleos OF1s e OF2s. n-heptano (15,3); tolueno (18,2); n-dodecanol (20,4); 1,4-dioxano (20,5); piridina (21,8); nitrobenzeno (22,2); n-butanol (23,1); álcool benzílico (23,8); fenol (24,1); álcool etílico (26,5).....	48
Figura 21: Porcentagem de redução da viscosidade do óleo OF2s em função da quantidade e da classe do aditivo utilizado: n-heptano, piridina, nitrobenzeno, tolueno e n-pentano.	50
Figura 22: (a) Redução da viscosidade óleo OF2s à 25 °C em função da concentração (%m/m) de solvente e (b) redução da viscosidade com dois solventes para o óleo OF1s.....	51
Figura 23: (a) Variação do índice de fluidez (n) do óleo contendo diferentes concentrações de aditivo e (b) índice de consistência (K) do material em função da concentração de aditivo. Parâmetros obtidos com as curvas de fluxo de cada amostra.	53
Figura 24: Ensaios reológicos varredura de frequência. Curva dos módulos G' e G'' em função da frequência para o óleo OF2s com adição de 5 % em massa de diferentes solventes.	54
Figura 25: Curva de fluxo para (a) amostras de óleo OF1 original e amostra de óleo com 1 % em massa de aditivo comercial B em duplicata e (b) amostra de OF1 seco também com 1 % em massa de aditivo. Regiões destacadas em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.	55

Figura 26: Porcentagem da redução de viscosidade para o óleo OF1s e OF2s à 40 °C utilizando outros 3 aditivos comerciais, valor da viscosidade a 10 s^{-1}	56
Figura 27: Redução de viscosidade do óleo OF2s na presença de diferentes aditivos em diferentes concentrações. Valor da viscosidade medida à 10 s^{-1} e 40 °C.	57
Figura 28: Redução de Viscosidade do óleo OF1s na presença de diferentes aditivos em diferentes concentrações à 10 s^{-1} e 40 °C.	57
Figura 29: Curva de fluxo a 25 °C em função da taxa de cisalhamento para óleo OF2s (preto), óleo sem asfalteno C5I (vermelho) e óleo sem asfalteno C7I (azul).	59
Figura 30: Curva de viscosidade relativa em função da concentração de asfaltenos C5I. Em preto a diluição de OF1s utilizando malteno C5 e pontos em vermelho são óleos de diferentes campos OF1, OF2, OF3 e OF5 com concentrações de asfalteno distintas. A curva em vermelho é o ajuste exponencial dos pontos fornecendo a equação $y = 0,62 e^{(0,27x)}$ (linha vermelha).	60
Figura 31: Curva de SAXS obtida experimentalmente (pontos pretos) para amostra de óleo OF2s, 25 °C, e ajuste com a equação de Beaucage (linha vermelha).	62
Figura 32: Mecanismo de agregação das moléculas de asfalteno proposto por Mullins	64
Figura 33: Esquema superior ilustração dos parâmetros obtidos para os agregados utilizando a equação de Beaucage. Esquema inferior ilustra o formato das estruturas na sequência de agregação dos asfaltenos.	65
Figura 34: (a) Raio de giro da placa em função da concentração final de asfalteno diluído com o malteno C5 e (b) raio de giro do cilindro em função da concentração de asfalteno diluído com malteno C5.	68
Figura 35: Amostra de óleo OF1s na presença de diferentes concentrações (%m/m) de nitrobenzeno e piridina, a esquerda e direita respectivamente.	69

Figura 36: Amostra de óleo OF2s na presença de diferentes concentrações (%m/m) de nitrobenzeno (a esquerda) e piridina (a direita).	70
Figura 37: Variação das curvas de SAXS para o óleo OF2s com diferentes concentrações de piridina.....	71
Figura 38: Curva de espalhamento de raios-X para OF2s com 10% em massa de piridina.....	73
Figura 39: Curva de espalhamento de raios-X para OF1s com 20% em massa de piridina.....	73
Figura 40: Curva de fluxo do óleo OF2s (vermelho)e OF2s com 1 % em massa de ácido polifosfórico (preto) ambos a 40 °C.	74
Figura 41: Teste de dispersão de asfaltenos. Da esquerda para a direita, 1º tubo asfalteno C7I com heptano e DBSA, 2º tubo asfalteno C7I com heptano e 3º tubo heptano com DBSA.....	76
Figura 42: Curvas de espalhamento para o OF1s na presença de 5 % em massa de ácido dodecilbenzeno sulfônico logo após homogeneização (preto) e quatro horas depois (vermelho).....	77
Figura 43: Curvas de WAXS para o óleo OF2 original (vermelho) e OF2s (preto).79	
Figura 44: Difratoograma do asfalteno insolúvel em n-heptano, extraído do óleo OF2s.	80
Figura 45: Difratoograma do cloreto de sódio intensidade em função do ângulo de difração dos raios-X devido a diferentes planos (índices de Miller) ⁴²	81
Figura 46: Curvas de WAXS para o óleo OF2s puro e na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico em duas concentrações.	82
Figura 47: Esquema demonstrativo do mecanismo de ação dos aditivos.....	88
Figura 48: Relação entre viscosidade do óleo e teor de asfaltenos. Gráfico experimental obtido por Argillier e colaboradores	93
Figura 49: Três Regimes de concentração para soluções poliméricas.	94

Figura 50: Gráfico semi-logarítmico dos resultados obtidos por Argillier (Figura 48).	95
Figura 51: Curva de viscosidade relativa em função da concentração de asfaltenos C5I. Em preto a diluição de OF1s utilizando malteno C5 e pontos em vermelho são óleos de diferentes campos OF1, OF2, OF3 e OF5 com concentrações de asfalto distintas. Gráfico em escala semi-logarítmica da figura 30.	95

Lista de Tabelas

Tabela 1: Subdivisões do espalhamento de acordo com a faixa de tamanhos medida, distância amostra detector R, considerando $\lambda=0,15 \text{ nm}^{21}$	16
Tabela 2: Propriedades dos 5 óleos estudados: °API, quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos determinados por SARA (dados fornecidos pelo Centro de Pesquisa da Petrobras) e quantidade de água e asfalto C5I e C7I determinados por precipitação em n-pentano e n-heptano.	23
Tabela 3: Raio de giro da placa, R_g , raio de giro do cilindro, R_{cil} , e valor do <i>cutoff</i> utilizado, R_{sub} , para os óleos puros (triplicata) e também na presença de tolueno e n-heptano (duplicata).	66
Tabela 4: Parâmetros obtidos por SAXS para óleo OF1s e OF2s em presença de diferentes concentrações de solvente. Raio de giro da placa, R_g , <i>cutoff</i> para o segundo nível, R_{sub} e raio de giro das estruturas menores, bastonetes, R_{cil}	72
Tabela 5: Parâmetros obtidos por SAXS para OF1s e OF2s. Raio de giro da placa, R_g , <i>cutoff</i> , R_{sub} , e raio de giro do bastão, R_{cil}	75
Tabela 6: Dados de fração volumétrica máxima, viscosidade intrínseca calculada com os dados experimentais (Figura 48) para o óleo OF2s diluído e dados da literatura ⁴⁶ de acordo com a forma da partícula.	91
se há a formação de gel, (Sim ou Não) e a temperatura de quebra do gel:.....	138

1. Introdução

Atualmente com a redução gradual das reservas de óleos convencionais, leve e médio, atraiu-se a atenção para os óleos pesados, extra-pesados e betume e no desenvolvimento de métodos mais efetivos e econômicos para recuperação dessas reservas¹.

1.1 Óleos Pesados

Os óleos pesados recebem essa denominação por apresentarem densidade próxima à da água sendo essa usualmente representada por uma medida arbitrária, chamada de °API, medida essa criada pelo Instituto Americano do Petróleo e que é definida do seguinte modo:

$^{\circ}\text{API} = (141,5 \div \text{densidade relativa da amostra à temperatura de } 60^{\circ}\text{F}) - 131,5.$

A classificação dos óleos de acordo com o °API varia de instituição para instituição, mas segue uma classificação aproximada abaixo.

$^{\circ}\text{API} < 10 =$ óleo extra pesado;

$10 < ^{\circ}\text{API} < 22 =$ óleo pesado;

$22 < ^{\circ}\text{API} < 30 =$ óleo médios;

$^{\circ}\text{API} > 30 =$ óleo leve.

As propriedades físicas dos óleos pesados ainda não são bem entendidas, devido principalmente à mudança de composição de um óleo para outro. Como por exemplo, a faixa de °API que cobre uma ampla faixa de 10 a 22. Há diversos estudos que foram e continuam sendo desenvolvidos a fim de entender a causa

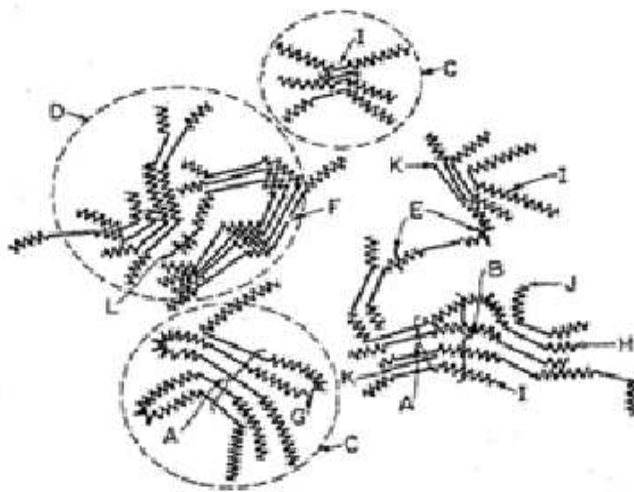
da elevada viscosidade apresentada por essa classe de óleos, uma vez que isso limita a extração deles por métodos convencionais².

O comportamento reológico desses óleos pesados e betume se deve à composição química e de fases, do grau de dispersão e força das interações intermoleculares e entre partículas¹. A origem da viscosidade elevada desses materiais é atribuída por alguns grupos à quantidade de asfaltenos presente no óleo, que em alguns casos tem fração mássica superior a 10%³. Asfalto, por definição, é uma fração do óleo solúvel em solventes aromáticos e insolúvel em solventes de hidrocarboneto saturado. Devido a essa definição, a classe dos asfaltenos acaba por englobar uma ampla gama de compostos que apresentam discrepâncias entre as propriedades moleculares. Os asfaltenos são basicamente formados por anéis aromáticos policondensados que possuem cadeias alifáticas em suas extremidades. Além disso, possuem em sua estrutura heteroátomos como nitrogênio e enxofre que participam da interação entre as moléculas de asfalto que se auto-associam principalmente por interações π - π entre os anéis aromáticos, formando agregados os quais estão dispersos no malteno (fase contendo alifáticos e aromáticos de baixo peso molecular)⁴. Devido a algumas propriedades apresentadas pelos asfaltenos, como a capacidade de se agregar no óleo cru ao longo de uma grande faixa de concentrações e temperaturas e apresentar elasticidade quando sob tensão, Gray e colaboradores⁴ propuseram uma nova forma de interpretação da interação entre os asfaltenos. Essa interpretação é baseada na agregação supramolecular dos asfaltenos por diversos mecanismos como interações ácido-base, ligações de hidrogênio, complexos de metal de coordenação, etc, além das interações π - π entre os anéis aromáticos, já citadas em estudos anteriores.

Há estudos relacionando a viscosidade dos óleos com o conteúdo de asfaltenos presentes no mesmo e Argillier e colaboradores⁵ determinaram uma concentração crítica de 10% em massa, concentração na qual acima dela há um aumento drástico na viscosidade devido a maior interação dos agregados de asfaltenos. Além disso, Hénaut e colaboradores⁶ verificaram que o aumento na

concentração de asfaltenos intensifica o caráter elástico dos óleos por eles estudados e Luo e Guo⁷ observaram que, a partir de uma determinada concentração, a viscosidade do óleo era mais sensível à temperatura do sistema. Já Hinkle e colaboradores² observaram que a variação da viscosidade encontra-se melhor correlacionada ao conteúdo total de asfaltenos e resinas. Hossain⁸ e colaboradores, que utilizaram uma série de dados obtidos de empresas e da literatura, a fim de obter uma correlação empírica de viscosidade para óleos pesados e comparar com as correlações existentes, verificaram comportamentos diversos com os quais não era possível relacionar a alta viscosidade do óleo ao conteúdo de asfaltenos.

Outra discussão levantada quando se estuda as propriedades físico-químicas do petróleo se deve às idéias contraditórias de que o petróleo é uma suspensão coloidal ou um sistema termodinamicamente estável, sendo a primeira idéia a mais aceita e divulgada desde a publicação de Pfeiffer e Saal em 1939⁹, que propõe uma visão coloidal para os betumes asfálticos. Já em 1967, Dickie e Yen¹⁰, ainda mantendo a ideia de sistema coloidal, propuseram um modelo de organização dos asfaltenos ao verificarem que diferentes técnicas estudadas por eles e outros pesquisadores forneciam uma faixa de massa molecular bem ampla, de 1.000 a 500.000. Para métodos obtidos em solução como viscosidade e ebulioscopia forneciam valores de massas baixas, enquanto que, métodos como ultracentrífuga e microscopia eletrônica apresentam massa elevada. Devido a essa variedade de tamanhos, Dickie e Yen apresentaram um modelo no qual propõem que no petróleo há moléculas de asfalto as quais se assemelham a folhas individuais, e estas se associam formando celas unitárias e interagem em forma de agregados maiores, denominados por eles de “micelas”. Na figura a seguir pode-se observar um modelo da macroestrutura dos asfaltenos.



- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| <i>A. Cristalito</i> | <i>B. Enovelado de cadeias</i> |
| <i>C. Partícula</i> | <i>D. Micela</i> |
| <i>E. Ligação fraca</i> | <i>F. Espaço e buraco</i> |
| <i>G. "Intracluster"</i> | <i>H. "Intercluster"</i> |
| <i>I. Resina</i> | <i>J. Camada simples</i> |
| <i>K. Petroporfirinas</i> | <i>L. Metal</i> |

Figura 1: Macroestrutura dos asfaltenos proposta por Dickie e Yen¹⁰ (adaptado Dicie e Yen).

Essa interpretação se baseia em um modelo que apresenta 3 massas moleculares sendo elas referentes: a “folha” de asfalto inicial, ao conjunto de folhas empilhadas e outra referente a agregação de duas ou mais celas formando agregados maiores, as “micelas” (Figura 1, D). Além dessas três estruturas apresentadas por eles, há também outros pontos que influenciariam na agregação como: os metais (Figura 1, L) que podem auxiliar na agregação e as petroporfirinas (Figura 1, K) que podem estar associadas aos cristalitos (Figura 1, A) ou anexadas por interações fracas (Figura 1, E). A fim de entender as propriedades dos óleos foram utilizadas ao longo do tempo diversas técnicas e a interpretação dos resultados assume que o óleo é um sistema coloidal.

Gray e colaboradores⁴ propuseram recentemente um modelo no qual as interações intermoleculares que ocorrem nos agregados envolvem interações

muito mais complexas do que somente ligações de hidrogênio ou π - π , propostas inicialmente. Essas interações mais complexas seriam ácido-base de Brønsted, ligações de hidrogênio, complexos com metal de transição e interações entre cadeias alquílicas e cicloalquílicas que formam regiões hidrofóbicas nos agregados e também interações π - π . Além dessas interações, propõe-se também uma arquitetura dos agregados com complexos com interações chave fechadura. Na Figura 2 é possível observar o modelo proposto por Gray.

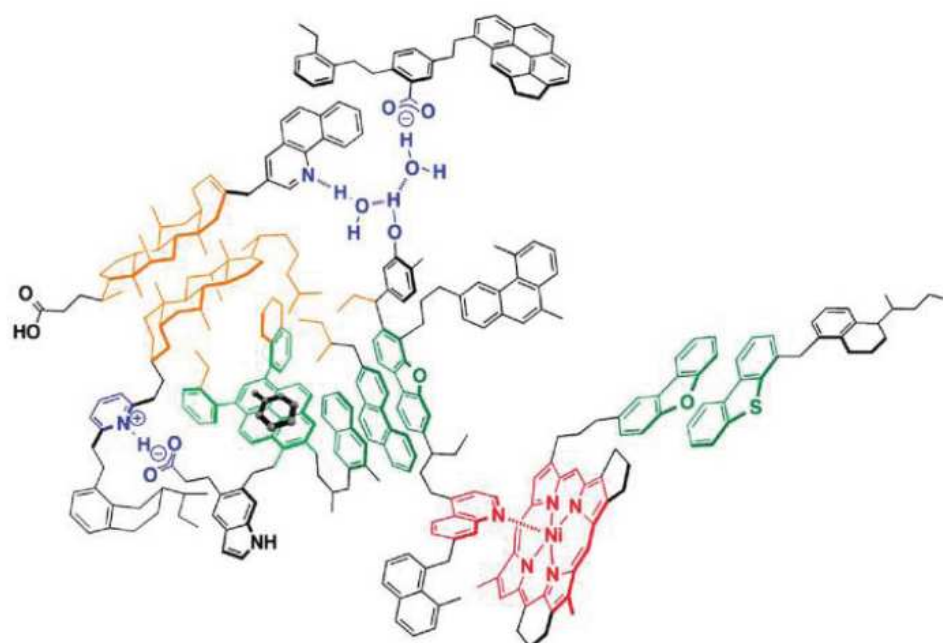


Figura 2: Esquema representativo da agregação supramolecular do tipo chave fechadura. As interações entre as moléculas estão apresentadas de acordo com a cor: ácido-base e ligações de hidrogênio (azul), complexos de metais de coordenação (vermelho), bolsão hidrofóbico (laranja), interação π - π (verde escuro) e com clatrato (verde claro). Adaptado de Gray e colaboradores⁴

Recentemente Sirota¹¹ propôs um modelo no qual considera o petróleo como uma solução, mas com alguns detalhes importantes, uma vez que modelos de soluções simples não explicariam alguns dos comportamentos apresentados

pelos óleos. Ele propõe inicialmente que apesar do óleo ser monofásico a distribuição das moléculas de asfalto não é necessariamente aleatória. Além disso, ele considera que a solução está próxima a uma separação de fases líquido-líquido, sendo uma das fases rica em asfaltos e abaixo da temperatura de transição vítrea, por este fato essa apresentaria a aparência de um sólido com características de fractal.

A escolha da interpretação do tipo de sistema que melhor representaria as propriedades do petróleo é importante a fim de compreender melhor o uso de aditivos nos óleos pesados. Por exemplo, como atuaria os aditivos e em qual concentração os mesmos apresentariam efeito significativo nas propriedades dos sistemas.

1.2 Breve histórico do uso de aditivos em óleos.

Perturbações na estrutura dos agregados podem, em princípio, resultar em variações na viscosidade dos óleos pesados. Alguns trabalhos descrevendo o efeito de algumas substâncias no comportamento dos óleos estão descritos a seguir. Por exemplo, Argillier e colaboradores^{12,13} ao estudar a melhoria da diluição dos óleos pesados com o uso de solventes polares em combinação com hidrocarbonetos leves utilizados normalmente, verificaram que o uso desses solventes polares aumentam a eficiência da diluição dos óleos pesados, desde que o solvente tenha viscosidade próxima a do hidrocarboneto leve, descartando solventes com altos parâmetros de interações de hidrogênio.

Já aditivos contendo grupos com o elemento fósforo foram estudados devido à característica de modificadores da fluidez do betume¹⁴, ou seja, diminuem a fluidez dos mesmos. Por exemplo, ácido polifosfórico (PPA), como especulado por Masson e Gagné¹⁵, reduz a fluidez do betume aumentando a dureza molecular através de ligações N-N. Outros aditivos como ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) é conhecido por estabilizar as

moléculas/agregados de asfalto quando em solventes alifáticos¹⁶. Wang e colaboradores¹⁷, verificaram que há uma concentração limite, abaixo da qual os asfaltos começam a agregar e além dessa concentração, o DBSA age como um bom dispersante. Além disso, também verificaram que a capacidade do DBSA de dispersar asfaltos depende da fonte de óleo do asfalto. Assim como observado para o DBSA, Chang e Fogler¹⁶ verificaram que o p-nonilfenol também possui a mesma capacidade de dispersar os asfaltos.

O efeito do uso de aditivos pode ser avaliado por diversas técnicas, de acordo com as modificações de interesse. Nesse caso, utilizou-se as técnicas de reologia e espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS), as quais encontram-se descritas a seguir.

1.3 Reologia

Reologia é o estudo da deformação e escoamento da matéria, ou seja, é o estudo do modo como os materiais respondem quando aplicada uma tensão ou deformação sejam estes corpos sólidos, líquidos ou gasosos. Todos os materiais apresentam propriedades reológicas, sendo que o tipo de deformação sofrida dependerá do estado da matéria. Por exemplo, gases e líquidos fluem continuamente quando uma força é aplicada. Já no caso dos sólidos ideais, eles sofrem deformação até certo ponto e depois de retirada a força aplicada, o corpo retorna a sua forma inicial. No entanto, a maior parte dos materiais existentes apresenta comportamento intermediário, ou seja, parte da energia aplicada é dispersada através da fluência do material e parte da energia é recuperada quando a tensão é retirada, como em um sólido.^{18,19}

Em 1678 Robert Hooke propôs que a extensão de uma mola é proporcional a tensão aplicada, ou seja, quando a tensão aplicada a uma mola é duplicada a extensão da mesma também será duplicada. Essa veio a ser uma das premissas básicas da teoria básica da elasticidade. Já em 1678, em seu livro *Principia*, Isaac

Newton apresenta sua hipótese para líquidos que relaciona o fluxo a aplicação de cisalhamento contínuo. Ele afirma que: “A resistência devido à falta de deslizamento das partes do líquido, com outras variáveis sendo iguais, é proporcional a velocidade com a qual as partes do líquido são separadas umas das outras”²⁰.

A partir da premissa de Hooke foram elaboradas as equações constitutivas para um sólido ideal também conhecido com sólido Hookeano. Quando Hooke realizou os experimentos com uma mola, se tivesse utilizado outras molas ele perceberia que a constante de proporcionalidade dependeria do material e da geometria da mola e que para determinar a constante ele precisaria de conceitos como tensão e deformação. Esses termos podem ser definidos como:

- tensão (*stress*): é a força dividida pela área na qual a mesma foi aplicada, como por exemplo a pressão, que é uma tensão de compressão no interior do material. Quando se suspende um fio com um peso, essa é a tensão *extensional*, mas quando deslizamos uma folha de papel sobre uma superfície pegajosa, chamamos de *tensão de cisalhamento*.
- Deformação (*strain*): é o deslocamento relativo provocado em um material devido à tensão aplicada a ele. Nesse caso, usa-se a deformação relativa, ou seja, deformação por unidade de comprimento.

Em ambos os casos tanto para a tensão quanto para a deformação, vale lembrar que esses são tensores e não escalares. Considerando um sólido ideal quando aplicadas baixas tensões e deformações, o valor da constante de proporcionalidade, chamado de módulo elástico, é constante. Tendo em mente esse comportamento linear para sólidos, pode-se escrever a equação constitutiva (Equação 1) do seguinte modo:

Equação 1

$$\tau = G \cdot \gamma$$

onde τ = tensão aplicada, G = módulo de cisalhamento (quando não há fluxo no sistema, somente deformação) e γ = deformação do material.

No caso dos sólidos ideais, quando aplicada uma força há deformação do material e cessada a aplicação dessa força há o retorno do material ao seu estado inicial. Já para um líquido ideal, também chamado de fluido viscoso ou fluido Newtoniano, quando aplicada uma tensão, a energia empregada é dissipada pelo sistema através da deformação do mesmo e depois de cessada a aplicação da força o material mantém a configuração pós-perturbação. A equação constitutiva para um fluido Newtoniano é a apresentada na Equação 2.

Equação 2

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$

onde, η = viscosidade (Pa.s)

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s^{-1})

A tensão de cisalhamento para os fluidos depende da variação da deformação com o tempo que a mesma é aplicada. A tensão em fluidos Newtonianos é uma função dessa dependência temporal, $\frac{d\gamma}{dt}$, multiplicada por uma constante, η , que consiste na viscosidade do sistema.

Os parâmetros necessários para a obtenção da viscosidade podem ser obtidos com o uso de um reômetro, por exemplo. A seguir encontra-se uma explanação de como se obtém as variáveis acima utilizando um sensor de placas paralelas em um reômetro, Figura 3,.

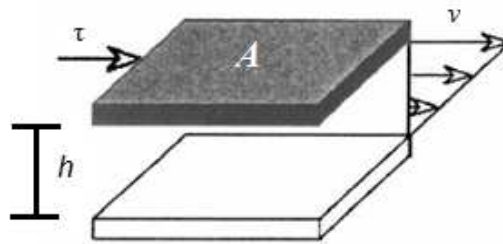


Figura 3: Gradiente de velocidade produzido quando um fluido é cisalhado²⁰.

Considerando o esquema da Figura 3, pode-se definir a tensão de cisalhamento para um sistema como sendo a razão entre a força, $F(N)$, aplicada sobre uma área A (m^2), (Equação 3). Já a deformação, γ , é definida como a razão entre a velocidade do deslocamento da placa (v) e o seu espaçamento (h), Equação 4.

Equação 3

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Equação 4

$$\gamma = \frac{v}{h}$$

No entanto, é mais comumente utilizada a deformação em relação ao tempo da deformação, que é denominada de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, e é definida como:

Equação 5

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

Esses parâmetros são obtidos experimentalmente, tanto a tensão de cisalhamento quanto a taxa de cisalhamento, e quando se obtém o gráfico de taxa em função da tensão, esse é chamado de curva de fluxo. Através da análise do perfil dessas curvas de fluxo é possível classificar os fluidos. Até o momento foram descritos o comportamento viscoso e elástico considerando a lei de Newton. No

entanto, essa lei é utilizada para sistemas que apresentam comportamento linear, ou seja, a inclinação da curva de fluxo obtida é constante independente da tensão aplicada. O comportamento dos óleos é dividido em dois grupos: fluidos newtonianos e não-newtonianos. Os fluidos Newtonianos, ou seja, que seguem a lei de Newton, Equação 2, apresentam a razão constante entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, independentemente da duração ou magnitude do cisalhamento. Já os fluidos não-newtonianos não apresentam esse comportamento linear, ou seja, a viscosidade diminui ou aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada, sendo então chamada de viscosidade aparente.

Um exemplo de sistema não newtoniano são os materiais pseudoplásticos, conhecidos por sistemas que sofrem afinamento (*"shear thinning"*). Esse comportamento consiste na redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, ou seja, para uma dada força ou pressão, mais massa pode ser colocada em fluxo ou a energia para sustentar uma determinada taxa de cisalhamento é reduzida, como pode ser observado na Figura 4(A). Avaliando o comportamento da viscosidade para esse tipo de material, as viscosidades em regiões de baixíssimas taxas de cisalhamento comportam-se como um fluido newtoniano, o qual possui uma viscosidade, η_0 (viscosidade quando cisalhamento tende a zero), independente da taxa de cisalhamento. Isso ocorre, pois nessa região o movimento browniano das partículas é mais importante que os efeitos iniciais de orientação das partículas por cisalhamento. Já com o aumento da taxa de cisalhamento o efeito de orientação das moléculas devido ao fluxo é mais pronunciado, o que faz com que haja uma queda drástica da viscosidade. Um exemplo desse caso são as soluções poliméricas, uma vez que em repouso as cadeias do polímero estão entrelaçadas, levando a uma maior resistência ao fluxo. Ao aumentar gradativamente a tensão, as cadeias começam a se desentrelaçar alinhando-se na direção do fluxo, facilitando o deslizamento das camadas do material.

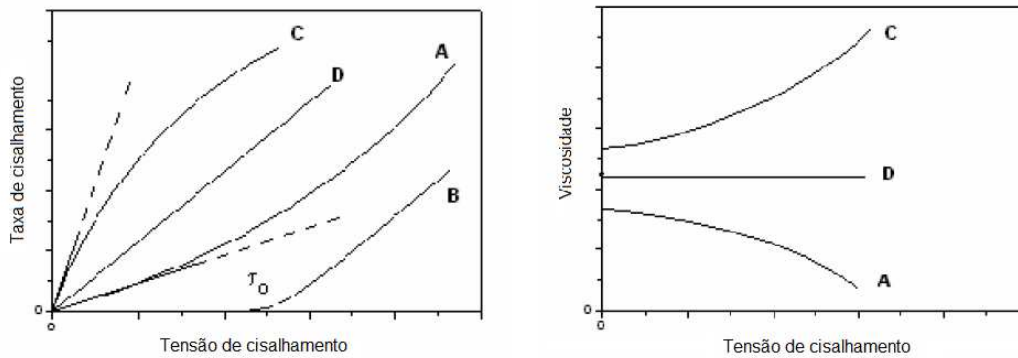


Figura 4: À esquerda: curvas de fluxo para diferentes tipos de escoamento: (A) pseudoplástico; (B) plástico, (C) dilatante, (D) newtoniano. (- - - -) comportamento newtoniano extrapolado. À direita: Curvas de viscosidade correspondentes às curvas de fluxo.

Outra classe de materiais que também possui a viscosidade dependente da taxa de cisalhamento é a dos dilatantes, os quais apresentam aumento de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, Figura 4(C), como as suspensões concentradas.

Devido à existência desses diferentes materiais faz-se necessário a adição de novos parâmetros às equações que relacionam a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. Essas equações são obtidas empiricamente e descrevem o comportamento de um material quando aplicada uma tensão como, por exemplo, para materiais pseudoplásticos, as equações 6 e 7 que são chamadas de lei de potência ou de Ostwald de Waele a seguir.

Equação 7

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$$

Equação 6

sendo os dois parâmetros de ajuste K , consistência, e n , o índice da lei de potência tanto para a Equação 7, quanto para a Equação 6.

Para um sistema no qual n é menor que um a lei de potência prevê que a viscosidade reduziria com o aumento infundável da taxa de cisalhamento, mas um fluido real possui tanto uma viscosidade máxima quanto uma mínima, as quais dependem das interações moleculares do sistema.

Além dos materiais pseudoplásticos e dilatantes, há aqueles chamados de plásticos, pois até uma determinada tensão apresenta pequena ou nenhuma deformação, mas acima dessa tensão de escoamento, o material flui instantaneamente. Essa tensão mínima é necessária, pois os materiais plásticos apresentam algum tipo de estruturação inicial a qual é necessária romper antes de escoar. Após a tensão mínima de escoamento apresentam comportamento Newtoniano e serão então chamados de plásticos de Bingham, nome dado devido a E. C. Bingham, o qual descreveu as tintas desse modo.

Há outra classificação de materiais baseada na elasticidade ou fluidez dos mesmos. Os materiais perfeitamente elásticos como os sólidos de Hooke, quando aos mesmos aplica-se uma tensão sofrem uma deformação e quando retirada a tensão aplicada o material retorna imediatamente a situação inicial. Já os materiais viscosos, fluidos Newtonianos, fluem quando aplicada uma tensão e não retornam ao estado inicial após a mesma ser removida. Já os materiais com ambas as características sofrem deformação quando aplicada uma tensão e relaxam a um estado de menor deformação, quando a mesma é retirada, esses materiais são chamados de viscoelásticos. Usando os dados de relaxação de tensão ($\tau(t)$) e convertendo para módulo de relaxação ($G(t)$) teremos:

Equação 8

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma}$$

Em baixos valores de deformação, tipicamente $\gamma < \gamma_c \cong 0,5$ para soluções poliméricas, há uma dependência linear da relação da tensão com a deformação para a qual se dá o nome de viscoelasticidade linear, o que não ocorre para grandes deformações, $\gamma > \gamma_c$ onde o módulo de relaxação dependerá da

deformação. Além disso, em baixos tempos o módulo de relaxação se aproxima de um valor constante, conhecido como módulo no platô, G_e . Nesse caso, para obter a contribuição elástica e a contribuição viscosa do material, faz-se necessário o uso de outro experimento no reômetro, os chamados ensaios oscilatórios. Nesse tipo de ensaio, a amostra sofre pequenas deformações senoidalmente. Após o início da deformação, a tensão oscilará senoidalmente, mas com um ângulo de defasagem, δ , em relação a oscilação da deformação, como observado na Equação 9

Equação 9

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

Equação 10

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

A partir da tensão obtida em resposta a deformação aplicada pode-se dividir a mesma em duas ondas de mesma frequência, sendo uma em fase com a função da deformação ($\text{sen}(\omega t)$) e outra defasada de 90° ($\text{cos}(\omega t)$).

Equação 11

$$\tau = \tau' + i\tau'' = \tau'_0 \text{sen}(\omega t) + i\tau''_0 \text{cos}(\omega t)$$

Após a decomposição encontra-se dois módulos dinâmicos, G' e G'' , sendo G' o módulo onde a tensão encontra-se em fase com a deformação, também chamado de módulo de armazenamento, e G'' que consiste na curva de tensão defasada em relação a de deformação, chamada de módulo viscoso ou de perda. Ambos encontram-se descritos na Equação 12 e Equação 13.

Equação 12

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0}$$

Equação 13

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0}$$

Portanto, com os ensaios oscilatórios pode-se obter a perturbação mecânica através do módulo complexo, G^* , que possui duas componentes: a componente elástica, G' e a componente viscosa, G'' . Os módulos facilitam a visualização do tipo de material com que se está trabalhando, uma vez que os módulos indicam se o material aproxima-se mais a um sólido "Hookeano" ou a um fluido newtoniano, ou em alguns casos, se o sistema possui um comportamento intermediário.

1.4 Espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS)

Raios-X são radiações eletromagnéticas que possuem pequeno comprimento de onda. Geralmente para matéria mole condensada utiliza-se um comprimento de onda da ordem de 0,15 nm. A interação dos raios-X com a matéria depende da interação dos mesmos com os elétrons presentes na amostra estudada, ou seja, o espalhamento de raios-X mapeia a distribuição da densidade eletrônica, $\rho(r)$, no interior do material analisado. Sendo que para espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS) este símbolo corresponde a *diferença de densidade eletrônica*, ou seja, ao desvio da densidade eletrônica local da densidade eletrônica média $\langle \rho(r) \rangle_V$, no volume V irradiado²¹. Os experimentos de espalhamento são realizados em quatro regiões angulares distintas, as quais se encontram subdivididas e descritas na Tabela 1. Para essa subdivisão considerou-se anodo de cobre como fonte de raios-X, cujo comprimento de onda é de 0,15nm.

Tabela 1: Subdivisões do espalhamento de acordo com a faixa de tamanhos medida, distância amostra detector R, considerando $\lambda=0,15 \text{ nm}^2$

Subdivisão	R(m)	Foco
WAXS	0,05-0,2	Arranjo de segmentos de cadeia
MAXS	0,2-1	Estrutura líquido-cristalina
SAXS	1-3	Nanoestrutura 3-50nm
USAXS	6-15	Nanoestrutura 15nm-2 μm

Os experimentos de difração e espalhamento de raios-X clássicos são realizados na subdivisão de espalhamento de raios-X em alto ângulo (“Wide Angle X-Ray Scattering” - WAXS), que fornece informações quanto ao arranjo de segmentos em cadeias poliméricas, estrutura cristalina e tamanho dos cristais, por exemplo. Já na área de ângulo médio (MAXS) é possível estudar sistemas como estruturas líquido cristalinas. Já na área de espalhamento em baixo ângulo (“Small Angle X-Ray Scattering”- SAXS), observa-se nanoestruturas como materiais semicristalinos e a região de ângulos ultra baixos (USAXS) refere-se a estruturas da ordem de micrômetros.

A densidade eletrônica média pode ser calculada utilizando a seguinte equação:

Equação 14

$$\rho = Z_m \rho_m = N_A \frac{Z_m}{M_M} \rho_m$$

na qual ρ_m corresponde a densidade mássica média e Z_m , é o número de elétrons por grama, o qual pode ser calculado pelo número de Avogadro, N_A , o número de elétrons por molécula ou unidade monomérica, Z_m , e o peso molecular da molécula ou unidade monomérica, M_M .

Os processos de espalhamento são caracterizados por uma lei de reciprocidade, a qual fornece uma relação inversa entre tamanho de partícula e ângulo de espalhamento²², a qual pode ser observada ao analisar a Lei de Bragg, Equação 15.

Equação 15

$$\boxed{\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d}}$$

Onde, λ é o comprimento de onda do feixe incidente sobre a amostra, 2θ é o ângulo de espalhamento do feixe e d é a distância da variação de densidade eletrônica na amostra²³.

A flutuação da densidade eletrônica fornece, então, uma função matemática a qual está relacionada à forma do objeto espalhador. Com isso é possível através da curva experimental obter a forma do objeto espalhador e também o tamanho do mesmo.

Neste estudo, para interpretação das curvas de espalhamento obtidas utilizou-se o modelo de Beaucage²⁴, o qual propõe que as curvas de espalhamento obtidas são o somatório de dois ou mais decaimentos diferentes cada um referente a escalas de tamanho e de estruturas distintas, como observado na Figura 5. As curvas coloridas referem-se as simulações dos diferentes decaimentos devido a diferentes escalas de tamanho e em preto a curva correspondente ao somatório desses decaimentos.

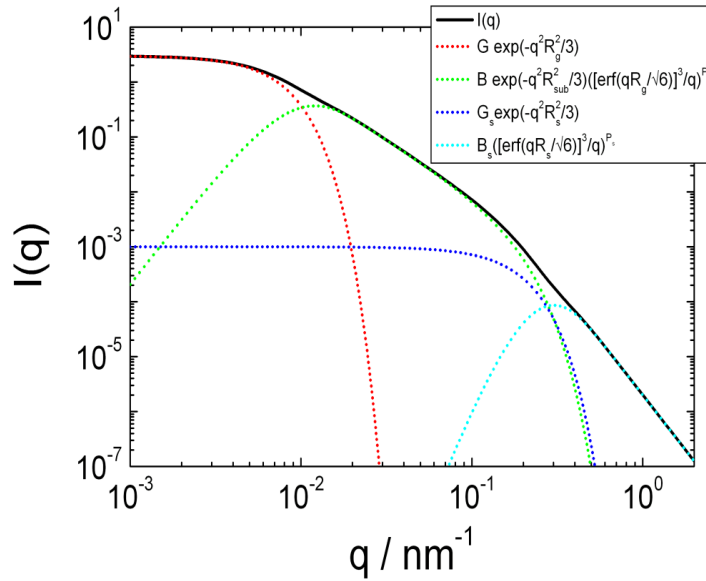


Figura 5: Exemplo de uma curva de SAXS com a curva somatória (preto) e os decaimentos referentes a cada escala de tamanho presente no material (coloridas), cada cor corresponde a um termo da equação conforme indicado na legenda²⁵.

Como observado na Figura 5 cada decaimento individual pode ser interpretado por um determinado termo da equação de Beaucage²⁴ (Equação 16) e possui uma lei de potência. Essa lei de potência fornece informações como a forma dos centros espalhadores presentes no material estudado e também o tamanho das estruturas presentes na amostra, a seguir pode-se observar a equação de Beaucage.

$$\text{Equação 16 } I(q) \cong G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + B \exp\left(\frac{-q^2 R_{sub}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q^*}\right)^P + G_s \exp\left(\frac{-q^2 R_s^2}{3}\right) + B_s \left(\frac{1}{q_s^*}\right)^{P_s}$$

Cada termo corresponde a uma região diferente de decaimento e fornecem informações quanto à forma e dimensões dos centros espalhadores presentes. Segue abaixo a definição de alguns dos parâmetros da equação unificada.

G: é o pré-fator de Guinier para a maior estrutura.

B: é o pré-fator específico para o tipo de decaimento da curva na região de menores valores de q , de acordo com o fator de decaimento P.

G_s : é o pré-fator de Guinier para a menor estrutura.

B_s : é o pré-fator específico para o tipo de decaimento da curva, de acordo com o fator de decaimento P_s .

R_g : raio de giro da estrutura maior.

R_{sub} : valor limite (*Cut-off*) do raio de giro da superfície fractal da subunidade.

R_s : tamanho das menores subunidades.

P: expoente da lei de potência atribuída para a estrutura maior, R_g .

P_s : expoente da lei de potência atribuída para a estrutura menor, R_s .

Considerando essa equação e o modelo de agregação proposto por Dickie e Yen, Figura 1, obtém-se informações como: P e P_s que fornece informações quanto ao formato dos objetos; R_g , R_s que refere-se ao raio das estruturas com diferentes ordens de tamanhos; e R_{sub} que refere-se ao término da dimensão fractal e geralmente $R_{sub}=R_s$; G_s que é proporcional ao número de bastões e G que é proporcional ao número de flocos (agregados maiores).

1.5 Tamanho dos agregados vs concentração de asfaltenos

Quanto à influência da concentração de asfaltenos na viscosidade, Argilier e colaboradores⁶, estudaram o comportamento reológico de uma série de óleos pesados e observaram que a quantidade de asfaltenos influencia a viscosidade, para os óleos estudados por eles. Há um grande aumento da viscosidade quando a fração mássica da fração pesada do óleo é superior a 10 %m/m. Segundo os autores, as moléculas de asfaleno se aglomeram e estes agregados começam a se entrelaçar, elevando a viscosidade do óleo. No entanto, Hossain e

colaboradores ⁸ não encontraram nenhuma forte correlação entre o conteúdo de asfalteno nos óleos e a viscosidade dos mesmos. Já Hinkle e colaboradores² analisaram diferentes óleos utilizando metodologias variadas e a melhor relação que encontraram para a viscosidade dos óleos pesados foi em relação a quantidade total de asfaltenos e resinas somados. Isso se deve possivelmente ao mecanismo de interação entre os asfaltenos e resinas, sendo que essas últimas atuam como agentes peptizantes⁹ para os agregados de asfalteno. No entanto, essa função das resinas é afetada pela temperatura do sistema²⁶, conforme descrito por Saal e Pfeifer.

Quanto ao tamanho dos agregados formados, diferentes grupos estudaram os asfaltenos utilizando técnicas de espalhamento tanto de elétrons quanto de nêutrons, mas a maior parte desses estudos foi realizada com o asfalteno extraído e posteriormente solubilizado em tolueno utilizando técnicas diferentes como SAXS²⁷ e espectroscopia de correlação de fótons²⁸. Fenistein e Barré²⁹ mostraram, por exemplo, que a agregação dos asfaltenos segue o previsto pelo modelo de RLCA (“reaction limited cluster aggregation”) o qual prevê determinados valores de fractal e distribuição de massas de agregados de asfaltenos. Os agregados de asfalteno apresentam diferentes tamanhos dependendo da técnica de análise, como por exemplo, Sheu³⁰ que utilizando uma técnica de espalhamento de raios-X em baixo ângulo obteve um raio de giro de aproximadamente 26,7 Å considerando um agregado esférico, enquanto que utilizando a técnica de fluorescência o raio encontrado foi de 19,7 Å.

2. Objetivos

Entender melhor a origem da alta viscosidade de dois óleos pesados obtidos de diferentes poços brasileiros, verificando desse modo o efeito da concentração dos asfaltenos e também do tamanho dos agregados de asfalto presentes no óleo.

Além disso, verificar a possibilidade de redução drástica da viscosidade utilizando aditivos de diferentes classes, estudando o efeito dos mesmos sobre os agregados de asfaltenos. Para isso algumas das classes de substâncias utilizadas foram solventes, surfatantes/dispersantes, polímeros/copolímeros, derivados de aromáticos, etc. Identificar outras possíveis metodologias para desagregação do asfalto como os chamados efeitos físicos que constituem em choque térmico, alto cisalhamento e ultrassom. Além dos efeitos sobre a reologia, estudar o papel dos aditivos sobre a microestrutura dos agregados presentes no óleo utilizando técnicas como espalhamento de raios-X em baixo ângulo.

3. Parte Experimental

Inicialmente foram selecionados óleos pesados de dois poços diferentes, que serão aqui nomeados como OF1 e OF2. A fim de garantir maior homogeneidade nos resultados foram recebidos e utilizados 200L de óleo, de modo que fosse utilizado o mesmo óleo ao longo de todo o projeto. Os óleos foram, então, divididos em bombas de 20 L e acondicionados em local com condições de temperatura controlada, 24 °C. Alguns experimentos tais como o uso de solventes e também ensaios físicos, descritos nos itens 3.4 e 3.5 dessa parte experimental, foram realizados a fim de verificar o efeito dos mesmos sobre o óleo e durante esses experimentos notou-se separação de fases, o que levou a análise de quantidade de água desses óleos. A mesma foi realizada pela técnica de Karl Fischer utilizando uma solução de metanol e tolueno 3:7. Esses experimentos indicaram a presença de 12 e 30 %m/m de água para OF2 e OF1, respectivamente. Com base nesse resultado e a fim de reduzir as interferências no sistema como partição dos solventes utilizados entre água e óleo, ou até mesmo variação da fração leve do óleo, realizou-se a secagem de uma grande quantidade do óleo conforme descrito no item 3.1 a seguir. Além desses óleos mais pesados foram recebidos, em pequenas quantidades, três outros óleos OF3, OF4 e OF5, com maior °API para comparações entre as diferenças das propriedades dos óleos pesados, mas nesse caso não houve nenhum tratamento prévio do óleo devido a baixa concentração de água nas amostras. A seguir, na Tabela 2 encontram-se as propriedades dos óleos, sendo que algumas delas °API, concentração de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa da Petrobras S/A. Já as propriedades como concentração de água, viscosidade inicial aparente e concentração de asfaltenos insolúveis em n-pentano ou n-heptano foram determinadas após recebimento das amostras e a metodologia utilizada encontra-se descrita nos próximos tópicos da parte experimental.

Tabela 2: Propriedades dos 5 óleos estudados: °API, quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos determinados por SARA (dados fornecidos pelo Centro de Pesquisa da Petrobras) e quantidade de água e asfalteno C5I e C7I determinados por precipitação em n-pentano e n-heptano.

Óleo	OF1	OF2	OF3	OF4	OF5
°API	11,0	12,3	18,3	23,0	27,9
Saturados* (% m/m)	39,5	37,7	43,4	68,8	53
Aromáticos* (% m/m)	27,5	34,7	24,6	13,4	24
Resinas* (% m/m)	21,9	23,3	30,4	17,8	21
Asfaltenos* (% m/m)	11,1	4,3	1,6	<0,5	2,2
Concentração de água (% m/m)	30,0	12,0	-	-	-
Viscosidade aparente inicial (mPas)	3x10 ⁵ (40°C)	4x10 ⁴ (40°C)	1x10 ³ (25°C)	160 (25°C)	130 (25°C)
Asfaltenos C5I (% m/m)	18,8	11,5	5,5	-	3,6
Asfaltenos C7I (% m/m)	12,0	6,5	-	-	-

*resultados por SARA

3.1 Determinação do teor de água e desidratação dos óleos

Após os experimentos iniciais de reologia rotacional, observou-se a separação de fases com o cisalhamento da amostra no reômetro com a geometria placa-placa. Por isso, determinou-se a concentração de água presente no óleo através de titulação com o reagente de Karl Fischer (Vetec®), utilizando uma mistura de solventes tolueno:metanol, proporção 7:3, para solubilizar o óleo e, desse modo, obter a concentração de água. As concentrações de água para os óleos estão apresentadas na Tabela 2. A água foi retirada dos óleos sob

aquecimento e pressão reduzida, conforme procedimento descrito em patente³¹. Além da água, também houve perda de fração leve das amostras 17% m/m OF1 e < 2% m/m OF2. A maior perda para o óleo OF1 se deve a elevada viscosidade e maior concentração de água, o que fez necessário um maior tempo de secagem e conseqüentemente a maior perda. A fração leve não foi retornada ao óleo para garantir melhor reprodutibilidade dos resultados devido a possível perda de leves ao longo do tempo do projeto.

3.2 Extração de Asfaltenos

Para a extração de asfalto utilizou-se dois diferentes n-alcenos como floculante: n-pentano e n-heptano. A precipitação dos asfaltenos foi induzida utilizando-se excesso de floculante, ou seja, o n-alceno era adicionado em uma proporção de 40 mL para cada 1g de massa de óleo. O excesso de floculante foi utilizado para induzir a maior precipitação possível. A mistura foi deixada refluxando por 4 horas e o precipitado foi filtrado em funil de Büchner com papel filtro e o sólido obtido foi lavado com o próprio floculante em um extrator Soxhlet, deixado sob corrente de ar para secagem do solvente e então finalmente pesado. O sólido foi chamado de asfalto C5I, quando extraído com n-pentano, e de asfalto C7I, quando extraído com n-heptano. A porção contendo o solvente também foi secada para realização de alguns experimentos, como o descrito no item 3.8 e esta fração foi chamada de malteno C5 quando obtida com n-pentano e malteno C7 quando obtida com n-heptano.

3.3 Experimentos de reologia

As amostras foram analisadas em um reômetro Thermo Haake Rheostress1[®]. As geometrias utilizadas foram placa-placa com diâmetro de 35 mm e cilindro coaxiais de 20 mm. No caso do sensor placa-placa a amostra Foi

colocada sobre a base e o excesso retirado após ajustada a placa superior. Os cilindros coaxiais foram utilizados apenas para os óleos de maior °API.

Realizaram-se três tipos de experimentos: um ensaio rotacional e dois oscilatórios. Para as amostras de avaliação de redução de viscosidade foi realizado somente o ensaio rotacional com uma varredura de taxa de cisalhamento de 0,05 à 100 s⁻¹ a uma temperatura fixa, sendo no caso dos aditivos de 40 °C. Em alguns casos também foram realizados experimentos de reologia oscilatória, sendo que um primeiro ensaio realizado consistia em uma varredura de amplitude, ou seja, fixava-se um valor de frequência de oscilação de 5 Hz e variava-se a tensão de cisalhamento aplicada na faixa de 0,03 à 100 Pa. Com isso, obteve-se um gráfico de módulo elástico, G', e módulo viscoso, G'', em função da tensão de cisalhamento, a fim de verificar em qual tensão o material encontrava-se na região de viscoelasticidade linear. Depois de determinada a tensão de cisalhamento realizou-se uma varredura de frequência na faixa de 0,01 à 100 Hz a tensão constante.

3.4 Ensaio Físicos

Tanto os óleos originais quanto os óleos secos foram submetidos a diferentes tratamentos físicos, como banho com ultrassom, alto cisalhamento, alta temperatura e choque térmico. O experimento no ultrassom consistiu na imersão das amostras em banho com ultrassom com potência média por 30 min, após esse período as amostras foram retiradas do ultrassom e analisadas no reômetro e também por espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS). Já as amostras submetidas a alto cisalhamento foram preparadas utilizando um aparelho de agitação Turrax[®] durante 4 min com rotação de 14.000 rpm. A amostra foi posteriormente colocada na cela do reômetro e aguardou-se cerca de 2 min para que a amostra atingisse a temperatura de 25°C. O teste em alta temperatura consistiu em manter as amostras à 80°C durante 6h e posterior análise da

viscosidade à 25°C. Já no caso do choque térmico aqueceu-se a amostra à 80°C por uma hora e em seguida colocou-se a amostra em nitrogênio líquido (T=-196°C). Em seguida, colocou-se a amostra de óleo no reômetro e obteve-se a curva de fluxo a 25°C. Nesse caso, análises de SAXS também foram realizadas a fim de verificar alterações na microestrutura dos óleos.

3.5 Aditivos

Para avaliar o efeito de aditivos no comportamento reológico dos óleos foram testados diversas classes de aditivos (descritos no anexo B) entre eles solventes, alcoóis, surfatante/dispersante, polímeros/copolímeros, aromáticos, etc. Para comparação dos diferentes aditivos foram pesados em um frasco de vidro aproximadamente 4 g de óleo e 10.000 ppm do aditivo, o que é equivalente a 1 %m/m. Depois de pesados o óleo e o aditivo, a mistura foi homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro e aquecida à 50 °C por 15 min. Depois de 24 h as amostras foram analisadas no reômetro à 40 °C em uma faixa de taxa de cisalhamento de 0,05 à 100 s⁻¹.

Alguns dos aditivos foram testados em outras concentrações a fim de verificar se havia algum efeito diferenciado em concentrações menores ou maiores que 1 %m/m. A faixa de concentração variou de 300ppm (0,03%m/m) a 20.000 ppm (20 %m/m). Para todos os casos seguiu-se o mesmo protocolo de preparo descrito anteriormente.

Além dos aditivos simplesmente colocados nas amostras, realizou-se algumas reações de metilação, a fim de verificar se haveria algum efeito sobre o comportamento reológico final. A reação e os resultados estão apresentados no anexo C.

3.6 Medidas de Espalhamento de raios-X em baixo ângulo-SAXS

Os experimentos de raios-X em baixo ângulo foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas. Um feixe de comprimento de onda de 1,55 Å foi incidido sobre a amostra, que preencheu o porta amostra com janelas (fitas) de Kapton, e o feixe espalhado incidia sobre um detector em duas dimensões. Um esquema do feixe incidente e espalhado e as variáveis envolvidas, está apresentado na Figura 6.

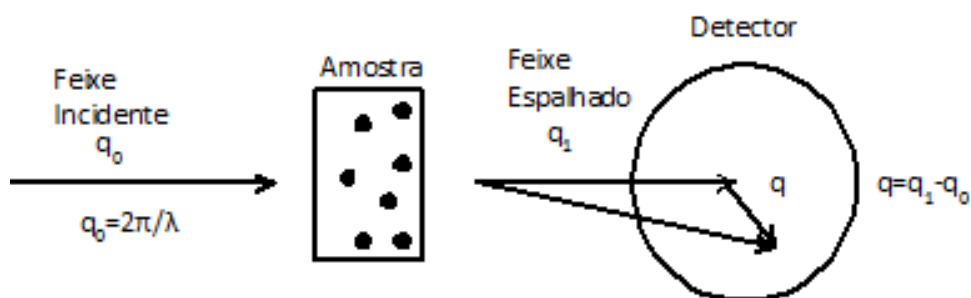


Figura 6: Esquema indicando os feixes de raios-X incidente e espalhado em baixo ângulo.

O detector foi mantido a uma distância fixa em relação a amostra, permitindo desta forma, acessar os parâmetros característicos dos objetos espalhadores presentes nas amostras dos óleos.

Devido ao uso do detector em duas dimensões obtém-se a imagem da intensidade em função do vetor de espalhamento, a qual é integrada, obtendo-se assim as curvas de intensidade de espalhamento, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q . O valor de q é inversamente relacionado à distância medida no material, ou seja, quanto maior o valor de q menor a dimensão do material que espalhará os raios x. Utilizando o programa Sasfit_0. 93.1 foram ajustadas as

curvas com a equação unificada proposta por Beaucage²⁴. Com esta equação obtiveram-se os parâmetros como raio de giro e forma das estruturas presentes no material.

3.7 Efeito de Concentração- Reconstituição e Recomposição do óleo.

Para verificar o efeito da concentração de asfaltenos na amostra foram realizado o seguinte experimento. A etapa inicial, consistia na extração dos asfaltenos insolúveis em n-pentano, asfaltenos C5I, de acordo com o item 3.2 obtendo-se desse modo a fração isenta de asfaltenos chamada aqui de malteno C5. Para o preparo das amostras o malteno C5 foi adicionado em diferentes proporções ao óleo OF1s de modo que a concentração total final de asfalteno C5I na amostra variasse na faixa de 1 à 20 %m/m. Após a adição do malteno a amostra foi então agitada e sua reologia foi então avaliada por ensaio rotacional conforme descrito anteriormente no item 3.3.

4. Resultados

4.1 Caracterização reológica das amostras

A etapa inicial consistiu na obtenção das curvas de fluxo de ambos os óleos OF1 e OF2. Os ensaios foram realizados com as amostras sem que fosse aplicado nenhum tratamento prévio. Inicialmente realizou-se uma varredura dos óleos com a taxa de cisalhamento variando de 0,5 a 60 s⁻¹. O óleo OF1 apresentou uma viscosidade inicial de aproximadamente 350.000 mPa.s, como observado na Figura 7 (a) e o óleo OF2 de 37.000 mPa.s, como observado na Figura 7 (b).

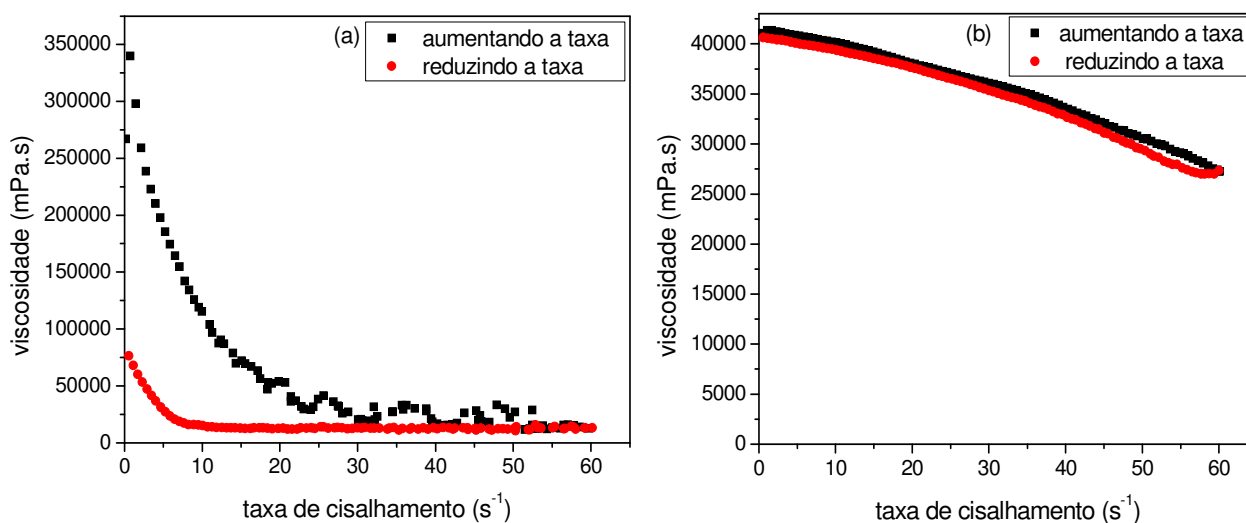


Figura 7: Curvas de fluxo para os óleos OF1 (a) e OF2 (b). Em preto corresponde ao aumento da taxa de 0 a 60 s⁻¹ e em vermelho a diminuição da taxa (de 60 a 0,5 s⁻¹) a 25°C.

Nota-se que nos experimentos de curva de fluxo para o óleo OF1 há diferença no comportamento das curvas apresentadas de acordo com o sentido de

variação da taxa de cisalhamento, ou seja, de acordo com o aumento ou a redução. No caso da curva com taxa de cisalhamento crescente (curva preta Figura 7(a), em taxas superiores a 20 s^{-1} observa-se a presença de regiões onde ocorre variação da viscosidade, a qual pode ser explicada devido a separação de fases água-óleo que ocorre durante o cisalhamento da amostra. Isso pôde ser confirmado devido à formação de gotículas de água no exterior da amostra de óleo entre as placas. Com a formação do filme aquoso o comportamento observado com a redução da taxa de cisalhamento, curva em vermelho, não será o mesmo. Já para o óleo OF2 não há variação significativa quanto ao processo de aumento e redução da taxa de cisalhamento do material, a pequena variação apresentada se deve ao escoamento do óleo para fora das placas durante o experimento.

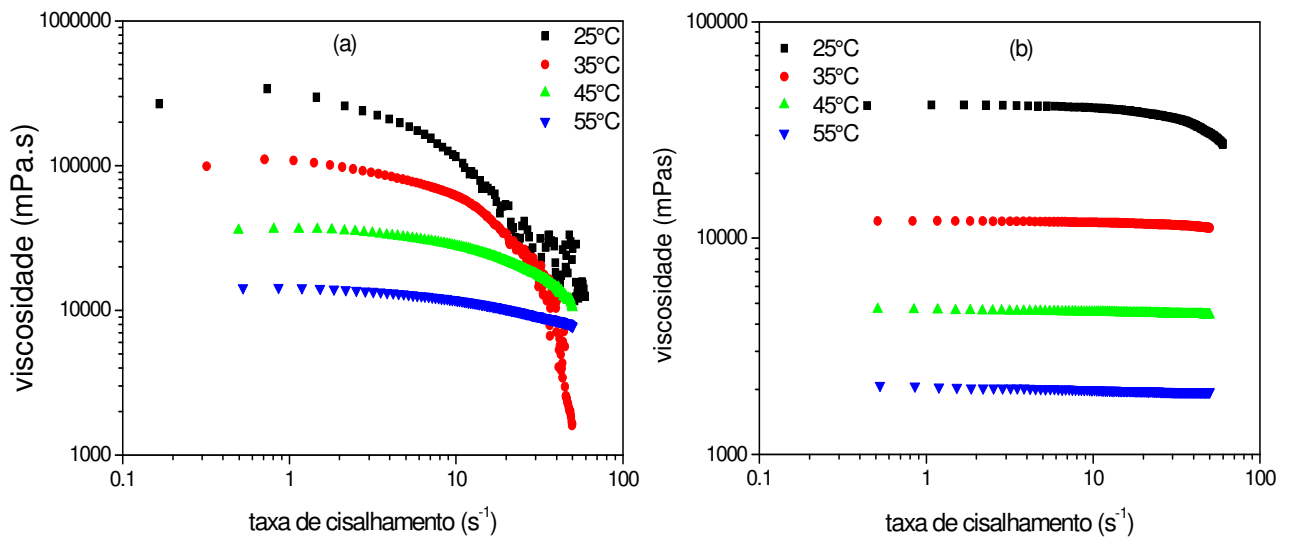


Figura 8: Curvas de fluxo obtidas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C para os óleos (a) OF1 e (b) OF2. Região destacada em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.

Após determinadas as melhores condições de análise para o óleo original, foram obtidas as curvas de fluxo para os óleos nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C. A cada 10 °C de aumento na temperatura há uma redução da viscosidade do óleo de 50 a 75 % em relação à viscosidade na temperatura anterior dependendo do óleo. Apesar da variação de viscosidade a cada 10 °C ser diferente para cada óleo, a redução total da viscosidade de 25 para 55 °C é de aproximadamente 95 %.

Além das curvas de fluxo foram realizados ensaios oscilatórios das amostras. Nesse tipo de ensaio realiza-se inicialmente um experimento de varredura de tensão (Figura 9), ou seja, varia-se a amplitude de oscilação da geometria para que seja determinada a faixa de tensão, a uma frequência fixa, na qual os módulos elásticos e viscosos do material são constantes e independentes da tensão aplicada. Quando isso ocorre diz-se que o material encontra-se na região de viscoelasticidade linear.

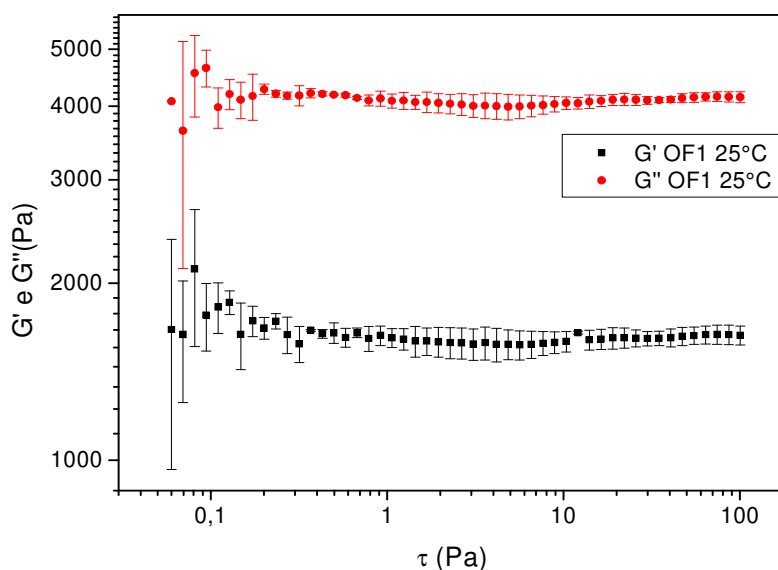


Figura 9: Ensaio reológico de varredura de tensão para o óleo OF1 a 25°C.

Em seguida, baseado no experimento de varredura de amplitude, escolhe-se a tensão para que seja realizado o experimento de varredura de frequência. A seguir, na Figura 10, é possível verificar o comportamento dos módulos elásticos, G' , e viscoso, G'' , para os óleos originais com o aumento de temperatura. Os experimentos foram feitos em triplicata e se mostraram bastante reproduzíveis.

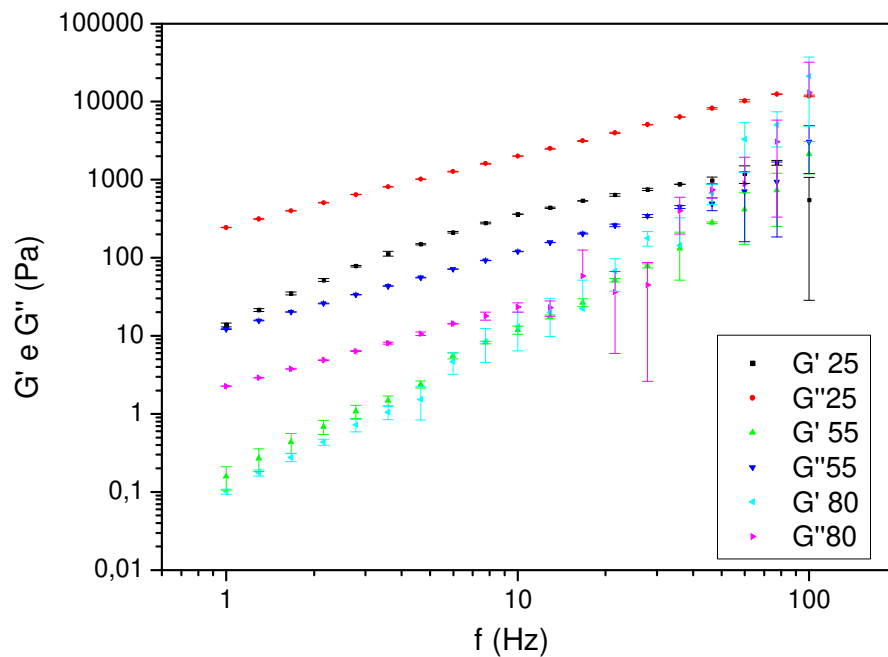


Figura 10: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para o óleo OF2 nas temperaturas de 25, 55 e 80°C. Para cada temperatura foram realizadas triplicatas das curvas.

O material apresentou uma região de comportamento linear para o experimento de varredura de amplitude possibilitando o estudo da variação dos módulos com a frequência de oscilação. Observa-se que com o aumento da temperatura ocorre uma queda tanto nos valores dos módulos elástico quanto no de perda. Todavia, o comportamento dos módulos com o aumento da frequência se altera levando a um aparente cruzamento dos módulos em que há quase uma inversão dos módulos, ou seja, com módulo elástico maior que o módulo viscoso

em altas frequências de oscilação. Com o aumento da temperatura essa frequência de inversão ocorre em frequências menores. A seguir na Figura 11, encontram-se as curvas para o óleo OF1.

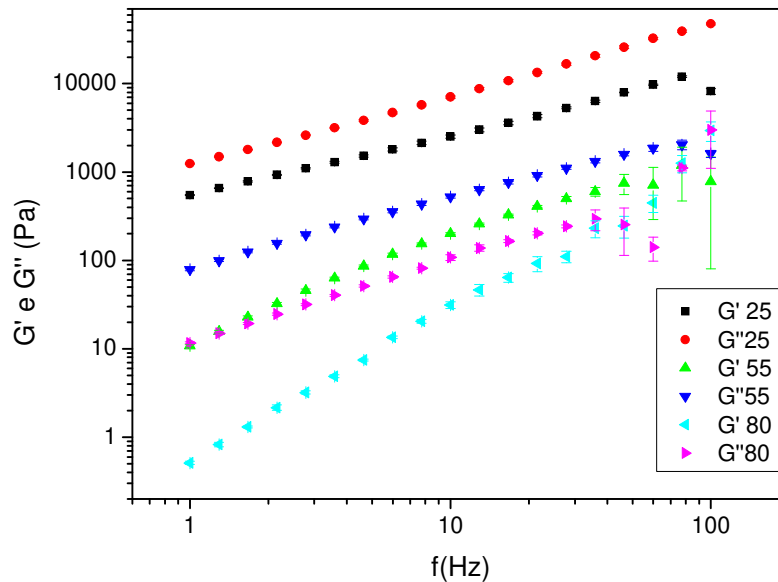


Figura 11: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para OF1 em diferentes temperaturas.

A relação entre as curvas do módulo viscoso e módulo elástico do óleo OF1 é semelhante à obtida para o óleo OF2, ou seja, diminuição nos valores dos módulos e surgimento de um ponto de cruzamento onde há a inversão entre G' e G'' , ou seja, G' passa a ser maior que G'' em altas frequências na temperatura de 80°C. A tendência a inversão dos módulos em alta frequência que ocorre a 80 °C para OF1 também ocorre para OF2 a 55 e 80 °C.

As análises a diferentes temperaturas, 25 e 55 °C, também foram realizadas para os óleos leves, OF3, OF4 e OF5 para que fosse avaliada a relação dos módulos com as diferentes composições dos óleos. As curvas encontram-se no Anexo A.

Tanto os óleos leves quanto os pesados apresentaram as mesmas tendências para os módulos em função da frequência com o aumento de temperatura, ou seja, a partir de certa temperatura as curvas deixam de ser paralelas e a inclinação da curva de G' torna-se maior, tendendo a inversão de valores (G' passa a ser maior que G'') em altas frequências diferindo apenas nas magnitudes dos módulos. Essa tendência de inversão dos módulos em altas temperaturas ocorre quando os módulos encontram-se na faixa de valores de 10 e 1 Pa para G'' e G' respectivamente. A variação de valores dos módulos para os diferentes óleos em diferentes temperaturas pode estar relacionado a quantidade de agregados presente nos óleos devido a maior interação dos agregados quando em altas concentrações. No entanto, em altas frequências grande parte do sinal observado se deve a inércia do motor e rotor em conjunto.

Com esses resultados verifica-se que há dois fatores que aparentemente influenciam o comportamento das curvas oscilatórias, sendo eles a temperatura e a concentração de asfaltenos. Note que é necessário uma temperatura maior para verificar o mesmo comportamento reológico observado em óleos com menores concentrações de asfaleno. No entanto, na temperatura de 80 °C a viscosidade do sistema é baixa, o que faz com que o sistema estudado esteja muito próximo do limite do aparelho. No entanto, o comportamento das curvas para óleos com menor concentração de asfaleno e também a altas temperatura mostraram-se semelhantes e devido a reprodutibilidade dos experimentos indicam que há alguma alteração no sistema relacionado a temperatura e quantidade de asfaltenos.

4.2 Influências de processos físicos e químicos

Sabe-se que os agregados de asfaltenos são sistemas autoorganizados e que possuem estruturas na ordem de nanômetros, podendo ser caracterizados como sistemas coloidais. Há dois tipos de sistemas coloidais: os

termodinamicamente estáveis como, por exemplo, os agregados de surfatantes como micelas ou cristais líquidos, e os instáveis, que podemos chamar genericamente de dispersões. Sabe-se que para sistemas termodinamicamente estáveis, como microemulsões, é necessária uma grande quantidade de aditivos com concentrações similares a da fase dispersa para que haja uma desestabilização do sistema^{32,33}. Isso ocorre, pois o aditivo deve atuar nas interações entre as moléculas. Já no caso de outras dispersões em geral, que não são termodinamicamente estáveis, como uma emulsão, é possível colapsar o sistema com apenas pequenas perturbações no sistema tanto na composição (concentração baixa, pois precisa alterar apenas a superfície do agregado) como distúrbios físicos, por exemplo, agitação mecânica. No entanto em algumas situações, as dispersões podem apresentar estabilidade cinética, tal que dificulta a verificação de separação de fases. O ponto relevante para este estudo é que as perturbações físicas só podem afetar as propriedades das dispersões

No caso do petróleo vários estudos indicam que há modificações físicas em óleos com o decorrer do tempo, ou sob ação de campos gravitacionais (centrifugação). Isto indica que petróleo tem características de dispersão, ainda que não se descarte a presença de agregados termodinâmicos. Por isso, depois da análise reológica inicial os óleos foram submetidos a ensaios mecânico (agitação intensa), térmico e com ultrassom, item 3.4 parte experimental, com o objetivo de verificar se estas perturbações poderiam produzir alguma modificação nas propriedades reológicas dos óleos.

4.2.1 Processos Físicos

Relembrando as condições experimentais, as amostras de ultrassom foram imersas em banho com ultrassom por 30 min (potência média) e posteriormente analisadas. Para o cisalhamento utilizou-se uma rotação de 14.000 rpm durante 4 min e aguardou-se o retorno da amostra a 25 °C para análise no reômetro. Já o

teste com aquecimento consistiu em manter as amostras à 80°C durante 6 h e colocou-se a amostra no reômetro a 25°C para a análise. Os resultados para o óleo OF1 original antes e após os tratamentos encontram-se na Figura 12 e para o óleo OF2 no Anexo A.

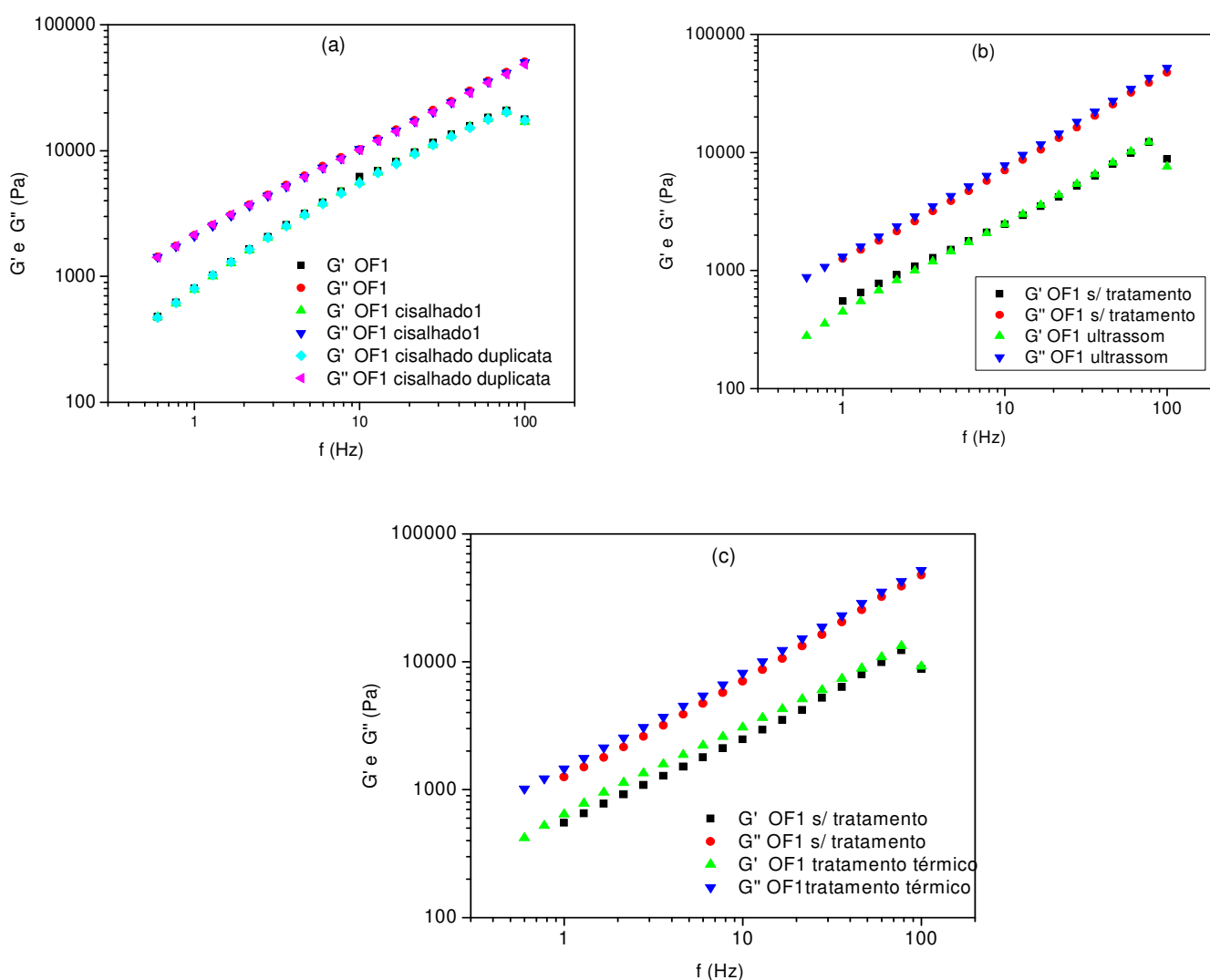


Figura 12: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para o óleo OF1 original sem tratamento comparado com amostras de óleo após os diferentes ensaios, (a) mecânico, (b) ultrassônico, (c) térmico 25°C. Curvas em duplicata com desvio de $\pm 3\%$.

Observando os dados acima não é possível constatar nenhuma variação do comportamento reológico do sistema após os tratamentos físicos, ou seja, os tratamentos tais como aquecimento e rápido resfriamento, ultrassônico e mecânico não foram suficientes para promover perturbações nos agregados de asfaltenos presentes nos óleos. Outra possibilidade é que ocorreu a perturbação, mas a recuperação do sistema é muito rápida sendo necessário apenas o tempo de manipulação do material para que se reorganizassem. Portanto esses ensaios são um indicativo de que o sistema pode não estar em uma situação metaestável como pensado inicialmente para dispersões em geral.

4.2.2 Processos Químicos

Assim como discutido no item anterior 4.1, há dois tipos de sistemas coloidais: aqueles que são termodinamicamente estáveis e os que não são. Para afetar as propriedades dos termodinamicamente estáveis com o uso de aditivos é necessária grandes concentrações de um aditivo a fim de alterar a estabilidade desse colóide, uma vez que precisa-se alterar as interações entre moléculas. No entanto, para afetar a estabilidade de colóides que não são estáveis termodinamicamente, como uma emulsão, precisa-se apenas de pequenas quantidades de um aditivo que altere as propriedades do meio e consequentemente promova o colapso do sistema. Devido aos indicativos de comportamento de dispersões observado para óleos testaram-se diversos aditivos com a intenção de desestabilizar o sistema, alterando drasticamente a reologia final do óleo. A idéia inicial era a do uso de aditivos em pequenas concentrações, sabendo que a quantidade necessária de aditivo estaria ligada ao tipo de colóide que é observado no óleo. Desta forma, outra etapa do trabalho consistiu no estudo da adição de diferentes solventes a fim de verificar os efeitos desses no comportamento mecânico dos óleos. A seguir, na Figura 13, encontram-se os módulos elásticos e viscosos para o óleo com diferentes aditivos.

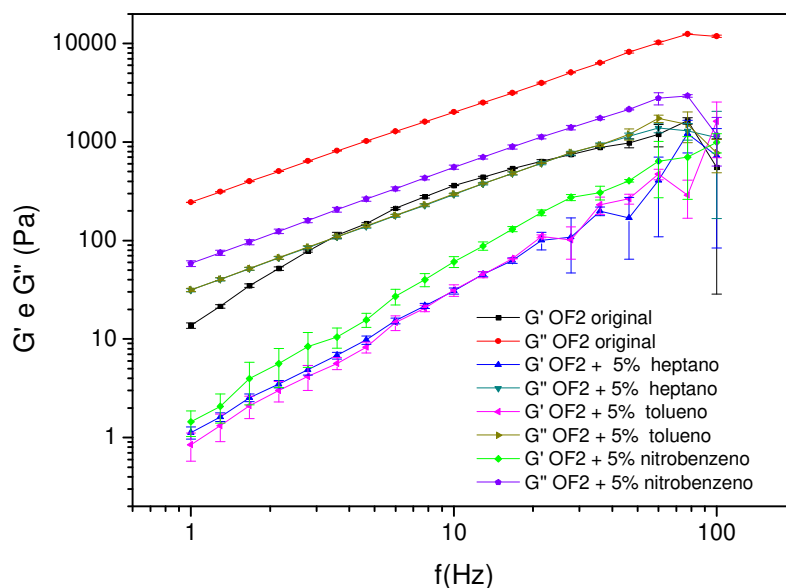


Figura 13: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para as amostras OF2 original puro e na presença de 5 % de diferentes solventes n-heptano, tolueno e nitrobenzeno.

Observa-se que há uma redução de ambos os módulos quando se adiciona solvente ao óleo OF2 original, mas quando comparado o efeito entre os solventes não é possível observar variações significativas para solventes de caráter diferentes tais como alifático e aromático. Já no caso do óleo OF1, Figura 14 abaixo, nota-se que o caráter do solvente utilizado influencia o comportamento reológico do material, mas devido à presença de água tanto no óleo OF1 e OF2 não é possível afirmar se os efeitos observados se devem exclusivamente ao uso dos solventes devido à ocorrência de particionamento do solvente entre a água e o óleo.

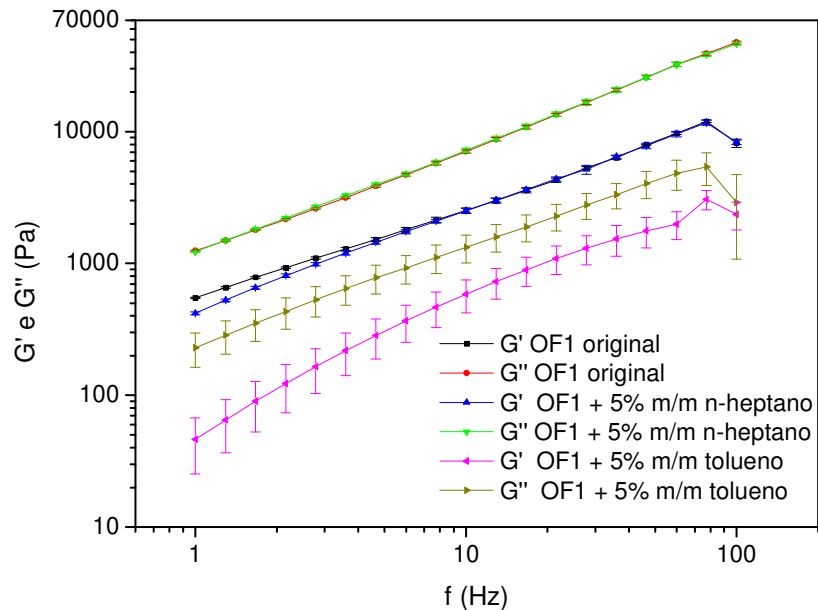


Figura 14: Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' para as amostras OF1 original puro e na presença de 5 % em massa de diferentes solventes n-heptano e tolueno.

Devido a uma possível partição dos aditivos entre o óleo e o meio aquoso optou-se por extrair a água ao máximo, com tratamento sob vácuo e atmosfera reduzida, item 3.1 da parte experimental, a fim de evitar a interferência da mesma nos estudos a seguir. Além da retirada da água ficou determinado também que a fração leve, que era eliminada juntamente com a água, não deveria ser retornada ao óleo na tentativa de recompô-lo, pois a adição influenciaria na composição do óleo que poderia variar ao longo de todo o tempo do projeto.

4.3 Desidratação dos óleos

Inicialmente determinou-se a quantidade de água para os óleos e por titulação Karl Fischer chegou-se aos valores de $32 \pm 1\%$ em massa para OF1 e $12 \pm 1\%$ em massa para OF2. Depois de determinada a quantidade de água dos

óleos originais realizou-se uma secagem sob pressão reduzida e temperatura elevada de acordo com a patente³¹, o óleo obtido após a secagem foi nomeado de OF1 seco (OF1s) e OF2 seco (OF2s) e a quantidade final de água nesses óleos foi novamente determinada, chegando a um valor inferior a 1 %m/m de água. Os óleos de maior °API OF3, OF4 e OF5 já apresentavam um teor de água inferior a 1% m/m. Além disso, as frações leves retiradas dos óleos OF1 e OF2 durante a secagem não foram retornadas ao óleo a fim de evitar variações futuras na composição. A seguir encontram-se os estudos com os óleos secos.

4.3.1 Caracterização dos óleos secos

A seguir na Figura 15 (a) e (b) estão apresentadas as curvas dos óleos OF1 e OF2 antes e após a secagem, além disso, foram testadas duas metodologias para a secagem: uma apresentada pelo Cenpes (Norma 2499) e outra obtida de uma patente³¹. A fim de diferenciar a nomenclatura dos óleos quando o óleo utilizado for aquele antes da secagem será utilizado o termo original e após a secagem será utilizado apenas óleo OF1s e OF2s.

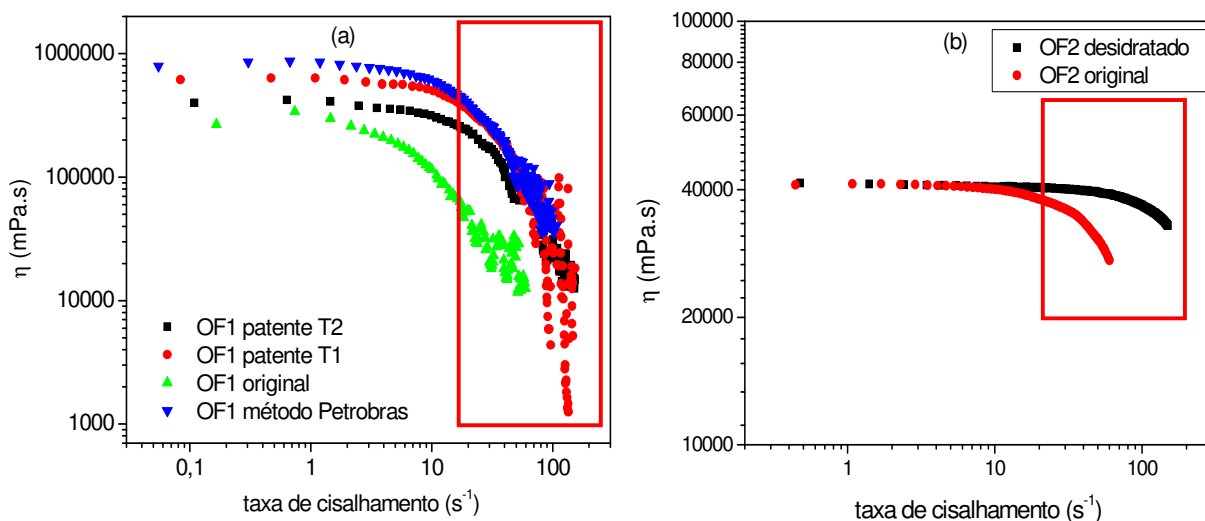
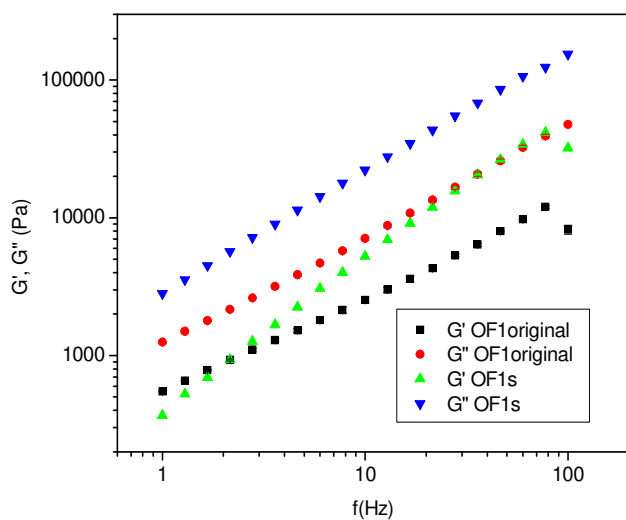
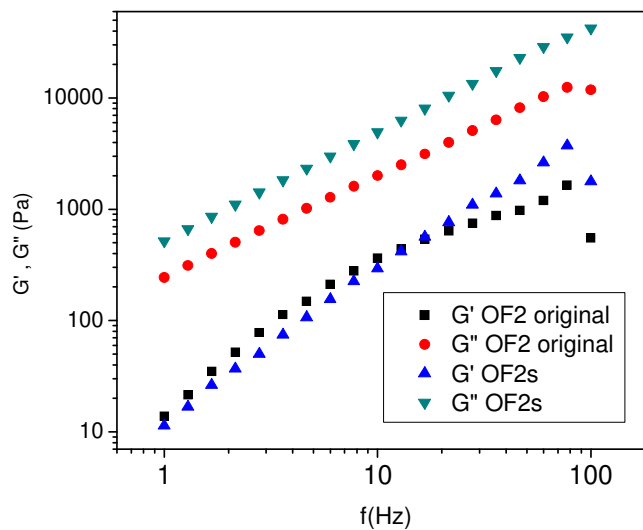


Figura 15: Comparação entre as curvas de fluxo dos óleos antes e após a retirada da água, (a) OF1 original e seco com diferentes métodos patente em duas temperaturas diferentes T1 (80 °C) e T2 (95 °C) e norma Petrobras, (b) OF2 original e seco apenas pelo método descrito em patente. Região destacada em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.

No caso do OF1 a presença de água afeta mais a viscosidade do material do que para OF2, isso ocorre devido a elevada quantidade de água presente. A retirada de água do óleo OF1 provocou um aumento significativo em sua viscosidade, devido a retirada também dos leves. Após a remoção da água dos óleos OF1 e OF2, foram realizados os mesmos testes semelhantes aos óleos originais. A seguir na Figura 16 encontram-se respectivamente os ensaios oscilatórios comparativos na temperatura de 25 °C para o óleos OF1 e OF2 como recebidos e desidratados.



(a)



(b)

Figura 16:Ensaio reológico de varredura de frequência. Curvas dos módulos G' e G'' a 25°C para o óleos óleos (a) OF1 e (b)OF2 como originais e desidratados.

Pode-se observar que os módulos elásticos e viscosos do óleo OF1 são significativamente maiores quando o conteúdo de água é reduzido. O efeito é pequeno no caso do OF2. Já o comportamento dos óleos em diferentes temperaturas pode ser observado na Figura 17.

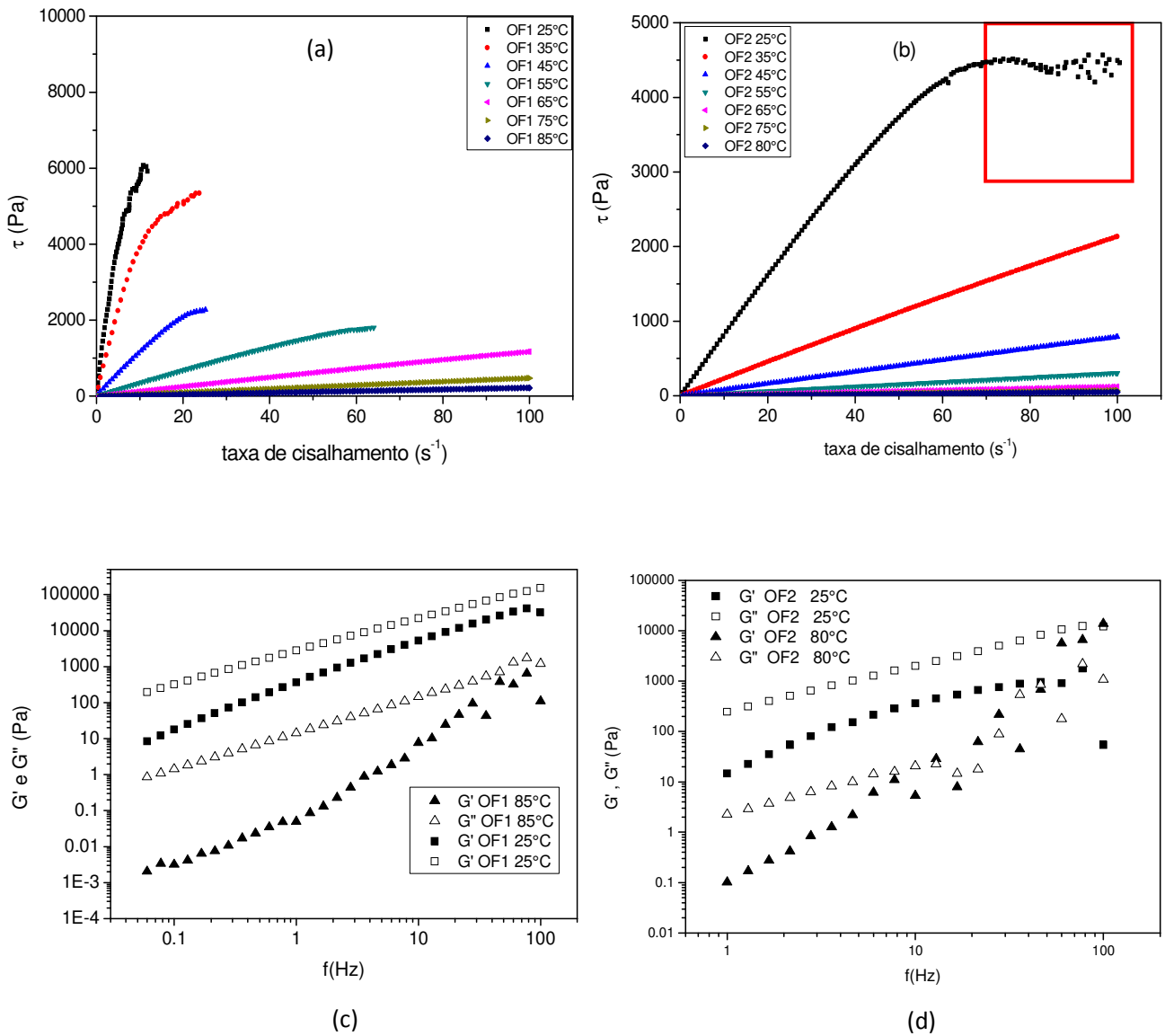


Figura 17: Ensaio reológico curvas de fluxo e varredura de frequência. Curvas de fluxo em diferentes temperaturas para (a) óleo OF1s e (b) OF2s e curvas dos módulos G' e G'' para o óleo OF1s (c) e OF2s (d). Regiões destacadas em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.

O óleo OF1s apresenta uma mudança de comportamento acima de 45 °C e as curvas a 25 e 35 °C apresentam grande flutuação para taxas de cisalhamento acima de 10 s⁻¹. Portanto, em baixas temperaturas, aparentemente os óleos não apresentam comportamento Newtoniano, uma vez que a variação da tensão de cisalhamento para uma mesma variação da taxa de cisalhamento é menor, ou seja, há um afinamento do material. Esse afinamento é observado nas curvas obtidas até a temperatura de 55 °C. A transição de comportamento pseudoplástico para Newtoniano ocorre aproximadamente a 65 °C para o óleo OF1s e por volta de 35 °C para o óleo OF2s.

Segundo Leseur²⁶, essa transição poderia ser explicada considerando o modelo em que os agregados de asfalto são formados por um núcleo mais denso formado por asfaltenos envolto por uma capa formada por resinas que atuam como peptizantes dos núcleos de asfaltenos. De acordo com esse modelo, o aumento de temperatura leva a solubilização dessa capa externa e o aumento do movimento Browniano das partículas, devido ao aumento da energia térmica, passa a ser predominante levando a uma resposta de um fluido Newtoniano. No entanto, em temperaturas menores, o movimento browniano não é tão pronunciado e por isso começam a aparecer efeitos viscoelásticos devido à força de cisalhamento aplicada na amostra e esses efeitos seriam os responsáveis pelo afinamento da amostra, levando a uma resposta típica de material pseudoplástico.

4.4 Processos Físicos

Tendo em mente a proposta do item 4.2, utilizou-se os processos físicos para verificar se o petróleo era um sistema coloidal termodinamicamente estável ou não, por isso após a desidratação dos óleos foram repetidos os ensaios físicos. Os ensaios foram repetidos a fim de verificar se mesmo após a desidratação haveria alterações drásticas no comportamento dos óleos. As curvas dos ensaios oscilatórios após os diferentes tratamentos encontram-se no Anexo A. Os

experimentos realizados foram os mesmos que os utilizados para os óleos originais, como cisalhamento, ultrassom, banho 80 °C e posterior resfriamento a temperatura ambiente. Além disso, realizou-se também um choque térmico mais drástico que consistia no aquecimento 80 °C e posterior imersão em nitrogênio líquido. Após esses ensaios tanto para os óleos originais quanto para os desidratados, não foram observadas alterações drásticas no comportamento reológico. A única alteração do comportamento reológico foi verificada para o óleo OF2s quando utilizado o cisalhamento, uma vez que há variação dos módulos devido a incorporação de ar ao sistema, verificado visualmente, durante o cisalhamento inicial.

4.5 Processos Químicos

Em seguida, antes e após a secagem do óleo verificou-se o efeito que determinados aditivos comerciais e não comerciais poderiam produzir na estrutura dos óleos pesados. A etapa inicial consistiu em utilizar um aditivo testado previamente em campo e que apresentasse efeito de redução de viscosidade com a finalidade de que esse aditivo fosse utilizado como base para desenvolver uma metodologia de análise em laboratório utilizando o reômetro. Para isso escolheu-se um aditivo comercial que será denominado aqui de aditivo A.

Para ambos os óleos, OF1s e OF2s, foram analisados o original e o seco e as curvas em preto referem-se ao óleo inicial antes da adição do material e as curvas coloridas são referentes as curvas dos óleos com os aditivos. As amostras foram analisadas a 40 °C, como sugerido por pesquisadores do Cenpes, e em diferentes concentrações do aditivo para verificar o efeito de concentração dos mesmos no óleo. A ordem de adição, agitação e aquecimento também foi estudada e encontra-se na Figura 18.

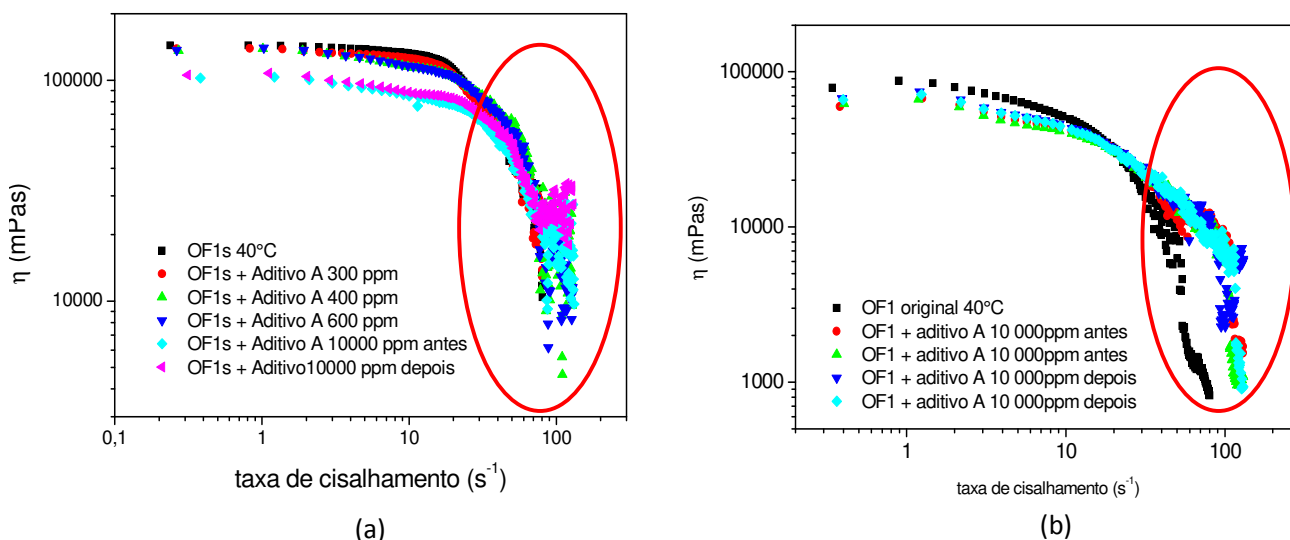


Figura 18: Curvas de fluxo do óleo OF1, (a), seco e (b) original. Óleos puros e com diferentes concentrações do aditivo A (cores) e ordem de adição antes do aquecimento ou após o aquecimento. Regiões destacadas em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.

Para o óleo OF1 desidratado observa-se que a redução de viscosidade com a concentração de 10.000 ppm do aditivo foi de 30 % enquanto que para o óleo original a redução foi de 16 %. A maior redução para o óleo desidratado se deve a maior viscosidade do mesmo, devido a ausência da fração leve que está presente no óleo original. Nessa concentração de 1 %m/m, foi avaliado se havia diferenças se a adição do produto era feita antes ou após o aquecimento e como é possível observar nos dois casos tanto para o óleo seco quanto para o original não há diferenças quanto a ordem da agitação e adição. Portanto, o procedimento final consistiu em adicionar o aditivo A, homogeneizar a temperatura ambiente e posteriormente com o frasco já fechado aquecer a 55 °C por 15 min e analisar as amostras 24 h depois.

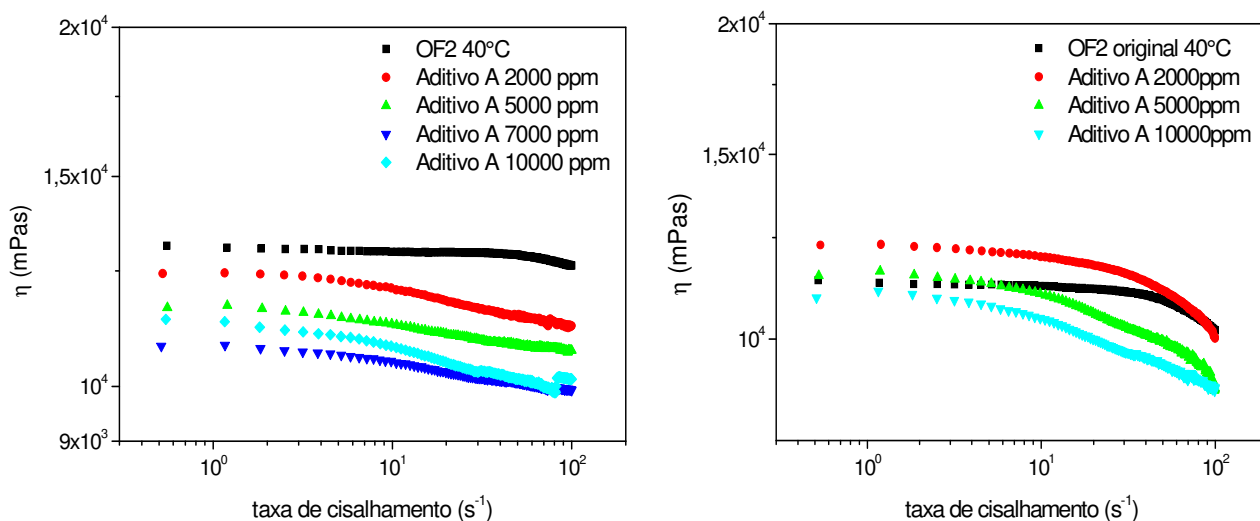


Figura 19: Curvas de fluxo a 40 °C para os óleos com diferentes concentrações do aditivo A (a) OF2s e (b) OF2 original.

O óleo OF2s apresentou redução na viscosidade a partir da concentração de 2.000 ppm, já no caso de OF2 original observa-se a redução da viscosidade com a concentração acima de 10.000 ppm. A redução obtida para o óleo desidratado se deve possivelmente ao solvente utilizado no preparo do aditivo, enquanto que a necessidade de grande quantidade de aditivo para verificar algum efeito indica que há possivelmente partição dos componentes dos aditivos entre a fase oleosa e aquosa.

Após o teste inicial com o aditivo comercial, fixou-se a concentração dos aditivos a ser testada em 10.000 ppm (1 %m/m), com posterior homogeneização na temperatura de 55 °C por 15min. Após 24 h deste procedimento, foram obtidas as curvas reológicas das amostras de óleo com os aditivos. A fim de avaliar se determinados aditivos seriam capazes de reduzir a viscosidade dos óleos pesados através de desagregação dos asfaltenos, foram realizados testes com diversas classes de substâncias tais como solventes, alcoóis e polímeros/copolímeros.

Um estudo mais aprofundado com algumas das classes de substâncias que apresentaram maior variação na viscosidade será descrito a seguir. Na busca de correlações entre os vários aditivos e os efeitos sobre a viscosidade, usou-se o parâmetro de Hildebrand de vários solventes como referência.

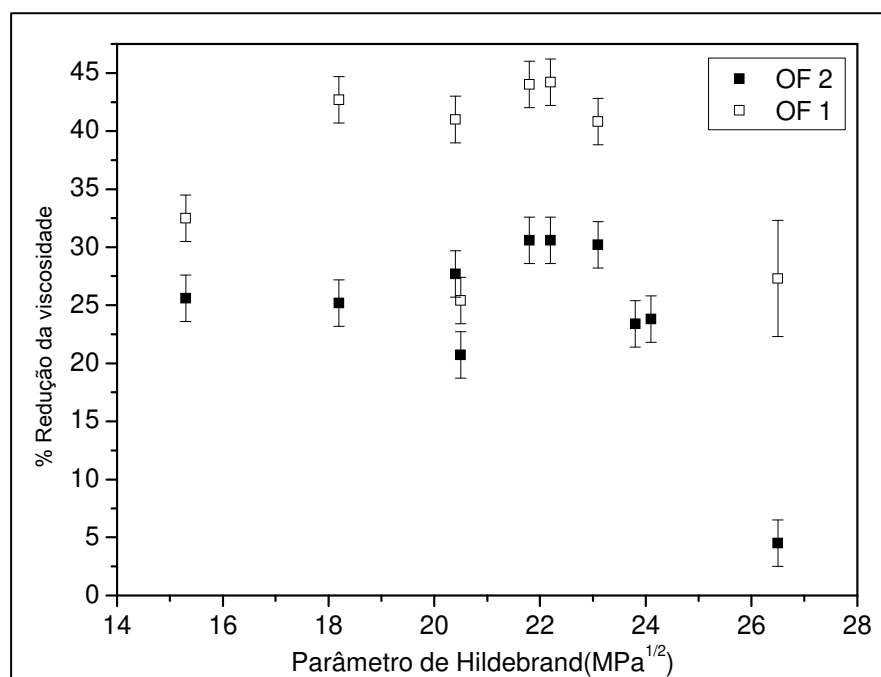


Figura 20: Redução da viscosidade aparente (%) em função dos parâmetros de Hildebrand³⁴ dos diversos aditivos utilizando 1% em massa dos solventes nos óleos OF1s e OF2s. n-heptano (15,3); tolueno (18,2); n-dodecanol (20,4); 1,4-dioxano (20,5); piridina (21,8); nitrobenzeno (22,2); n-butanol (23,1); álcool benzílico (23,8); fenol (24,1); álcool etílico (26,5).

Grande parte dos solventes utilizados foram solventes aromáticos e os que promoveram a maior redução de viscosidade foram aqueles na região do parâmetro de Hildebrand, δ , entre 18 e 23 MPa^{1/2}, região na qual geralmente se encontra o valor do parâmetro de Hildebrand dos asfaltenos. Segundo Gateau e colaboradores¹³, a polaridade do solvente importa tanto quanto a aromaticidade do mesmo, portanto além de possuir o parâmetro de Hildebrand próximo ao do asfalteno, outras características tais como aromaticidade e polaridade devem ser

avaliadas. Gateau e colaboradores¹³ também avaliaram a importância da polaridade utilizando o parâmetro de Hansen que inclui a contribuição de outros fatores tais como: a polaridade, forças de dispersão de London e também de ligações de hidrogênio. Eles observaram que quanto maior a polaridade do solvente maior a redução de viscosidade. No entanto, a viscosidade do solvente deve estar próxima a do hidrocarboneto utilizado como diluente e por isso os solventes com elevados parâmetros de Hansen para ligações de hidrogênio podem ser excluídos. A influência das contribuições aromáticas e da polaridade, neste estudo, pode ser observada no caso do 1,4-dioxano que não apresenta aromaticidade e nem polaridade e por isso não apresenta a mesma redução da viscosidade dos outros aditivos.

Além da adição de 1 % em massa dos solventes verificou-se também a possibilidade de efeitos sinérgicos. Para isso utilizou-se a combinação de alguns dos solventes que apresentaram melhores resultados, tais como, tolueno/nitrobenzeno, tolueno/piridina ou nitrobenzeno/piridina e em alguns casos misturas de alguns alcoóis com tolueno. No entanto, em nenhum caso observou-se uma melhora significativa dos resultados quando comparado aos solventes puros.

Além do teste em uma concentração fixa de aditivo, cujos resultados de redução de viscosidade encontram-se no Anexo B dessa tese, realizou-se também uma varredura de concentração para alguns solventes, tais como, o tolueno e n-heptano (neste caso para avaliar a importância da aromaticidade) a fim de verificar alguma alteração drástica com o aumento da concentração. Nesse caso, cada amostra foi preparada na concentração desejada, ou seja, não se utilizou a mesma amostra em diversos testes. As amostras com solventes foram preparadas na concentração desejada sem que houvesse a fase de aquecimento a 55°C para evitar a perda do mesmo. A seguir na Figura 21, encontra-se a redução da viscosidade em função da concentração de aditivo para o óleo OF2s.

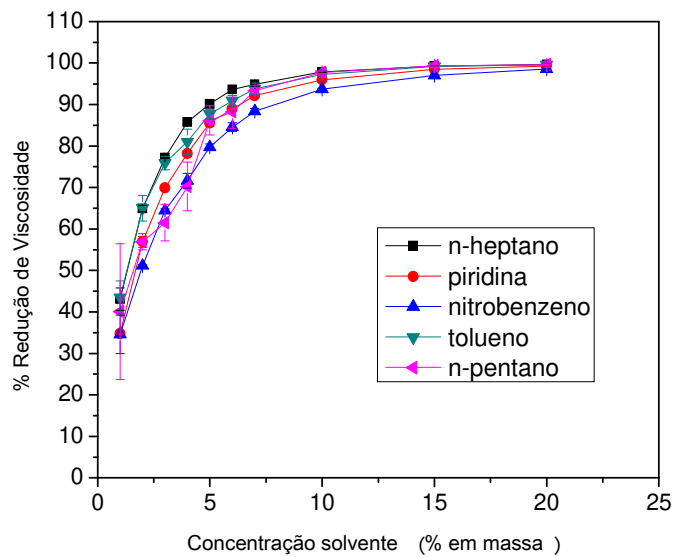


Figura 21: Porcentagem de redução da viscosidade do óleo OF2s em função da quantidade e da classe do aditivo utilizado: n-heptano, piridina, nitrobenzeno, tolueno e n-pentano.

No caso do óleo OF2s, o qual foi testado com diversos aditivos, não se nota grande diferença na diminuição da viscosidade, sendo que maiores reduções foram obtidas com n-heptano e tolueno. Nota-se também que para todos os solventes usados a maior redução da viscosidade é observada quando a adição de solvente é maior que 5% em massa. Nesta concentração, a redução de viscosidade é de aproximadamente 90 % independente do solvente testado. A pequena diferença observada entre os diferentes solventes é um indicativo de que nessa faixa de concentração avaliada é possível que não haja nenhuma interação específica. Em outras palavras, o efeito dos aditivos sobre os agregados de asfalto são mínimos e, a diminuição da viscosidade estaria então relacionada com a diluição dos mesmos.

Ainda na classe de solventes testaram-se algumas misturas comerciais que poderiam ser utilizadas em campo como, por exemplo, o diesel marítimo e uma mistura de solventes aromáticos. Nesse caso, utilizou-se o diesel marítimo por

dois motivos: por ser um fluido com maior concentração de aromáticos³⁵, entre 10 e 40%, do que o diesel automotivo; e pelo fato de que grandes quantidades deste combustível são utilizadas nas plataformas de exploração de petróleo, facilitando o acesso ao diesel. Quanto a mistura de aromáticos, a mesma é composta por substâncias tais como metiletilbenzeno e tri-metil-benzeno.

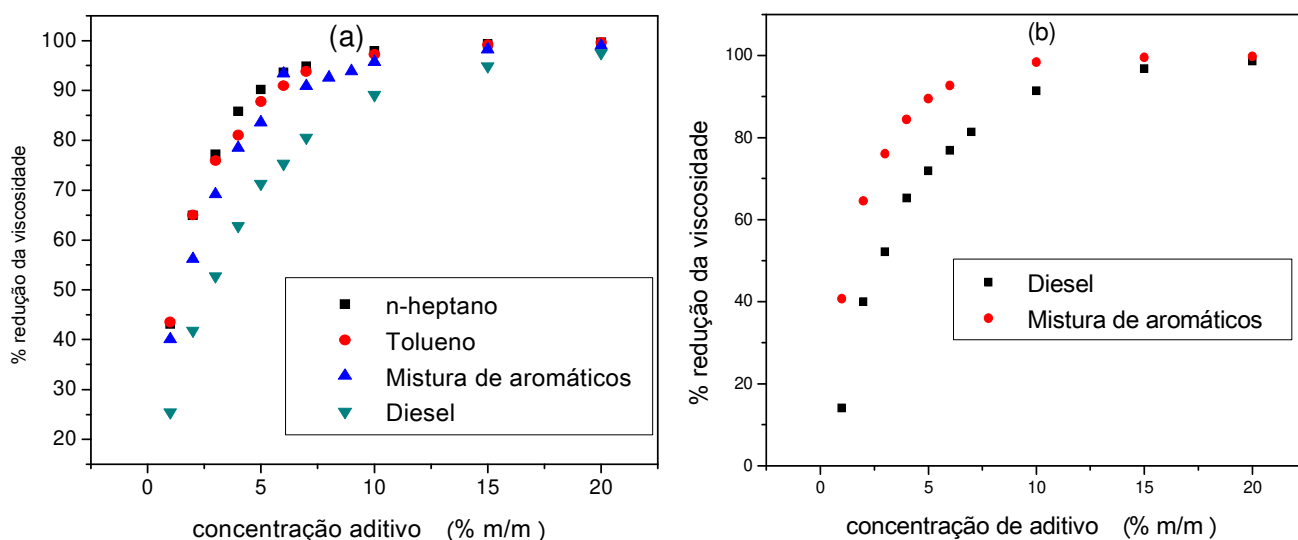


Figura 22: (a) Redução da viscosidade óleo OF2s à 25 °C em função da concentração (%m/m) de solvente e (b) redução da viscosidade com dois solventes para o óleo OF1s.

A mistura de aromáticos mostrou-se o solvente mais eficiente na redução da viscosidade dos óleos desidratados. Na figura 22 pode-se observar que para o óleo OF1s a redução foi de 40 % e para o óleo OF2s foi de 30 %. Essa redução é semelhante a apresentada quando utilizado os solventes puros. Ao comparar a mistura de aromáticos com o diesel marítimo, o primeiro apresenta melhor resultado, mas para aplicação em campo esse resultado não seria significativo, uma vez que para a mistura de aromáticos seria necessário o transporte do mesmo ao local de aplicação. Devido a esse motivo, utilizou-se o diesel marítimo

para solubilizar outros aditivos sólidos a fim de verificar se haveria melhor resultado com a solução, cujos resultados também se encontram no Anexo B.

Estudando-se a viscosidade dos solventes comerciais utilizou-se uma equação empírica denominada de lei de potência de Ostwald de Waele, $\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$, a qual encontra-se melhor descrita no capítulo de introdução, item 1.3. Foram preparadas amostras de óleo com diferentes concentrações de solvente e obteve-se uma curva de fluxo para cada uma dessas amostras. Ajustando a curva de fluxo da amostra com a equação de Ostwald obteve-se os parâmetros K e n para cada amostra. Através do índice do fluxo, n, é possível verificar o desvio do fluido do comportamento Newtoniano, ou seja, o quanto n é diferente de 1. A seguir, na Figura 23 (a), pode-se observar os índices, n, obtidos através do ajuste das curvas de fluxo utilizando a equação de Ostwald, sendo essas curvas obtidas para cada amostra de óleo OF1s com determinada concentração de solvente. Na Figura 23 (b) o parâmetro K obtido do mesmo modo que o n, sendo K um parâmetro relacionado a consistência do material.

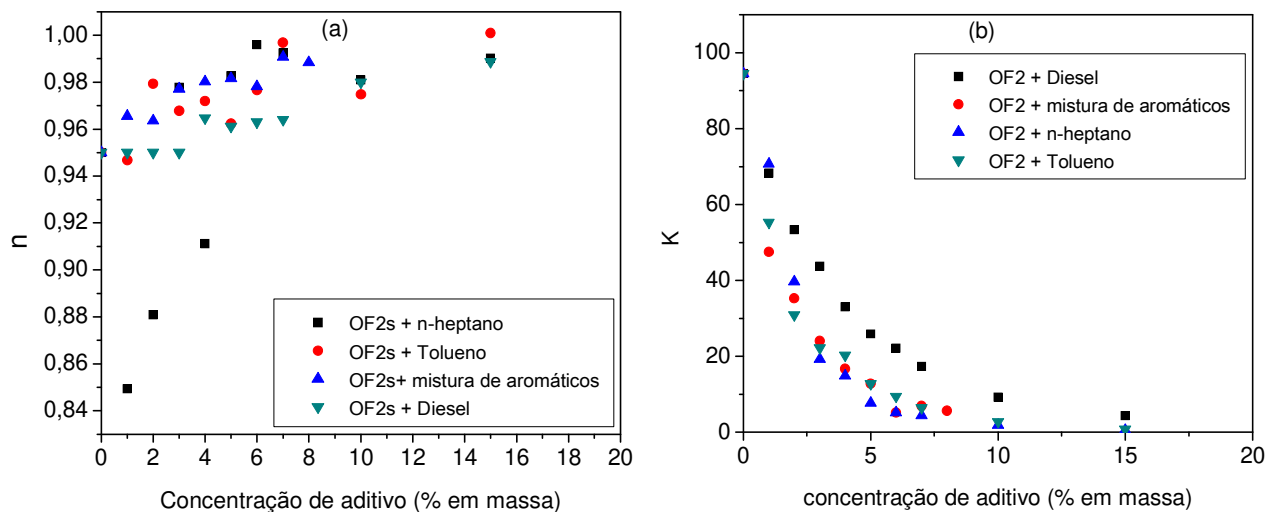


Figura 23: (a) Variação do índice de fluidez (n) do óleo contendo diferentes concentrações de aditivo e (b) índice de consistência (K) do material em função da concentração de aditivo. Parâmetros obtidos com as curvas de fluxo de cada amostra.

Observa-se também que para todos os solventes utilizados, o índice, n tende ao valor de 1, na medida que a concentração dos solventes aumenta, ou seja os solventes tendem a tornar o óleo um fluido com comportamento Newtoniano.

Os efeitos dos solventes sobre o comportamento reológico das amostras de petróleo também foram estudados na região linear (reologia oscilatória). Os resultados estão apresentados na Figura 24.

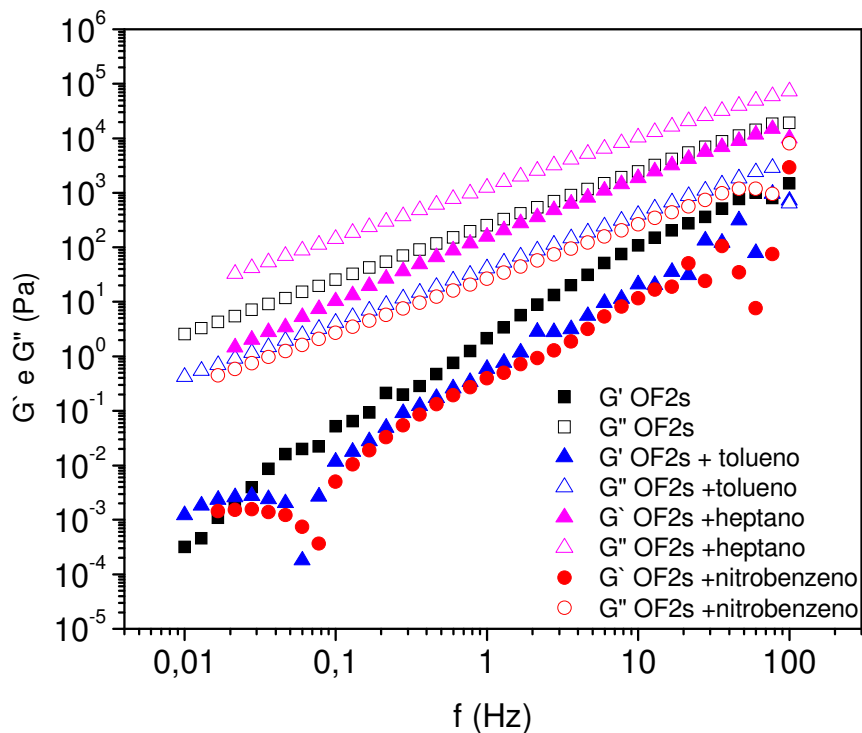


Figura 24: Ensaio reológico varredura de frequência. Curva dos módulos G' e G'' em função da frequência para o óleo OF2s com adição de 5 % em massa de diferentes solventes.

A reologia das amostras de petróleo depois de aditivados com diversas classes de substâncias foram obtidas, sendo que os resultados quanto a redução da viscosidade podem ser observados nas tabelas que se encontram no anexo B. A partir da tabela foram selecionadas algumas substâncias (ou classe de substâncias) que produziram resultados interessantes, que serão mais detalhados a seguir.

4.6 Aditivos Comerciais

Há vários aditivos comerciais com reivindicação de capacidade de reduzir viscosidade de óleos pesados. Nesta etapa, nos dedicamos a analisar algumas amostras destes aditivos que foram fornecidas via pesquisadores do Cenpes/Petrobras. Estas foram analisadas para verificar se, de fato, apresentavam esta capacidade e, em caso positivo, fornecer alguma indicação de mecanismo de ação que pudesse ser investigado neste projeto. Com base neste aspecto, alguns testes com aditivos de algumas empresas fornecedoras de produtos para a área, foram realizados, como apresentado na Figura 25. Os testes foram realizados com óleos OF1 original e seco a 40 °C, lembrando que o óleo original contém 30% em massa de água.

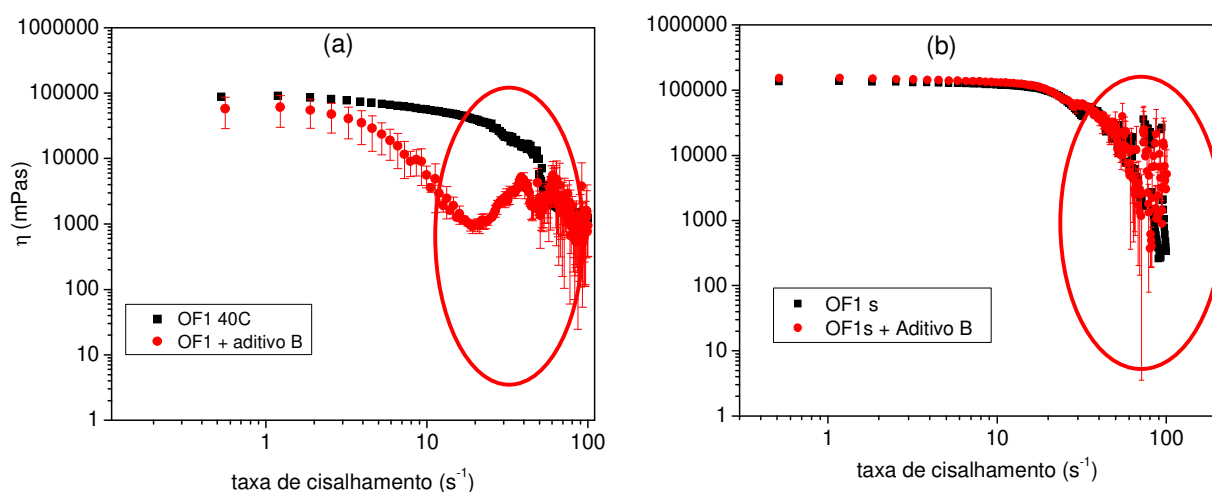


Figura 25: Curva de fluxo para (a) amostras de óleo OF1 original e amostra de óleo com 1 % em massa de aditivo comercial B em duplicata e (b) amostra de OF1 seco também com 1 % em massa de aditivo. Regiões destacadas em vermelho, possível deslizamento das geometrias devido a elevada viscosidade do óleo.

Na Figura 25 (a) em que é utilizado o óleo OF1 original nota-se que em baixas taxas de cisalhamento a redução de viscosidade não é tão acentuada, mas com o aumento da taxa de cisalhamento há uma grande variação da viscosidade na faixa de 10 a 20 s⁻¹. Enquanto que para o óleo seco não é observada nenhuma variação da viscosidade com os aditivos, o que é um indicativo de que a água possui um papel crucial na redução da viscosidade uma vez que, nesse caso, o aditivo atua como um desmulsificante, portanto levando a redução da viscosidade do óleo.

Nesta mesma sistemática, outros aditivos fornecidos pela Petrobras, também foram estudados. Os resultados estão apresentados nas Figura 26 e Figura 27.

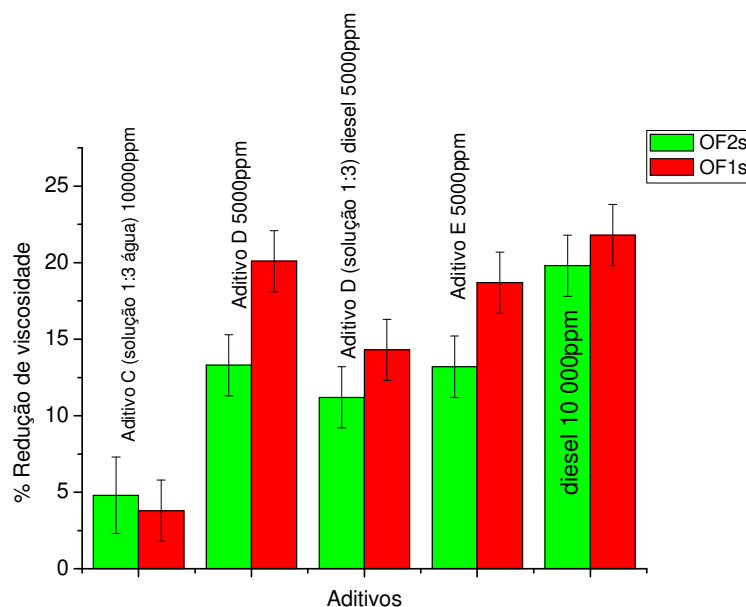


Figura 26: Porcentagem da redução de viscosidade para o óleo OF1s e OF2s à 40 °C utilizando outros 3 aditivos comerciais, valor da viscosidade a 10 s⁻¹.

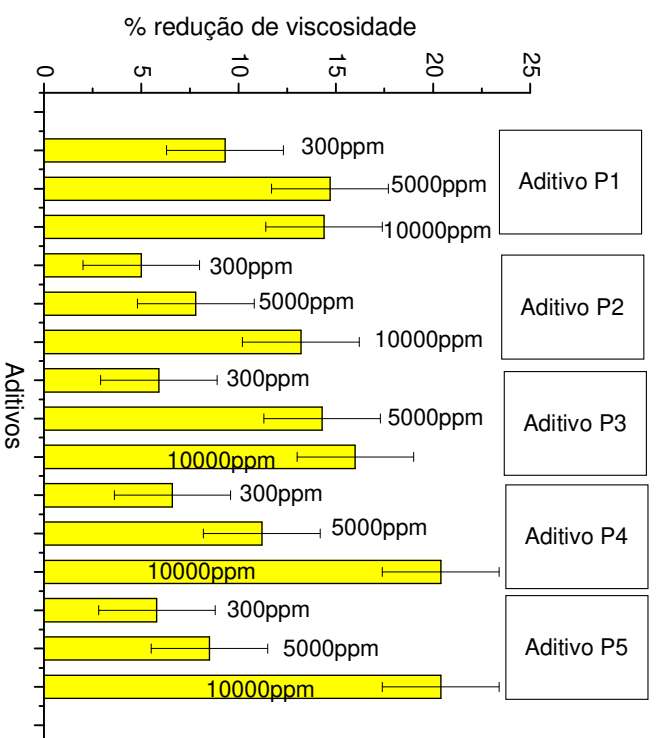


Figura 27: Redução de viscosidade do óleo OF2s na presença de diferentes aditivos em diferentes concentrações. Valor da viscosidade medida à 10 s^{-1} e $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

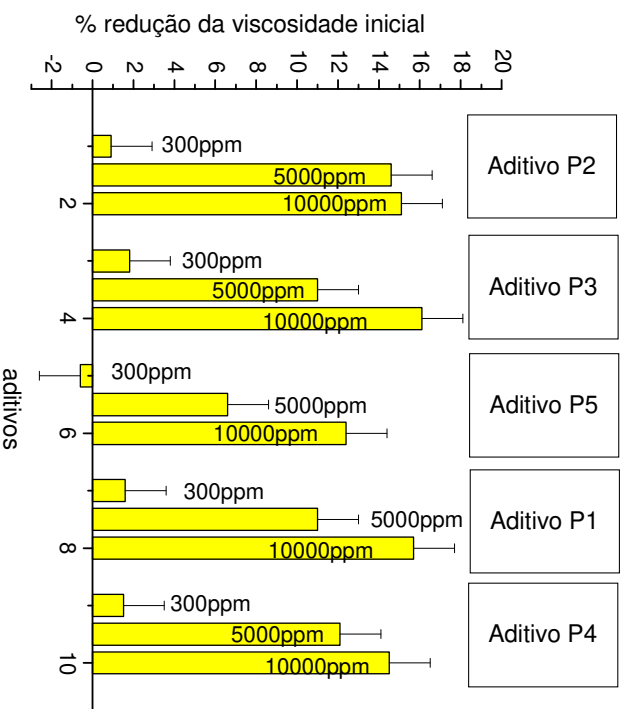


Figura 28: Redução de Viscosidade do óleo OF1s na presença de diferentes aditivos em diferentes concentrações à 10 s^{-1} e $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se, para o óleo OF2s, que os produtos comerciais fornecidos apresentaram comportamento semelhante com o aumento da concentração, somente o aditivo P2 apresentou redução da viscosidade com valores próximos tanto para 5.000 ppm quanto para 10.000 ppm. No caso do OF1 os produtos P4 e P5 foram os que apresentaram melhor resultado com redução de 20 % da viscosidade na concentração de 10.000 ppm. Os aditivos P1 e P3 apresentaram efeito similar na redução da viscosidade para as concentrações de 5.000 e 10.000 ppm. Para ambos os óleos, a maior redução de viscosidade observada é menor que a redução obtida com o uso de solventes como, por exemplo, o tolueno em que a redução é de 30% para OF2s e 40% para OF1s ou diesel em que a redução para ambos os óleos é aproximadamente 20%. Portanto, o efeito observado para esses aditivos deve-se apenas ao solvente utilizado. Quanto ao teste realizado com os aditivos no óleo original não foi possível utilizar o reômetro para determinar a viscosidade final do óleo, uma vez que ao adicionar o produto havia separação de fases do óleo. Essa separação de fases levou a formação de uma película de água entre o óleo e o rotor do aparelho o que promoveu a perda de atrito da amostra com a placa superior do reômetro, gerando um resultado final da viscosidade de baixa reprodutibilidade e confiabilidade. No entanto, o filme líquido de água formado lubrifica o escoamento do óleo e aparentemente esse é possivelmente o mecanismo dos aditivos comerciais testados para facilitar o escoamento, ou seja, o mecanismo de ação desses aditivos não envolve a desagregação dos asfaltenos.

4.7 Relação conteúdo de asfaltenos com a viscosidade e o papel dos asfaltenos

4.7.1 Efeito de concentração

A fim de verificar os efeitos dos asfaltenos sobre a viscosidade dos óleos pesados, inicialmente observou-se a variação da viscosidade após a extração dos

mesmos tanto com n-pentano quanto com n-heptano, como pode ser observado na Figura 29.

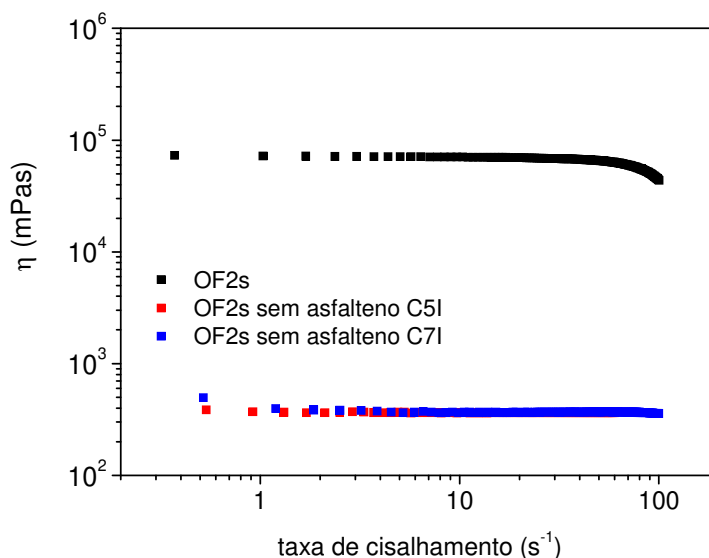


Figura 29: Curva de fluxo a 25 °C em função da taxa de cisalhamento para óleo OF2s (preto), óleo sem asfalto C5I (vermelho) e óleo sem asfalto C7I (azul).

Analisando a Figura 29 nota-se uma redução na viscosidade aparente superior a 99 % após a retirada tanto dos asfaltenos C5I quanto C7I, o que é uma redução significativa na viscosidade, confirmando o importante papel dessa classe de moléculas na viscosidade. Redução semelhante foi observada por Luo e colaboradores⁷ que observaram diminuição de viscosidade de 93% para o óleo por ele estudado.

Para entender melhor o papel dos asfaltenos na viscosidade, estudou-se o efeito da sua concentração sobre a viscosidade. Para isto, fez-se a diluição do óleo com maior conteúdo de asfalto (OF1s) com o malteno extraído do mesmo óleo. Também foram estudados outros óleos pesados, nos quais o conteúdo de asfalto era conhecido, Figura 30 abaixo. Para efeito de normalização, a viscosidade relativa foi obtida dividindo-se a viscosidade da amostra de óleo

diluído pela viscosidade do solvente utilizado, que nesse caso é o malteno C5, ou seja, é o óleo sem a fração asfáltica insolúvel em n-pentano.

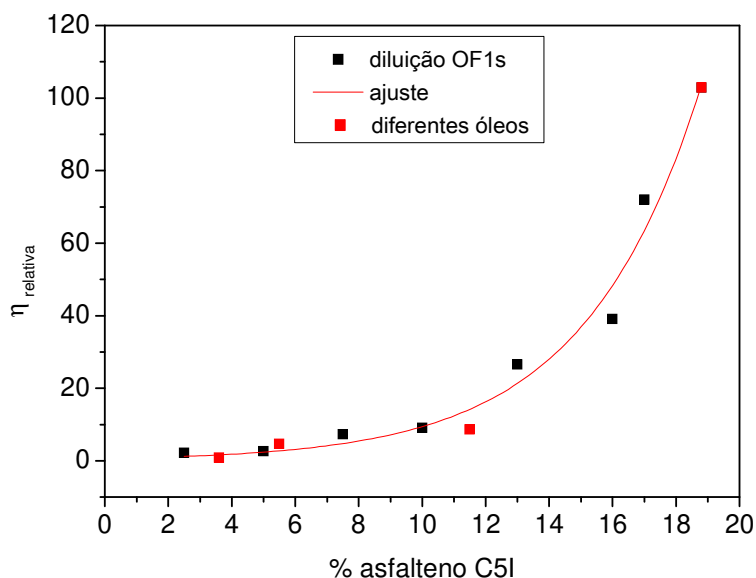


Figura 30: Curva de viscosidade relativa em função da concentração de asfaltos C5I. Em preto a diluição de OF1s utilizando malteno C5 e pontos em vermelho são óleos de diferentes campos OF1, OF2, OF3 e OF5 com concentrações de asfalto distintas. A curva em vermelho é o ajuste exponencial dos pontos fornecendo a equação $y = 0,62 e^{(0,27x)}$ (linha vermelha).

No gráfico observam-se dois tipos de pontos: os pontos em vermelho indicam os diferentes óleos e suas concentrações de asfalto e os pontos em preto indicam a diluição do óleo OF1s (óleo com maior concentração de asfaltos C5I).

Nota-se no gráfico que ambos os conjuntos de experimentos mostraram o mesmo comportamento da viscosidade relativa em função da concentração de asfalto, ou seja, ambos mostraram um aumento da viscosidade com o aumento da concentração de asfalto. O formato exponencial da curva, como é possível observar na Figura 30, sugere um aumento contínuo da viscosidade relativa em

função da concentração de asfaltenos o que se mostra um comportamento contrário ao observado por Argilier e colaboradores⁶. Eles propuseram a existência de uma concentração crítica, c^* , de 10 %m/m para o óleo utilizado por eles, após a qual há um aumento abrupto da viscosidade devido ao entrelaçamento dos agregados de asfalto semelhante a um polímero. O mesmo efeito foi citado por Luo e Guo⁷ que observou o aumento mais acentuado da viscosidade a partir de 12 % e, além disso, verificou também que nessa faixa de concentração o óleo era mais sensível a temperatura. É difícil afirmar se há um aumento exponencial contínuo ou um aumento abrupto da viscosidade com a concentração, mas ao graficar os valores observados por Argilier em uma escala semi-logarítmica obtém-se uma reta, indicando que também não haveria uma concentração crítica para esse caso. De acordo com esta hipótese, pode-se citar o trabalho de Hinkle e colaboradores², que observaram o aumento contínuo da viscosidade com o aumento da concentração de asfaltenos e resinas.

4.7.2 Efeito da forma e tamanho dos agregados

A etapa seguinte consistiu em verificar o efeito do tamanho dos agregados de asfalto sobre a viscosidade, para isso utilizou-se a técnica de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS). As amostras foram preparadas do mesmo modo que as utilizadas para reologia, mas foram analisadas nesse caso a 25 °C.

A seguir na Figura 31 pode-se observar a curva de espalhamento de raios-X para o óleo OF2s, pontos em preto, e o ajuste, em vermelho, obtido com o uso do modelo de Beaucage para tratar as curvas.

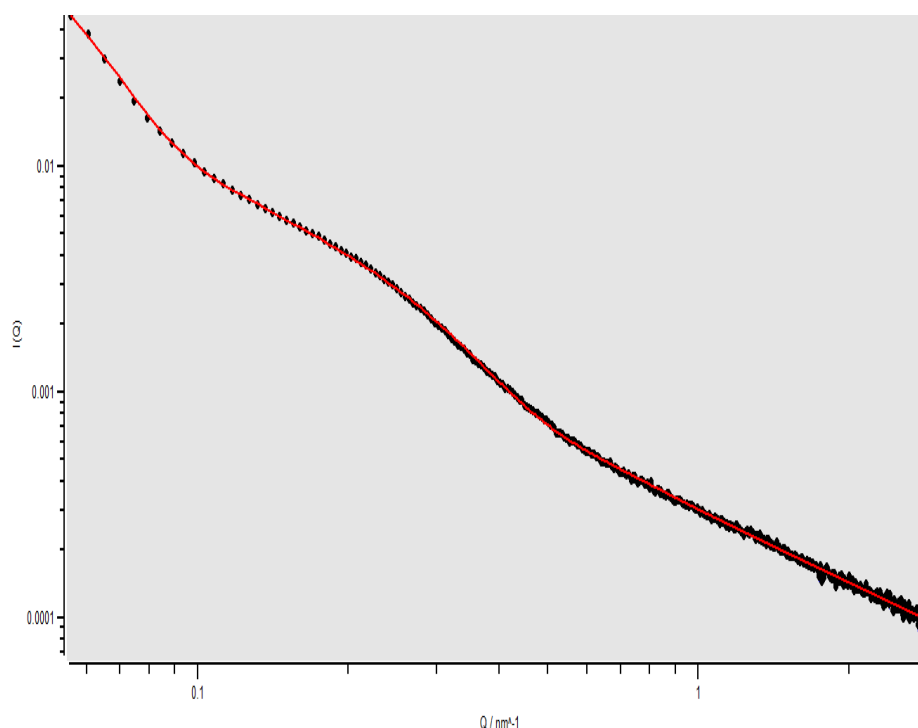


Figura 31: Curva de SAXS obtida experimentalmente (pontos pretos) para amostra de óleo OF2s, 25 °C, e ajuste com a equação de Beaucage (linha vermelha).

Apresenta-se a seguir uma breve descrição do modelo utilizado. Inicialmente testou-se a aproximação de Guinier, o qual fornece o raio de giro, R_g , de uma estrutura que seja razoavelmente isodiamétrica. Utilizando por exemplo, a Equação 17, que fornece o raio de giro para uma esfera obtém-se um raio de giro para os agregados de asfalto do óleo OF2s de 36 nm.

Equação 17

$$I(q) = \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right)$$

$I(q)$ = intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento

q = vetor de espalhamento

R_g = raio de giro do centro espalhador

No entanto, a aproximação de Guinier utiliza apenas o decaimento inicial da curva de espalhamento (baixos valores de q), não levando em consideração o restante da curva. Todavia essa curva é formada pelo somatório de mais de um decaimento, como é possível verificar na Figura 31, sendo o segundo decaimento referente a região de aproximadamente $0,2 \text{ nm}^{-1}$. Note que o segundo decaimento interfere no primeiro decaimento levando a um resultado errôneo do valor de raio de giro determinado por Guinier. Por isso utiliza-se um modelo como o de Beaucage apresentado na introdução desse trabalho. Ao utilizar o modelo de Beaucage²⁴ propõe-se que as curvas de espalhamento obtidas são o somatório de 2 ou mais decaimentos diferentes cada um referente a escalas de tamanho e de estruturas distintas. A Equação 16 foi utilizada para o ajuste da curva de SAXS da Figura 31, como pode ser observado é um bom ajuste para a curva apresentada para a amostra de óleo seco. Cada termo corresponde a uma região diferente de decaimento e fornecem informações quanto à forma e dimensões dos centros espalhadores presentes.

Os termos da equação de Beaucage^{24,36} podem ser entendidos considerando o modelo de agregação de asfaltenos proposto por Mullins e colaboradores³⁷, esquematicamente representado na Figura 32. De acordo com o modelo, os agregados de asfaltenos são representados hierarquicamente. Assim, os parâmetros utilizados e o tipo de informação que são obtidas são os seguintes: P e P_s formato dos objetos; R_g , R_s e R_{sub} parâmetros relacionados ao raio das estruturas.



Figura 32: Mecanismo de agregação das moléculas de asfalto proposto por Mullins³⁷ (adaptado de Mullins, 2010)

Utilizando o modelo de Beaucage e tendo em mente o modelo de agregação dos asfaltenos, pode-se com os parâmetros obtidos determinar o formato e o raio de giro dos agregados de asfalto no óleo. Ajustando os dados ao modelo, propõe-se que os agregados de asfalto dos óleos OF1s e OF2s são compostos de agregados em formato de placas, as quais são formadas por estruturas menores no formato de bastões. Sendo as estruturas maiores da ordem de 30 a 45 nm enquanto que os cilindros possuem dimensões da ordem de 5-7nm.

O modelo proposto de estruturação dos agregados pode ser melhor visualizado através do esquema da Figura 33.

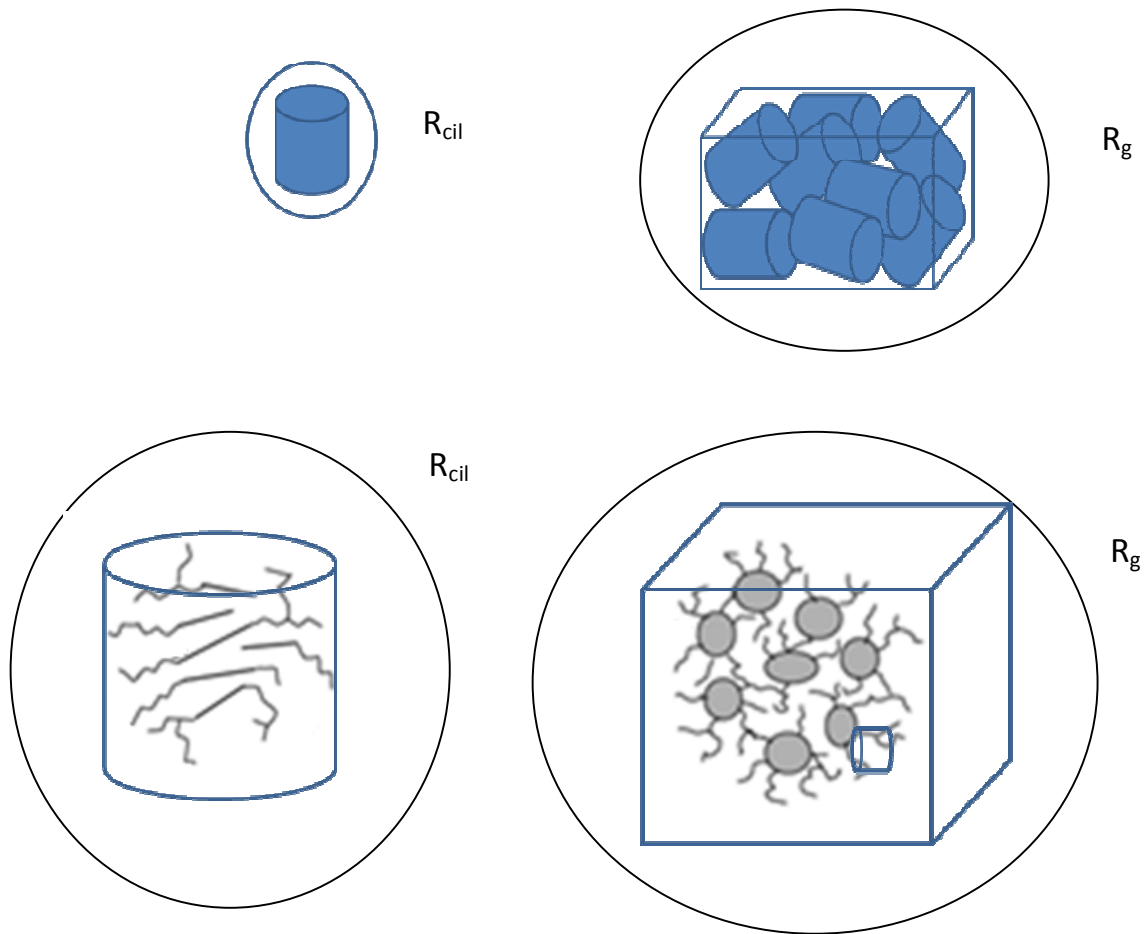


Figura 33: Esquema superior ilustração dos parâmetros obtidos para os agregados utilizando a equação de Beaucage. Esquema inferior ilustra o formato das estruturas na sequência de agregação dos asfaltenos.

O ajuste ao modelo de Beaucage fornece parâmetros como o tamanho das estruturas, como o raio de giro da placa que corresponde a R_g , o raio de giro da estrutura cilíndrica, R_{cil} . A fim de ajustar as curvas utilizando a equação unificada assumiu-se que:

- ✓ Na região de maiores valores de q ($q > 1 \text{ nm}^{-1}$) a intensidade de espalhamento decai em função de q^{-1} , portanto $P_s=1$, forma de bastonetes;

- ✓ Na região de menores valores de q ($q < 0,01 \text{ nm}^{-1}$) a intensidade de espalhamento decai em função de q^{-2} , portanto $P=2$, forma de uma placa;
- ✓ O *Cutoff* (R_{sub}), ou valor máximo do raio de giro da menor estrutura com superfície fractal. Aqui foi permitido a variação de R_{sub} sem seguir a premissa de que $R_{sub}=R_{cil}$.

A seguir na Tabela 3, estão apresentados os parâmetros encontrados para os óleos OF1s e OF2s puros e com diferentes concentrações de aditivos n-heptano e tolueno.

Tabela 3: Raio de giro da placa, R_g , raio de giro do cilindro, R_{cil} , e valor do *cutoff* utilizado, R_{sub} , para os óleos puros (triplicata) e também na presença de tolueno e n-heptano (duplicata).

		Tolueno			n-heptano		
	Conc.	$R_g(\text{nm})$	$R_{cil}(\text{nm})$	$R_{sub}(\text{nm})$	$R_g(\text{nm})$	$R_{cil}(\text{nm})$	$R_{sub}(\text{nm})$
OF1s	0	41	7	4	41	7	4
	1	36	6	8	42	5	9
	5	37	6	9	42	5	9
	10	39	7	9	42	6	9
	15	37	7	6	42	6	9
OF2s	0	43	7	3	43	7	3
	1	38	6	4	39	5	4
	5	41	7	8	40	7	4
	10	40	7	9	44	7	3
	15	41	7	8	45	7	3

Comparando os óleos OF1s e OF2s verifica-se que os valores de raios de giro, R_g e R_{cil} , para os dois óleos estão bem próximos, mas quando se observa a viscosidade para os dois óleos, OF1s da ordem de 300.000 mPas e para OF2s 70.000 mPas, nota-se uma grande diferença de valores. A semelhança nos valores dos tamanhos dos agregados não era esperada, uma vez que os dois

óleos são oriundos de poços distintos. A grande diferença nas viscosidades entre OF1s e OF2s poderia, portanto, não estar relacionada exclusivamente ao tamanho dos agregados presentes nos óleos, uma vez que o tamanho dos agregados maiores é semelhante. A diferença pode ser explicada considerando a quantidade de agregados presentes nos óleos, sendo a concentração de asfaltenos insolúveis em n-pentano de 12 e 20 % em massa para OF2s e OF1s respectivamente.

Ao analisar a Tabela 3 e considerando a adição dos solventes tolueno e n-heptano ao óleo é possível propor algumas hipóteses. Com a adição de n-heptano em OF2s há um aumento do tamanho das placas de asfalto (R_g) com o aumento da concentração do solvente, sem alteração no tamanho das estruturas cilíndricas que as formam (R_{cil}). Esse resultado com o n-heptano para OF1s é um indicativo de que o crescimento da placa se dá com a adição de novos cilindros a placa e não devido ao aumento no tamanho dos cilindros que a formam.

Apesar de pequenas variações no comportamento com o uso de solventes os resultados observados para a redução da viscosidade não se mostraram distintos quando utilizados o tolueno e o n-heptano. Estes resultados suportam as observações reológicas prévias. Em outras palavras, os aditivos não desagregam as partículas de asfalto.

Comparou-se o tamanho dos agregados menores, os cilíndricos, com a literatura, uma vez que a faixa de vetor de espalhamento, q , observada na literatura é maior que $0,1 \text{ nm}^{-1}$. Sheu³⁰ observou uma amostra preparada utilizando malteno e asfalto C71 em uma concentração de 20 %m/m e verificou agregados com raio de giro da ordem de $26,7 \text{ \AA}$. Sheu considerou que o agregado de asfalto possuía o formato de uma esfera devido a presença de apenas um decaimento na curva de espalhamento, utilizou-se o modelo de Guinier para obter o raio de giro. Já Eyssautier e colaboradores³⁸ encontraram valores de raio de giro de 41 \AA para agregados no óleo a 80°C . Os agregados observados neste projeto possuem para algumas amostras valores próximos aos observados na literatura, aproximadamente $50 - 60 \text{ \AA}$ o que mostra uma pequena concordância entre os tamanhos de agregados, mesmo quando comparando óleos de diferentes regiões.

A seguir é possível verificar os dados de raio de giro da placa e raio de giro do cilindro (Figura 34) obtidos para as amostras diluídas, ou seja, aquelas em que se utilizou o malteno C5 para diluir o óleo OF1s e obter, desse modo, diferentes concentrações de asfalto.

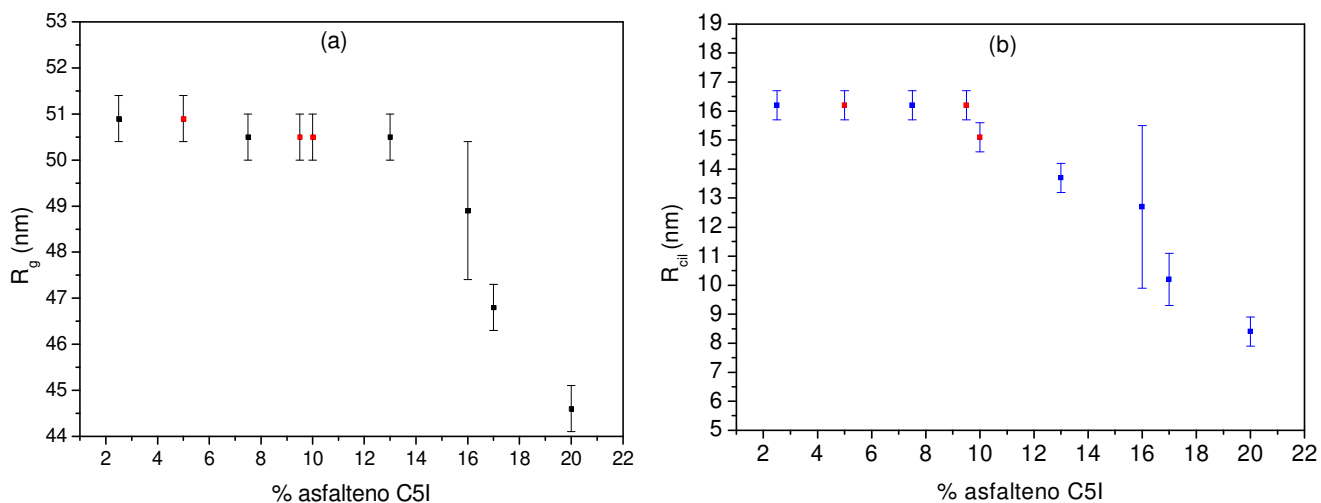


Figura 34: (a) Raio de giro da placa em função da concentração final de asfalto diluído com o malteno C5 e (b) raio de giro do cilindro em função da concentração de asfalto diluído com malteno C5.

É possível observar que os raios dos agregados são menores em maiores concentrações de asfalto, o que, de certa forma não era esperado, uma vez que em maiores concentrações esperar-se-ia que os agregados de asfalto fossem maiores, devido à maior concentração de moléculas disponíveis para agregar, segundo o modelo de agregação contínua, proposto na literatura (Figura 1).

Além dos aditivos já apresentados como tolueno e heptano há alguns outros aditivos que também foram analisados por espalhamentos de raios-X em baixo ângulo, como por exemplo, o butanol, nitrobenzeno, piridina, ácido polifosfórico e ácido dodecilbenzeno sulfônico. A seguir encontram-se as curvas de SAXS utilizando nitrobenzeno e piridina para os óleos OF1s e OF2s.

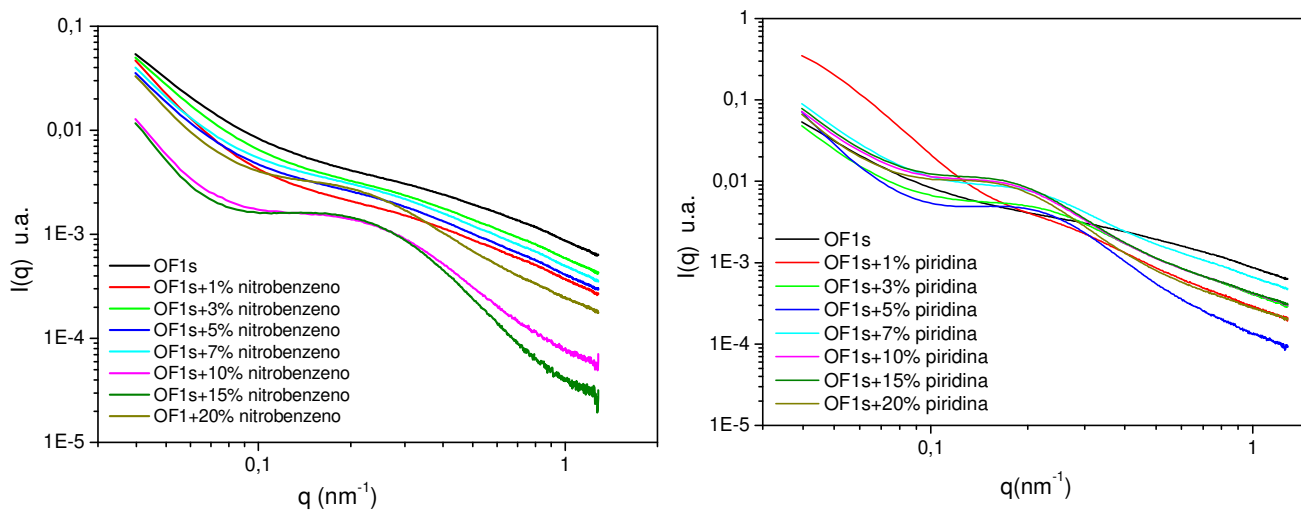


Figura 35: Amostra de óleo OF1s na presença de diferentes concentrações (%m/m) de nitrobenzeno e piridina, a esquerda e direita respectivamente.

As mesmas concentrações e solventes foram utilizados para o óleo OF2s, como pode ser visto a seguir na Figura 36.

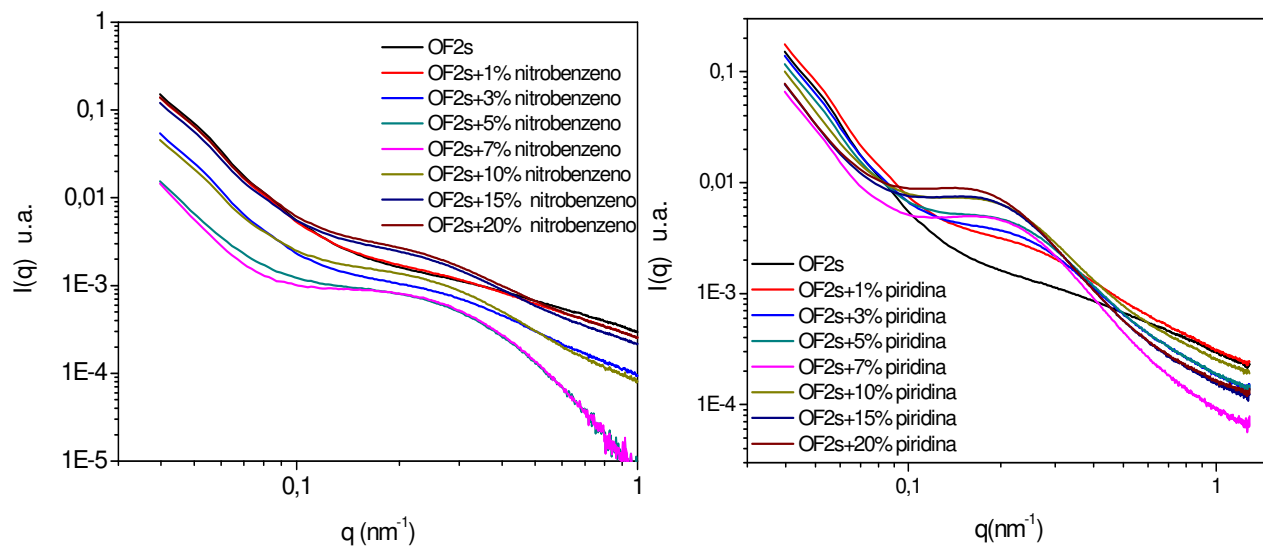


Figura 36: Amostra de óleo OF2s na presença de diferentes concentrações (%m/m) de nitrobenzeno (a esquerda) e piridina (a direita).

Para ambos os óleos pode-se observar que com a adição de nitrobenzeno e piridina ocorre uma acentuação da curvatura entre 0,1 e 0,2 nm^{-1} . Para o caso da piridina esse aumento é melhor observado ao obter o gráfico em escala linear e com aumento como apresentado na Figura 37 a seguir.

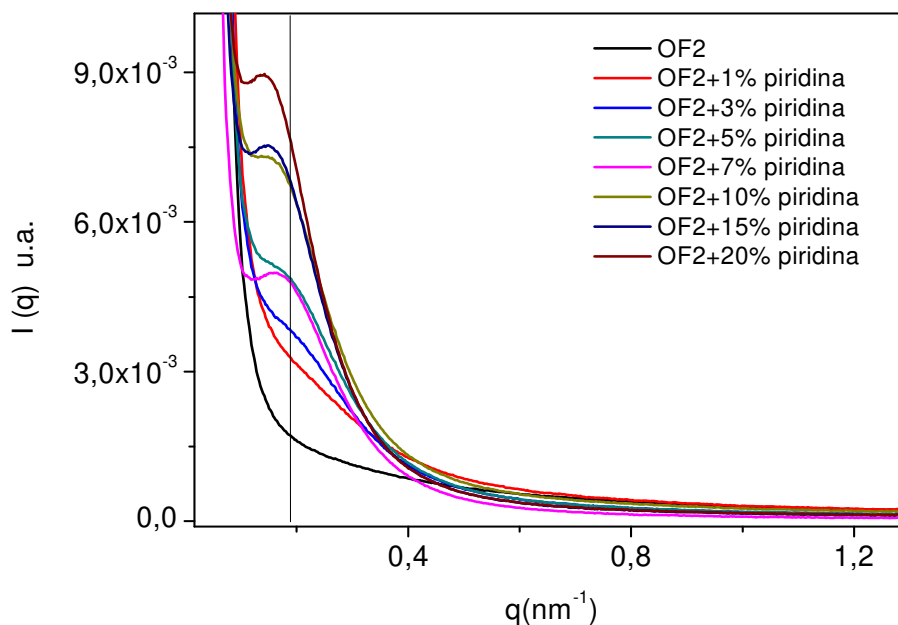


Figura 37: Variação das curvas de SAXS para o óleo OF2s com diferentes concentrações de piridina.

O surgimento de uma acentuação na curva pode ser referente a um pico de correlação que corresponderia a uma distância de repetição de 33 a 45 nm. Ao ajustar as curvas de SAXS de ambos os óleos com piridina e nitrobenzeno utilizando Beaucage, não se observa um ajuste tão bom quanto os anteriores. No entanto, determinou-se os parâmetros, para isso, fixou-se a condição de que os agregados maiores são placas e estas são formadas por estruturas menores cilíndricas, ou seja, fixou-se dois dos parâmetros presentes na equação de Beaucage, P e P_s , que descrevem o decaimento da curva que nessa situação é $P=2$ e $P_s=1$. A seguir, Tabela 4, encontram-se os parâmetros obtidos para os dois óleos com o uso de nitrobenzeno e piridina.

Tabela 4: Parâmetros obtidos por SAXS para óleo OF1s e OF2s em presença de diferentes concentrações de solvente. Raio de giro da placa, R_g , *Cut-off* para o segundo nível, R_{sub} e raio de giro das estruturas menores, bastonetes, R_{cil} .

		Nitrobenzeno			Piridina		
	Conc. (%m/m)	R_g (nm)	R_{cil} (nm)	R_{sub} (nm)	R_g (nm)	R_{cil} (nm)	R_{sub} (nm)
OF1s	0	41	7	4	41	7	7
	1	48	11	8	41	6	6
	3	46	11	7	49	6	6
	5	49	13	8	55	6	6
	7	51	13	8	55	6	6
	10	49	13	8	55	8	8
	15	51	5	8	55	8	8
	20	51	6	8	55	8	8
OF2s	0	43	7	3	43	7	7
	1	47	4	4	48	5	5
	3	49	4	4	50	6	6
	5	52	5	5	50	6	6
	7	52	5	5	50	6	6
	10	52	8	4	56	7	7
	15	52	13	3	56	7	7
	20	53	7	6	56	7	7

Nota-se um aumento do raio de giro das placas com ambos os solventes e óleos, já os raios de giro dos cilindros apresentam algumas inconsistências a partir da concentração de 10 %m/m, uma vez que alguns dos valores especialmente para o óleo OF1s apresentaram aumento e posterior queda. Como mostrado na nas Figura 38 e Figura 39, observa-se desvios significativos do ajuste do modelo de Beaucage em relação às curvas de espalhamento experimentais.

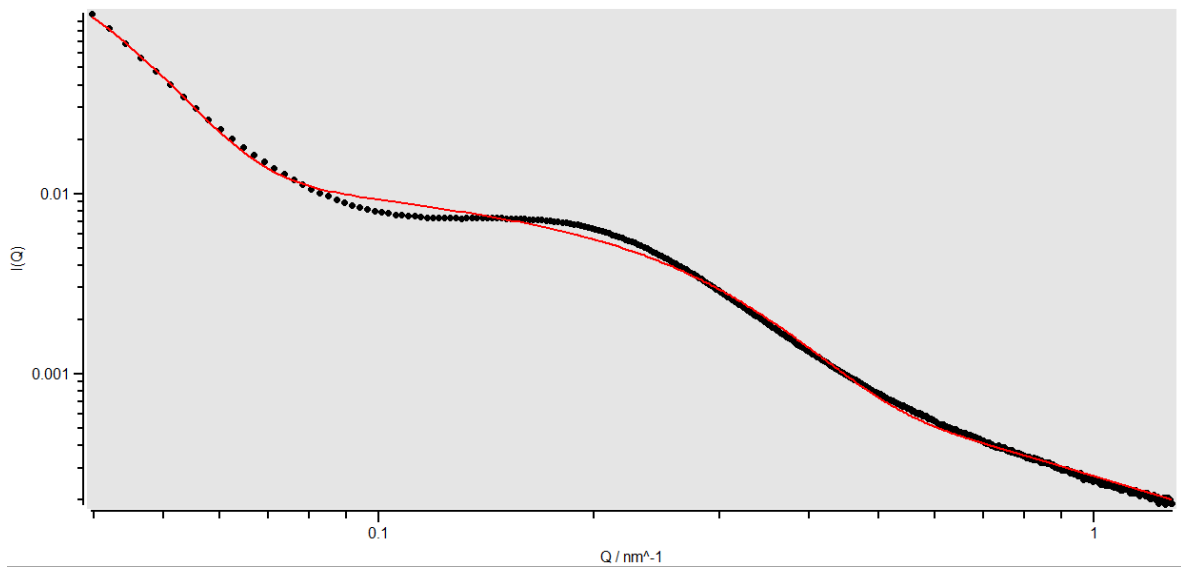


Figura 38: Curva de espalhamento de raios-X para OF2s com 10% em massa de piridina

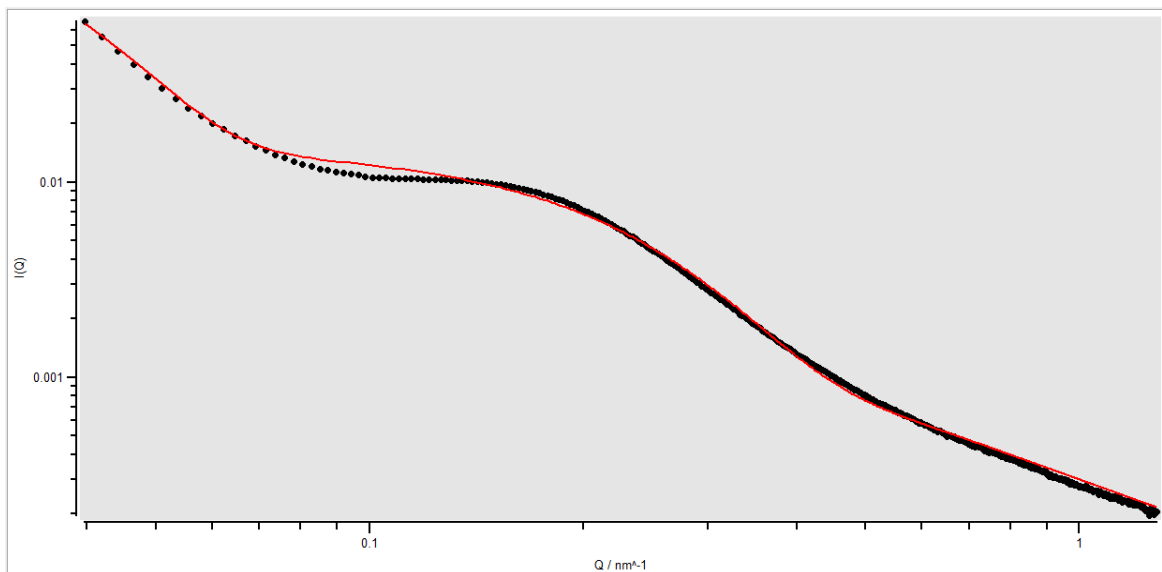


Figura 39: Curva de espalhamento de raios-X para OF1s com 20% em massa de piridina.

Uma possível explicação para o aparecimento de uma saliência nas curvas de SAXS pode ser referente a um pico de correlação. Considerando essa

protuberância como um pico de correlação esse poderia ser explicado devido a variação do raio de giro do cilindro para o óleo OF1s quando se utiliza piridina e nitrobenzeno, respectivamente. Essa variação poderia ser intumescimento e posterior ruptura dos agregados, aumentando a quantidade dos mesmos no óleo o que explicaria o surgimento de um pico de correlação. O pico de correlação indica que a quantidade de agregados no óleo é suficiente para que o espalhamento dos raios-X de um agregado possa interferir no espalhamento de outro. No entanto, essas explicações são apenas hipóteses, considerando que os ajustes dos padrões de espalhamento não se ajustam bem pela equação unificada de Beaucage.

Outro aditivo, o ácido polifosfórico, conhecido por atuar como modificador das propriedades reológicas do betume e asfalto¹⁵ foi avaliado utilizando reologia e o espalhamento de raios-X em baixo ângulo. De acordo com Masson e colaboradores²⁰, o PPA reagiria com o as moléculas presentes no betume que contenham sítios com heteroátomos. Os óleos apresentados aqui, OF1s e OF2s, apresentaram grande mudança nas propriedades reológicas do material quando adicionado 1 %m/m de ácido, Figura 40.

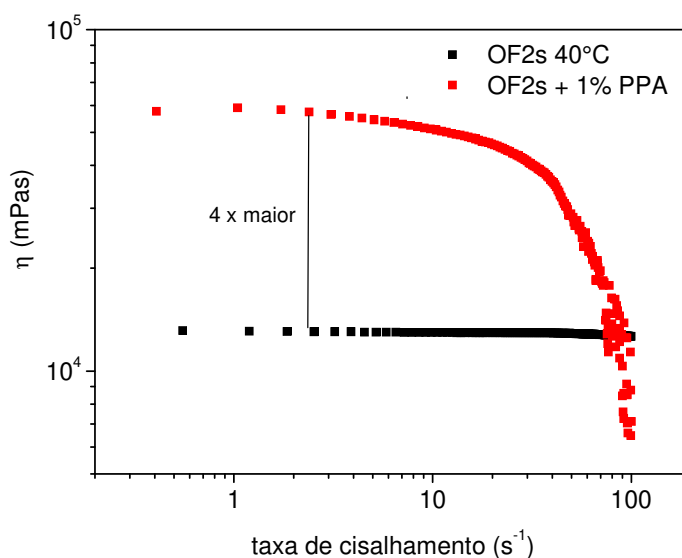


Figura 40: Curva de fluxo do óleo OF2s (vermelho) e OF2s com 1 % em massa de ácido polifosfórico (preto) ambos a 40 °C.

O uso do PPA aumentou em 4 vezes o valor da viscosidade do óleo OF2s, indicando que há reação com algumas estruturas presentes no óleo. Outras concentrações do ácido foram testadas a fim de verificar se em menores concentrações o efeito do ácido seria o oposto, ou seja, com a adição de menores concentrações de ácido essas moléculas, quando ligadas ao asfalto, promoveriam algum grau de desagregação. No entanto, a redução da concentração não promoveu efeitos no sentido de reduzir a viscosidade, somente aumentaram a viscosidade em menores proporções. Quanto às análises de SAXS, observou-se que ocorre a redução no tamanho dos agregados com o aumento da concentração de ácido polifosfórico, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros obtidos por SAXS para OF1s e OF2s. Raio de giro da placa, R_g , *Cut-off*, R_{sub} , e raio de giro do bastão, R_{cil} .

Óleo	Concentração (ppm)	R_g (nm)	R_{cil} (nm)	R_{sub} (nm)
OF1s	0	41	7	4
	50	38	5	10
	500	39	5	10
	5.000	40	4	10
	10.000	37	4	5
OF2s	0	43	7	3
	50	40	6	8
	500	39	5	6
	5000	38	5	6
	10.000	36	4	6

O efeito do uso do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) também foi estudado, pois ele é conhecido por promover a dispersão de asfalto C7I em n-heptano^{39,40}, Figura 41. O DBSA foi testado na concentração de 1 %m/m e levou a um aumento de 5 % na viscosidade do óleo. No entanto, o uso desse ácido, apesar de não promover redução da viscosidade, mostrou-se interessante quando analisado por SAXS em uma concentração de 5 %m/m, uma vez que apresentou variações na curva de espalhamento quando analisado em diferentes momentos após a homogeneização da amostra.

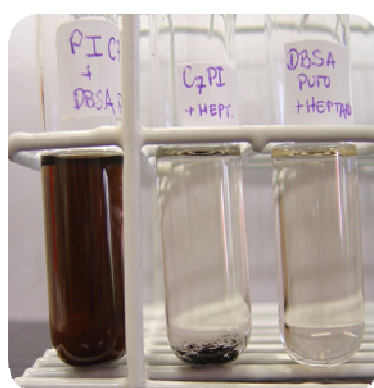


Figura 41: Teste de dispersão de asfaltenos. Da esquerda para a direita, 1º tubo asfalto C7I com heptano e DBSA, 2º tubo asfalto C7I com heptano e 3º tubo heptano com DBSA.

O DBSA foi testado na concentração de 5 %m/m e a amostra contendo óleo e o aditivo foi homogeneizado no momento da realização das amostras de SAXS. Na Figura 42 encontram-se as curvas de SAXS obtidas em dois instantes: logo após a homogeneização e 4 h depois.

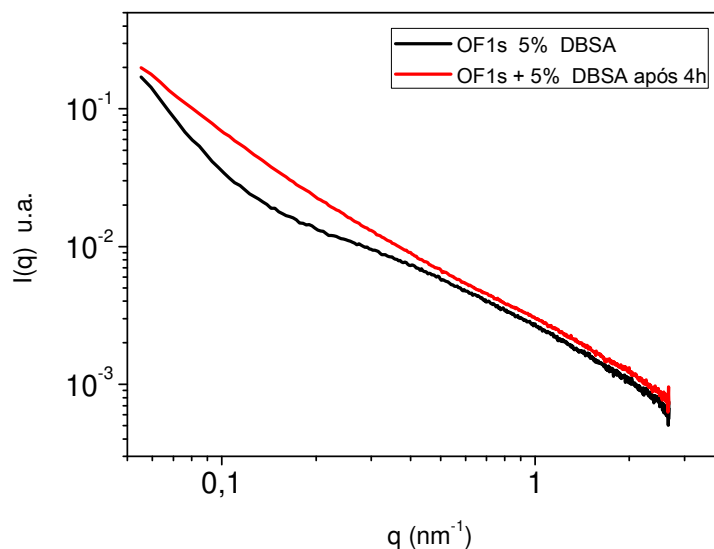


Figura 42: Curvas de espalhamento para o OF1s na presença de 5 % em massa de ácido dodecilbenzeno sulfônico logo após homogeneização (preto) e quatro horas depois (vermelho).

Considerando as curvas de espalhamento apresentadas na Figura 42, notou-se a que o tempo de contato entre a amostra e o aditivo afeta as curvas de SAXS, podendo indicar algum efeito cinético. Para verificar se este era um efeito cinético devido a reação do aditivo com sítios específicos presentes no óleo ou se apenas efeito de difusão do aditivo no óleo, realizaram-se estudos com amostras em diferentes concentrações 0,03, 1 e 5 % em massa para os dois óleos. No entanto, concluiu-se que a variação no padrão de SAXS estava relacionada a heterogeneidade da amostra devido a pouca miscibilidade do óleo com o aditivo.

Os resultados descritos nesta sessão foram obtidos através do programa SASFIT, no qual se utilizou o modelo proposto por Beaucage para o ajuste das curvas. Para ajustar as curvas utilizou-se a equação 16, a qual é utilizada para descrever dois níveis de decaimento. A partir do ajuste com essa equação seguindo algumas diretrizes como, por exemplo, fixar que o decaimento na região

de maior q ($q > 1$) como sendo $I(q)$ proporcional à q^{-1} e na região de menor q ($q < 0,1$) a intensidade $I(q)$ é proporcional à q^{-2} . Além disso, deixou-se o parâmetro R_{sub} variar livremente, ou seja, não foi levada em conta a igualdade de $R_{\text{sub}} = R_s$.

No entanto, as curvas de SAXS podem ser ajustadas utilizando o programa Igor Pro com a rotina Irene. Nessa abordagem, considerou-se que as curvas de SAXS apresentam três regiões com decaimentos diferenciados. Na região de maior valor de q ($q > 1$), a curva apresenta a intensidade $I(q)$ proporcional à q^{-1} , sendo que esse decaimento é característico de estruturas na forma de bastões. Já a segunda região ($0,1 < q < 1$), apresenta um decaimento com o qual é possível obter o raio de giro das estruturas menores. Por fim a terceira região ($q < 0,1$) apresenta $I(q) \propto q^{-4}$, o que é característico de um sistema com agregados de superfície lisa. Tendo em mente essas informações, é possível dizer que o óleo possui estruturas menores na forma de bastonetes com raio de giro maior que R_{cil} , apresentado na tabela 3. Essas estruturas menores se agregam formando uma estrutura maior cuja superfície é lisa, ou seja, sem características fractais.

Embora haja diferentes possibilidades de interpretação, vale lembrar que em ambos os casos é possível observar uma agregação sequencial e hierarquizada. Além disso, os tamanhos de estruturas observados são próximos independente do ajuste utilizado.

Realizaram-se também no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron experimentos de espalhamento de raios-X em alto ângulo (WAXS), o qual é utilizado para sistemas com distâncias na ordem de alguns ângstroms como, por exemplo, distância de ligação entre átomos. A idéia do uso dessa técnica foi a de verificar se o efeito dos aditivos estudados era devido à influência dos mesmos sobre as interações entre os anéis aromáticos presentes nas moléculas de asfalto ou no ordenamento a curta distância dos agregados de asfalto. A seguir na Figura 43 encontram-se as curvas de espalhamento para o óleo OF2 original e seco.

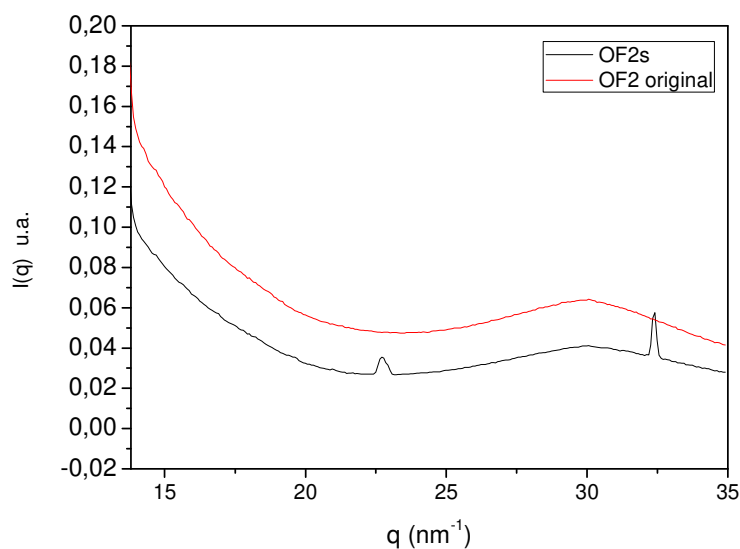


Figura 43: Curvas de WAXS para o óleo OF2 original (vermelho) e OF2s (preto).

Note nas curvas que há a presença de um decaimento inicial da intensidade, a formação de dois picos bem definidos e também a presença de um pico alargado em aproximadamente 30 nm^{-1} . A fim de verificar se o comportamento das curvas de espalhamento se deve aos asfaltenos. Obteve-se o difratograma dos asfaltenos insolúveis em n-pentano e também em n-heptano, para isso utilizou-se um equipamento de difração de raios-X do Instituto de Química da Unicamp. A seguir na figura 44 pode-se observar os difratogramas para os asfaltenos C5I e C7I.

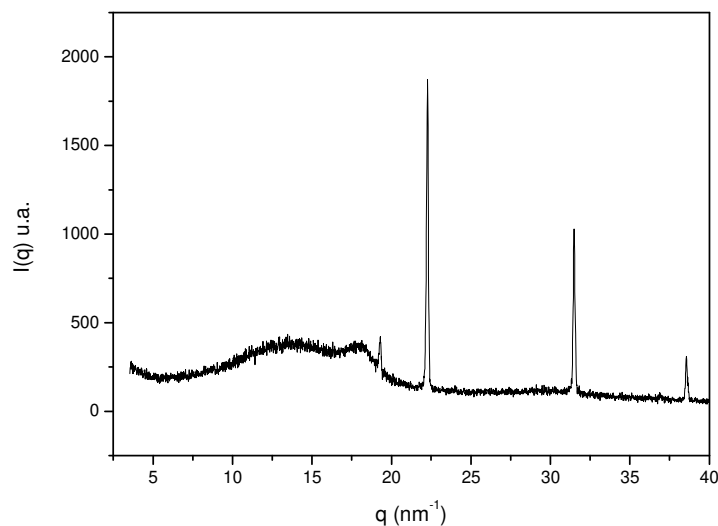


Figura 44: Difratograma do asfalto insolúvel em n-heptano, extraído do óleo OF2s.

Observando os difratogramas dos asfaltos os dois halos amorfs iniciais na região de $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$ da esquerda para a direita são nomeados como pico γ , que fornece a distância de empacotamento de estruturas saturadas, devido ao espalhamento promovido por cadeias saturadas ou anéis saturados condensados. Já o segundo halo amorfo se deve à difração de moléculas aromáticas empilhadas⁴¹. Além dos halos amorfs esperados houve o surgimento de 4 picos de difração bem definidos para o asfalto C7I e 3 picos para o asfalto C5I os quais não eram esperados devido ao caráter amorfo das moléculas de asfalto. Comparando os picos que aparecem nos difratogramas e convertendo de 2θ para vetor de espalhamento, q , observa-se que os picos aparecem na mesma posição dos picos obtidos nas curvas de WAXS. As curvas de WAXS para o óleo OF2s, ou seja, com 12 %m/m de água não apresentam os mesmos picos quando comparado ao óleo OF2s. No entanto, sabe-se que na extração de óleos pesados utiliza-se a água do mar e verificou-se, então, a possibilidade dos picos do difratograma ocorrerem devido a presença de cloreto de sódio. A presença de NaCl foi confirmada uma vez que os picos de difração para cristais de NaCl

aparecem nas mesmas posições que os encontrados nos difratogramas dos asfaltenos, Figura 45, e nas curvas de WAXS dos óleos secos.

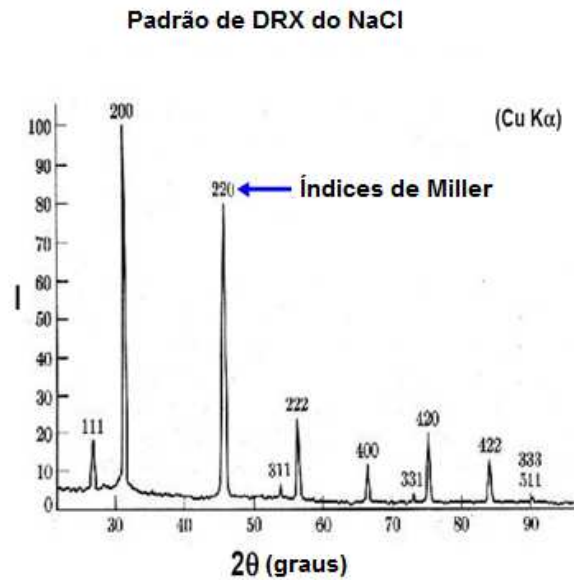


Figura 45: Difratograma do cloreto de sódio intensidade em função do ângulo de difração dos raios-X devido a diferentes planos (índices de Miller)⁴².

Como pode ser observado na Figura 45 os picos são referentes aos diversos planos do cristal de NaCl que difratam os raios X fornecendo um difratograma muito característico para cada material.

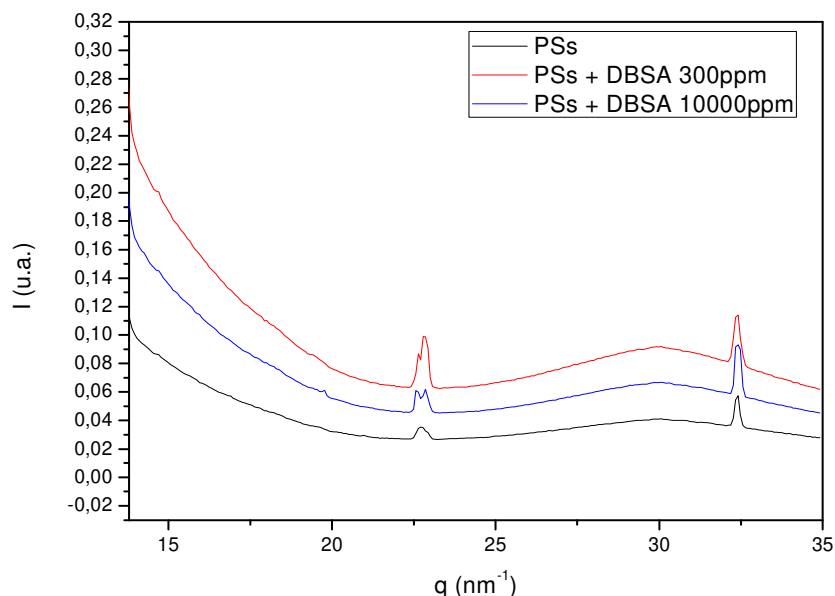


Figura 46: Curvas de WAXS para o óleo OF2s puro e na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico em duas concentrações.

Após determinada a origem dos picos bem definidos nas curvas de espalhamento do WAXS, Figura 46, comparou-se o halo amorfo presente nas curvas a aproximadamente 31 nm^{-1} ($2\theta=43^\circ$), que quando comparado com difratograma do asfalto, pode ser atribuído ao empilhamento do núcleo aromático dos asfaltenos. No entanto esse halo não apresentou variação na posição independente da quantidade e do aditivo utilizado. Outros aditivos também utilizados como os solventes não apresentaram alterações nesse halo amorfo independente da molécula e da concentração utilizada.

Os estudos reológicos e de medidas de SAXS/WAXS usando uma grande variedade de aditivos, mostrou que pequenos efeitos podem ser produzidos nos agregados de asfaltenos. Certamente alguns aditivos interagem diretamente nos agregados, mas de forma geral, os agregados se mantêm neste estado (ou próximo dele). Os resultados nos permitem concluir que os agregados são termodinamicamente estáveis nos óleos estudados, descartando assim, a

possibilidade de que algum aditivo especial, em pequena concentração, possa conduzir a desagregação dos asfaltenos resultando na significativa diminuição da viscosidade dos óleos pesados.

5. Discussão

Neste estudo, utilizando a técnica de espalhamento de raios-X em baixo e alto ângulos, foi possível verificar certo grau de estruturação no óleo devido à presença dos asfaltenos. Isso está de acordo com diversos modelos propostos anteriormente, como Pfeifer e Saal⁹, Dickie e Yen¹⁰ e mais recentemente por Mullins³⁷. A proposta inicial, Pfeifer e Saal⁹, afirmava que ocorria segregação no petróleo devido ao caráter altamente aromático dos asfaltenos, que se separavam da solução uma vez que essa última possuía caráter mais alifático com a presença de algumas substâncias polares. Essas substâncias polares atuavam promovendo a dispersão dos agregados coloidais no óleo. As propostas que vieram a seguir^{10,43}, enfatizaram a formação de agregados de moléculas de asfalto através de interações π - π entre os núcleos aromáticos (Figura 1), os quais receberam diferentes nomes como “micelas”, discos etc. No entanto, há um ponto em comum entre os modelos de que a agregação é sequencial e de certa forma hierarquizada, ou seja, unidades menores se agregam em unidades maiores e estas por sua vez também se agregam, com o que concordam as evidências levantadas neste trabalho a partir das análises de SAXS.

Atualmente há algumas divergências quanto a agregação inicial das moléculas de asfalto, se elas ocorrem por interações fracas como ligações de van der Waals e interações π - π entre os núcleos aromáticos das moléculas e asfalto, como proposto inicialmente ou se ocorre de forma mais complexa, como proposto recentemente por Gray e colaboradores. Eles propuseram um modo de agregação supramolecular para os agregados de asfalto, sendo essas interações do tipo ácido-base de Brønsted, ligações de hidrogênio, complexos com metais de transição e interações entre cadeias alquílicas e cicloalquílicas que formam regiões hidrofóbicas nos agregados e também interações π - π , Figura 2. Além dessas interações entre moléculas, propõe-se também posteriormente a

arquitetura dos agregados como complexos com interações do tipo chave fechadura.

Apesar das divergências quanto ao modo como a agregação ocorre, há consenso de que a alta viscosidade dos óleos pesados se deve a presença desses asfaltenos e seus agregados em altas concentrações nos óleos. Essa hipótese também foi verificada e ao retirar tanto os asfaltenos insolúveis em n-pentano quanto em n-heptano houve uma drástica redução da viscosidade superior a 90%. Tendo isso em mente, a idéia inicial deste trabalho era a de promover distúrbios nos agregados presentes nos óleos estudados de modo que os agregados se rompessem levando a uma redução drástica da viscosidade, como observado quando os asfaltenos são retirados do óleo.

Na tentativa de afetar os agregados de asfalto utilizaram-se duas abordagens: na primeira tentou-se desfazer os agregados de modo físico, ou seja, utilizando ultrassom, alto cisalhamento e choque térmico. Já a segunda abordagem consistiu na utilização de aditivos químicos de diferentes classes. A fim de verificar se havia alterações na estruturação dos agregados utilizou-se duas técnicas a reologia e o espalhamento de raios-X em alto e baixo ângulo (SAXS e WAXS). Sendo a segunda técnica utilizada para os aditivos quando estes apresentavam variações significativas na viscosidade ou devido a algum efeito já conhecido em relação aos asfaltenos, como promover agregação ou solubilização dos mesmos.

Estudos iniciais com os óleos pesados OF1s e OF2s utilizando a técnica de espalhamento de raios-X em baixo ângulo mostraram a presença de agregados de dois diferentes tamanhos, sendo um menor, em formato de bastonete e que compõe um agregado maior na forma de uma placa. Apesar dessa agregação hierárquica, não foi observada ordem à longa distância entre os agregados ao utilizar espalhamento de raios-X em alto ângulo (WAXS), como observado em cristais líquidos. Esse resultado é contrário ao observado por Shaw e colaboradores⁴⁴, os quais verificaram birrefringência sob luz polarizada nos asfaltenos, quando estes eram submetidos a vapores de tolueno, ou quando

submetidos a pequenas quantidades de n-alcenos, como por exemplo, uma gota, quantidade essa suficiente para intumescer os agregados de asfalto⁴⁵. Além disso, outra possibilidade verificada seria a de que o óleo possuía características semelhantes a um gel, mas nos estudos de reologia oscilatória, os óleos não apresentaram essas características, pois para nenhum dos óleos estudados, o módulo elástico foi maior que o módulo viscoso.

Após a avaliação inicial do óleo utilizando as técnicas de espalhamento de raios-X e reologia, item 3.4, testou-se a influência dos ensaios físicos sobre a agregação e observou-se que o ultrassom, o alto cisalhamento e o choque térmico não promoveram redução da viscosidade. Esse resultado foi surpreendente principalmente ao avaliar o choque térmico, o qual foi realizado aquecendo-se a amostra a 80°C e em seguida a mesma era resfriada em nitrogênio líquido (-196°C), ou seja, uma variação de temperatura superior a 250°C não promoveu alterações nos agregados ou ocorreu perturbação, mas a recuperação do sistema foi muito rápida, inferior a 5 min.

Para avaliar o efeito dos aditivos químicos foram escolhidas algumas classes de materiais baseados em propriedades conhecidas sobre os asfaltenos, como compostos aromáticos, tolueno, piridina e nitrobenzeno, os quais promoveriam a solubilização dos asfaltenos, alguns alifáticos, como n-heptano, que induziriam à floculação e outros aditivos conhecidos por promover a dispersão dos agregados em solventes alifáticos, como o ácido dodecilbenzeno sulfônico e do nonilfenol. Outros aditivos também escolhidos foram o ácido polifosfórico que promove a alteração reológica de betumes e tendo em mente a ideia de estabilização de colóides utilizando polímeros, testaram-se também polímeros e copolímeros com o intuito de verificar se alteravam as propriedades dos agregados de asfalto.

Avaliando os resultados de reologia verificou-se que a maior variação de viscosidade ocorria com tolueno onde a redução era de 30 e 45 % para os óleos OF2s e OF1s, respectivamente, e quando estudados os efeitos de solventes nos agregados utilizando a técnica de espalhamento de raios-X em baixo ângulo,

notou-se que não há grandes variações nas estruturas tanto em forma quanto em dimensões. Mesmo quando solventes com diferentes parâmetros de solubilidade foram avaliados (Figura 20) notou-se que utilizando solventes com parâmetros de solubilidade próximos ao do asfalto não há uma redução drástica da viscosidade. Portanto, o parâmetro de Hildebrand aparentemente é irrelevante quando se trata dos óleos pesados, principalmente ao verificar que solventes como n-heptano e tolueno possuem efeitos muito semelhantes sobre a viscosidade dos óleos.

Tratando-se da forma das estruturas, observa-se que antes e após a introdução do aditivo, os agregados presentes possuem estruturas maiores, com formato de uma placa de raio de giro de aproximadamente 41 nm para OF1s e 43 nm para OF2s. Além disso, essas placas são compostas por estruturas menores no formato de bastonetes da ordem de 7 nm para ambos os casos. Essa faixa de tamanho está próxima a observada na literatura por Eyssautier e colaboradores³⁸.

Uma vez que o uso de aditivos não apresentou grandes alterações tanto na viscosidade quanto na estrutura dos agregados considerando o óleo como uma suspensão coloidal, propõe-se um modelo de atuação dos aditivos, como observado na Figura 47 a seguir.

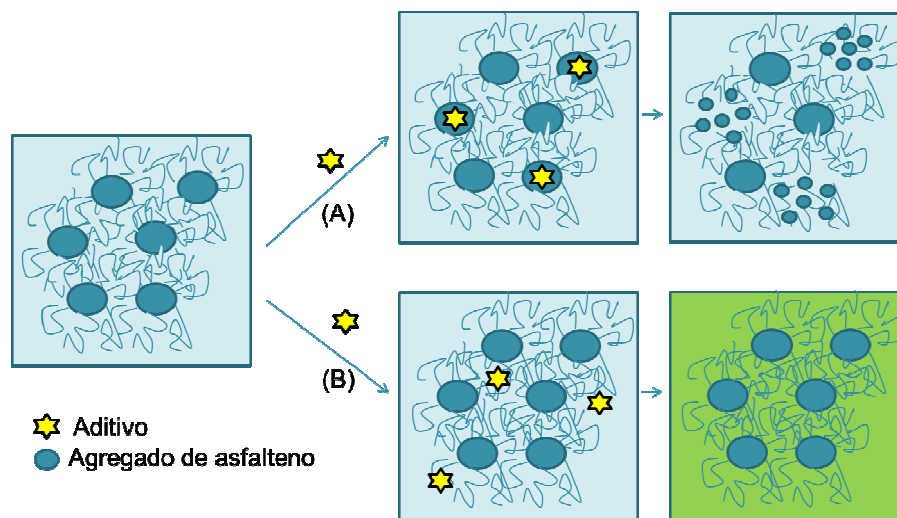


Figura 47: Esquema demonstrativo do mecanismo de ação dos aditivos.

No esquema apresentam-se dois mecanismos possíveis de ação dos aditivos no óleo a fim de reduzir a viscosidade do mesmo. No primeiro mecanismo, Figura 47(A), as moléculas de aditivo interagem com o agregado de asfalto, promovendo alterações no mesmo como intumescimento e posterior ruptura do agregado levando a formação de uma solução ou suspensão coloidal com partículas muito menores que as iniciais. Caso esse mecanismo fosse observado esperar-se-ia uma drástica redução da viscosidade uma vez que os agregados são responsáveis pela alta viscosidade dos óleos pesados. No entanto, utilizando diversos aditivos observa-se que a máxima redução de viscosidade foi obtida utilizando solventes e essa redução não era superior a 30 e 45 % para OF2s e OF1s, quando utilizado 1% em massa de solvente. Por isso, é proposto que o mecanismo de ação dos aditivos é aquele apresentado na Figura 47(B), o qual mostra que o aditivo não interage com o agregado e sim permanece disperso no meio contínuo, alterando somente a viscosidade desse meio, por isso altera-se a viscosidade total somente até um valor máximo.

Além dos testes com os aditivos, outra questão foi levantada quanto a alta viscosidade. Quem teria um papel mais crucial na alta viscosidade dos óleos

pesados, o tamanho dos agregados ou a concentração de agregados de asfalto? A fim de avaliar a importância dessas duas variáveis estudou-se o tamanho dos agregados presentes nos diferentes óleos com o uso da técnica de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS). Além disso, avaliou-se também o efeito da concentração de asfaltos na viscosidade do óleo pesado, quando o mesmo era diluído utilizando o malteno C5 extraído do mesmo óleo (Figura 51). Ao comparar o tamanho dos agregados para os óleos OF1s e OF2s, nota-se que embora a viscosidade seja muito diferente, uma ordem de grandeza, o tamanho dos agregados apresentados não são muito diferentes, sendo aproximadamente 41 nm para OF1s e 43 nm para OF2s. De acordo com esses resultados, nota-se que a concentração de asfaltos é aparentemente um fator de maior peso na viscosidade em relação ao tamanho dos agregados presentes.

Tendo em vista o efeito da concentração de asfaltos na viscosidade dos óleos, pode-se fazer uma analogia com reologia de suspensões, a qual prevê a viscosidade de diferentes sistemas. O modelo mais simples seria o de uma solução diluída com esferas rígidas no qual não há interação entre as partículas e é representado pela equação de Einstein, Equação 18, a qual mostra um aumento linear da viscosidade em função da fração volumétrica da partícula adicionada¹⁹.

Equação 18
$$\eta = \eta_s(1 + 2,5\phi)$$

Quando a fração volumétrica de partículas aumenta muito, maior que 0,01, as partículas começam a interferir no espaço umas das outras, o que provoca distúrbios no fluxo aumentando a viscosidade. A interação entre as partículas afeta a microestrutura e a reologia das suspensões e o melhor modo de verificar a influência da concentração de partículas na viscosidade é através da fração volumétrica máxima de empacotamento, ϕ_m . Essa fração refere-se ao momento em que a quantidade de partículas adicionadas é máxima havendo contato nas três dimensões das mesmas ao longo de toda a dispersão. O aumento das interações faz com que a viscosidade tenda ao infinito, mas esse valor depende

da forma, da polidispersidade do tamanho das partículas e do arranjo das mesmas. Um exemplo seria o arranjo de esferas formando uma fase cúbica simples que possui uma fração máxima de 0,52, enquanto que para cúbica de face centrada é de 0,74. Quanto maior a distribuição de tamanho das partículas maior o valor da fração devido a possibilidade de alojar partículas menores nos interstícios das maiores, assim como a forma não esférica geralmente leva a frações menores uma vez que a capacidade de preencher os interstícios é reduzida. Além desses fatores, a floculação também reduz a fração máxima de empacotamento, uma vez que o empacotamento nos flocos já não é tão denso. Ao considerarmos o óleo pesado como uma suspensão, o mesmo apresentaria dois dos fatores que reduzem a fração máxima de empacotamento, sendo eles: possuir partículas não esféricas e apresentarem agregação semelhante a uma floculação.

Para suspensões concentradas um modo de calcular a viscosidade é considerando que o efeito de todas as partículas na suspensão é a soma dos efeitos de cada partícula adicionada em sequência⁴⁶. Portanto a equação de Einstein pode ser escrita de forma diferencial.

Equação 19
$$d\eta = 2,5(\phi)d\phi$$

Onde $d\eta$ é o aumento da viscosidade devido ao incremento de volume $d\phi$ em uma suspensão de viscosidade, η . A viscosidade final será obtida então integrando a fração volumétrica entre 0 e ϕ , para o qual as respectivas viscosidades serão η_s e η , indicando uma dependência exponencial da viscosidade com a fração de partículas, conforme:

Equação 20
$$\eta = \eta_s \exp(5\phi/2)$$

Essa equação não contém o efeito de empacotamento das partículas, ou seja, uma vez que se adiciona uma nova partícula ela não necessita apenas do volume da esfera, é necessário levar em conta também o empacotamento. Para isso insere-se o termo ϕ_m que corresponde a fração volumétrica máxima de

empacotamento e substitui-se $5/2$ pelo termo de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, uma vez que $5/2$ é a viscosidade intrínseca para uma suspensão de esferas. Portanto, tem-se a equação final que relaciona a viscosidade com a adição de partículas ao sistema.

Equação 21
$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}$$

Essa equação é chamada de equação de Krieger-Dougherty. Portanto, cada suspensão apresentará uma determinada viscosidade intrínseca de fração volumétrica máxima de acordo com a forma da fase dispersa e a polidispersidade. Com a finalidade de comparar apenas se os resultados verificados no SAXS consistiriam em uma suspensão de bastões, calculou-se a viscosidade intrínseca para a amostra de óleo, utilizando para isso parâmetros empíricos de outras suspensões descritas na literatura⁴⁶, Tabela 6. Para isso foi necessário fazer algumas suposições tais como: utilizar a fração mássica de asfaltenos como fração volumétrica de fase dispersa e utilizar às frações volumétricas máximas obtidas empiricamente para outros sistemas, encontrando desse modo a viscosidade intrínseca para o sistema estudado.

Tabela 6: Dados de fração volumétrica máxima, viscosidade intrínseca calculada com os dados experimentais (Figura 51) para o óleo OF2s diluído e dados da literatura⁴⁶ de acordo com a forma da partícula.

ϕ_m	η	$\eta_{literatura}$	Forma
0,63	33,2	2,5	esfera
0,27	14,6	9,3	bastonetes de vidro
0,38	18,1	9,9	placas de vidro
0,61	20,7	3,3	esferas 40pm
0,35	17,4	9,0	laterita

Quando se compara os valores de viscosidade intrínseca dos resultados calculados com a literatura, observa-se que aquele que há maior concordância entre os valores são aqueles obtidos utilizando os parâmetros calculados para os

bastonetes de vidro, sendo a viscosidade 14,6 para o sistema aqui estudado e 9,3 para o da literatura.

Utilizando os parâmetros encontrados na literatura, tabela 6, calculou-se a viscosidade intrínseca para o óleo aqui estudado e verificou-se que o parâmetro que melhor ajusta os resultados são aqueles utilizados para os bastonetes de vidro que apresentam fração volumétrica máxima de 0,27.

A proximidade de valores é esperada e concorda com o que foi verificado com a técnica de SAXS, na qual foi observado que as estruturas presentes no óleo possuem a forma que pode ser aproximada à de bastonetes. A pequena diferença de valores pode ser devida a aproximação da fração volumétrica como sendo a mesma da fração mássica.

Peng Luo e Yongan Gu⁷ também estudaram o efeito da concentração de asfaltenos sobre a viscosidade de óleos em diferentes temperaturas. Para um óleo pesado contendo até 16,5 % em massa de asfalto insolúvel em n-pentano encontrou-se os valores de viscosidade intrínseca e fração volumétrica máxima em diferentes temperaturas e variando a fração mássica final de asfalto. A 25°C obtiveram as viscosidades reduzidas de 2,5 e 18,5 para uma fração mássica de asfalto de 5 e 13,5 % respectivamente. Já para os óleos estudados nesta tese os valores de viscosidade relativa, nas mesmas frações mássicas, foram de 2,8 e 26. Quando se compara os resultados em baixas frações volumétricas, não há grandes diferenças, mas o mesmo não é observado em altas frações. Além desses valores, Luo e Gu encontraram também a viscosidade intrínseca de 17,1 a 23,9°C, sendo esse valor obtido utilizando a equação de Pal-Rhodes. Essa equação foi prevista considerando um sistema de dispersão simples no qual não há interação entre a fase dispersa, sendo a viscosidade intrínseca o produto da constante de solvatação e o fator forma encontrados através de ajuste dos dados experimentais. Já ao utilizarem a equação de Mooney obtiveram a viscosidade intrínseca de 16,95. Apesar da diferença de como foram calculadas as viscosidades, elas são muito próximas aos valores obtidos para os óleos aqui apresentados, $\eta = 14,6$. Quando se compara as frações volumétricas máximas,

eles⁷ observaram uma variação de 0,60 a 0,73, mas esse valor considera o tamanho das partículas solvatadas por moléculas presentes no malteno, portanto, a variação da fração volumétrica efetiva é de 0,201 a 0,295. Os valores de fração volumétrica máxima observados baseiam-se principalmente em fatores geométricos. Já no petróleo a quantidade de asfaltenos presente pode ser maior que a quantidade de resinas, sendo essas insuficientes para dispersar os agregados de asfalto acarretando na agregação e posterior precipitação.

Já Argillier e colaboradores⁶ utilizam o modelo de soluções poliméricas para explicar a variação da viscosidade com a fração mássica de asfaltenos, como pode ser observado na Figura 48 a seguir.

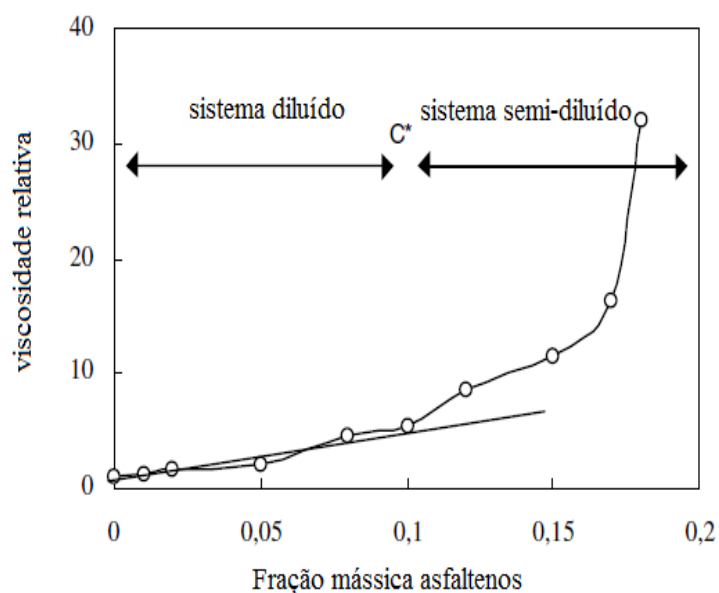


Figura 48: Relação entre viscosidade do óleo e teor de asfaltenos. Gráfico experimental obtido por Argillier e colaboradores⁶

A partir dos resultados obtidos, Figura 48, Argillier e colaboradores propõem que há uma concentração crítica, c^* , acima da qual há interações entre as estruturas presentes no óleo. O termo c^* se deve a uma analogia com soluções

poliméricas, as quais apresentam três regimes de concentração: diluído, semi-diluído e concentrado. A concentração, c^* , é a concentração mínima necessária para que os novelos poliméricos comecem a se tocar e entrelaçar, sendo $c \gg c^*$ o regime concentrado, quando $c \approx c^*$ o semidiluído e $c \ll c^*$ o regime diluído, como pode ser observado na Figura 49.

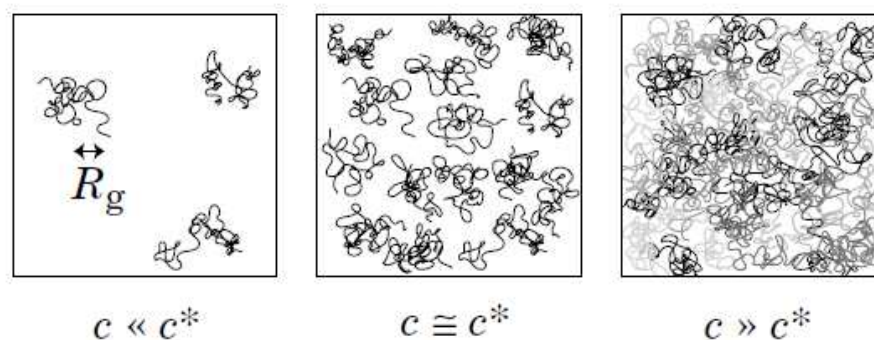


Figura 49: Três Regimes de concentração para soluções poliméricas⁴⁷.

Argillier propõe que acima de uma determinada concentração, c^* , há entrelaçamento entre as partículas presentes no óleo, essa mudança estrutural leva a um aumento acentuado da viscosidade como observado na Figura 48, sendo essa concentração aproximadamente 10 % em massa. Ao colocar os mesmos dados em um gráfico com escala semi-logarítmica, Figura 50, verifica-se que não há mudança de comportamento quanto ao aumento da viscosidade, como proposto, mas sim um aumento contínuo como verificado para os óleos pesados aqui apresentados.

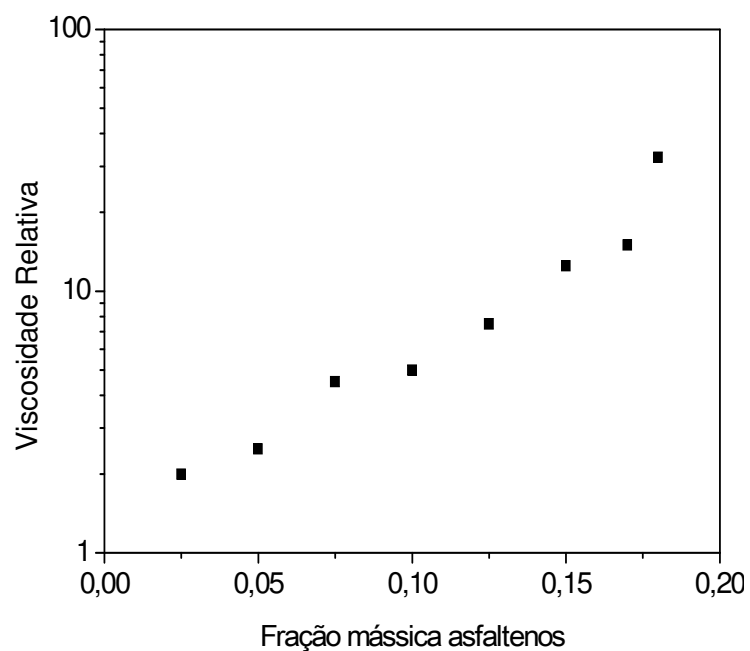


Figura 50: Gráfico semi-logarítmico dos resultados obtidos por Argillier (Figura 48).

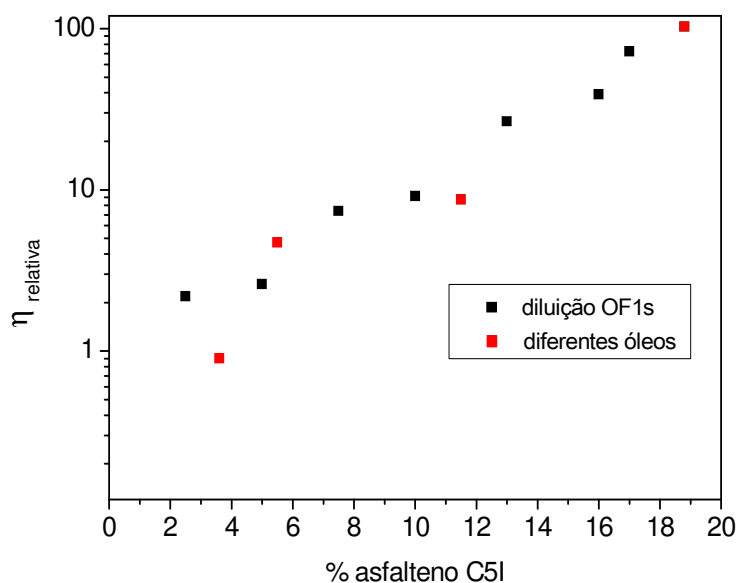


Figura 51: Curva de viscosidade relativa em função da concentração de asfaltenos C5I. Em preto a diluição de OF1s utilizando malteno C5 e pontos em vermelho são óleos de diferentes campos OF1, OF2, OF3 e OF5 com concentrações de asfalto distintas. Gráfico em escala semi-logarítmica da Figura 30.

Além de não ser possível observar nenhuma mudança de comportamento com o uso da escala semi-logarítmica, é possível também ajustar exponencialmente do mesmo modo que o utilizado para os dados obtidos nessa tese. No entanto a equação final de ajuste, $y=0,26 e^{25,9x}$ apresenta valores diferentes quando comparados com os valores obtidos nesse estudo. Portanto o formato da curva é igual para diferentes óleos, mas o aumento da viscosidade com a fração volumétrica é diferente para diferentes óleos.

Hinkle e colaboradores² também verificaram uma relação exponencial entre a concentração de asfaltenos/resinas e a viscosidade de diferentes óleos com diferentes concentrações de asfaltenos. Comparando os resultados obtidos nesse estudo com a literatura, verifica-se que há um aumento da viscosidade com a concentração de asfaltenos de modo exponencial. Portanto, independente de se denominar c^* ou fração volumétrica máxima observa-se que há um ponto em que a quantidade de agregados de asfaltenos é suficientemente grande para que ocorram interações. No entanto, ao utilizar o termo c^* implica que há dois regimes de concentração, sendo que, no mais concentrado há interações, entrelaçamento, entre eles e, portanto, um aumento da viscosidade devido a essas interações. Além disso, o aumento ou redução dessas interações influencia a viscosidade. Já ao utilizar o termo fração volumétrica máxima há uma alta concentração de agregados que promovem um efeito denominado “crowding”, no qual os agregados passam a se “tocar” sem que haja entrelaçamentos.

Quanto às interações entre os agregados de asfalto no óleo, há duas possíveis interpretações descritas na literatura. A primeira é a de que o petróleo é uma suspensão coloidal, sendo os agregados de asfalto a fase dispersa devido a presença de resinas que atuam como agentes peptizantes^{10,37,48}. A segunda hipótese, proposta por Sirota^{11,49}, diz que o petróleo se comporta como uma solução polimérica, a qual apresenta heterogeneidades devido a presença de regiões ricas em compostos aromáticos e outra contendo aromáticos em menor quantidade. Sendo essa região rica em aromáticos, os asfaltenos, estaria próxima

a transição vítrea apresentando, portanto, um aspecto mais sólido e com aparência de fractal.

De acordo com a hipótese do primeiro caso, quando há a adição de um flocculante como n-pentano ou n-heptano, esse promoveria a retirada das resinas que estão presentes nos óleos e que auxiliam na dispersão das partículas de asfalto. Quando as resinas são removidas há maior interação entre os agregados ocorrendo a floculação e precipitação de asfaltos. Quando há a adição de flocculantes, Sirota também considera que é possível que a fase sólida seja considerada um colóide, somente nesse caso, mas afirma que sistemas com elevada concentração de asfalto encontram-se próximos a uma transição vítrea e a diluição desse sistema promove somente mudanças nessa transição. A complexidade das interações na formação dos agregados de asfalto pode ser um dos motivos pelo qual não foram verificadas alterações significativas nos tamanhos dos agregados, uma vez que não foi possível atuar nas interações de forma a promover a quebra do agregado. Tendo em mente ambos os modelos o uso dos aditivos estudados neste trabalho, na faixa de concentração de 1-20 % em massa, não foi suficiente para promover alterações nas estruturas dos agregados formados o que se mostra mais condizente com um efeito de "crowding", efeito este observado em suspensões coloidais. Isso ocorre uma vez que independente do tipo de aditivo utilizado a quantidade de partículas no meio é extremamente alta o que não permite uma redução da viscosidade superior a 40%, somente quando a fase dispersa é eliminada, ou seja, quando se analisa o malteno. Este efeito também está de acordo com os resultados observados com o aumento de temperatura em que há redução da viscosidade do meio contínuo e, portanto, os agregados passam a ter maior interação devido ao aumento de fluidez do meio em que está contido. O aumento de fluidez levaria a uma mudança do comportamento das curvas dos ensaios oscilatórios para os óleos, Figura 16 (c e d) resultados. Nessas curvas, com o aumento de temperatura, 80°C, há uma tendência no valor dos módulos elásticos e viscoso de se igualarem em altas frequências, ou seja, apresentarem valores de módulos próximos, comportamento esse não observado a 25 °C. No entanto, a redução da viscosidade é alta, maior

que 50%. Essa redução pode ser interpretada como a redução de viscosidade do meio contínuo, com isso os agregados se movimentariam mais livremente tendo maior interação entre eles, sendo essa uma das possíveis explicações para o comportamento oscilatório observado.

Considerando a proposta inicial de trabalho que consistia em reduzir a viscosidade através do rompimento dos agregados de asfaltenos verificou-se que o mesmo não foi possível tanto utilizando métodos físicos como choque térmico e alto cisalhamento quanto utilizando uma série de aditivos químicos. Os resultados aqui obtidos condizem com a idéia de que a alta viscosidade se deve a um efeito de “crowding”, ou seja, há uma grande quantidade de agregados que interagem em três dimensões aumentando o contato entre elas e deste modo promovem uma alta viscosidade. Esse efeito explicaria porque os ensaios físicos não alteram as propriedades dos óleos, pois mesmo em condições drásticas como um choque térmico com uma variação de 250°C, eles não promovem quebra dos agregados e, portanto não há variação na viscosidade final do óleo. Esses agregados não são perturbados facilmente por estímulos externos e, portanto, não faz sentido utilizar um aditivo em pequenas concentrações para redução drástica da viscosidade, uma vez que a tendência é que este atue somente como um diluente do meio contínuo e não altere a estrutura dos agregados. Na tentativa de melhor entender essas interações dos agregados e os efeitos dos aditivos, utilizou-se um sistema modelo que consistia em um organogel supramolecular. Esse sistema apresentado no Anexo E foi visto inicialmente como semelhante ao sistema que se encontra no petróleo, uma vez que em um organogel supramolecular há a agregação de pequenas moléculas que aprisionam o solvente formando o gel. Isso se assemelharia ao óleo, pois há essa agregação em diversos níveis. Como pode ser visto no anexo utilizou-se como gelificante moléculas que formavam macroestruturas através de interações π - π entre elas, algo semelhante ao que ocorre com os asfaltenos. No entanto, verificou-se para esse sistema que mesmo com o uso de gelificantes que possuíam apenas um tipo de interação a quantidade de aditivo era alta, da ordem da concentração do gelificante. Portanto, esse

resultado reforça a idéia de que é necessária uma grande quantidade de aditivos para promover alterações no comportamento do óleo.

Deste modo, também os aditivos comerciais que supostamente afetariam a agregação dos asfaltenos apresentaram efeitos similares ao de solventes quando utilizados nos óleos desidratados, mas quando testado em óleos ainda emulsionados eles reduziram a viscosidade, sugerindo que os mesmos atuavam apenas como desemulsificantes uma vez que é possível observar a formação de um filme de água entre o óleo e a geometria do reômetro.

Retornando a ideia inicial do projeto de reduzir a viscosidade dos óleos pesados e considerando a natureza desemulsificante de grande parte dos aditivos comerciais propõe-se a utilização dos mesmos como facilitadores do escoamento, uma vez que ao quebrarem a emulsão no interior da tubulação a água separada poderia atuar como um filme lubrificante, uma vez que isso foi observado em análises no laboratório com o reômetro.

6. Conclusão

Nesse estudo foi possível confirmar a importância dos asfaltenos na viscosidade dos óleos pesados. Além disso, verificou-se que a concentração dos asfaltenos apresenta uma maior contribuição na alta viscosidade do que o tamanho dos agregados presentes nos óleos, ou seja, a alta concentração de asfaltenos promoveria um efeito de “crowding” onde os agregados começam a interagir aumentando a viscosidade. Além disso, verificou-se também que os agregados de asfaleno apresentaram ordem a curta distância, mas não a longa distância como ocorre em cristais líquidos. Deste modo, o trabalho aqui apresentado vem reforçar a ideia, de que o petróleo se comporta como uma suspensão coloidal na presença de aditivos.

Devido à influência da concentração e do uso de diferentes aditivos foi possível propor uma hipótese de atuação dos aditivos, os quais apenas diluiriam o meio contínuo, no qual está contida a fase dispersa, composta principalmente de asfaltenos. No modelo proposto, não há interação dos aditivos com os agregados de forma a alterar significativamente o tamanho dos mesmos. Analisando os resultados obtidos e a hipótese de atuação dos aditivos conclui-se que o uso de aditivos, para redução da viscosidade, em pequenas concentrações não tem sentido, uma vez que o mesmo atua apenas alterando o meio contínuo o que não é suficiente para reduzir drasticamente a viscosidade.

7. Bibliografia

- (1) Bazyleva, A. B.; Hasan, M. A.; Fulem, M.; Becerra, M.; Shaw, J. M. *J Chem Eng Data* **2010**, *55*, 1389.
- (2) Hinkle, A.; Shin, E.; Liberatore, M.; Herring, A.; Batzle, M. *Fuel* **2008**, *87*, 3065.
- (3) Meyer, V.; Pilliez, J.; Habas, J.-P.; Montel, F.; Creux, P. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 3154.
- (4) Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, 3125.
- (5) Argillier, J.; Coustet, C.; Hénaut, I.; Français, I. In *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*; **2002**.
- (6) Henaut, I.; Barre, L.; Argillier, J.-F.; Brucy, F.; Bouchard, R. In *Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*; Society of Petroleum Engineers, **2001**.
- (7) Luo, P.; Gu, Y. *Fuel* **2007**, *86*, 1069.
- (8) Hossain, M. S.; Sarica, C.; Zhang, H.; Tulsa, U.; Rhyne, L.; Greenhill, K. L. In *SPE International Operations and Heavy Oil Symposium*; **2005**; p. 1.
- (9) Pfeiffer, J. Ph.; Saal, R. N. J. In *16th Colloid Symposium*; **1939**; p. 139.
- (10) Dickie, J. P.; Yen, T. F. *Analytical Chemistry* **1967**, *5213*, 1963.
- (11) Sirota, E. B. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1290.
- (12) Argillier, J.; Hénaut, I.; Gateau, P.; Héraud, J.; Français, I.; Glénat, P.; A, T. S. In *SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*; **2005**.
- (13) Gateau, P.; Hénaut, I.; Barré, L.; Argillier, J. F. *Oil & Gas Science and Technology* **2004**, *59*, 503–509.

- (14) Giavarini, C.; Mastrofini, D.; Scarsella, M.; Barré, L.; Espinat, D. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 495–502.
- (15) Masson, J.; Gagne, M. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 3402.
- (16) Chang, C.-L.; Fogler, H. S. *Langmuir* **1994**, *10*, 1749–1757.
- (17) Wang, J.; Li, C.; Zhang, L.; Que, G.; Li, Z. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3625–3631.
- (18) Schramm, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*; 2a ed.; Gebruder Haake: Karlsruhe, **2000**.
- (19) Macosko, C. W. *RHEOLOGY Principles, Measurements and Applications*; John Wiley and Sons: Nova York, **1994**.
- (20) Goodwin, Jim W.; Hughes, R. W. *Rheology for Chemists An introduction*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2000**.
- (21) Stribeck, N. *X-Ray Scattering of Soft Matter*; Springer Verlag: Hamburgo, **2007**.
- (22) Glatter, O.; Kratky, O. *Small Angle X-Ray Scattering*; Academic Press: Nova York, **1982**.
- (23) Roe, R.-J. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*; Oxford University Press.
- (24) Beaucage, G. *J Appl Crystallogr* **1996**, *29*, 134.
- (25) Kohlbrecher, J. In *Sasfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data.*; Villigen, **2009**.
- (26) Lesueur, D. *J. Rheol* **1996**, *40*, 813.
- (27) Eyssautier, J.; Levitz, P.; Espinat, D.; Jestin, J.; Gummel, J.; Grillo, I.; Barré, L. *J. Phys Chem B* **2011**, *115*, 6827.
- (28) Anisimov, M. A.; Yudin, I. K.; Nikitin, V.; Nikolaenko, G.; Chernoutsan, A.; Toulhoat, H.; Frot, D.; Briolant, Y. *J Phys Chem* **1995**, *99*, 9576.

- (29) Fenistein, D; Barré, L. *Fuel* **2001**, *80*, 283.
- (30) Sheu, E. Y. *J Phys: Condens Matter* **2006**, *18*, S2485.
- (31) Santos, R. G., Bonet, J. E., & Silva, J. A. Br PI0804392-2 **2008**.
- (32) Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain: Where physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*; 2^a ed.; Wiley VCH: New York, **1999**.
- (33) Shaw, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies.*; Edgard Blücher Ltda: São Paulo, **1970**.
- (34) Notario, R.; Buncel, E.; Rose, M. *Pure Appl Chem* **1999**, *71*, 645.
- (35) Ficha de Segurança de Produto Químico <http://www.br.com.br> (acessado Jul 11, 2012).
- (36) Sukumaran, S. K.; Beaucage, G.; Mark, J. E.; Viers, B. *Eur Phys J E* **2005**, *18*, 29.
- (37) Mullins, O. C. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2179.
- (38) Eyssautier, J.; Isabelle, H.; Levitz, P.; Espinat, D.; Barr, L.; Cnrs, U. M. R. *Energy Fuels* **2012**, 2696.
- (39) Chang, C.-L.; Fogler, H. S. *Langmuir* **1994**, *10*, 1758.
- (40) Rocha Jr., L. C. .; Ferreira, M. S. .; Da Silva Ramos, A. C. *J Pet Sci Eng* **2006**, *51*, 26.
- (41) Siddiqui, M. N.; Ali, M. F.; Shirokoff, J. *Fuel* **2002**, *81*, 51.
- (42) Universe Review <http://universe-review.ca> (acessado Jan 23, 2013).
- (43) Bergmann, U.; Mullins, O. C.; Cramer, S. P. *Anal Chem* **2000**, *72*, 2609.
- (44) Bagheri, S. R.; Bazyleva, A.; Gray, M. R.; McCaffrey, W. C.; Shaw, J. M. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4327.
- (45) Nikooyeh, K.; Bagheri, S. R.; Shaw, J. M. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 1756.

(46) Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. *An Introduction to Rheology*; 3rd ed.; Elsevier B.V.: Cambridge, **1993**.

(47) Teraoka, I. *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*; John Wiley and Sons: Nova York, **2002**.

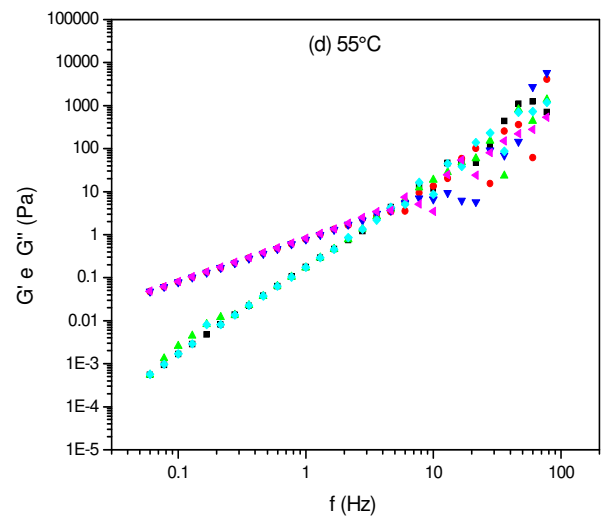
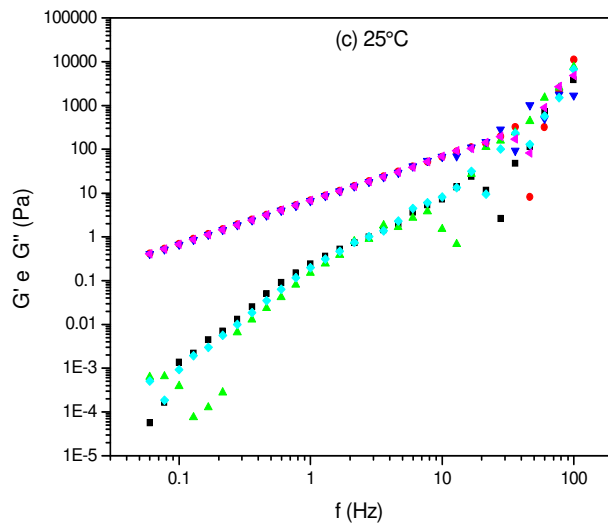
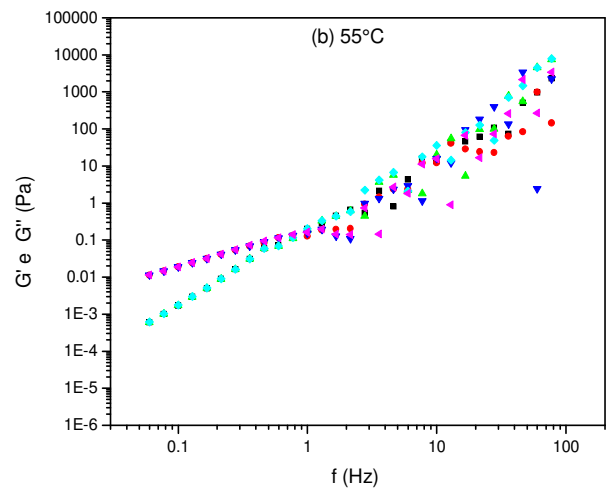
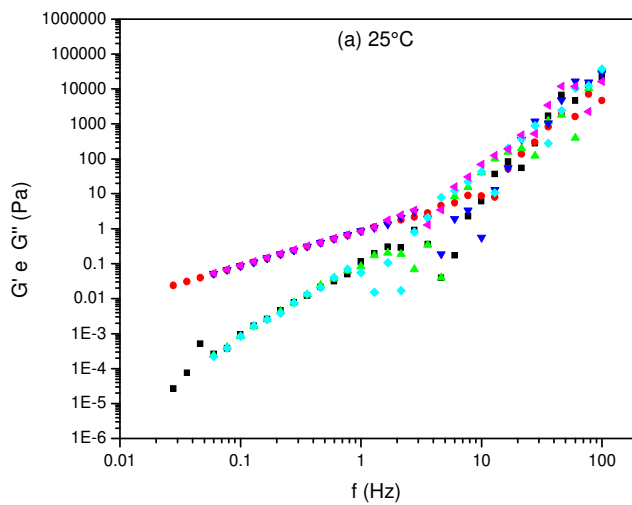
(48) Loh, Watson; Mohamed, R.S.; dos Santos, R. G. Encyclopedia of Surface and Colloid Science Crude Oil Asphaltene: Colloidal Aspects. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* **2007**.

(49) Sirota, E. B.; Lin, M. Y. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 2809.

ANEXOS

ANEXO A

Curvas dos ensaios oscilatórios, em triplicata, para os óleos OF3, OF4 e OF5 em duas temperaturas diferentes de 25°C e 55°C



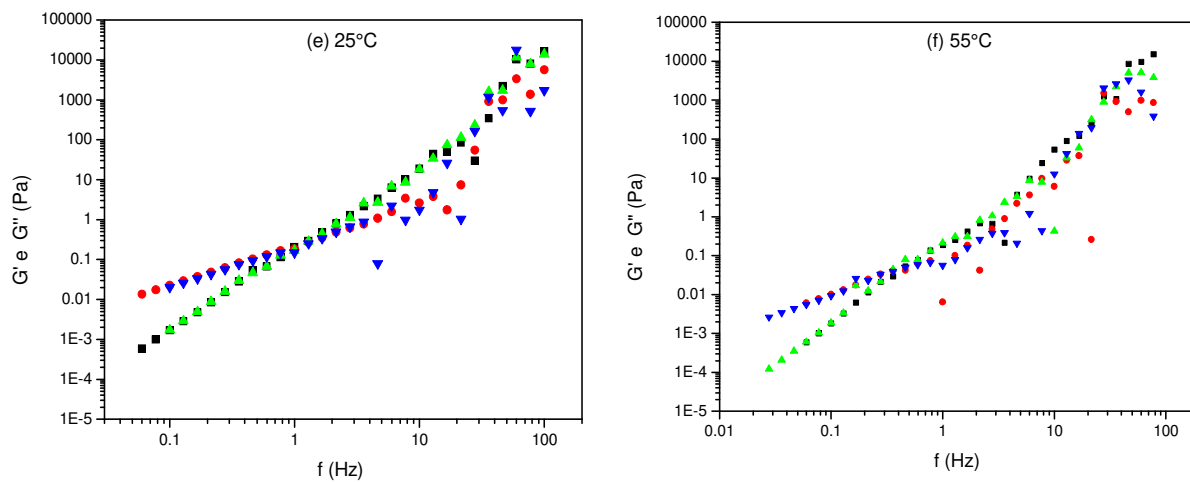


Figura A.1: Ensaio dinâmico para os diferentes óleos em diferentes temperaturas. As curvas inferiores em baixas frequências correspondem a G' e as superiores a G'' . Os gráficos (a) e (b) correspondem ao óleo OF4, (c) e (d) correspondem ao óleo OF3 (e) e (f) óleo OF5

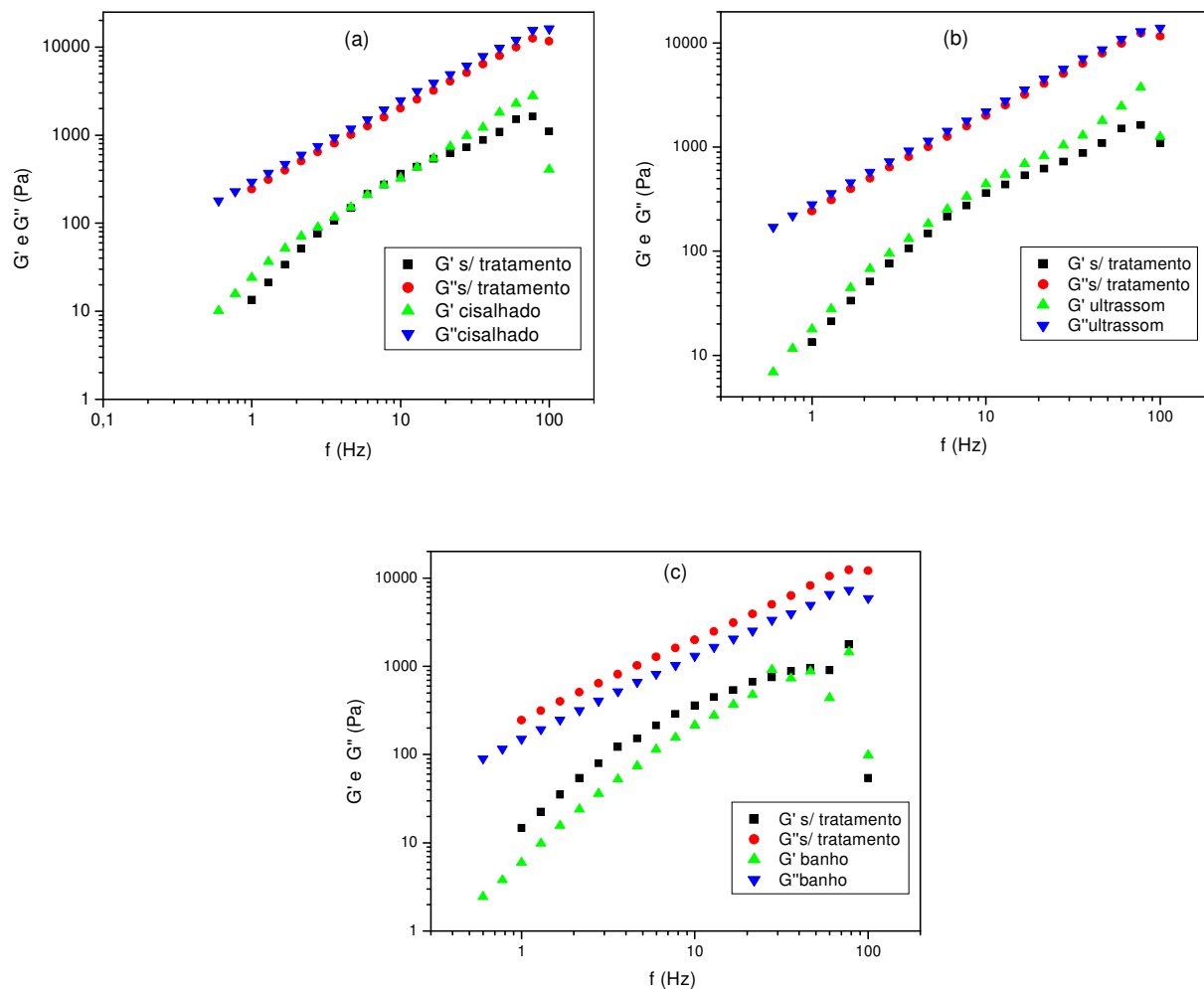


Figura A.2: Curvas reológicas comparadas para as amostras de óleo OF2 original sem tratamento e após os diferentes tratamentos, (a) mecânico, (b) com ultrassom e (c) térmico.

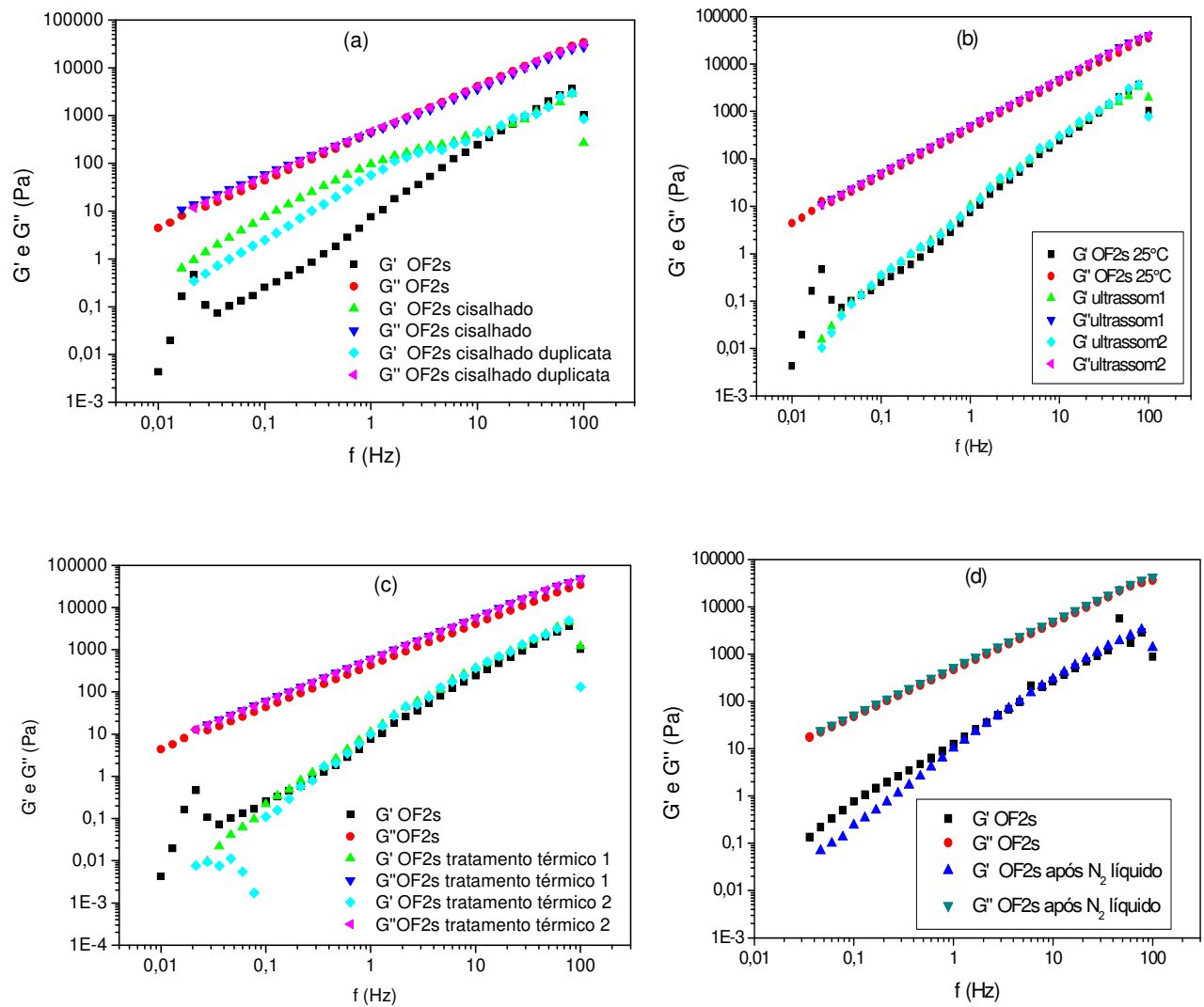


Figura A.3: Curvas reológicas comparadas para as amostras de óleo OF2s sem tratamento e após os diferentes tratamentos, (a) mecânico, (b) com ultrassom, (c) térmico e (d) choque térmico.

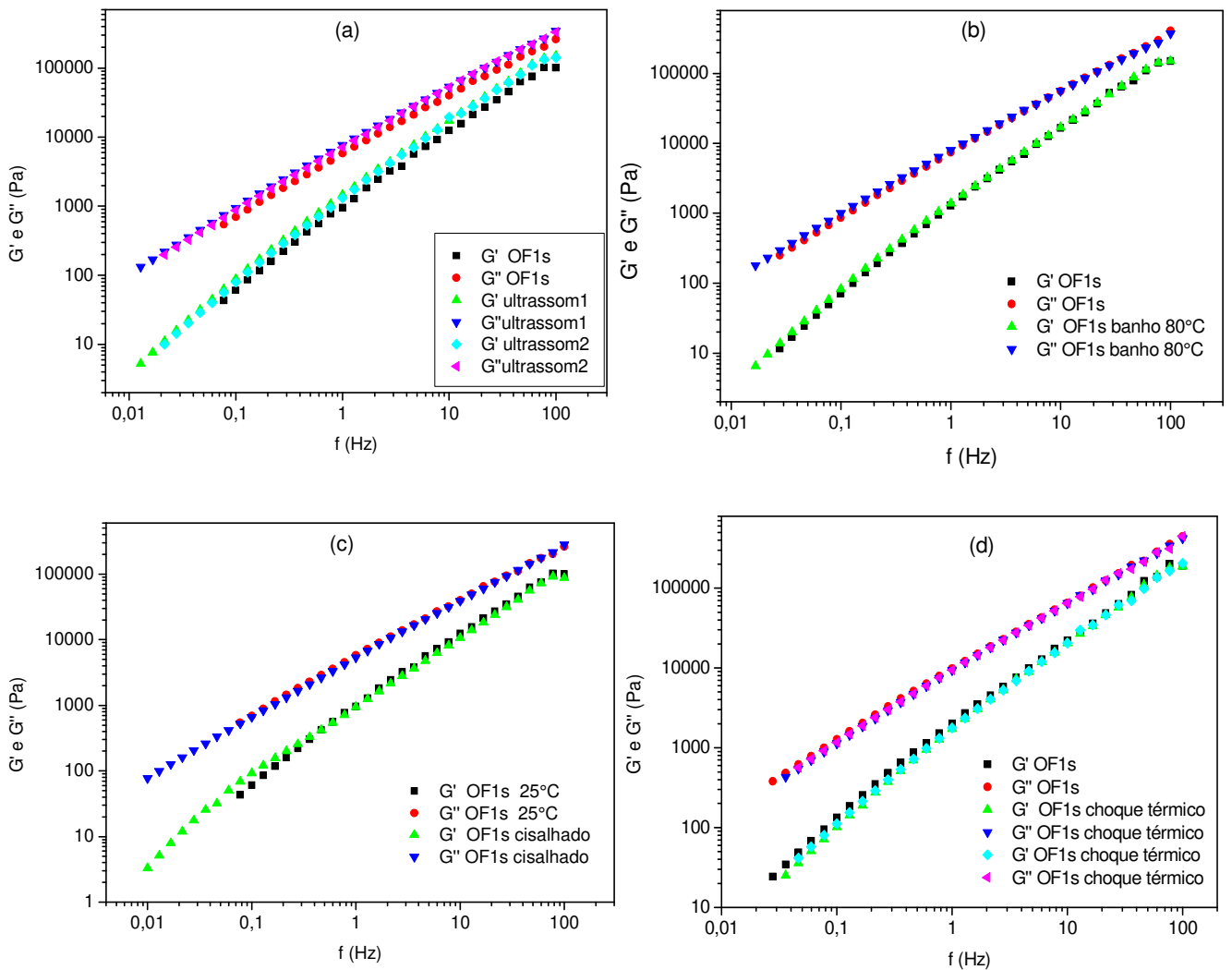


Figura A.4: Curvas reológicas comparadas para as amostras de óleo OF2s sem tratamento e após os diferentes tratamentos, (a) mecânico, (b) com ultrassom, (c) térmico e (d) choque térmico.

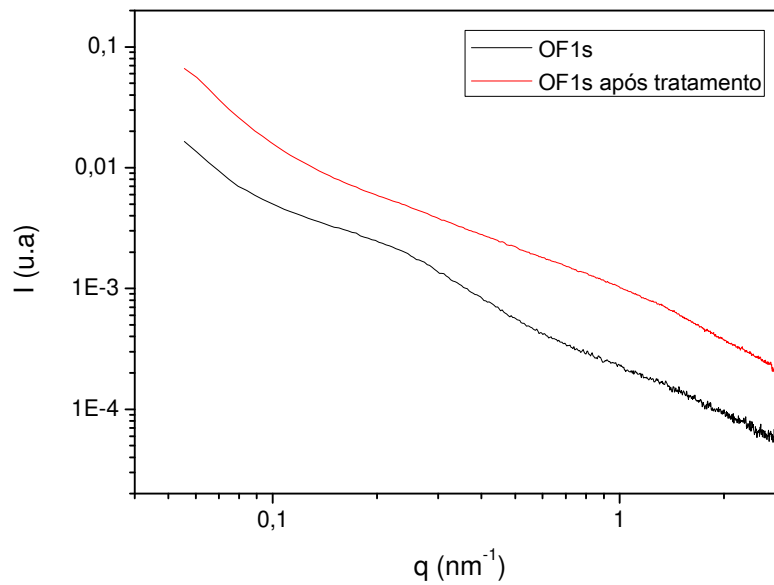


Figura A.5: Curvas de espalhamento de raios-X para óleo OF1s antes e após o tratamento de choque térmico em nitrogênio líquido.

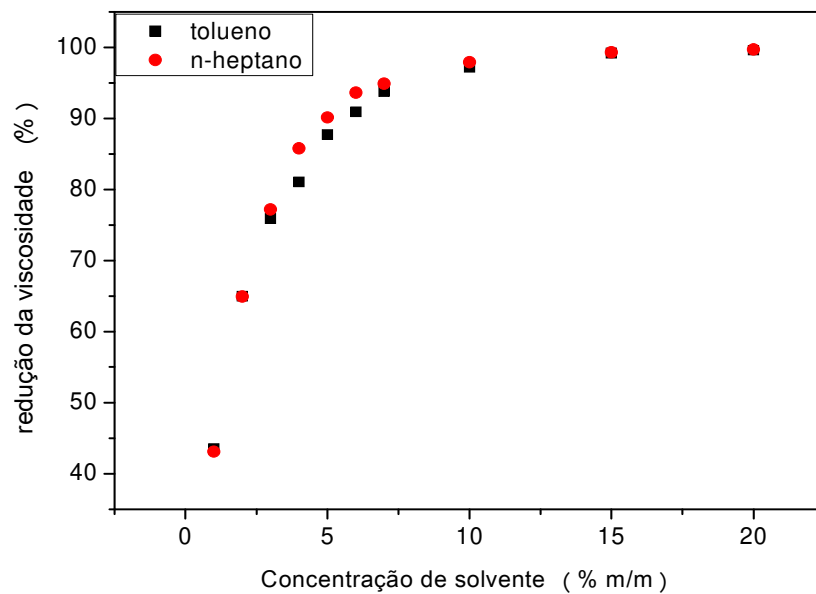


Figura A.6: Redução da viscosidade do óleo OF1s em função da quantidade e da classe de aditivo utilizado n-heptano, piridina, nitrobenzeno, tolueno e n-pentano.

ANEXO B- Aditivos

A seguir encontram-se 5 tabelas com diferentes classes de aditivos. Para cada tabela encontra-se o aditivo utilizado, a concentração, fornecedor e a redução da viscosidade observada para os óleos OF1s e OF2s, sendo que o desvio padrão para todas as amostras é $\pm 2\%$.

Tabela B.1: Classe dos alcoóis utilizados como aditivos: álcool, concentração do álcool e empresa que forneceu.

Aditivo	Concentração (ppm)	Fornecedor	Redução Visc. (%) OF1s	Redução Visc. (%) OF2s
Etanol	10.000	Synth	27	13
2 – propanol	10.000	Merck	26	14
n-propanol	10.000	Merck	48	24
n-butanol	10.000	Fluka	41	31
n- hexanol	10.000	Fluka	35	28
álcool benzílico	10.000	Vetec	48	23
n- octanol	10.000	Merck	24	28
n-decanol	10.000		41	28
n-dodecanol	10.000	Fluka	42	23
BRIJ30 [®] (2-dodecoxietanol)	10.000	Aldrich	26	15
BRIJ 56 [®]	10.000	Aldrich	8	3
BRIJ58 [®]	10.000	Aldrich	7	-2
BRIJ 97 [®]	10.000	Aldrich	30	13

Tabela B.2: Classe dos solventes utilizados como aditivos: solvente, concentração do solvente e a empresa de fornecimento.

Aditivo	Concentração (ppm)	Fornecedor	Redução Visc. (%) OF1s	Redução Visc. (%) OF2s
Mistura comercial de hidrocarbonetos aromáticos (MCHAR)	10.000	Petrobras	40	29
Isopropil benzeno	10.000	Acros	37	24
n-heptano	10.000	Carlo Erba	33	26
Tolueno	10.000	Synth	39	25
Diesel	10.000	Petrobras	22	20
Fenildodecano	10.000	Aldrich	37	22
Nitrobenzeno	10.000	Merck	44	25
Piridina	10.000	Merck	44	31
Fenol	10.000	Merck	29	24
Dimetil sulfóxido	500	Merck	8	3
1,4-dioxano	10.000	Synth	25	21

Tabela B.3: Classe dos ácidos utilizados como aditivos: ácido, concentração do ácido e a empresa de fornecimento.

Aditivo	Concentração (ppm)	Fornecedor	Redução Visc. (%) OF1s	Redução Visc. (%) OF2s
Ácido Polifosfórico	10.000	Petrobras	-407	-294
Ácido Heptafluorobutírico	10.000	Aldrich	19	9
Ácido Adípico	10.000	Baker	21	6
Ácido Maleico	10.000	Coleman Bell	22	4
Ácido Sórbico	10.000	Baker	20	6
Ácido Acrílico	10.000	Acros	33	26
Ácido Oleico	500	Synth	9	0
Ácido Esteárico (5% m/m em tolueno)	500	LAFAN Química Fina	-1	2

Tabela B.4: Classe dos polímeros e copolímeros utilizados como aditivos: aditivo, concentração do aditivo em diferentes solventes(MCSAr =Mistura Comercial de Solventes Aromáticos) e a empresa de fornecimento.

Aditivo	Concentração (ppm)	Fornecedor	Redução Visc. (%) OF1s	Redução Visc. (%) OF2s
PEG diesterato 930 (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	34	19
Pluronic PE 3100	10.000	Basf	15	8

Pluronic RPE 2520	10.000	Basf	28	15
PS bloco Polibutadieno 80% (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	35	14
PEG bloco PP bloco PEG 8400 (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	36	30
Polipropileno Glicol 1000	10.000	Aldrich	21	8
PS bloco polibutadieno 30% estireno (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	30	23
PS bloco polibutadieno bloco PS140000 (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	41	25
PS bloco poliisopreno 10% estireno (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	42	28
PS bloco poliisopreno bloco PS (solução saturada em MCSAr)	10.000	Aldrich	41	29
Synperonic F 108 [®] (solução saturada em MCSAr)	10.000	ICI	49	30
Synperonic L121 [®]	10.000	ICI	23	12
Synperonic L31 [®]	10.000	ICI	33	16
Synperonic L42 [®]	10.000	ICI	27	14
Polietileno Glicol 200	500		9	0
PS/PEG-ran-butileno/bloco PS 118000 (0,5% m/m em tolueno)	500	Aldrich	2	2
Álcool polivinílico 85000-146000 (solução saturada em diesel)	10.000	Aldrich	34	20
PEG 8000	10.000	Aldrich	3	-2

PEG 8000 (solução saturada em diesel)	10.000	Aldrich	3	20
Polieter de glicol 650 (Terathane 650®) (0,5% m/m em solução em tolueno)	10.000	Aldrich	9	0
PEI 423 linear	10.000	Aldrich	38	23
PEI 800 (Lupasol FG®)	300	Aldrich	9	8
PEI 750K (Lupasol P®)	300	Basf	5	3
PEI 2000 (Lupasol P 8515®)	300	Basf	4	4
PEG 200	300	Basf	8	3

Tabela B.5: Outros aditivos: aditivo, concentração do aditivo e a empresa de fornecimento.

Aditivo	Concentração (ppm)	Fornecedor	Redução Visc. (%) OF1s	Redução Visc. (%) OF2s
Ácido dodecilbenzeno sulfônico	10.000	Fluka	-38	-4
nonilfenol 1.8 etoxilado	10.000	Oxiteno	26	11
nonilfenol 4.0 etoxilado	10.000	Oxiteno	29	18
nonilfenol 10.0 etoxilado	10.000	Oxiteno	23	14
nonilfenol 15.0 etoxilado	10.000	Oxiteno	30	8
nonilfenol 6.0 etoxilado fosfatado	10.000	Oxiteno	-8	5
nonilfenol	10.000	Oxiteno	16	7
dodecilamina	500	Aldrich	27	5
dimetilformamida	500	Merck	9	0
formamida	500	Carlo Erba	11	0
éster etílico de óleo de soja	10.000	Tecpar-Cerbio	31	19

ANEXO C- Metilação

A reação de metilação foi realizada com diazometano. O preparo do material se deu através do procedimento descrito pela empresa Sigma-Aldrich que fornece o reagente N-metil-N-nitroso p-toluenosulfonamida (Diazald[®]), precursor do diazometano.

Para o preparo do reagente montou-se um mini-destilador, ao qual foi acoplado um funil de separação sobre o vaso de reação. O funil foi preenchido com uma solução de Diazald[®] (2,5g, 23mmol) com 4mL de éter e uma pequena quantidade de diglima, 7mL, para auxiliar na solubilização do reagente. No vaso de reação colocou-se uma mistura de 10 mL de etanol e 8 mL de éter juntamente com uma solução de hidróxido de potássio preparada com 1,25 g de KOH e 2mL de água destilada.

Depois de preenchido o vaso de reação iniciou-se o aquecimento do mesmo até 65°C, com banho de água. Atingido o equilíbrio da temperatura do banho iniciou-se a adição da solução contida no funil ao vaso de reação. O Erlenmeyer de coleta e o dedo frio presente no final do condensador foram envoltos por papel alumínio e resfriados com o uso de gelo seco e etanol. A solução de diazometano em éter foi protegida da luminosidade, e mantida em baixa temperatura. Evitou-se o contato entre vidrarias uma vez que o diazometano é explosivo. A solução etérea final continha 4,25 mmol de diazometano¹.

Para a reação com o diazometano adicionou-se tolueno ao óleo na proporção de 1mL:1g de óleo para aumentar a fluidez do meio. Em seguida, as amostras foram alocadas em banhos de gelo no interior de caixas de isopor e cobertas por papel alumínio. A solução de diazometano foi adicionada a cada 2 mL enquanto o frasco de reação permanecia no banho. A adição do diazometano foi realizada a cada 10 min e ao final mantiveram-se todos os frascos abertos para que o excesso de reagente se desprendesse da amostra.

É de prévio conhecimento que nem todo o solvente contido na amostra de petróleo é retirado com o uso de rotaevaporador e alto vácuo, por isso utilizou-se amostras padrão que continham a mesma razão óleo: tolueno:éter para que o comportamento reológico das amostras após a reação fossem comparadas a esses padrões sem a retirada dos solventes presentes nos óleos.

A fim de verificar se a reação de metilação havia ocorrido, os óleos após reação foram analisados por espectroscopia de infravermelho. (Figura C.1)

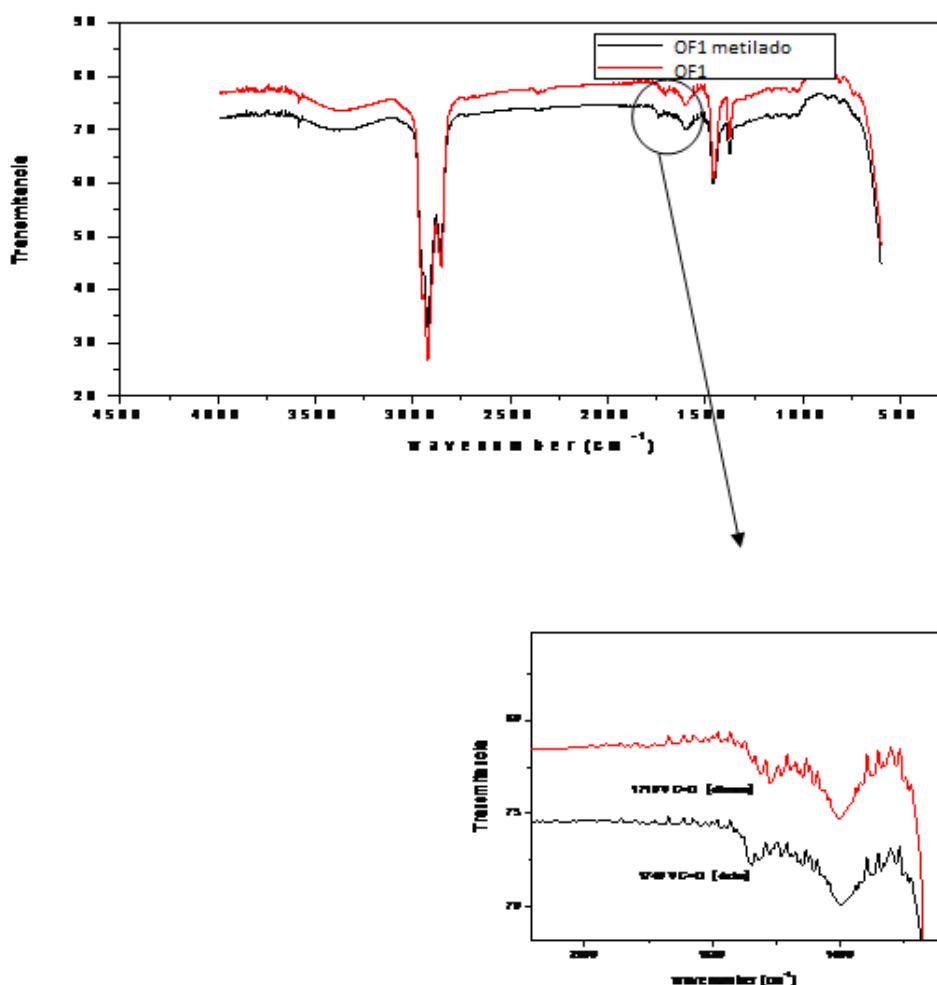


Figura C.1: Curva de transmitância na região do infravermelho para o óleo inicial (vermelho) e após a metilação (preto), sendo o destaque referente a banca de estiramento C=O para ácido carboxílico e éster.

Analisando as curvas de infravermelho obtidas antes e após a reação observa-se que a banda referente ao estiramento de C=O para a formação de dímero de ácido carboxílico, em 1710 cm^{-1} , desloca para uma região de menor energia, 1740 cm^{-1} , referente a carbonila de um C=O de éster². Além disso, comparando as bandas referentes ao estiramento de CH observa-se que há um aumento de 20 % na intensidade dos picos quando comparado com a banda da carbonila, provavelmente devido ao aumento no número de CH, mas não no número de carbonilas.

Através do espectro pode-se dizer que ocorreu a metilação das moléculas de ácido carboxílico presentes na amostra,, mas esta metilação aparentemente não teve efeito significativo sobre a viscosidade do material ainda diluído em tolueno, o que pode ser observado nas curvas de fluxo para os óleos antes e após a metilação (Figura C.2).

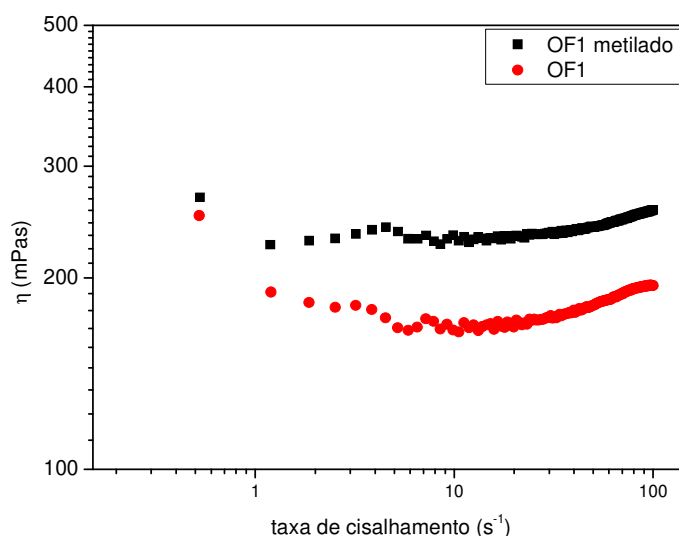


Figura C.2: Curvas de fluxo para óleo de OF1s sem reação na presença de tolueno e éter (vermelho) e óleo após a reação de metilação também na presença de tolueno e éter (preto).

Observando as curvas de fluxo para os óleos antes e após a reação de metilação e lembrando que ambos estão na presença de tolueno e éter, nenhuma variação significativa na reologia dos óleos devido a isto foi observada. Sabendo que o diazometano é capaz de reagir com os grupos OH presentes apenas nos ácidos carboxílicos pode-se concluir que a metilação destes grupos não foi suficiente para alterar a viscosidade do óleo e que talvez a reação com outro tipo de substância capaz de reagir com um maior número de hidroxilas promova um efeito mais pronunciado sobre o comportamento reológico dos óleos.

Referências

1. www.sigmaaldrich.com acessado em 28/02/2011.
2. Silverstein, R.M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, **1991**, John Wiley & Sons, Nova York, cap 03.

ANEXO D – Curvas de espalhamento raios-X em baixo ângulo.

Curvas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo para óleo OF2, ensaios realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

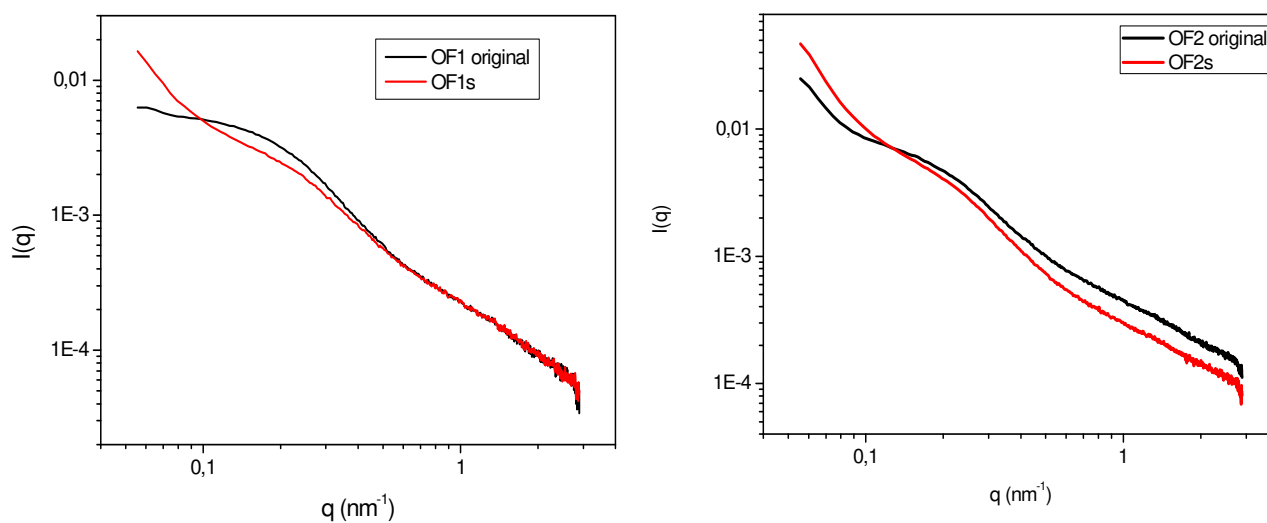


Figura D.1: Curvas de espalhamento de raios-X para os óleos OF1 (a) e OF2 (b) originais como recebido e após a remoção da água.

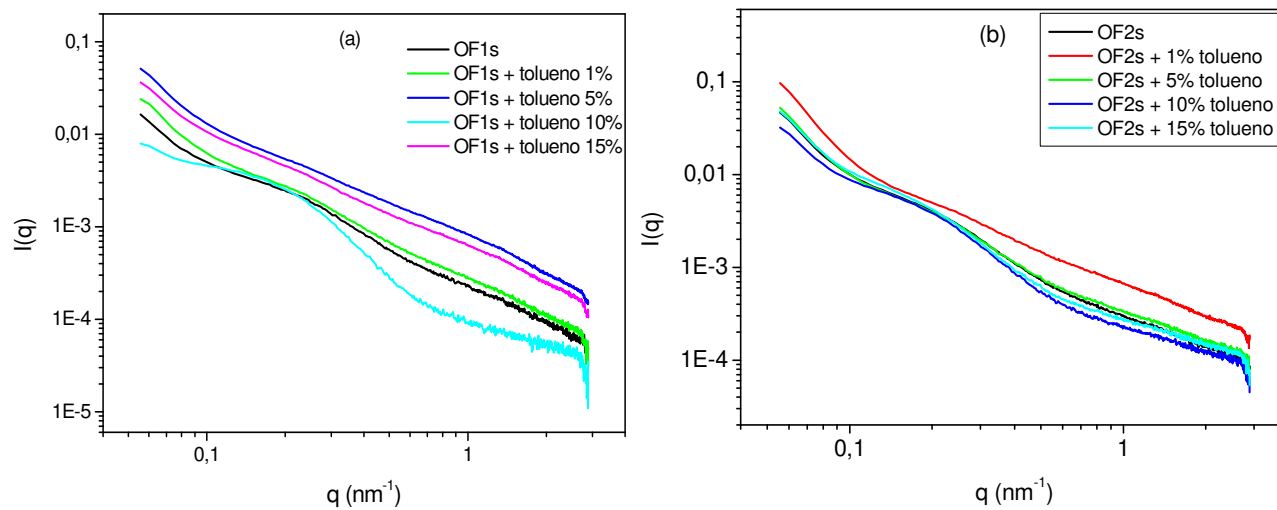


Figura D.2: Curvas de espalhamento de raios-X a 25°C para os óleos OF1s (a) e OF2s (b) puros e na presença de tolueno em diferentes concentrações.

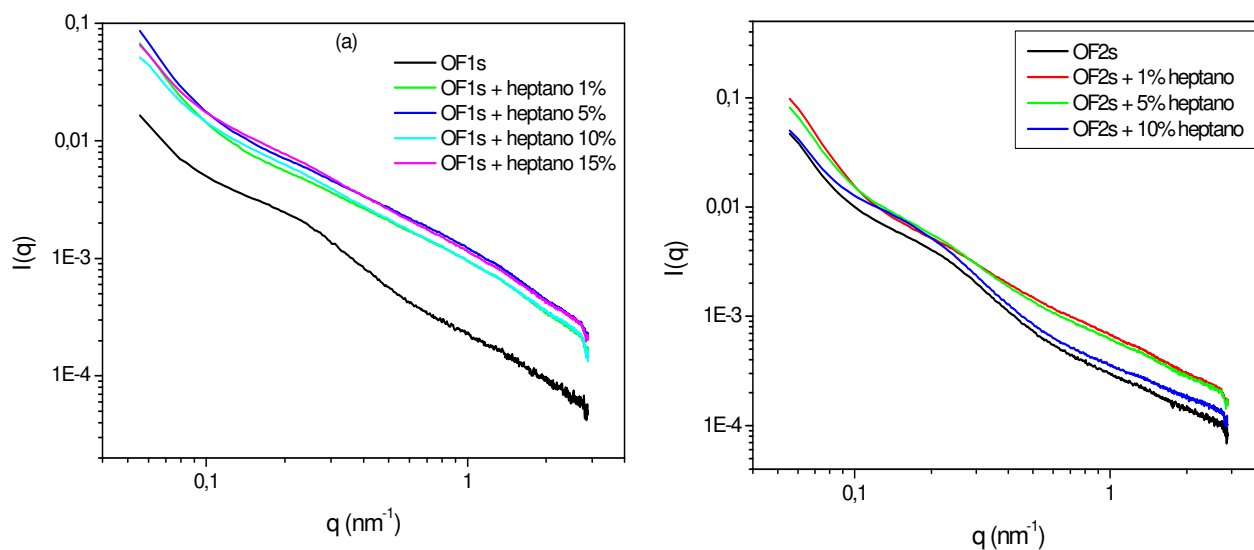


Figura D.3: Curvas de espalhamento de raios-X a 25°C para os óleos OF1s (a) e OF2s (b) puros e na presença de n-heptano em diferentes concentrações.

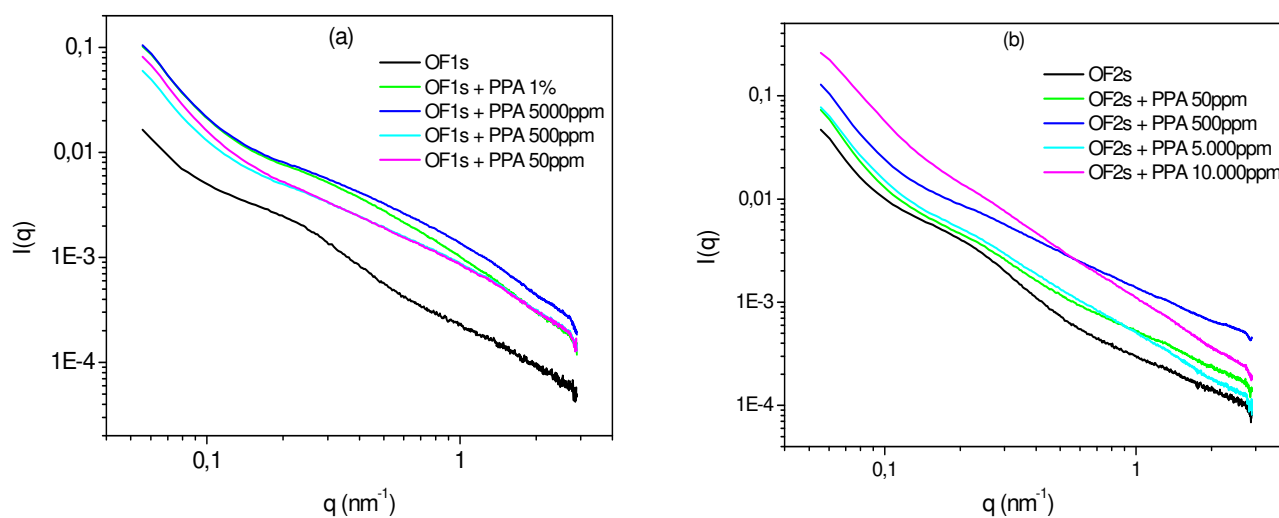


Figura D.4: Curvas de espalhamento de raios-X a 25°C para os óleos OF1s (a) e OF2s (b) puros e na presença de ácido polifosfórico (PPA) em diferentes concentrações.

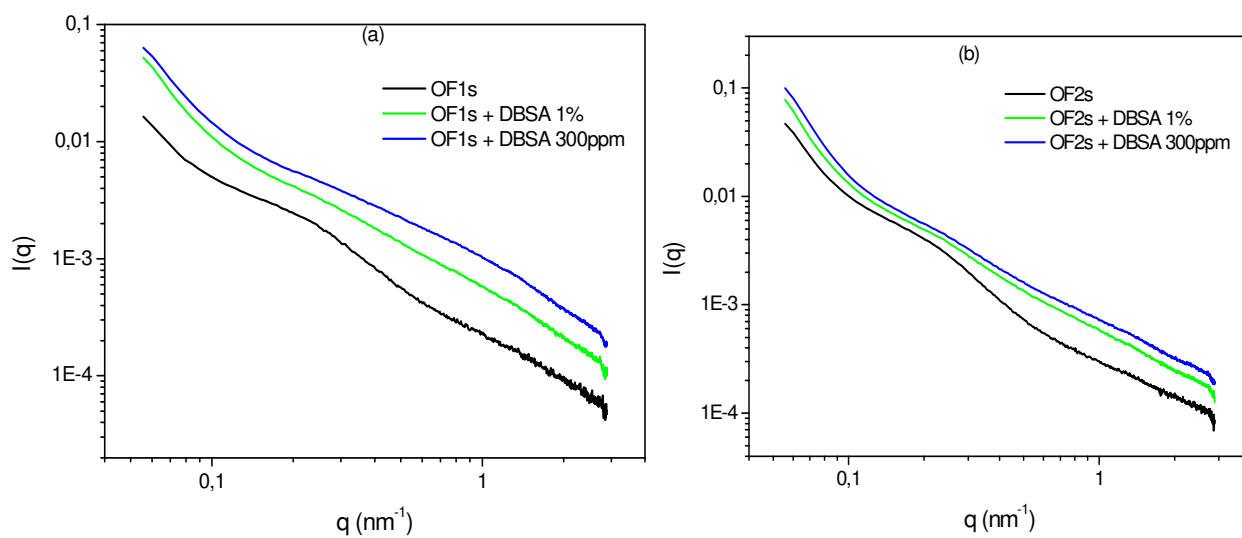


Figura D.5: Curvas de espalhamento de raios-X a 25°C para os óleos OF1s (a) e OF2s (b) puros e na presença de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) em diferentes concentrações.

ANEXO E – Estudo com Organogéis

1.Introdução

Uma das possíveis interpretações de como as moléculas de asfalto interagem entre si é a de que essas moléculas formam agregados através de interações por empilhamento π - π dos anéis aromáticos, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals. Além disso, essa agregação possui diferentes etapas formando inicialmente pequeno agregado com 6 ou 7 moléculas que posteriormente se agregam formando outros maiores^{1,2}. O modelo de agregação para os asfaltenos, como descrito na introdução, se assemelha ao modo de formação dos organogéis formados por gelificantes de baixa massa molecular (LMOGs). Esses gelificantes, de baixa massa molecular, formam estruturas supramoleculares em solventes orgânicos, em concentrações baixas (<5%*m/m*).

Para interferir no processo de agregação nos estudos anteriores desse trabalho tentou-se interferir nesse processo para dois óleos pesados brasileiros utilizando diferentes aditivos. Quando utilizamos diferentes tipos de aditivos em uma pequena concentração de 1 %*m/m*, e em alguns casos concentrações maiores como 20 %*m/m*, nenhuma diferença significativa foi observada nos agregados por medidas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo, mesmo que a redução observada seja de 40 % com 1 %*m/m* de aditivo como tolueno. Um modelo foi proposto no qual os aditivos não estão atuando nos agregados, mas estão apenas diluindo o meio contínuo do óleo. Uma vez que os óleos são sistemas complexos, uma proposta para observar como os aditivos atuariam nos agregados é através da utilização de moléculas as quais podem agregar com interações semelhantes como interação π - π e ligação de hidrogênio e ver como os aditivos, principalmente solventes como tolueno, nitrobenzeno e piridina, interferem nessas interações.

O mecanismo de gelificação dos géis de LMOG é um balanço entre a capacidade do gelificante de solubilizar e a capacidade de sofrer agregação. Portanto, são geralmente obtidos através de processo sol-gel. Inicialmente forma-se uma solução coloidal (sol) em seguida resfria-se esta solução até que a transição sol-gel ocorra a partir de uma temperatura chamada de temperatura de gelificação, T_{gel} . O papel do solvente neste processo é de extrema importância uma vez que a interação entre solvente e gelificante deve ser suficientemente favorável para que haja a formação da solução coloidal, mas não pode ser favorável o bastante para impedir as interações intermoleculares entre as moléculas do gelificante³.

No caso dos LMOGs outra questão importante é o tipo de interação entre as moléculas do gelificante, que pode ser alterada de acordo com as funções químicas, tamanho de cadeia carbônica ou até mesmo a presença de íons metálicos. Todas estas variáveis influenciam na estabilidade e propriedades dos géis. Os critérios para verificar a estabilidade dos géis podem variar de um grupo de trabalho para outro, mas geralmente são consideradas propriedades tais como T_{gel} , concentração de gelificante necessária para gelar um determinado líquido e tempo que o gel permanece intacto, ou seja, não separa fases ou escoa quando invertido. Já as propriedades podem ser avaliadas utilizando, por exemplo, reologia, que verifica o comportamento elástico do material, ou seja, o quanto o material se comporta como um sólido; microscopia eletrônica que permite determinar o tipo e o tamanho das estruturas formadas pelas moléculas do gelificante e outras técnicas com as quais é possível avaliar a cinética de formação do gel.

Esses gelificantes são interessantes uma vez que alguns deles podem agregar através de interações fracas como as forças de dispersão de London⁴. Considerando que os asfaltenos podem agregar por interações π - π , ligação de hidrogênio e van der Waals dois gelificantes foram escolhidos para serem estudados o 5- α -Colestan-3 β -il N-(2-Naftil)carbamato (CNC) e 5- α -Colestan-3 β -il N-(2-Antril)carbamato (CAC), Figura E.1.

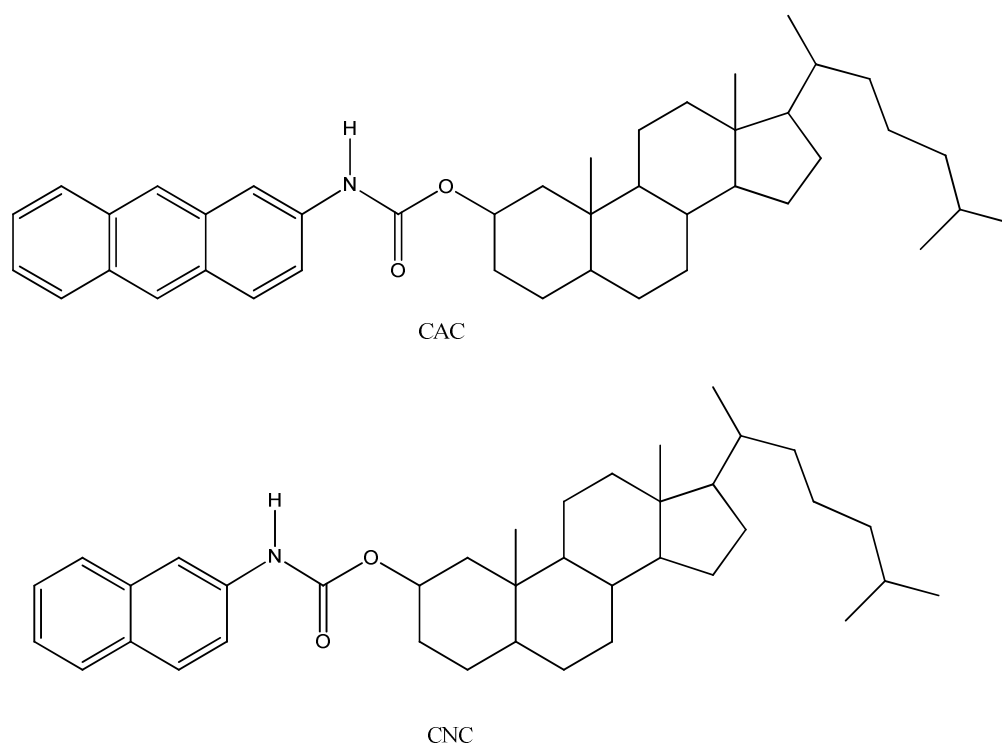


Figura E.1: Estrutura molecular do 5- α -Colestan-3 β -il N-(2-Naftil)carbamato (CNC) e 5- α -Colestan-3 β -il N-(2-Antril)carbamato (CAC).

Como pode ser visto esses gelificantes apresentam um núcleo aromático e, de acordo com a literatura^{5,6}, eles podem formar géis com n-alcenos, como o CNC que gelifica em n-octano, n-dodecano e n-hexadecano e o CAC forma gel em n-dodecano e n-hexadecano. As propriedades como a reologia dos géis e a cinética de formação foram estudadas na presença de pequenas quantidades de aditivos testados nos óleos como tolueno, piridina, nitrobenzeno e fenildodecano. Para que fosse realizado esse estudo houve um trabalho de colaboração com o professor Richard G. Weiss em Washington, DC, na “Georgetown University”, onde foi realizada a síntese das moléculas e início da caracterização dos mesmos.

2. Métodos e Procedimentos

2.1 Instrumentação

Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 450-4000 cm^{-1} , utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR) em um espectrômetro FT-IR da marca Perkin Elmer Instruments, modelo Spectrum One.

Os pontos de fusão foram obtidos utilizando um microscópio da marca Leitz Wetzlar com um platô com controle de temperatura Leitz 585 e as temperaturas foram corrigidas de acordo com calibração prévia.

As análises de ^1H -RMN foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian NMR 400 MHz, com software VnmrJ 1.1C. As soluções foram preparadas com clorofórmio deuterado (Cambridge Isotope Laboratories, Inc, 99,8 % deuterada) com tetrametilsilano (TMS) como padrão interno e tubos de 5 mm. As micrografias dos estudos de gelação foram obtidas com um microscópio óptico da marca Leitz Wetzlar SM-Lux-Pol com uma câmera RS Photometrics para gravar as imagens.

Os estudos de reologia foram realizados com um reômetro da marca Physica e modelo MCR 301 com uma geometria placa-placa com 25mm de diâmetro e um gap de 0.5mm. Além disso, havia controle de temperatura tanto na parte superior quanto da parte inferior da geometria Anton Paar H-PTD 200.

Os espectros de dicroísmo circular foram obtidos em um equipamento espectropolarímetro JASCO J710 com um suporte de cela conectado a um banho de água.

2.2 Reagentes

Todos os solventes utilizados para a síntese e purificação, tais como: Benzeno (Fisher Scientific), Piridina (Fisher Scientific) e acetato de etila (Sigma-Aldrich) eram pureza $\geq 99\%$. O n-hexano (Sigma-Aldrich), mistura de isômeros, era 98,5%. A piridina foi pré-tratada com hidróxido de sódio e então destilada para a obtenção de piridina seca, já o benzeno seco foi obtido realizando-se refluxo do benzeno na presença de cloreto de cálcio anidro e posterior destilação do solvente.

O 5- α -colestano-3 β -il cloroformato (Eastman) foi purificado através de solubilização em benzene e posterior filtração para remoção das impurezas insolúveis e o solvente do filtrado foi retirado com o uso de um evaporador rotatório.

O composto 2-naftilamina da Sigma Aldrich, pureza $\geq 99\%$, foi utilizado sem nenhuma purificação.

Os solventes utilizados para o estudo de gelificação como benzeno, n-butanol, nitrobenzeno, dodecano e fenildodecano são Sigma-Aldrich com pureza $\geq 99\%$. Piridina é da Fisher Scientific pureza de 99,9%. E o octano Sigma-Aldrich com pureza $>98\%$ e Tolueno da EMD, grau CG.

2.3 Sínteses

2.3.1 Síntese do 5- α -Colesterol-3 β -il N-(2-Naftil)carbamato (CNC)⁷.

Para a síntese do 5- α Colestan-3 β -il N-(2-naftil)carbamato (CNC) utilizou-se o procedimento descrito na literatura⁵. A uma solução de 0,991 g de 5- α Colestan-3 β -il cloroformato (2 mmol) em 15mL de benzeno destilado adicionou-se uma solução de 0,318g de 2-naftilamina (2 mmol) em 15 mL de benzeno destilado e 0,5 mL de piridina (seca), mantendo-se a temperatura a 0°C e atmosfera seca durante a adição. Depois de terminada a adição deixou-se a reação agitar por 1h a 25°C. A reação foi lavada 3 vezes com 50mL de água destilada, uma vez com solução saturada de NaHCO₃ (50mL) e mais duas vezes com água destilada (50mL). Obteve-se um sólido o qual foi purificado utilizando cromatografia em sílica gel com mistura acetato de etila/hexano 15:85. Além disso, o sólido foi recristalizado utilizando acetato de etila e hexano. Obteve-se um sólido branco com ponto de fusão de 174,7-176,5°C; IV 3426 (NH, intensidade forte), 3060 (C-H, aromático, intensidade fraca), 1735 (C=O, intensidade forte); ¹H RMN (400MHz, CDCl₃) δ 7,99; 7,77-7,75; 7,39-7,28 (m, 7H, aromático), 6,69 (s, 1H, N-H); 4,72 (m, 1H, CH); 2,00-0,6 (m, 49H, colestanil).

2.3.2 Síntese do 5 - α -Colesterol-3 β -il N-(2-Antril) carbamato (CAC)⁷

O 5- α -Colesterol-3 β -il N-(2-Antril) carbamato (CAC) também foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito previamente na literatura⁵, o qual é muito

similar ao descrito para o CNC. Uma solução de 0,308g de 2-aminoantraceno (2mmol) em 7,5 mL de benzene seco e 0,5 mL de piridina seca foi adicionado à solução de 0,722 g de 5- α -Colesterol-3 β -il cloroformato (2mmol) em 10mL de benzene destilado, mantendo a temperatura a 0°C e atmosfera seca durante a adição. Após a adição a reação foi agitada por 2 h a 35 °C, e a reação foi parcialmente solubilizada em clorofórmio (25 mL) e filtrada. O solvente foi evaporado resultando em um sólido amarelo, o qual foi recristalizado com uma mistura de benzene/methanol 2:1 e purificado em uma coluna de sílica gel (1/9 acetato etila /hexano). O produto final foi um sólido amarelo com rendimento de 24% (0,228g) o qual foi obtido com ponto de fusão de 264,9-267,4°C (lit. 270-272°C); ¹H RMN: (400MHz, CDCl₃) δ 8,32-7,33; (m, 9H, aromático), 6,69 (s, 1H, N-H); 4,72 (m, 1H, CH); 2,00-0,6 (m, 47H, colesterol). Apresentou um pico no HPLC com a mistura de 1/9 acetato de etila/hexano.

2.4 Preparo dos Géis

Inicialmente foram preparados géis de CNC com n-octano, sendo a concentração final de CNC de 1 %m/m. Os géis foram preparados com a mesma concentração de CNC também na presença de diferentes concentrações de 1-7 %m/m de aditivos como piridina, tolueno, fenildodecano e n-butanol. Os três componentes em um total de 100 mg foram pesados em um tubo 5 mm de diâmetro interno e selados na chama para evitar a perda do(s) solvente(s). Em seguida, o tubo era aquecido imerso em água ou óleo, dependendo da temperatura, até a completa solubilização do gelificante. Após a solubilização o aquecimento foi desligado e os tubos contendo as soluções permaneceram no banho, de modo que o resfriamento ocorresse lentamente, 1 °C/min, uma vez que esse protocolo utilizado fornecia os géis mais estáveis para esse tipo de composto, CNC. A fim de verificar a formação do gel realizava-se inicialmente o

teste de inversão dos tubos e verificava-se se o material permanecia na parte superior do tubo ou se escorria, Figura E.2.



Figura E.2: Composição dos géis da esquerda para direita: 1,0 %m/m CNC /n-octano; 1,0 % m/m CNC/ 2,0 % m/m tolueno/ n-octano; 1,0 %m/m CNC/ 1,0 %m/m tolueno/n-octano; 1,0 %m/m CNC/1,0 %m/m fenildodecano/ n-octano; 1,0 %m/m CNC/ 1,0 %m/m piridina/ n-octano.

Os géis a serem analisados por outras técnicas tais como microscopia óptica, calorimetria diferencial de varredura, etc, foram selecionados a partir das variações obtidas na temperatura de ruptura do gel, T_{gel} , temperatura esta obtida através do aquecimento do tubo contendo o gel na posição invertida (gel na parte superior do tubo) e a T_{gel} consiste na temperatura em que o gel escorre pelas paredes do tubo. A escolha do gel ocorria quando os géis contendo aditivos apresentaram uma variação na T_{gel} superior a 5 °C. Na Tabela E.1, a seguir pode-se verificar os testes dos géis com diferentes aditivos e em diferentes concentrações até que não haja mais a formação do gel. Cada amostra foi preparada separadamente, ou seja, o aumento progressivo do aditivo foi observado em amostras diferentes e não na forma de titulação.

2.5 Microscopia Óptica

Para as micrografias ópticas os géis foram preparados em tubos selados como descrito na seção 2.4, depois os géis eram aquecidos e após estarem em solução os mesmos foram transferidos para tubos capilares com o fundo achatado (0,4 mm de espessura interna e 0,9 mm de largura), a fim de aumentar a área de observação. Após a transferência do gel para o tubo capilar o mesmo foi aquecido e resfriado com o mesmo protocolo a fim de obter um gel homogêneo. A região achatada do tubo capilar foi colocada sob o microscópio e a micrografia foi obtida a temperatura ambiente.

2.6 Espectrofotometria UV-Vis e espectroscopia dicroísmo circular.

Mesmo procedimento da seção 2.4 para transferir a solução para o tubo capilar, mas as amostras eram aquecidas até próximo ao ponto de ebulição do octano 100 °C e colocadas no equipamento com o porta amostra já na temperatura de incubação a ser estudada. O comprimento óptico do tubo capilar é de 0,4 mm.

Já para o dicroísmo circular utilizou-se cela de caminho óptico de 10 mm, sendo o aquecimento por Peltier. A amostra era aquecida até 90 °C nos tubos de ensaio, nos quais já haviam sido preparadas e posteriormente eram transferidas para o porta amostras. A temperatura era então resfriada até a temperatura escolhida em aproximadamente 5 min, 20, 23 e 25°C. Após atingir a temperatura desejada iniciava-se a medida no dicroísmo circular.

2.7 Reologia

CNC e n-dodecano foram pesados em um frasco e aquecidos e resfriados até a formação do gel. O gel foi transferido para o reômetro e uma vez que a parte superior era posicionada sobre a amostra aquecia-se a amostra até 120 °C e resfriava a 40 °C. Para o estudo da cinética, a amostra era rapidamente resfriada a 20 °C e os módulos de perda e armazenamento eram gravados em função do tempo a uma frequência angular constante 7 rad/s e 0,9 % de deformação de acordo com a literatura⁶ e também a varredura de deformação e de frequência foram realizados para confirmar que o gel encontrava-se na região de viscoelasticidade linear.

3. Resultados e Discussão

3.1 Formação dos géis de CNC

Os resultados dos géis de CNC/n-octano na presença de diferentes aditivos com diferentes concentrações estão resumidos na Tabela E.1.

Tabela E.1: Formação de géis de CNC com n-octano na presença de pequenas quantidades de diferentes aditivos. Informações da tabela quanto a concentração de CNC %m/m, aditivo utilizado, e sua concentração em %m/m, se há a formação de gel, (Sim ou Não) e a temperatura de quebra do gel:

CNC concentração (%m/m)	Aditivo	Concentração de Aditivo (%m/m)	Gel?	T_{gel} (°C)
1,4	--	0	Sim	50-51
0,9	--	0	Sim	*
1,0	--	0	Sim	52
1,4	Piridina	1,2	Sim	40
1,0	Piridina	0,7	Sim	50
1,0	Piridina	2,1	Não (solução)	--
1,0	Piridina	2,2	Não (solução)	
1,0	Piridina	4,2	Não (solução)	--
0,9	Tolueno	0,9	Sim	48
0,9	Tolueno	2,3	Sim	49
1,0	Tolueno	2,9	Sim	41-42
1,0	Tolueno	4,0	Sim	40-45
1,0	Tolueno	4,6	Sim	38
1,0	Tolueno	5,5	Sim	44-45
1,0	Tolueno	7,3	Não (solução)	
1,0	Fenildodecano	1,1	Sim	40-45
1,0	Fenildodecano	3,3	Sim	45
1,0	Fenildodecano	5,2	Sim	40-42
1,0	Fenildodecano	5,6	Sim	40
1,0	Fenildodecano	7,0	Não (solução)	

CNC concentração (%m/m)	Aditivo	Concentração de Aditivo (%m/m)	Gel?	T_{gel} (°C)
1,1	n-butanol	1,3	Sim	56-58
1,4	n-butanol	2,3	Não (solução)	
1,1	Nitrobenzeno	1,4	Não (solução)	
1,0	1-metil-2- pirrolidona	1,0	Não (solução)	
1,0	1-metil-2- pirrolidona	3,0	Não (solução)	

* T_{gel} não foi determinada.

Como pode ser notado na Tabela E.1, a quantidade de aditivo necessária para interferir na formação do gel é maior para os solventes hidrocarbônicos tais como tolueno e fenildodecano, o qual pode ser adicionado até 5,0 %m/m ao gel e ainda sim obter o gel nas mesmas condições. Por outro lado, aditivos que contenham grupos funcionais tais como n-butanol e piridina podem ser adicionados e haver a formação do gel, mas a concentração é muito menor. No entanto, outros como nitrobenzeno e n-metil pirrolidona, aparentemente afetam mais efetivamente a interação entre as moléculas de gelificante, impedindo a formação do gel mesmo em concentrações baixas como 1,0 %m/m.

3.2 Microscopia Óptica

Alguns dos géis que apresentaram uma variação da T_{gel} superior a 5 °C foram observados utilizando microscopia óptica como pode ser visto na Figura E.3, onde encontra-se as micrografias dos géis com e sem aditivos.

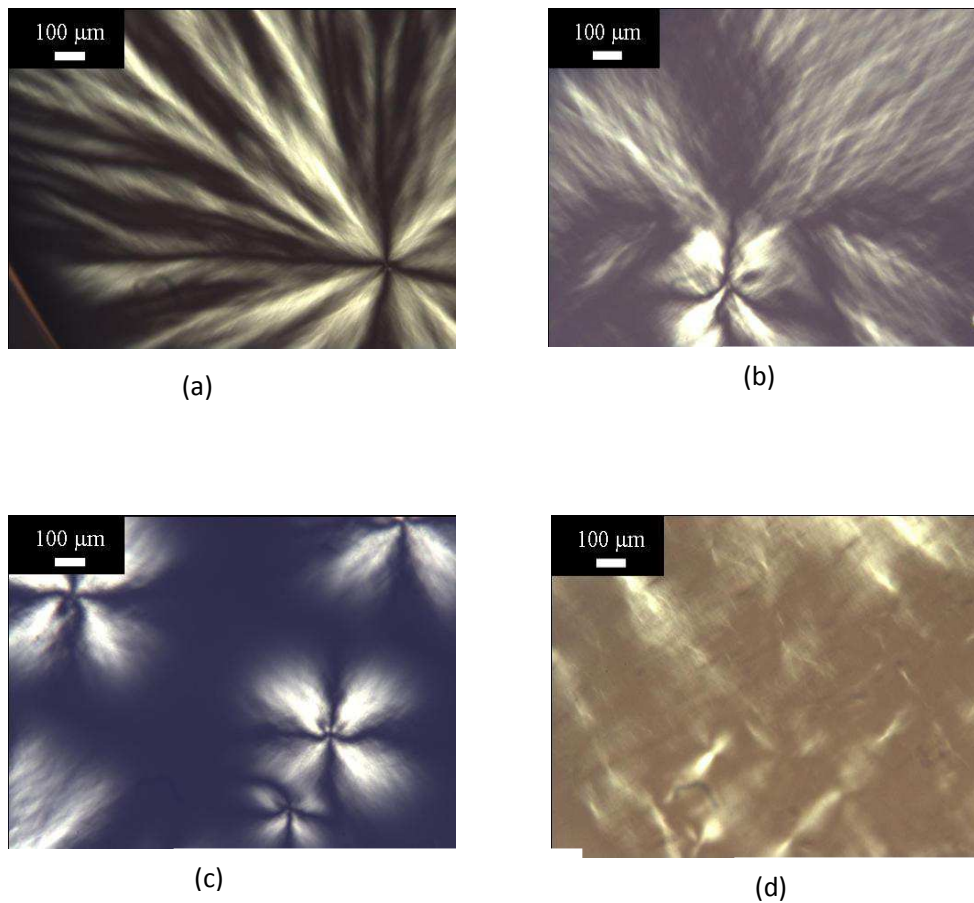


Figura E.3: Micrografias dos géis de (a) n- octano e 1,4 % m/m CNC, (b) n-octano, 1,0 % m/m CNC e 3,3 % m/m fenildodecano, (c) n-octano, 1,1 %m/m CNC e 1,3 %m/m n-butanol e (d) n-octano, 1,4% m/m CNC e 1,2 % m/m piridina.

Para que fosse possível a comparação entre os géis os mesmos foram preparados do mesmo modo, com aquecimento a 90 °C e resfriados lentamente em banho de água até 25 °C. As micrografias mostram a formação de fibras longas e bem definidas de CNC quando se utiliza somente octano e 1 %m/m de CNC a 25 °C, enquanto que na presença de aditivos as fibras não são tão longas, semelhante ao que acontece com o gel de CNC a uma temperatura de 42 °C⁶ ou concentrações diferentes de CNC.

3.3 Espectroscopia no UV-Visível e dicroísmo Circular

A fim de verificar o efeito dos aditivos na cinética de formação dos agregados, foram realizados estudos utilizando métodos espectroscópicos, tais como espectrometria na região de UV-Visível e dicroísmo circular. Para ambos os experimentos um gel de 1,0 %m/m de CNC em octano foi preparado em um tubo selado, em seguida o tubo era aberto e transferido para os tubos capilares para as medidas no espectro de UV-Visível e para as celas de quartzo quando utilizado o dicroísmo circular. A medida foi realizada aquecendo-se o tubo capilar até aproximadamente o ponto de ebulição do solvente, 118°C. Em seguida a amostra era colocada ainda quente em um espectropolarímetro com a temperatura do porta cela a 25 °C e a absorbância era então medida em função do tempo. O comprimento de onda utilizado foi 303nm. O espectro de absorbância no UV-Vis encontra-se na Figura E.4(a) e para dicroísmo circular Figura E.4(b).

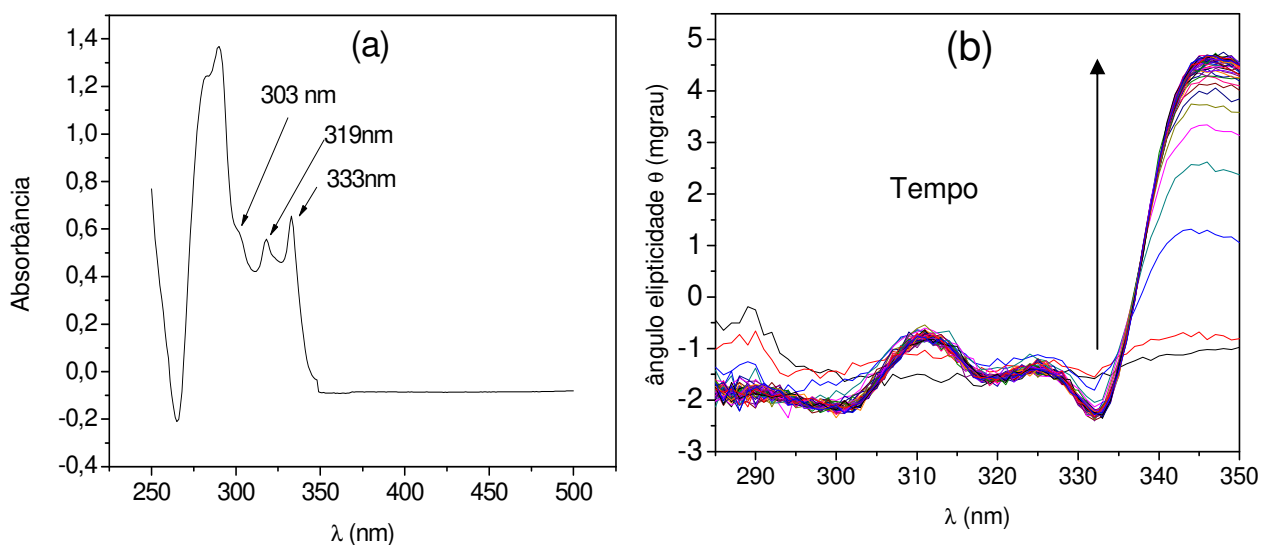


Figura E.4: Amostra de gel com 1,0 %m/m CNC / n-octano incubada a 25 °C: (a) espectro de absorção UV-Vis após completa gelificação a 25 °C e (b) dicroísmo circular com porta amostra a 25 °C.

Para o espectro de dicroísmo cada espectro foi obtido em diferentes tempos com o tempo inicial sendo aquele em que o tubo foi transferido de um banho a 90 °C para o porta amostras a 25 °C, cada espectro tem o tempo de 200 s, sem pausa entre eles.

É possível observar três bandas de absorção características desse sistema no espectro UV-Vis, os quais estão indicados na Figura E.4(a). Grupo aromático como o naftil, presente em moléculas de CNC, comumente apresentam uma banda de absorção em 303 nm, característica da agregação desses grupos⁶. Portanto, essa banda foi monitorada a fim de acompanhar a cinética do processo de agregação, Figura E.5.

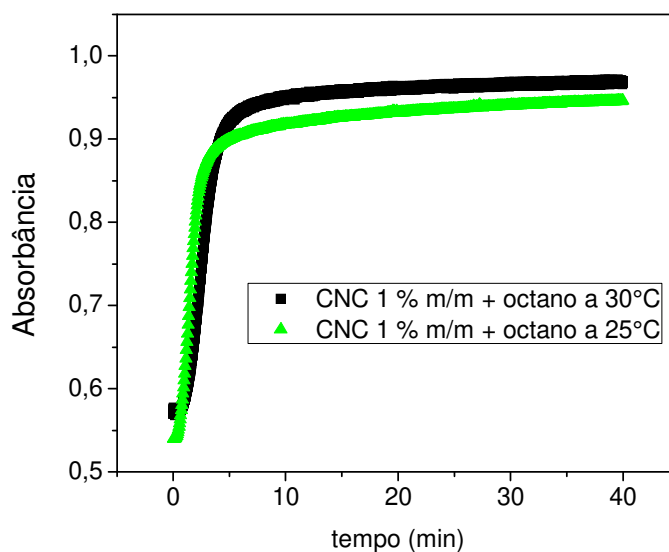


Figura E.5: Absorbância a 303 nm em função do tempo para 1,0 %m/m CNC/n-octano incubada a 2 temperaturas diferentes 30 e 25°C.

A absorbância a 303 nm apresenta um platô inicial, no início da curva cinética, devido ao tempo necessário para equilibrar a temperatura da cela com o porta amostra. A segunda região, com um aumento abrupto é relacionado ao processo de nucleação e fornecerá informações sobre o modo como a nucleação e a etapa de crescimento ocorrem. A terceira região é a formação de um platô, que ocorre quando o crescimento da fibra está completa e, portanto, a absorbância não muda mais.

Por outro lado, nos experimentos de dicroísmo monitorou-se a banda a 344 nm em função do tempo e uma curva similar a Figura E.5 foi obtida, Figura E.6.

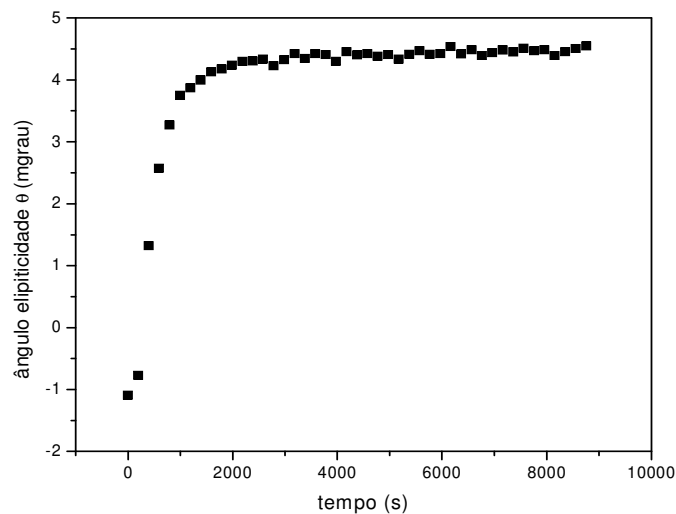


Figura E.6: Ângulo de elipticidade em função do tempo para um gel de 1,0 %m/m CNC/n-octano incubado a 25°C, cela de 0,4 mm de caminho óptico.

Como pode ser observado na Figura E.6 também há 3 regiões. A região inicial que não está tão bem definida devido a termostatização da cela, e uma segunda devido a nucleação do gel e a terceira que corresponde a absorção do gel a 344 nm.

Ambas as técnicas foram tratadas utilizando o modelo de Avrami⁸ para nucleação de polímeros, equação 01, com a qual é possível verificar a natureza da nucleação e o crescimento do cristal na rede do gel.

Equação 1
$$1 - X = \exp(-Kt^n)$$

Onde X é a fração gelificada no tempo, t, e K é um parâmetro dependente do tempo similar a uma constante de velocidade e n é o expoente de Avrami que indica o tipo e o mecanismo de nucleação e crescimento. O expoente n não depende da temperatura, pois a mesma não afeta a nucleação e o mecanismo de crescimento das estruturas que formarão o gel.

A fração volumétrica de gel é obtida utilizando a intensidade de absorção, $I(t)$, obtida com UV-Vis ou espectro de dicroísmo, o que significa que X pode ser substituído por $X(t) = (I(t) - I(0)) / (I(\infty) - I(0))$, sendo $I(0)$ a intensidade inicial, $I(\infty)$ a intensidade máxima no tempo infinito e $I(t)$ a intensidade no instante t . Utilizando a curva X vs t pode-se obter a constante K e a curva de $\ln(-\ln(I(\infty) - I(t)) / (I(\infty) - I(0)))$ vs $\ln(t)$ fornece o parâmetro n , o qual é determinado pela natureza da nucleação e crescimento do cristal os resultados para ambas as técnicas encontram-se na Tabela E.2. Na Figura E.7 há o ajuste para obter os valores de K e n , para K utilizou-se o decaimento exponencial e para n o ajuste linear da curva $\ln(-\ln(I(\infty) - I(t)) / (I(\infty) - I(0)))$ vs $\ln(t)$.

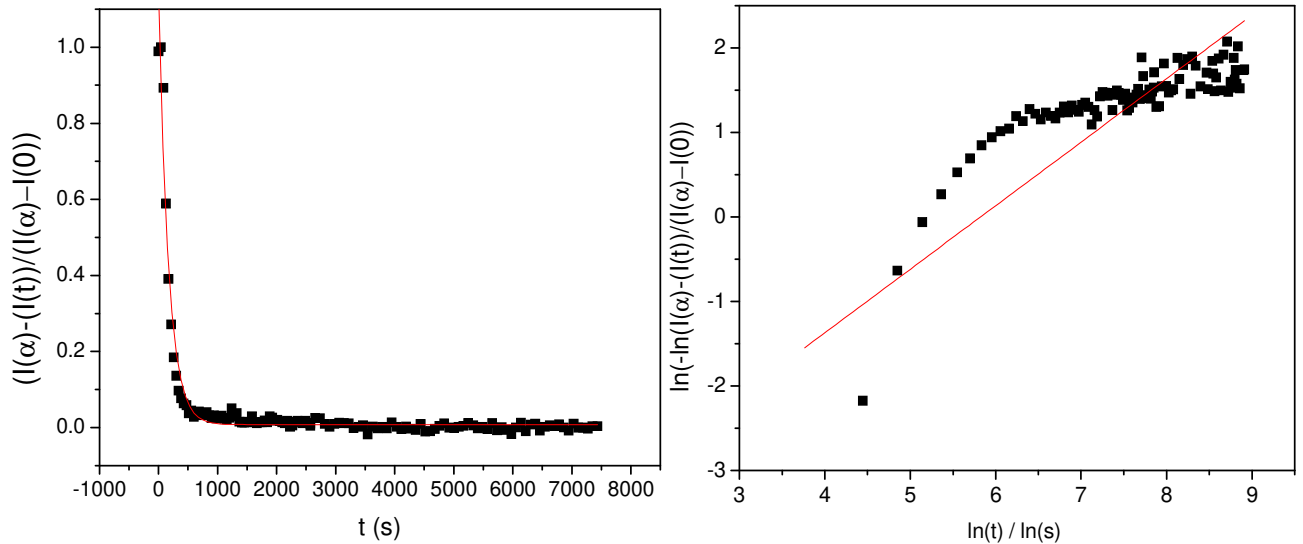


Figura E.7: A esquerda o ajuste exponencial para obter K (equação $y = 1,14e^{(-x/166)} + 0,007$), e a direita o ajuste linear de \ln vs \ln para obter os valores de n equação $y = -4,38 + 0,75x$.

Tabela E.2: Parâmetros, n e K, obtidos utilizando Dicroísmo circular e espectrofotometria no UV-Visível utilizando amostras CNC 1,0 %m/m/n-octano em diferentes temperaturas de incubação e diferentes comprimentos de onda.

Temperatura (°C)	Técnica	n	K	λ (nm)
20	CD	0,76±0,07	6,6 x 10 ⁻³	344
23	CD	0,80±0,12	4,6x10 ⁻³	344
23	CD	0,75±0,09	6,0x10 ⁻³	344
25	CD	0,75±0,07	1,8x10 ⁻³	344
30	CD	1,81±0,17	6,6x10 ⁻³	344
30	CD	1,16±0,19	9,1x10 ⁻⁵	340
30	CD	1,41±0,09	1,16x10 ⁻⁴	345-350
30	UV-Vis	1,4	3,8x10 ⁻³	303
36	UV-Vis	2,2	157	303
36	UV-Vis	3,2	23,5	303

Comparando os resultados obtidos com a técnica de dicroísmo nota-se que os valores do parâmetro n estão mais próximos ao descrito na literatura⁶, a qual observou n igual a 1, utilizando diferentes técnicas tais como reologia, dicroísmo circular e fluorescência. Isso significa que os agregados possuem um crescimento unidimensional governado por interface ou bidimensional com crescimento controlado por difusão. Comparando os resultados obtidos a 30°C há uma grande diferença entre n e K obtidos utilizando diferentes comprimentos de onda. Os valores de n apresentaram grande variação, tanto utilizando a técnica de espectrometria no UV-Visível quanto utilizando o dicroísmo circular, no qual a variação foi de 0,76 a 1,41. Devido a essa grande variação, não é possível utilizar essa variável como indicador de alterações no sistema, uma vez que o desvio dentro de uma mesma amostra em diferentes temperaturas varia muito. Apesar de não utilizar os dados de n, pode-se observar através das curvas de elipticidade em

função do tempo que aparentemente há alterações na velocidade da reação quando se utiliza diferentes aditivos como apresentado na Figura E.8 abaixo. A intenção foi a de utilizar a maior quantidade de aditivo e que ainda houvesse a formação de gel.

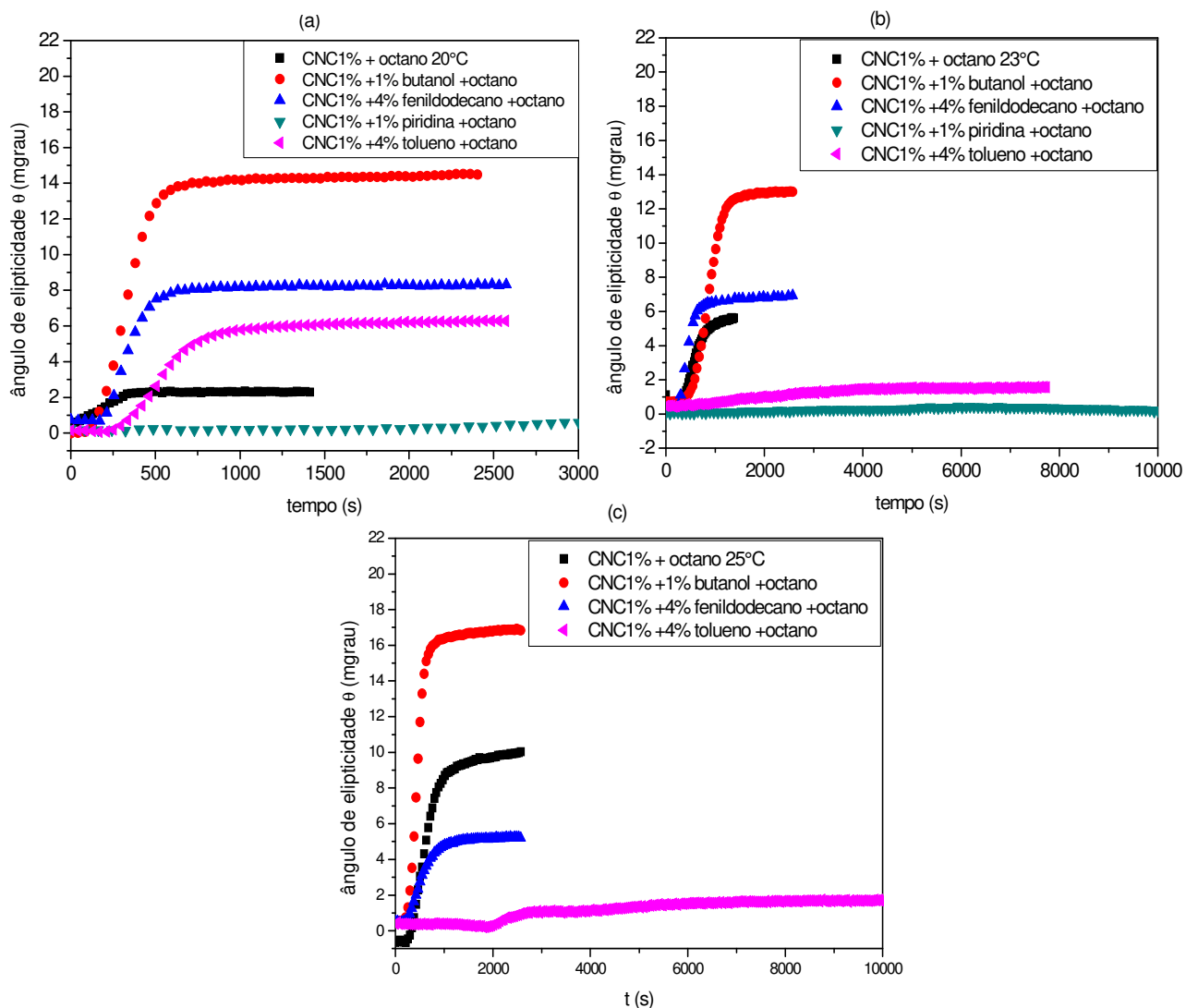


Figura E.8: Cinética de formação das fibras de CNC. Ângulo de elipticidade em função do tempo para amostras de CNC, octano e aditivos em diferentes concentrações e temperatura. (a) 20 °C (b) 23 °C e (c) 25 °C.

Pode-se observar que há diferenças entre as curvas como variação da elipticidade e inclinação da curva com o uso de diferentes temperaturas,

especialmente quando se utiliza tolueno e piridina. No caso da piridina a 20, 23 e 25°C não há variação da elipticidade da amostra no período de tempo medido entre 1 e 3 h. A fim de comparar melhor os resultados calculou-se o parâmetro K obtido com a equação de Avrami, Tabela E.3, mesmo que o parâmetro n tenha sido descartado como indicativo de alterações na formação do gel.

Tabela E.3: Tabela com aditivos e o parâmetro K para amostras de CNC com octano e diferentes aditivos em diferentes concentrações em 3 diferentes temperaturas.

Aditivo	Concentração (%m/m)	K(20°C)	K(23°C)	K(25°C)
sem aditivo	0	5,0E-03	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$
Tolueno	4,5	3,1E-03	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$
Fenildodecano	5	5,6E-03	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$
n-butanol	1	3,6E-03	$2,1 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$

Avaliando a Figura E.3, observa-se que com o uso de tolueno há a redução da “constante de velocidade”, K, em uma ordem de grandeza, já com outros aditivos a variação não é tão perceptível. Já com o uso de piridina não foi possível calcular a constante uma vez que não há formação do gel no intervalo de tempo estudado. Esses resultados precisariam ser confirmados, uma vez que as cinéticas com os aditivos não foram realizadas em duplicata.

3.4 Reologia

A cinética de formação do gel também foi estudada utilizando a reologia como mostrado na Figura E.9.

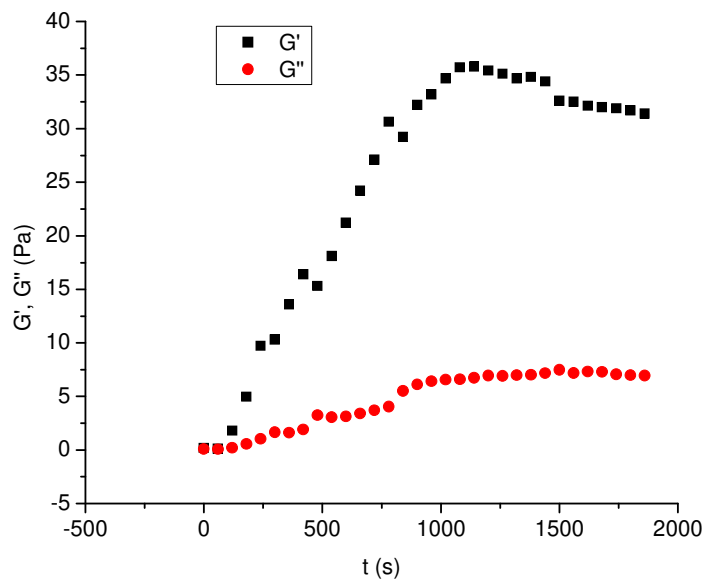


Figura E.9: Módulos de armazenamento e perda em função do tempo para 1 %m/m de CNC/ dodecano incubado a 20 °C, velocidade angular constante 7 rad/s e 0,9 % de deformação.

A reologia mostra o tempo de formação do gel com o aumento do módulo elástico e a tendência a formar um platô paralelo o qual é característico de géis. A frequência de oscilação foi obtida a 20 °C para confirmar a formação do gel. Utilizando os dados de reologia obteve-se os parâmetros de Avrami de $n= 1,12$ e $K= 1,8 \times 10^{-3}$ incubando a 20 °C. Embora os resultados sejam bem próximos aos apresentados com o dicróismo e ao da literatura, não é uma boa técnica para estudar o efeito de solventes na cinética de agregação, por que há erros experimentais tais como: evaporação do solvente e a forma de preenchimento das

placas paralelas do reômetro. No entanto, esta técnica será utilizada para verificar se os géis formados são géis verdadeiros quando se utiliza os aditivos.

A seguir na Figura E.10, é possível observar o ensaio oscilatório para o gel com 1% CNC em dodecano. A fim de verificar o desvio médio realizou-se duas vezes a mesma medida com a mesma amostra, apenas esquentando e resfriando de forma a refazer o gel. Além disso, realizou-se também a mesma medida com uma segunda amostra. À esquerda, Figura E.10(a), encontram-se os três experimentos e a direita, Figura E.10(b), observa-se o valor médio e o desvio.

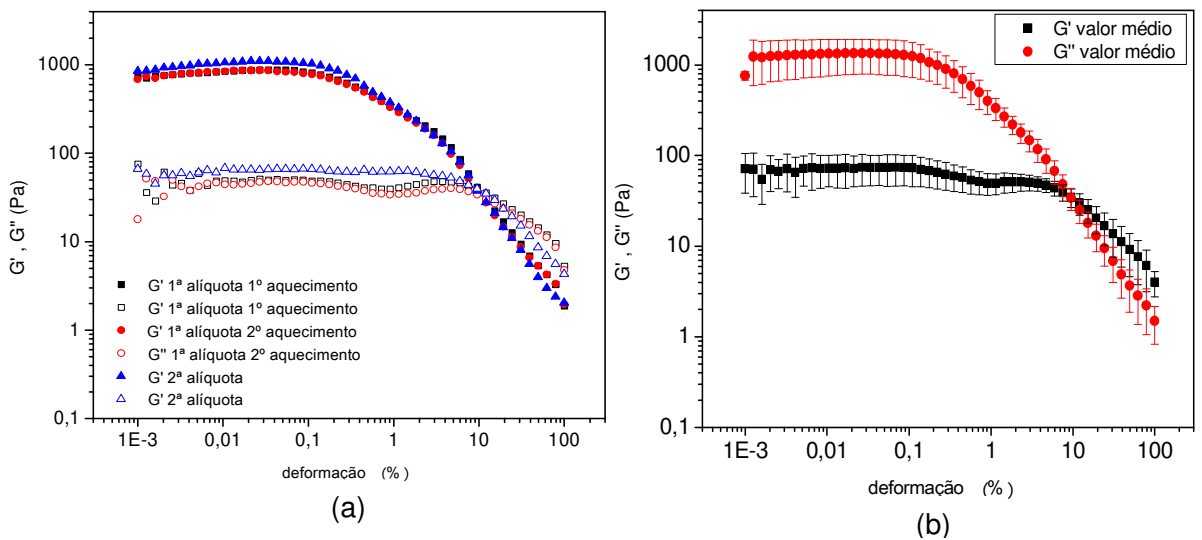


Figura .E.10: (a) três experimentos oscilatórios a 7 rad/s de duplicata de aquecimento e duplicata de amostra de gel de CNC 1% em dodecano. (b) curva média de G' e G'' e o desvio calculado a partir do gráfico (a).

Nota-se que mesmo variando a amostra o erro para esse tipo de experimento foi pequeno, podendo ser utilizado para avaliar o efeito dos aditivos sobre a formação de um gel verdadeiro ou não e a força dos mesmos. A seguir na Tabela E.4 encontram-se os valores de G' e G'' para amostras utilizando CNC 1%, dodecano e diferentes aditivos nas concentrações indicadas na tabela.

Tabela E.4: Tabela com os valores dos módulos elástico e viscoso (G' e G'') e os nomes dos aditivos e suas concentrações adicionadas ao gel de CNC 1% m/m em dodecano.

Aditivo	Concentração de aditivo % m/m	Ponto de Cruzamento (%)	G'(Pa)	G''(Pa)
-	-	7,8±5,7	1333,0±569	72,9±28,8
*Tolueno	4,5	2,6±1,6	928,6±322,8	71,3±42,6
*Fenildodecano	5,0	2,9	3385±2685	469±478
Fenildodecano	1,4	4,8±0,8	2619±118	147±5
n-butanol	1,0	5,9	3728±101	213±13
*piridina	1,2	8,3±0,3	2663±1060	185±74

* Amostras que precisam ser duplicadas.

Apesar do desvio padrão utilizando o gel sem aditivos ser pequeno, quando há adição de solventes a variação dos valores de G' e G'' encontram-se na região do desvio padrão observado para o branco, sendo o butanol o único que apresentaria um valor de G' maior que o observado para o gel sem aditivo. Portanto há uma variação na força no gel, a adição de butanol leva a formação de um gel mais forte, mas a adição de quantidade superior a 1% em massa promove a quebra desse gel. Alguns dados precisam de mais replicatas para que seja feita uma interpretação mais profunda desses dados.

3.5 Géis de CAC

Para os géis formados com 1% em massa de CAC em tetradecano, realizou-se apenas alguns estudos preliminares se havia a formação ou não de géis na presença de aditivos, como pode-se observar na Tabela E.5.

Tabela E.5: Géis de CAC 1% em massa, tetradecano, diferentes aditivos e suas concentrações. Sim ou não para indicar se houve a formação de gel.

Aditivo	Concentração (% m/m)	Gelificou?
Sem aditivo	-	Sim
Fenildodecano	1,3	Não
Tolueno	0,9	Não
Piridina	0,8	Não
nitrobenzeno	1,0	Não

Esses resultados precisam ser confirmados, mas aparentemente os aditivos afetam mais a interação entre as moléculas de CAC do que as moléculas de CNC. Possivelmente, o balanço de forças entre interação gelificante-gelificante e gelificante-solvente, passa a ser mais favorável no sentido de gelificante-solvente.

4. Conclusões

Os aditivos utilizados promoveram uma diferença no padrão das fibras quando analisou-se a temperatura de gelificação e as micrografias, indicando que

estão interferindo na formação das fibras, especialmente no caso dos aditivos mais polares como o n-butanol e piridina que interferem mesmo em baixas concentrações. Os estudos cinéticos da formação dos géis, utilizando dicroísmo circular e reologia, são promissores a fim de entender o mecanismo de atuação dos aditivos, mas deve-se obter melhor reprodutibilidade para que pequenas interferências promovidas pelos aditivos sejam notadas.

Avaliando os resultados obtidos para os géis supramoleculares e comparando com o estudo anterior com óleos pesados, pode-se dizer que a idéia de interferir nas interações entre moléculas de asfaltenos parece ainda mais difícil após o estudo com os géis. Isso porque até mesmo para interferir na interação de moléculas como o CNC, que interagem principalmente por interações π - π e interações hidrofóbicas, é necessário uma quantidade relativamente alta de aditivo, da ordem pelo menos de 1:1 em gelificante: aditivo.

5. Referências

1. Pfeiffer, J. Ph.; Saal, R. N. J.; *J. Phys. Chem.* **1940**, *44*, 139.
2. Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels*, **2011**, *25*, 3125.
3. Estroff, L. A.; Hamilton, A. D.: *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1201.
4. Maity, G. C.: *J. Physical Sci.*, **2007**, *11*, 156.
5. Abdallah, D.J.; Weiss, R.G.; *Langmuir*, **2000**, *16*, 352.
6. Huang, X.; Terech, P.; Raghavan, Weiss, R. G.; *J Am Chem Soc*, **2005**, *127*, 4336
7. Lu, L.; Cocker, M.; Bachman, R. E.; Weiss, R.G.; *Langmuir*, **2000**, *16*, 20.
8. (a) Avrami, M.; *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103, (b) Avrami, M.; *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212.