



**Oscar Javier Martinez Villabona**

**Emulsões estáveis de óleos crus com baixo  
teor de asfaltenos: papel de materiais  
interfaciais e ácidos naftênicos**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Doutor em Química pelo  
Programa de Pós-graduação em Química, do  
Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientadora: Prof. Ana Maria Percebom  
Co-orientadora: Lina Rocio Morantes Perico

Rio de Janeiro,  
Fevereiro 2024



**Oscar Javier Martinez Villabona**

**Emulsões estáveis de óleos crus com baixo teor de asfaltenos: papel de materiais interfaciais e ácidos naftênicos.**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

**Ana Maria Percebom**

Orientadora

Departamento de Química – PUC-RIO

**Lina Rocio Morantes Perico**

Coorientadora

Instituto Colombiano Del Petróleo

**Aurora Pérez Gramatges**

Departamento de Química – PUC-RIO

**Elizabete F. Lucas**

UFRJ

**Marcio Nele**

UFRJ

**Wanderson Romão**

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo

Rio de Janeiro, 8 de fevereiro de 2024

Todos os direitos reservados. E proibida a reprodução total ou parcial, do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e da orientadora.

## Oscar Javier Martinez Villabona

Graduou-se em Química pela Universidad Industrial de Santander em 2013 e obteve seu Mestrado em Química pela Universidad Industrial de Santander em 2018.

### Ficha Catalográfica

Martinez Villabona, Oscar Javier

Emulsões estáveis de óleos crus com baixo teor de asfaltenos: papel de materiais interfaciais e ácidos naftênicos / Oscar Javier Martinez Villabona; orientadora: Ana Maria Percebom; coorientadora: Lina Rocio Morantes Perico. – 2024.

113 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses.
2. Tensoativos.
3. Pré-Sal.
4. SARA.
5. FTIR.
6. RMN.
- I. Percebom, Ana Maria.
- II. Morantes Perico, Lina Rocio.
- III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química.
- IV. Título.

CDD: 540

À família, pelo apoio e  
inspiração.

## **Agradecimentos**

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela cessão da bolsa 141403/2019-5.

Este estudo foi financiado em parte pelo Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da PETROBRAS. Agradeço a toda a equipe do CENPES, em especial à Márcia C. Khalil de Oliveira, pelas discussões e análises que trouxeram resultados importantes para o trabalho.

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

Agradeço à Central Analítica Padre Leopoldo Hainberger do Departamento de Química da PUC-Rio e à Dra. Naira Ruiz pelo suporte com as medidas de RMN; aos professores Jones Limberger (PUC-Rio) e Boniek Gontijo Vaz (UFG) pela cooperação na caracterização da composição química; ao Laboratório de Físico-Química de Surfactantes (LASURF – PUC-Rio), especialmente à Profa. Aurora Pérez Gramatges e ao Dr. Eduardo Creatto pelas medições de tensão interfacial; à Anton Paar, em especial ao Jorge Maia, pela doação do reômetro MCR 92 e discussões sobre a técnica; e à equipe do Prof. Cristiano Luis Pinto de Oliveira (USP) pelo pacote SUPERSAXS e suporte com as medidas de SAXS.

Por fim, agradeço ao M&N Lab pela ajuda e colaboração durante os

experimentos, em especial à Profa. Ana Percebom e à Dra. Lina Morantes pela orientação. A toda a equipe do M&N Lab: Danielle, Franccesca, Gabriela, Joana, Julia, Karina, Lais, Lorena, Luan, Lukas, Matheus, Paola, Sthephany, Sthefany, Tamyres, Thamiris e Vitória, pelas boas lembranças.

## Resumo

Martinez Villabona, Oscar Javier; Morantes Perico, Lina Rocio (Coorientadora); Percebom, Ana Maria (Orientadora). **Emulsões estáveis de óleos crus com baixo teor de asfaltenos: papel de materiais interfaciais e ácidos naftênicos**. Rio de Janeiro, 2024. 113p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Alguns óleos crus brasileiros formam emulsões estáveis, mesmo contendo baixo teor de asfaltenos, os quais são reconhecidos como os principais “surfactantes” naturais do petróleo. Este trabalho visou compreender os fatores que contribuem na formação e estabilização dessas emulsões através da caracterização de frações com atividade interfacial: os materiais interfaciais (IM) e os ácidos naftênicos (NA). Para isso, tais frações foram extraídas de três óleos crus brasileiros com API entre 21 e 30°, permitindo a caracterização da sua composição química e estrutura coloidal. Além disso, estas frações e os óleos residuais de suas extrações foram usados para preparar emulsões água-em-óleo (A/O). A caracterização química realizada por análise elementar, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas, mostrou que os IM podem ser compostos por saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos e NA por saturados e aromáticos. Porém, são enriquecidos em compostos aromáticos e com grupos polares, como ácidos carboxílicos, aminas, sulfóxidos e sulfônicos, em relação aos seus óleos de origem. Ainda assim, a fração de NA não apresentou um papel relevante nas emulsões. Já os compostos anfifílicos presentes nos IM são capazes de formar agregados coloidais caracterizados pela técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e promover a formação de emulsões, mas não são suficientes para garantir sua estabilização. A remoção dos IM aumentou a auto-organização dos agregados no óleo cru residual e a estabilidade das emulsões, o que parece ter mais relação com propriedades reológicas do que com a atividade interfacial dos compostos.

## Palavras-chave

Emulsões, frações de petróleo, cristais líquidos, Pickering

## Abstract

Martinez Villabona, Oscar Javier; Morantes Perico, Lina Rocio (Co-Advisor). Percebom, Ana Maria (Advisor). **Emulsions of crude oils with low contents of asphaltenes: role of interfacial materials and naphthenic acids.** Rio de Janeiro, 2024. 113p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Some Brazilian crude oils form stable emulsions, even containing a low content of asphaltenes, recognized as the main natural “surfactants” in petroleum. This work aimed to understand the factors contributing to the formation and stabilization of these emulsions through the characterization of fractions with possible interfacial activity: interfacial materials (IM) and naphthenic acids (NA). For this, these fractions were extracted from three Brazilian crude oils with API between 21 and 30°, allowing the characterization of their chemical composition and colloidal structure. Furthermore, these fractions and the residual oils from their extractions were used to prepare water-in-oil (W/O) emulsions. Chemical characterization carried out by elemental analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, and mass spectrometry, showed that IM can be composed of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes and NA by saturates and aromatics. However, they are enriched in aromatic compounds and polar groups, such as carboxylic acids, amines, sulfoxides, and sulfonic acids, concerning their original oils. Nevertheless, the NA fraction did not play a relevant role in emulsions. The amphiphilic compounds present in IM can form colloidal aggregates characterized by the small-angle X-ray scattering (SAXS) technique and promote the formation of emulsions. Still, they are not sufficient to guarantee their stabilization. The removal of IM increased the self-organization of aggregates in the residual crude oil and the stability of emulsions, which seems to be more related to rheological properties than to the interfacial activity of the compounds.

## Keywords

Emulsions, petroleum fractions, liquid crystals, Pickering.

## Lista de siglas

API	Instituto Americano de petróleo (American Petroleum Institute)
APPI (+)	Fotoionização à pressão atmosférica em modo de íon positivo
ATR	Reflectância total atenuada
A/O	Água/óleo
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDCl <sub>3</sub>	Clorofórmio deuterado
CENPES	Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DBE	Equivalente de ligação dupla
ESI (-)	Ionização por electrospray em modo de íons negativo
FT	Transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
H/C	Razão molar hidrogênio/carbono
ICR	Ressonância cíclotrônica de íons
IFT	Tensão interfacial dinâmica
IM	Materiais interfaciais
IR	Infravermelho
LLE	Extração líquido/líquido
MS	Espectrometria de massas
NA	Ácidos naftênicos
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN-BC	Ressonância magnética nuclear de baixo campo
R.A.	Abundância relativa
SARA	Saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos
SAXS	Espalhamento de raios X a baixos ângulos
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura

SPE	Extração em fase sólida
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TMS	Tetrametilsilano
USAXS	Espalhamento de raios X a ângulos ultrabaixos
WAXS	Espalhamento de raios X a altos ângulos

## Sumário

1. Introdução.....	17
1.1 Emulsões .....	17
1.2 Ácidos naftênicos .....	22
1.3 Materiais interfaciais.....	30
1.4 Desafios .....	37
2. Objetivos.....	39
2.1 Objetivo geral .....	39
2.2 Objetivos específicos .....	39
3. Materiais e métodos experimentais.....	40
3.1 Fracionamento .....	41
3.1.1 Extração de ácidos naftênicos .....	41
3.1.2 Isolamento do material interfacial .....	42
3.1.3 Denominação das amostras .....	44
3.2 Preparo de emulsões .....	44
3.2.1 Cálculo dos parâmetros de solubilidade para o solvente modelo..	45
3.3 Análise da composição química e estrutura molecular.....	45
3.3.1 Análise elementar .....	46
3.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	46
3.3.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)...	47
3.3.4 Espectrometria de massas (MS).....	47
3.4 Análise da estrutura coloidal .....	49
3.4.1 Espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS) .....	49
3.4.2 Microscopia óptica .....	51
3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo (RMN-BC).....	51
3.5 Análise de propriedades macroscópicas .....	52
3.5.1 Tensão interfacial dinâmica .....	53
3.5.2 Reologia.....	53
4. Resultados e Discussão .....	54
4.1 Extração de frações com atividade interfacial .....	54
4.2 Análise da composição química dos óleos e suas frações.....	55
4.2.1 Análise elementar .....	55

4.2.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)...	56
4.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) ..	60
4.2.4	Espectrometria de massas .....	64
4.2.4.1	ESI (-) .....	64
4.2.4.2	APPI (+) .....	69
4.2.4.3	Considerações gerais dos resultados de espectrometria de massas.	71
4.2.5	Conclusões parciais.....	72
4.3	Caracterização coloidal e emulsões água-em-óleo.....	74
4.3.1	Emulsões modelo .....	74
4.3.2	Extratos de IM e NA.....	77
4.3.3	Espalhamento de raios X das frações .....	79
4.3.4	Espalhamento de raios X dos óleos.....	83
4.3.5	Emulsões de óleos crus e residuais.....	85
4.3.6	Conclusões parciais.....	93
5.	Conclusão.....	95
6.	Referências.....	97

## Lista de figuras

Figura 1. Esquema das emulsões água/óleo (a), óleo/água (b), água/óleo/água (c) e óleo/água/óleo (d).....	18
Figura 2. Superior: dispersão de partículas emulsificantes em óleo (esquerda), emulsão água-óleo (centro) e óleo/água (direita). Inferior: molhamento preferencial das partículas em função do ângulo de contato. ....	20
Figura 3. Representação das interações intermoleculares que podem favorecer a formação de agregados coloidais. ....	21
Figura 4. Representação de estruturas moleculares de ácidos naftênicos, onde z é a deficiência de hidrogênio e m o número de unidades CH <sub>2</sub> .....	22
Figura 5. Diagrama de extração líquido-líquido de ácidos naftênicos (NA).....	42
Figura 6. Diagrama de extração sólido-líquido de material interfacial (IM). ....	43
Figura 7. Espectros de FTIR de óleos crus (a), óleos sem frações (b) e frações extraídas (c).....	57
Figura 8. Espectros de FTIR das amostras de óleo cru (O1), material interfacial (IM1) e ácidos naftênicos (NA1) (ν = vibração, δ = flexão).....	57
Figura 9. Coeficientes espectrais de óleos brutos e frações calculados a partir dos resultados de FTIR com ATR .....	59
Figura 10. (a) RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) e (b) RMN de <sup>13</sup> C (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) dos espectros de óleos crus (acima), óleos sem frações (meio) e frações extraídas (abaixo). ....	60
Figura 11. Espectros RMN de (a) <sup>1</sup> H (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) e (b) <sup>13</sup> C (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de óleo cru (O1), material interfacial (IM1) e ácidos naftênicos (NA1).....	61
Figura 12. Espectros de FT-ICR-MS a) ESI (-) e (b) APPI (+) e abundância relativa das classes moleculares obtidas nos modos c) ESI (-) e d) APPI (+) de cada fração .....	65
Figura 13. Distribuição do DBE versus número de carbono obtido por ESI	

(-) FT-ICR-MS. ....	67
Figura 14. Distribuição de ligações duplas equivalentes versus número de carbono obtido por APPI (+) FT-ICR-MS.....	71
Figura 15. Distribuição do DBE em relação ao número de carbono da classe HC nas frações de saturados (S), aromáticos (A) e resinas (R)....	72
Figura 16. Emulsões modelo formadas pelas frações extraídas. Da esquerda para a direita: NA1, IM3, IM2, IM1 .....	74
Figura 17. (a) Diâmetro médio das gotículas a partir da distribuição volumétrica e (b) Teor de água livre obtido de experimentos de RMN-BC para emulsões modelo formadas com IM e NA1. As barras de erro correspondem à metade da largura da distribuição.....	75
Figura 18. Micrografias ópticas de emulsões modelo de IM e NA1 com luz normal (esquerda) e polarizada (direita). ....	76
Figura 19. Imagens macroscópicas de óleos residuais (esquerda) e os extratos de NA1 e IM (direita).....	78
Figura 20. Micrografias ópticas de NA1, IM1, IM2 e IM3 com luz normal (esquerda) e polarizada (direita).....	78
Figura 21. Curvas de USAXS, SAXS e WAXS de IM e NA1 (a) como extratos e (b) a 0,4% m/m no solvente modelo. As inserções correspondem à região de WAXS. ....	79
Figura 22. Curvas de USAXS, SAXS e WAXS de (a) óleos originais e (b) residuais. As inserções correspondem à região de WAXS.....	84
Figura 23. Microscopia óptica de emulsões A/O com luz normal (superior) e polarizada (inferior) dos óleos originais e residuais.....	86
Figura 24. Diâmetro médio das gotas a partir da distribuição de volume (superior) e o conteúdo de água livre (inferior) obtido de experimentos de RMN-BC com (a) óleos originais e (b) residuais sob aquecimento a 60 °C por 6 horas. A medida inicial em 0 h foi realizada à temperatura ambiente. As barras de erro correspondem à metade da largura da distribuição .....	88
Figura 25. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por experimentos de reologia rotacional para emulsões preparadas com (a) óleos originais e (b) residuais. ....	90
Figura 26. Varredura de frequência para as emulsões de óleos crus e	

residuais.....	91
Figura 27. Tensão interfacial medida pelo método de gota pendente para gotas de óleos crus e residuais em salmoura. O sombreado nas curvas corresponde ao erro padrão .....	92

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Métodos de extração usados e pesquisas mais importantes na literatura dos ácidos naftênicos. ....	26
Tabela 2. Trabalhos mais importantes sobre caracterização e formação de emulsões com IM. ....	33
Tabela 3. Propriedades físico-químicas de óleos crus fornecidas pelo CENPES.....	41
Tabela 4. Condições utilizadas para aquisições espectrais por [APPI (+) FT-ICR MS] .....	48
Tabela 5. Resultados da análise elementar de óleos crus, IM e NA.....	55
Tabela 6. Atribuições de deslocamento químico dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	62
Tabela 7. Atribuições de deslocamento químico dos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ).....	63
Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir dos melhores ajustes do modelo Beaucage às curvas de USAXS e SAXS para diferentes amostras. ....	81

# 1.

## Introdução

O óleo cru é produzido juntamente com gás e salmoura, sendo as três fases imiscíveis ou apenas parcialmente miscíveis entre si. O óleo cru e a salmoura podem formar emulsões a depender da presença de compostos capazes de reduzir a tensão interfacial e da turbulência gerada pela pressão na tubulação, que mistura vigorosamente as fases aquosa e oleosa (CHANG, Q., 2016). O aumento da agitação leva a tamanhos menores das gotas, que aumentam a estabilidade da emulsão formada. Essa estabilidade também depende do filme interfacial, que impede a coalescência, e da viscosidade que muda com o tamanho da gota na fase dispersa (UMAR et al., 2018). Emulsões estáveis afetam negativamente o processo de produção de petróleo porque aumentam a viscosidade do fluido, corroem as linhas de bombeamento devido aos íons dissolvidos nas gotículas de água, reduzem a qualidade do óleo cru e destroem os catalisadores em plantas de processamento (ZOLFAGHARI et al., 2016). Diante disso, evitar a formação ou promover a desestabilização de emulsões água-em-óleo (A/O) é essencial na indústria de petróleo. Por isso, é necessário aprofundar nas particularidades de cada tipo de óleo cru para melhorar a produtividade (SAAD et al., 2019).

### 1.1

#### Emulsões

As emulsões são dispersões de duas fases líquidas imiscíveis. A fase dispersa é composta por gotículas distribuídas na fase contínua. Elas podem ser classificadas de acordo com a composição das fases: emulsões água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A), ou até mesmo emulsões múltiplas, como água-em-óleo-em-água (A/O/A) e óleo-em-água-em-óleo

(O/A/O), ilustradas na Figura 1 a-d, respectivamente. O tipo de emulsão formada pode depender de inúmeros fatores, sendo um deles, a proporção entre o volume das fases: quanto maior o volume de uma fase na emulsão, maior a probabilidade de esta ser a fase contínua (CHANG, 2016). Outro fator importante é estabelecido pela regra de Bancroft: o líquido em que o emulsificante é mais solúvel tem maior chance de ser a fase contínua (LAURIER L. SCHRAMM, 2014).

Figura 1. Esquema das emulsões água/óleo (a), óleo/água (b), água/óleo/água (c) e óleo/água/óleo (d).

A formação das emulsões envolve um grande aumento de área interfacial ( $\Delta A$ ), que pode ser alcançado pela aplicação de energia na forma de trabalho ( $w$ ) e pela redução da tensão interfacial ( $\gamma$ ), de acordo com a equação (1) (D. FENNELL EVANS; HAKÅN WENNERSTRÖM, 1994):

$$w = \gamma \Delta A \quad (1)$$

Embora as emulsões sejam termodinamicamente instáveis, elas podem se manter estáveis por um determinado tempo, o que chamamos de estabilidade cinética. Com o passar do tempo, as gotículas das emulsões passarão por pelo menos um dos vários mecanismos de desestabilização, sendo os mais comuns (LAURIER L. SCHRAMM, 2014):

1. Sedimentação ou cremação: que resulta da diferença de

densidade entre a fase dispersa e a fase contínua. Embora ela não leve à desmulsificação, produz duas camadas, sendo que uma contém a emulsão concentrada e a outra contém o excesso de fase contínua. Devido à grande proximidade das gotas na fase concentrada, este mecanismo também acelera os demais.

2. Floculação ou coagulação: quando as gotas se agregam, embora a área interfacial total seja mantida. Tal proximidade também pode acelerar os demais mecanismos.

3. Coalescência: quando finalmente as gotas se fundem formando uma unidade única maior e reduzindo a área interfacial total.

As formas de estabilização são complexas e podem variar conforme o sistema, dependendo principalmente de fatores de repulsão eletrostática e fatores estéricos. No entanto, outros também podem ser relevantes para a estabilização como (LAURIER L. SCHRAMM, 2014):

1. Baixa tensão interfacial: facilitando manter a elevada área interfacial associada à emulsão.
2. Alta viscosidade: dificultando a aproximação das gotas.
3. Filme interfacial mecanicamente forte: garantindo uma barreira que pode ser reforçada por moléculas com um alto empacotamento ou adsorção de sólidos finamente divididos.
4. Repulsão eletrostática e estérica: impedindo colisões entre as gotas.
5. Baixo volume de fase dispersa: reduzindo a frequência de colisão entre as gotas.
6. Gotas de tamanho reduzido: retardando a coalescência total.
7. Baixa diferença de densidade entre as fases: reduzindo a velocidade de cremação ou sedimentação.

Os surfactantes são as espécies mais conhecidas como

emulsificantes por reduzirem a tensão interfacial, porém, também é possível formar emulsões estabilizadas por partículas coloidais, conhecidas como Pickering (BINKS; CLINT, 2002; PICKERING, 1907). Nas emulsões Pickering, as partículas se adsorvem na interface óleo-água formando um filme ao redor das gotículas dispersas que evita a coalescência (JIANG; SHENG; NGAI, 2020). A afinidade está relacionada com a molhabilidade preferencial da partícula sólida a uma das fases. Se as partículas sólidas tiverem molhabilidade preferencial por uma das fases, mais partículas podem ser dispostas na interface se ela for convexa a esta fase, formando gotículas da fase não preferida (Figura 2).

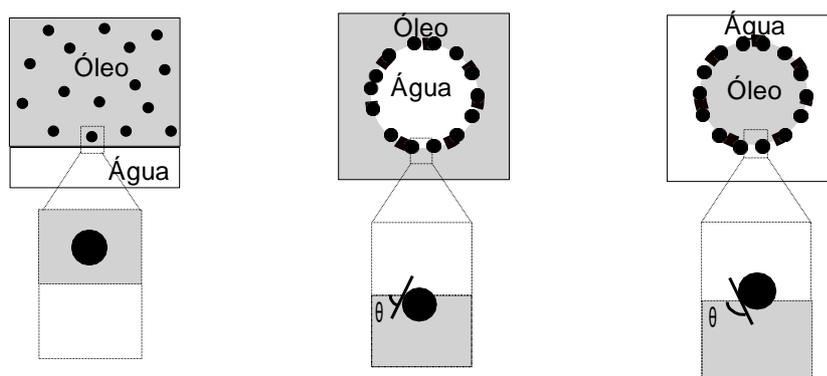


Figura 2. Superior: dispersão de partículas emulsificantes em óleo (esquerda), emulsão água-óleo (centro) e óleo/água (direita). Inferior: molhamento preferencial das partículas em função do ângulo de contato. Adaptado desde (FAMEAU; SAINT-JALMES, 2017).

No óleo cru, pode ocorrer a formação de partículas a depender da sua composição. Por ser uma mistura complexa de moléculas, geralmente o óleo cru é fracionado para ser estudado. O fracionamento SARA é amplamente reconhecido por separar o óleo cru em componentes de acordo com a sua polaridade e solubilidade: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA). As resinas e os asfaltenos são as frações mais polares e conhecidas por atuarem na formação e estabilização indesejadas de emulsões A/O, que podem ser tanto por redução da tensão interfacial quanto por formação de partículas Pickering (LANGEVIN;

ARGILLIER, 2016).

As partículas que estabilizam as emulsões Pickering são formadas principalmente por interações intermoleculares de van der Waals, as quais são atrativas, dependentes da distância e estabelecidas entre diversos grupos funcionais, como: anéis aromáticos, cadeias lineares de hidrocarbonetos, heteroátomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre (Figura 3) (HWANG et al., 2016; MURGICH, 2002; ZHANG et al., 2020). Os anéis aromáticos entre si também apresentam interações não covalentes de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  (Figura 3; verde), responsáveis principalmente pela formação de agregados de asfaltenos (ZHAO; ZHANG, 2016). As longas cadeias de hidrocarbonetos também se empilham por interações do tipo dipolo induzido-dipolo induzido (Figura 3; cinza). Já os heteroátomos (N, O e S) podem formar ligações de hidrogênio (Figura 3, vermelho e laranja) e interações ácido-base ou eletrostáticas (Figura 3, azul) (HE, C. et al., 2022).

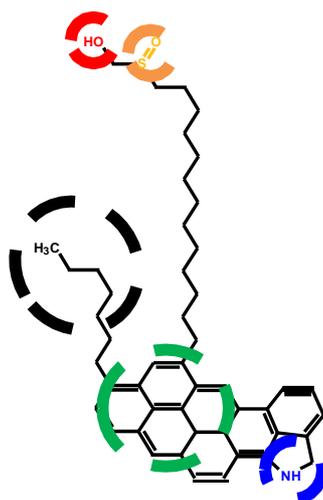


Figura 3. Representação das interações intermoleculares que favorecem a formação de agregados coloidais.

Tendo em vista que os óleos do presente estudo apresentam uma baixa concentração de asfaltenos, é necessário abordar outras frações que poderiam formar agregados ou reduzir a tensão interfacial, atuando na formação e estabilização de emulsões, graças às interações

intermoleculares mencionadas. Para o presente estudo, foi considerada a possibilidade de que as frações de ácidos naftênicos e de materiais interfaciais sejam responsáveis pelas emulsões estáveis de A/O.

## 1.2

### Ácidos naftênicos

O termo “ácidos naftênicos” (NA) é usado na indústria do petróleo para se referir aos ácidos presentes nos óleos crus, incluindo ácidos carboxílicos acíclicos e cíclicos de fórmula química geral  $C_nH_{2n+z}O_2$ , onde  $n$  representa o número de carbonos e  $z$  o número de hidrogênios na estrutura (HEADLEY et al., 2007). As estruturas moleculares propostas para os NA estão apresentadas na Figura 4, onde  $m$  indica o número de carbonos na cadeia alifática e  $z$  especifica a deficiência de hidrogênio (com valores de zero ou um número par negativo) que resulta da formação de cicloalcanos substituídos ou não por grupos alquila (-R).

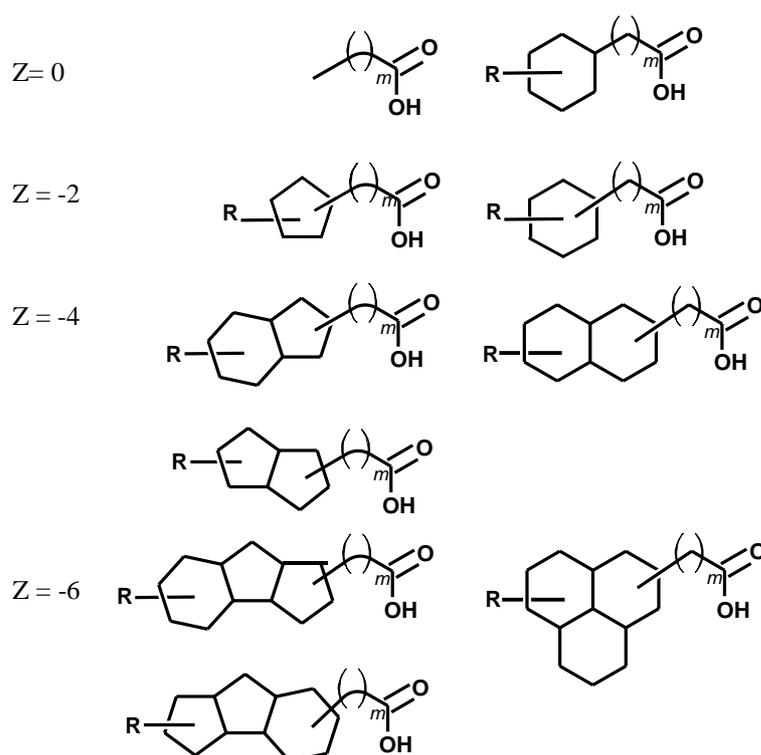


Figura 4. Representação de estruturas moleculares de ácidos naftênicos, onde Z é a deficiência de hidrogênio e  $m$  o número de unidades CH<sub>2</sub>.

Os ácidos naftênicos podem ser líquidos viscosos com cores que variam de amarelo a âmbar escuro ou materiais sólidos quando estão puros. Quando isolados do petróleo podem apresentar impurezas como fenol e enxofre, responsáveis pelo aroma característico nos processos de refinamento. Os NA apresentam pontos de ebulição na faixa de 250–350 °C e são completamente solúveis em solventes orgânicos e óleos, e insolúveis em água (<50 mg/L) (BRIENT; WESSNER; DOYLE, 2000).

Os óleos crus do Brasil estão classificados entre os mais ácidos do mundo (SZKLO et al., 2006), possuindo um alto número de acidez total (TAN) e causando problemas de corrosão nas operações de refino do petróleo. No processamento, um dos seus principais problemas é provocar a formação e a estabilização de emulsões (FACANALI et al., 2021; MAAREF; AYATOLLAHI, 2018). Isso ocorre devido às suas propriedades anfifílicas, que favorecem seu posicionamento na interface água-óleo. Além disso, os NA podem se dissociar na água para formar sais de naftênatos, cuja adsorção na interface diminui a tensão interfacial, comportando-se como surfactantes e favorecendo a estabilidade das emulsões (MAAREF; AYATOLLAHI, 2018).

A atividade interfacial dos ácidos naftênicos em óleos médios foi atribuída à sua interação com os asfaltenos (VARADARAJ; BRONS, 2007a). O nitrogênio básico presente nos asfaltenos interage sinergicamente com os ácidos naftênicos presentes no óleo cru, levando à formação de complexos ácido-base. Além disso, tem sido demonstrado que um maior teor de asfaltenos aumenta o número total de ácidos (TAN) e, conseqüentemente, reduz a tensão interfacial (VARADARAJ; BRONS, 2007b).

A sinergia de asfaltenos e NA pode ser considerada como outro fator que ajuda a estabilizar emulsões. Pesquisas propõem um cenário duplo: 1) os ácidos monopróticos não possuem atividade interfacial devido à sua

maior afinidade pelo óleo, mas podem ajudar a floccular asfaltenos e favorecer à estabilização das emulsões; 2) os ácidos dipróticos são adsorvidos na interface e formam sais de naftênatos que criam a primeira camada que favorece a adsorção dos asfaltenos, levando a emulsões de pequenas gotas com pH neutro, bem distribuídas e difíceis de quebrar (PAUCHARD; SJÖBLOM; KOKAL; BOURIAT; DICHARRY; MÜLLER; HAJJI, 2009). Dado este cenário, permanece a questão se em óleos crus pobres em asfaltenos os ácidos naftênicos desempenhariam um papel na formação e estabilização de emulsões de A/O.

Estudos em sistemas aquosos mostraram que os ácidos naftênicos são susceptíveis a variações no pH. Em pH baixo demonstrou-se uma concordância teórica e experimental dos valores da concentração total dos ácidos na água. Porém, a alto pH houve desvios entre o modelo e as concentrações determinadas experimentalmente, o que foi atribuído à formação de micelas ordinárias e invertidas (HAVRE; SJÖBLOM; VINDSTAD, 2003).

Ácidos naftênicos sintéticos foram úteis para iniciar os estudos de auto-agregação dos ácidos tetrâmeros em diferentes condições de salinização e pH. Os ácidos tetrâmeros na forma sódica adicionados a um sistema de surfactantes formam sistemas líquidos cristalinos lamelares. Os sistemas caracterizados por DLS evidenciaram a formação de micelas e vesículas, que coexistem em altas concentrações de ácidos tetraméricos (GE et al., 2011). O fenômeno de agregação dos ácidos tetraméricos também foi estudado por espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS), determinando que cinco moléculas de ácido na forma sódica em solução se auto associam para formar micelas de tamanho nanométrico (KNUDSEN et al., 2014; SIMON et al., 2013).

Com base nos estudos apresentados, é possível notar que a formação de agregados por moléculas de NA tem sido investigada em meio aquoso, no entanto, pouco se sabe da formação destas estruturas

organizadas no petróleo. Isto evidencia a necessidade de estudar os ácidos naftênicos por técnicas de caracterização coloidal em meio oleoso para entender melhor os mecanismos de ação em emulsões A/O.

Uma das principais limitações para estudar os NA do petróleo é o baixo rendimento obtido dos processos de extração. É por isso que grande parte dos estudos em emulsões usam ácidos sintéticos e sistemas modelo. Embora a extração de ácidos naftênicos possa ser complexa, o método que pode prover uma maior quantidade de amostra consiste na extração líquido-líquido a pH básico (COLATI et al., 2013). O método não tem seletividade do tipo de ácido extraído, mas é simples de realizar no laboratório. Os ácidos sulfônicos (tensoativos aniônicos naturais) podem ser extraídos junto com os ácidos naftênicos, podendo atuar também nos mecanismos de estabilização de emulsões de óleo cru. Os ácidos sulfônicos são definidos como um grupo orgânico que contém um ou mais grupos sulfônicos  $R-SO_3H$ , onde R pode ser um grupo alquila ou arila (TULLY, 2000). No óleo cru podem ser encontrados naturalmente ou terem sido adicionados. No entanto, os sulfonatos naturais são misturas muito mais complexas do que as sintéticas porque contém um anel condensado que permite que várias reações de sulfonação ocorram (BASU; SHRAVAN, 2008).

Na literatura encontramos uma variedade de métodos de extração e de técnicas usadas para caracterizar os ácidos naftênicos. Alguns dos estudos considerados como base deste trabalho são resumidos e apresentados na Tabela 1. Estas descobertas nos permitiram estabelecer um desenho experimental adequado para a obtenção e caracterização de uma amostra representativa dos NA a partir de um óleo ácido brasileiro.

Tabela 1. Principais estudos e métodos de obtenção de ácidos naftênicos

<b>Autor</b>	<b>Método de extração</b>	<b>Técnicas de caracterização</b>	<b>Resultados obtidos</b>
ARLA et al., 2007	Destilação	Número ácido total TAN, Tensão interfacial	A destilação do óleo cru ácido é realizada para obter três frações: ácidos naftênicos, resinas e asfaltenos. A contribuição das moléculas anfifílicas presentes em um petróleo bruto ácido na formação e estabilização de emulsões dependendo do teor de água e do pH inicial da fase aquosa foi identificada da seguinte forma: i) ácidos naftênicos leves e naftênatos não podem formar nem estabilizar emulsões; ii) os ácidos contidos na fração intermediária parecem ditar o tipo de emulsões formadas com óleo cru; iii) os naftênatos gerados a partir da fração intermediária são responsáveis pela formação e estabilização de emulsões óleo-em-água (o/a) formadas em pH e teor de água elevados; iv) os anfifílicos mais pesados contidos no petróleo bruto, isto é, resinas e asfaltenos, desempenharam um papel importante na estabilidade a longo prazo das emulsões contínuas de petróleo
ESE, M.; KILPATRICK, 2004	Ácidos modelos	Microscopia ótica com luz polarizada	Extensa investigação sobre a capacidade de vários compostos modelo de ácido naftênico de formar emulsões de óleo contínuas e estáveis. Dois mecanismos de estabilização completamente diferentes foram observados dependendo da forma (ácido ou sabão) do composto modelo que dominava o sistema. Emulsões de água contínuas estabilizadas eletrostaticamente são formadas quando naftênatos desprotonados (carregados) dominam o sistema. Por outro lado, proporções intermediárias a altas de ácido/sabão levarão à formação de LLCs, que são adsorvidas em gotículas de água dispersas em uma emulsão de água em óleo. O ácido naftênico/naftênatos sozinhos, sob condições ideais,

demonstraram ser adequados como estabilizantes para emulsões óleo-em-água.

PAUCHAR D et al., 2009)	Resinas de intercambio iônico	FTIR, FT-ICR MS, reologia interfacial, tensão interfacial dinâmica, Turbiscan	Estudo sobre as propriedades estabilizadoras de emulsão de um petróleo bruto de baixo número de ácidos totais (TAN) y alto teor de asfaltenos. O material interfacial foi composto por uma mistura de asfaltenos e ácidos orgânicos. Estes ácidos exibem uma ampla gama de estruturas (mono versus dicarboxílico, graxos versus naftênico e benzoico) e pesos moleculares (de 200 a 700 g/mol). O estudo mostra que uma coprecipitação de asfaltenos e ácidos orgânicos pode promover a construção de uma interface muito coesa. A ruptura desta interface não requer apenas a drenagem de moléculas individuais, mas também o rendimento coletivo do gel.
PAUCHAR D et al., 2009)	LLE*	FTIR, Calha interfacial de Langmuir	A necessidade de condições alcalinas no processamento das areias petrolíferas é, em parte, para produzir tensoativos naturais a partir do betume. Estudos mostraram que os tensoativos produzidos são principalmente sais carboxílicos de ácidos naftênicos com a possibilidade de sais sulfônicos também. O estudo verificou que o teor de ácidos naftênicos autóctones no betume pode desestabilizar, em certa medida, a emulsão água-óleo, diminuindo a tensão interfacial, reduzindo a rigidez e promovendo a coalescência das gotículas de água.
COLATI et al., 2013	LLE*	TAN, teor de enxofre, FTIR, ESI (-) FT-ICR MS	O processo de extração em solução alcalina em pH 14 foi mais eficiente para dois óleos brutos, que apresentaram reduções do TAN de 92% e 85%, respectivamente. Estas espécies ácidas apresentaram uma distribuição média de massa molecular, $M_w$ , de 390 Da (pH 14) e $m/z$ de 200–650, com um comprimento máximo da cadeia alquila de $C_{44}$ e uma alta abundância de DBE = 4. Os resultados sugerem uma estrutura molecular que inclui um grupo carboxílico e três anéis naftênicos.
ROWLAND et al., 2014	SPE**	FT-ICR MS	Foi desenvolvido um processo de extração para isolar e fracionar simultaneamente ácidos naftênicos em diferentes faixas de peso molecular,

			agrupando assim os ácidos em frações com eficiência de ionização semelhante. A caracterização das frações ácidas estendeu o limite superior de peso molecular observado de aproximadamente 850 Da para os ácidos isolados coletivamente até 1450 Da para os ácidos isolados por faixa de peso molecular, quase dobrando a faixa de massa observada para os ácidos.
DALMASCH IO et al., 2014	Destilação	ESI (±) FT-ICR MS	A estrutura principal encontrada de ácidos naftênicos é composta por dois anéis naftênicos e um grupo carboxila. Os compostos identificados apresentam classes contendo oxigênio (ácidos naftênicos, classe O2, e fenóis, classe O1), enxofre (principalmente sulfetos, classe S1) e nitrogênio básico e não básicos (carbazóis e piridinas, classe N1).
TEKLEBRH AN et al., 2016	-	Simulação de Dinâmica Molecular	Os ácidos naftênicos podem formar ligações de hidrogênio com moléculas poliaromáticas que formam agregados, reduzindo as ligações de hidrogênio entre as moléculas poliaromáticas. Portanto, o tamanho das estruturas empilhadas $\pi - \pi$ ou agregados é aumentado para compensar a perda de interações de ligações de hidrogênio entre as moléculas poliaromáticas. Os autores também encontraram que as moléculas maiores de NA tendem a favorecer a formação de dímeros quando comparadas com moléculas menores de NA, o que promove a formação de mais trímeros, tetrâmeros e assim por diante no sistema.
BARROS et al., 2018	LLE* SPE**	<sup>1</sup> H NMR, ESI (-) FT-ICR MS	A extração em fase sólida (SPE) demonstrou maior eficiência em comparação com a extração líquido-líquido (LLE). Isso permitiu compreender o processo de degradação térmica dos ácidos naftênicos. Observou-se que as espécies de NA presentes na última fração do SPE (SF6, $m/z$ 700-1150; CN = C <sub>52</sub> -C <sub>72</sub> ; e DBE = 0-15) foram seletivamente craqueadas durante os processos de degradação térmica.
YANG et al., 2019	SPE**	LC-MS,	A cromatografia em coluna se utilizou para separar eficientemente os ácidos naftênicos dos hidrocarburos saturados e hidrocarburos aromáticos presentes no óleo cru. No caso específico dos ácidos naftênicos, foi observado que a série

---

		NA de z -0 a z -12 representa aproximadamente 90% da série total de ácidos naftênicos na areia betuminosa de Alberta. Por outro lado, a série de NA com z -14 a z -24 constitui cerca do 10% restante.
(CUNHA et al., 2022)	- Simulação de dinâmica molecular	O cálculo do coeficiente de distribuição (log D) em interfaces de água/óleo revelou uma afinidade maior entre NA e estruturas cíclicas. Há também uma interação preferida com o tolueno, que se destaca por uma camada de solvatação bem-organizada. Por outro lado, a solvatação para outros hidrocarbonetos, especialmente o heptano, não é estruturada.

---

\*LLE: extração Líquido-líquido

\*\*SPE: extração em fase sólida

### 1.3

#### **Materiais interfaciais**

O material interfacial é um conjunto de moléculas concentradas na interface água-óleo. Por esta característica, é esperado que sejam associados com o processo de emulsificação. Existem diferentes metodologias para extrair os materiais interfaciais, sendo um deles o método da sílica molhada que consiste numa separação líquido-sólido (JARVIS et al., 2015). A adsorção do material interfacial na interface sólida permitiu a extração para posterior preparação de uma emulsão modelo, estável por mais de 24 horas (JARVIS et al., 2015). Outro método de extração foi desenvolvido por Andersen et al. (ANDERSEN et al., 2017), onde o material interfacial é retirado da superfície líquida remanescente na interface após repetidas lavagens com solvente. Da mesma forma que para os NA, os métodos de extração do IM proporcionam baixos rendimentos, limitando sua caracterização.

Materiais interfaciais de diferentes óleos crus foram extraídos e analisados, mostrando que estes podem se comportar como redutores de tensão interfacial insolúveis que se agregam na interface A/O. A análise por reologia interfacial dilatacional e de cisalhamento dos filmes de IM tem indicado uma correlação com a estabilidade das emulsões: propriedades mecânicas mais intensas levam a emulsões A/O mais estáveis. Porém, a adsorção de espécies nesta interface é dependente da classe heteroatômica (estabilizadores polares ácidos e básicos) (LIGIERO; DICHARRY et al., 2017).

A composição dos IM pode variar entre os diferentes óleos crus, ainda que se use o mesmo método de extração. A caracterização dos IM de diferentes origens é de grande interesse para a indústria do petróleo, pois permite uma melhor formulação de desmulsificantes para uso em operações petrolíferas. Por exemplo, no trabalho que propôs o método da sílica molhada, a caracterização química do IM indicou um enriquecimento

de compostos contendo oxigênio ácido e enxofre em comparação ao óleo cru (JARVIS et al., 2015). Já foram observados materiais interfaciais de quatro óleos crus formados por moléculas multi-heteroatómicas, com grupos ácidos dicarboxílicos e seus sais, sulfonatos, sulfatos e moléculas anfipáticas com grupos carboxílicos e piridil (LIGIERO; BOURIAT et al., 2017). Um estudo anterior havia comparado a composição do filme interfacial de emulsões A/O de óleos leves, médios e pesados com seus óleos crus de origem, indicando que os IM eram enriquecidos nas classes  $O_x$  e  $O_xS$  (STANFORD et al., 2007).

Em outro estudo que comparou quatro óleos diferentes, foram encontrados agregados insolúveis de IM formados por compostos de alta massa molecular contendo S, V e Ni. Dentre estes óleos, os dois que eram capazes de formar emulsões estáveis apresentaram uma concentração de 3 a 13 vezes maior de S em seus IM do que os óleos cujas emulsões eram instáveis (LIGIERO; BOURIAT et al., 2017). O material interfacial de um óleo muito pesado e de betume do Athabasca apresentaram alto teor de S e O, e indicaram a presença de grupos sulfônicos tanto de origem natural quanto sintética (proveniente da adição para recuperação avançada). Dentre as estruturas identificadas, destacou-se o composto  $C_{18}H_{29}O_3S$ , que é um isômero derivado da classe dos sulfonatos lineares de alquilbenzeno (LAS) pertencentes aos tensoativos aniônicos (LALLI et al., 2017). Vários outros surfactantes, como sulfonatos, sulfatos e carboxilatos, também desempenham um grande papel na estabilização de emulsões (HE, L. et al., 2015). Estes sulfonatos são eficazes na redução da tensão interfacial óleo-água (TULLY, 2000), podendo afetar a formação e estabilização de emulsões de óleo cru (NEGIN; ALI; XIE, 2017).

IM também já foram extraídos da fração de asfaltenos, mostrando uma redução da composição aromática de ligações duplas de carbono e grupos funcionais N-H por infravermelho. Além disso, observou-se que compostos oxigenados, sulfóxidos, carbonilas e um tipo específico de

carbono aromático ( $C_{\text{aro-H}}$ ,  $865 \text{ cm}^{-1}$ ) se concentraram no IM. Ao contrário dos asfaltenos de origem, o filme interfacial mostrou concentrações relativamente altas de  $-\text{COOH}$  e uma estrutura de hidrocarbonetos policíclicos (PAH) muito mais aberta e com menos substituições. Portanto, concluiu-se que o filme interfacial contém material ativo na interface, do tipo de asfaltenos, mas que não é representativo do total dos asfaltenos, uma vez que é acompanhado pela adsorção preferencial de ácidos naftênicos (ANDERSEN et al., 2017). Os estudos mais relevantes do IM para o desenvolvimento deste trabalho são listados e apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Trabalhos mais importantes sobre caracterização e formação de emulsões com IM.

Autor	Método de extração	Técnicas de caracterização	Resultado obtido
JARVIS et al., 2015	Sílica húmida e água pesada	FT-ICR MS	Os pesquisadores desenvolveram com sucesso um método rápido e eficiente para isolar materiais interfacialmente ativos (IM) de óleos crus leves e pesados. IM isolado de uma coleção de óleos crus exibiu uma maior abundância de compostos ácidos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre em comparação com o óleo cru original. A comparação entre os resultados composicionais do IM obtidos pelo método da sílica úmida (descrito no estudo) e pelo método da água pesada (Wu) mostrou uma semelhança significativa nas classes de heteroátomos do IM isolado para ambas as técnicas.
LIGIERO; DICHARR Y et al., 2017	Sílica húmida	Dinâmica IFT, Reologia de cisalhamento interfacial	A reologia da interface água/óleo com o IM mostra que parte dos surfactantes IM contém moléculas que são capazes de se agregar uma vez adsorvidas à interface, formando uma rede responsável pela estabilidade da emulsão A/O. Extrações sucessivas da mesma amostra de óleo cru concentram as espécies maiores e mais insolúveis no IM conferindo o comportamento elástico observado para esta fração.

LIGIERO; BOURIAT et al., 2017	Sílica húmida	Cromatografia de permeação em gel espectrometria de massa de alta resolução com plasma indutivamente acoplado (GPC ICP HR MS)	Os resultados sugerem uma correlação entre agregados contendo enxofre (S) e a estabilidade das emulsões de óleo cru. Por um lado, compostos de alto peso molecular (HMW) poderiam estabilizar estas emulsões. Por outro lado, compostos de enxofre de médio peso molecular (MMW) e baixo peso molecular (LMW) poderiam contribuir para a desestabilização de emulsões de água em óleo cru.
LALLI et al., 2017	Sílica húmida	FT-ICR MS, espectrometria de massa de mobilidade iônica (IM TOF MS), dissociação induzida por colisão de	A análise mostra múltiplas espécies isoméricas de O3S1 de óleo pesado, e uma espécie apresenta 4 equivalentes de ligação dupla. Possivelmente são sulfonatos lineares de alquilbenzeno que correspondem a surfactantes comumente adicionados ao óleo cru que podem interferir na estabilidade das emulsões. Os surfactantes sintéticos sulfonatos lineares de alquilbenzeno são mais abundantes no material interfacial da emulsão do óleo cru pesado, enquanto o SO3 de ocorrência natural e os ácidos naftênicos são predominantes no betume Athabasca.

		mobilidade pós-iônica (post-IM CID)	
NORRMA N et al., 2020	LLE e Sílica húmida	FT-IR, UV-vis, LC-MS	Emulsificantes naturais e outras frações polares foram isolados para ser usadas como desemulsificantes. Os três materiais isolados demonstraram aumentar a velocidade de separação. Todos os materiais continham os mesmos componentes polares, mas em concentrações significativamente diferentes. Entre os três isolados com água do mar, o material básico foi considerado o mais eficiente, com separação melhorada da emulsão em 10 vezes após uma hora e separação completa após 18 horas.
SILVA et al., 2020	Sílica húmida	FTIR, <sup>1</sup> H-NMR, ESI (±) FT-ICR MS	Neste estudo foi observada uma diminuição nos valores de tensão interfacial da ordem de 30% ao comparar cada fração interfacialmente ativa com seu óleo original.
LEMAHIE U et al., 2021	Sistemas Winsor III otimizados	quadropolo híbrido FT-ICR	Um novo método foi desenvolvido para extrair espécies tensoativas de petróleo bruto. O método baseia-se na formação de microemulsões trifásicas balanceadas, especificamente os sistemas Winsor III, usando um surfactante não iônico sensível à temperatura. Os métodos de extração “microemulsão” e “sílica úmida” isolam classes semelhantes de compostos.

ELKHATIB ; ZHANG; GOUAL, 2022	Desde asfaltenos usando centrifugação	XRD, SEM, TEM	O estudo utilizou microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para explorar a estrutura e agregação de diversas frações de solubilidade de asfaltenos, incluindo seu material interfacial (IM). O exame das amostras em pó revelou camadas cristalinas e amorfas, com uma notável ausência de ordem de longo alcance. O IM, exibindo maior cristalinidade, produziu nanofolhas finas, fenômeno previamente observado em amostras líquidas.
SILVA et al., 2023	Sílica húmida desde asfaltenos e maltenos	FTIR, CHNS, <sup>1</sup> H NMR, APPI (-) FT-ICR MS	Os resultados indicaram que as frações isoladas IA-Maltenes e IA-Asfaltenos foram semelhantes à fração IA-Petróleo. Isto sugere que as moléculas de petróleo isoladas por adsorção na interface água-óleo compreendem compostos das frações asfaleno e malteno.

Com base na revisão da literatura e da natureza dos petróleos aqui estudados, nossa hipótese é que outras frações do petróleo, além dos asfaltenos, estão envolvidos na emulsificação e estabilização de óleos crus brasileiros. Para o óleo ácido, uma das possibilidades é que a fração de NA seja a responsável e que ela tenha alta correlação com a fração de IM do mesmo óleo. Para os óleos parafínicos, não é esperada uma alta correlação entre a fração de parafinas e a fração de IM, uma vez que as parafinas são muito apolares. Portanto, é necessário investigar a composição dos IM e NA dos três óleos para compreender quais são os tipos de moléculas que as formam, correlacioná-las com as frações SARA, e identificar o seu papel e mecanismos de ação na formação e estabilização de emulsões A/O formadas durante a produção de óleo cru em campos brasileiros.

#### **1.4**

##### **Desafios**

Os óleos estudados formam emulsões A/O muito estáveis e se requiere determinar quais frações estão envolvidas na formação e estabilização dessas emulsões além dos asfaltenos. Dois dos óleos brasileiros usados são parafínicos e com baixíssima concentração de asfaltenos (<0,5%), enquanto um terceiro óleo é ácido e possui um teor de asfaltenos maior, embora ainda baixo (2,4%) em comparação ao 6% de óleos médios, por exemplo (SALEHZADEH et al., 2022; WANG; GU, 2011). Por causa da porcentagem baixa de asfaltenos precisamos realizar métodos de extração que permitam isolar o material que se concentre na interface água-óleo responsável pela redução da tensão interfacial. O desafio consiste em extrair uma quantidade representativa deste material e, ao mesmo tempo, suficiente para caracterizar sua estrutura molecular e coloidal, e preparar emulsões modelo A/O para sua comparação com sistemas reais de emulsão de óleo cru. Desta forma, espera-se

correlacionar as características moleculares e coloidais das frações extraídas com a estabilidade das emulsões.

## 2.

### Objetivos

#### 2.1

##### Objetivo geral

Caracterizar a composição química e a estrutura coloidal de ácidos naftênicos e materiais interfaciais derivados de óleos crus com baixo teor de asfaltenos para investigar o seu papel nos mecanismos de formação e estabilização de emulsões A/O.

#### 2.2

##### Objetivos específicos

- Determinar a composição química dos NA e IM e estabelecer comparações com as frações SARA.
- Elucidar a estrutura coloidal das frações de NA e IM secas e em óleo modelo e correlacioná-las com as estruturas presentes nos óleos crus originais.
- Estudar emulsões formadas pelos óleos crus e os respectivos óleos residuais obtidos após a extração de NA e IM.
- Estudar sistemas modelo de emulsões formadas pelas frações de NA e IM para identificar seu papel na formação e estabilização de emulsões de óleos crus.
- Determinar as propriedades reológicas dos óleos e emulsões para verificar a possível correlação com as frações nos mecanismos de formação e estabilização.

### 3.

#### **Materiais e métodos experimentais**

Hidróxido de sódio anidro (>98%), ácido clorídrico (37%), sulfato de cobre (II) penta-hidratado (ISO 99,0%), n-octanol (99,0%) e sílica gel com tamanho de poro de 60 Å e de partícula de 70–230 Mesh (alto grau de pureza) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Diclorometano (P.A. 99,96%), n-heptano (P.A. 99,38%), tolueno (P.A. 99,70%), álcool metílico (P.A. 99,87%), xileno (99,2%), óleo mineral (0,8800 g mL<sup>-1</sup>) e n-pentano (P.A. 98,0%) foram adquiridos da Neon, Brasil. Éter etílico (P.A. 98,0%), éter de petróleo (P.A. 30-60 °C) e álcool etílico (P.A. 99,5%) foram adquiridos da Isofar, Brasil. Água ultrapura (18,2 MΩ cm) foi obtida do Water System RephiLe. Cloreto de sódio (P.A. ≥99,0%) foi adquirido da Synth e utilizado para o preparo da salmoura utilizada durante todo o estudo, consistindo numa solução de 50 g L<sup>-1</sup> em água deionizada com pH final de 6,68.

O Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello da PETROBRAS (CENPES) forneceu três óleos crus de campos brasileiros, denominados aqui como O1, O2 e O3, cujas propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 3. O1 é o único óleo cru ácido deste estudo, por apresentar acidez total superior a 0,5 mg KOH g<sup>-1</sup> (BARROS et al., 2018). O2 e O3 foram considerados como óleos parafínicos, contendo 5,96% e 5,01% de cera de parafina, respectivamente, de acordo com outro trabalho do grupo em andamento.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas de óleos crus fornecidas pelo CENPES.

<b>Amostra</b>	<b>O1</b>	<b>O2</b>	<b>O3</b>
grau API (°)	21,4	28,9	30,7
Acidez total (mg KOH/g)	0,76	0,23	0,35
Saturados (% m/m)	45,5	58,1	66,1
Aromáticos (%m/m)	32,8	24,7	19,1
Resinas (%m/m)	19,2	17,1	14,4
Asfaltenos (%m/m)	2,4	<0,5	<0,5

### 3.1

#### Fracionamento

##### 3.1.1

##### Extração de ácidos naftênicos

A extração básica dos ácidos naftênicos foi realizada de acordo com o método proposto na Figura 5 por Colati et al. (COLATI et al., 2013). O método consistiu em fazer cinco lavagens sucessivas de 100 mL de óleo cru com 100 mL de solução etanol/água em pH 14 (7:3 v/v). O óleo residual foi segregado das fases aquosas usando um funil de separação. Cada fase aquosa resultante foi lavada duas vezes com 100 mL de éter de petróleo (40–60 °C), combinada num frasco e evaporada rotativamente para remover o etanol. O pH foi ajustado para 1 usando HCl concentrado. Assim, 20 mL de éter dietílico extraíram os NA desde a fase aquosa, repetindo o processo quatro vezes. O éter dietílico foi evaporado para obtenção de NA, e a fase aquosa foi descartada. O óleo residual foi separado para remoção dos solventes num evaporador rotativo antes da lavagem com 30 mL de água ultrapura ou até atingir a neutralidade do pH. A água das lavagens foi descartada. Como resultado deste procedimento foram obtidos a fração de NA e o óleo residual ONAF (óleo livre de ácidos naftênicos). Este procedimento foi aplicado apenas para O1, por ser o único óleo cru ácido do presente trabalho.

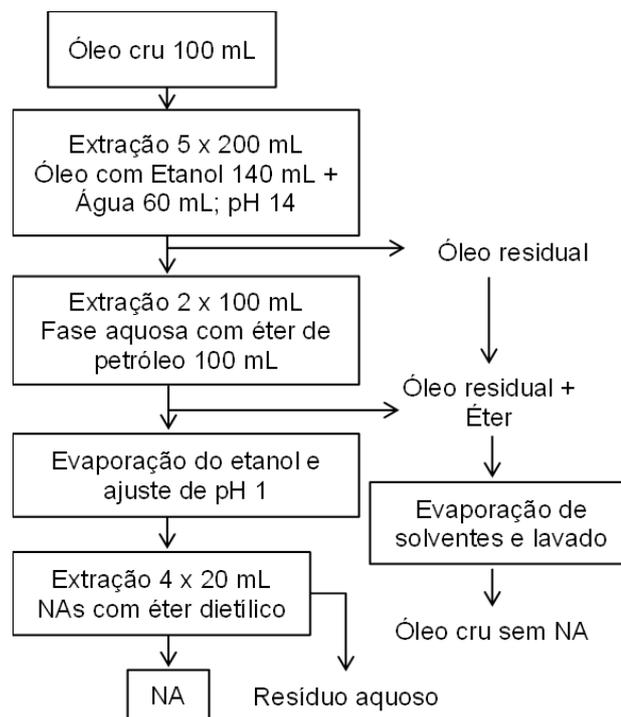


Figura 5. Diagrama de extração líquido-líquido de ácidos naftênicos (NA) (COLATI et al., 2013).

### 3.1.2

#### Isolamento do material interfacial

A extração do material interfacial foi adaptada do método descrito por Jarvis et al. (JARVIS et al., 2015), mostrado na Figura 6. No presente estudo foi realizado um aumento das proporções usadas no método original para obter maior quantidade dos materiais interfaciais isolados. Especificamente, usou-se 10 vezes a quantidade de óleo cru e 35 vezes a quantidade de sílica hidratada. Inicialmente, 100 g de sílica gel cromatográfica (70-230 mesh, 60 Å) foram colocados numa estufa a 110 °C durante a noite para remover a água. Após a secagem, 40 g de água ultrapura foram adicionados lentamente e misturados com 60 g de sílica gel num frasco plástico de 500 mL com tampa. O frasco foi fechado para agitar vigorosamente a mistura sílica-água.

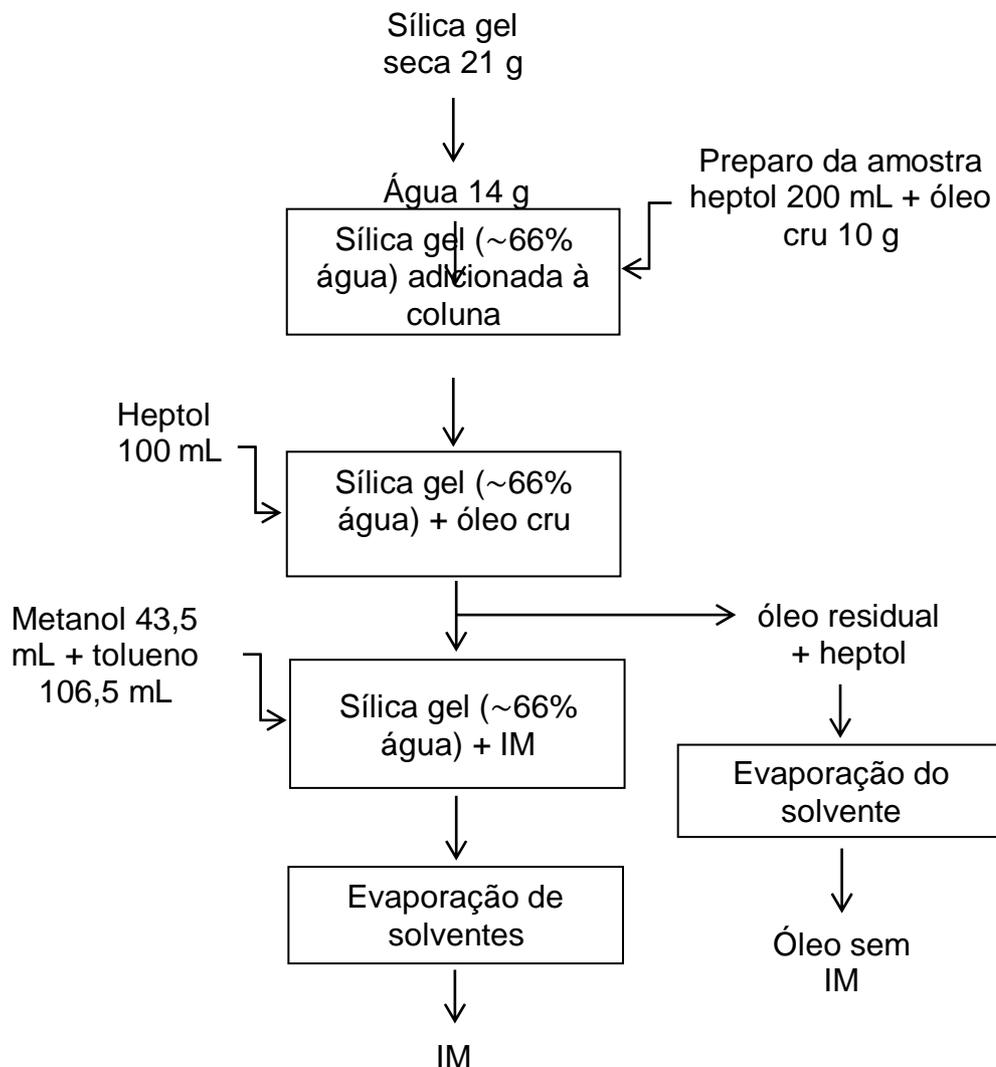


Figura 6. Diagrama de extração sólido-líquido de material interfacial (IM).

Em seguida, uma porção de 35 g de sílica gel hidratada foi adicionada a uma bureta de boro silicato de 50 mL. Para a preparação da amostra, 200 mL de heptol [50:50 (v/v) heptano/tolueno] foram adicionados a 10 g de óleo para formar uma solução de ~5% p/v. A solução de óleo foi transferida à coluna e foi usado heptol adicional (50 mL) para completar a transferência de óleo. Após adicionada a amostra, 100 mL de heptol (eluente) foram vertidos através da coluna para remover os compostos não retidos no adsorvente e coletar o eluato em um frasco de vidro de 400 mL (óleo residual da extração de material interfacial, OIMF). Em seguida, 100

mL de uma solução de metanol/tolueno 10:25 (v/v) foram adicionados à coluna quando o nível de solvente estava ~5 mm acima da fase estacionária. O primeiro eluato foi coletado em um frasco até que o segundo eluato (que contém o IM e aparece como gotículas de cor marrom claro ou bege) atingiu o final da coluna. O segundo eluato foi coletado em frasco de vidro de 250 mL. Finalmente, os solventes dos eluatos foram evaporados para obtenção dos extratos IM e OIMF. O procedimento foi aplicado para os três óleos do presente trabalho.

### **3.1.3**

#### **Denominação das amostras**

As frações foram nomeadas com as seguintes abreviaturas: IM para materiais interfaciais, NA para ácidos naftênicos, OIMF para os óleos residuais da extração de material interfacial, ONAF para o óleo residual da extração de ácidos naftênicos, S para saturados, A para aromáticos, R para resinas, As para asfaltenos. Além disso, um número foi adicionado à abreviatura de acordo com seu óleo de origem: O1, O2 ou O3.

## **3.2**

### **Preparo de emulsões**

As emulsões água-em-óleo (A/O) foram preparadas com 40% (v/v) da fase oleosa e 60% de salmoura (50 g L<sup>-1</sup> de NaCl) para reproduzir a proporção das emulsões reais de campo. Diferentes tipos de óleos foram utilizados como fase oleosa: óleos crus (O), óleos residuais (OIMF e ONAF) e óleo mineral com 200 mg de IM ou NA. As emulsões preparadas com 20 mL de óleo mineral de densidade 0,8 g/cm<sup>3</sup> foram denominadas emulsões modelos. Antes da mistura, as duas fases foram aquecidas a 80 °C por 1 h para simular as condições dentro do reservatório onde as emulsões foram formadas. A amostra foi pré-homogeneizada misturando manualmente a salmoura e a fase oleosa em um tubo de Falcon de 50 mL por 1 min. Essa

mistura foi transferida para um béquer de 150 mL para formar a emulsão usando um agitador mecânico Ministar 20 IKA com um dispersor de quatro lâminas (50 mm x 350 mm) a 700 rpm por 10 minutos. A velocidade e tempo utilizados na emulsificação foram otimizados no presente estudo para atingir um tamanho médio de gotas similar ao de uma amostra de emulsão de campo fornecida pelo CENPES.

### 3.2.1

#### **Cálculo dos parâmetros de solubilidade para o solvente modelo**

Os parâmetros de solubilidade do solvente modelo composto por n-octanol, xileno e n-pentano foram calculados com a equação (2) (BARTON, 1990). Utilizou-se o volume molar ( $V_m$ ) (0,1569 g/L para n-octanol, 0,1269 g/L para xileno e 0,1153 g/L para n-pentano) e o parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ ) dos solventes puros (19,4 MPa<sup>1/2</sup>, 18,2 MPa<sup>1/2</sup> e 14,5 MPa<sup>1/2</sup> para n-octanol, xileno e n-pentano, respectivamente) (BARTON, 1991). Ajustou-se a fração volumétrica ( $\phi$ ) de cada solvente (0,26 para n-octanol, 0,31 para xileno e 0,43 para n-pentano) na equação (2) para obter um parâmetro de Hildebrand para a mistura igual a 17,2, o qual é próximo dos valores previstos para óleos crus de 16,9 ± 2,6 MPa<sup>1/2</sup> (FOSSEN et al., 2005).

$${}_{Oct+Xil+Pen}\delta = \frac{{}_{Oct}\phi {}_{Oct}V_m {}_{Oct}\delta + {}_{Xil}\phi {}_{Xil}V_m {}_{Xil}\delta + {}_{Pen}\phi {}_{Pen}V_m {}_{Pen}\delta}{{}_{Oct}\phi {}_{Oct}V_m + {}_{Xil}\phi {}_{Xil}V_m + {}_{Pen}\phi {}_{Pen}V_m} \quad (2)$$

### 3.3

#### **Análise da composição química e estrutura molecular**

Materiais interfaciais, ácidos naftênicos, óleos crus e óleos livres de frações foram submetidos a análises químicas para avaliação de sua composição. Para isso, foram utilizadas as seguintes técnicas:

### 3.3.1

#### Análise elementar

A composição dos elementos C, H, N e S das amostras foi determinada num analisador elementar Thermo TFlash EA 1112. O método utilizado foi o padrão ASTM D5291 (ASTM INTERNATIONAL, 2021), onde a curva de calibração é realizada utilizando quatro padrões analíticos: óleo lubrificante, BBOT, SULFA, cistina, e metionina como padrão de verificação.

### 3.3.2

#### Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos com o espectrômetro UATR Spectrum Two™ da Perkin Elmer e Alpha II da Bruker, usando o acessório de reflectância total atenuada (ATR). O ruído de fundo foi adquirido com 128 leituras e eliminado dos espectros. As bandas de absorção foram identificadas para o cálculo dos coeficientes espectrais ( $C_1$ - $C_5$ ), obtidos como razões dos valores de densidade óptica ( $D$ ) para o máximo das bandas de absorção correspondentes (Anexo 1), de acordo com as seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \frac{D_{1600}}{D_{720}} & C_2 &= \frac{D_{1710}}{D_{1465}} & C_3 &= \frac{D_{1380}}{D_{1465}} \\
 C_4 &= \frac{D_{720} + D_{1380}}{D_{1600}} & C_5 &= \frac{D_{1030}}{D_{1465}}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

onde  $D_{1600}$  é a densidade óptica dos arenos;  $D_{1710}$  dos produtos de oxidação;  $D_{1380}$  dos grupos de alcanos metílico ( $-\text{CH}_3$ );  $D_{720}$  dos grupos metileno ( $\text{CH}_2 >4$ );  $D_{1030}$  dos grupos sulfóxido;  $D_{1465}$  dos grupos alcanos metileno ( $-\text{CH}_2$ );  $C_1$  é o índice de aromaticidade,  $C_2$  é o índice de oxidação,

C<sub>3</sub> é o índice de ramificação, C<sub>4</sub> é o índice de alifaticidade e C<sub>5</sub> é o índice de sulfuração (RAKHMATULLIN et al., 2018).

### 3.3.3

#### **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**

Espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C de óleos crus, IM e NA foram obtidos em um espectrômetro Bruker Advance 400 MHz à temperatura ambiente. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram adquiridos com 20 e 30 mg de amostra, respectivamente. As amostras foram dissolvidas em 600 µL de clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) contendo tetrametilsilano (TMS). A mistura foi adicionada a tubos de 5 mm e sonicada por 15 minutos antes da análise. Os espectros de hidrogênio foram registrados usando o programa padrão zg30 da biblioteca de pulsos Bruker e 128 varreduras. Nos experimentos de RMN de <sup>13</sup>C, a relaxação da amostra foi garantida com 20 mM de acetilacetato de cromo (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>) na solução. A sequência de pulsos de radiofrequência foi zgig por meio da coleta de 7200 varreduras com um tempo de atraso de reciclagem entre pulsos de 10 s. O processamento dos dados foi realizado com o software TopSpin 4.1.1.

### 3.3.4

#### **Espectrometria de massas (MS)**

Os experimentos foram realizados utilizando um equipamento 7T SolariX 2xR FT-ICR MS (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) acoplado a uma fonte de ionização ESI e APPI. As amostras de óleo cru e frações foram primeiramente dissolvidas em tolueno para atingir uma concentração de 1000 ppm e logo diluídas com uma mistura 1:1 v/v de tolueno e metanol para atingir uma concentração final de 500 ppm. A análise foi realizada por fotoionização à pressão atmosférica em modo de íon positivo APPI (+), e ionização por electrospray em modo de íons negativo ESI (-) com espectrometria de massas por ressonância ciclôtrônica de íons com

transformada de Fourier [FT-ICR MS]. O equipamento foi calibrado com 0,1 ppm de trifluoroacetato de sódio, e os modos positivo e negativo de detecção estavam na faixa  $m/z$  de 150-2000. Os conjuntos de dados de 8 MW foram adquiridos usando o modo de magnitude com uma região  $m/z$  de 150-2000. O desvio padrão da calibração mostrou-se entre 0,02 e 0,04 ppm num modelo de regressão linear. Os parâmetros e outros detalhes da aquisição de dados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Condições utilizadas para aquisições espectrais por [APPI (+) FT-ICR MS].

<b>Parâmetros de origem</b>	<b>APPI (+)</b>
<i>Vazão (<math>\mu\text{L h}^{-1}</math>)</i>	500
<i>Tensão capilar (kV)</i>	4,0
<i>Deslocamento da placa final (V)</i>	-500
<i>Fonte de nebulizador de gás (barra)</i>	2,0
<i>Temperatura do gás fonte iônica (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	400
<i>Vazão de gás de secagem (<math>\text{L min}^{-1}</math>)</i>	4,0
<i>Temperatura do gás de secagem (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	200
<i>Saída Capilar (V)</i>	200
<i>Placa Defletora (V)</i>	220
<i>Funil um</i>	150
<i>Escumadeira (V)</i>	45
<i>Amplitude de RF do funil (Vpp)</i>	140
<i>Tempo de acumulação de íons (s)</i>	0,010
<i>Célula de Colisão</i>	
<i>Amplitude de RF de colisão (Vpp)</i>	1600
<i>Óptica de Transferência</i>	
<i>Tempo de Voo (ms)</i>	1200
<i>Frequência (MHz)</i>	4

O processamento de dados em petroleômica consiste em três etapas. Na primeira etapa, a recalibração interna do espectro bruto é realizada usando uma das inúmeras séries homólogas de constituintes conhecidos do óleo cru, identificadas com o software Data Analysis 5.0 SR1 (Version 5.0 Build 203.2.3586 64-bit Copyright© 2017 Bruker Daltonik GmbH). A segunda etapa envolve a atribuição de fórmulas moleculares aos

sinais detectados. Essa tarefa é realizada usando softwares como o Composer 64 (Versão 1.5.3 Sierra Analytica, Modesto, EUA), PetroMS e PetroOrg. A terceira etapa concentra-se na categorização dos dados do FT-ICR MS utilizando diversas ferramentas gráficas para visualização e interpretação dos dados, com o auxílio do software Thanus desenvolvido no LaCEM-UFG.

A abundância total de cada classe de íons foi normalizada para obter os valores de abundância relativa. As classes também foram classificadas pelo seu nível de insaturação através do cálculo de número de equivalentes de dupla ligação ou anel (DBE, do inglês, *double bond equivalente*) de acordo com a equação 3 (PURCELL et al., 2007):

$$\text{DBE (C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o\text{S}_s) = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (3)$$

### 3.4

#### **Análise da estrutura coloidal**

Análises de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foram realizados para obter tamanhos de partículas/agregados dentro da faixa dos nanômetros. Técnicas complementares como a microscopia óptica e ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-BC) foram utilizadas para encontrar o dimensionamento das estruturas através de medidas de tamanho de gotículas na faixa dos micrômetros.

#### **3.4.1**

##### **Espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS)**

Experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), complementados por ultra-baixos (USAXS) e altos ângulos (WAXS), foram realizados à  $23 \pm 2$  °C no equipamento de laboratório XENOCS 1.0 XEUSS™ do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Uma fonte GeniXTM gerou radiação  $\text{CuK}\alpha$  de 8 keV e  $\lambda = 1,54$  Å. Os porta-amostras

foram capilares de vidro ou janelas de Kapton®, fixados a uma distância de 0,5 e 3,8 m do detector para SAXS e USAXS, respectivamente. As imagens foram coletadas com detector 2D Dectris 300K (USAXS e SAXS) ou 100K (WAXS) Pilatus. A integração dos dados, a subtração do branco e a normalização foram realizadas utilizando o pacote de programas SUPERSAXS (OLIVEIRA; PEDERSEN, 2009). Os dados foram normalizados para escala absoluta usando água como padrão primário. As curvas de intensidade resultantes,  $I(q)$ , em função do vetor espalhamento,  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ , sendo  $\theta$  o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  o comprimento de onda, foram analisadas com o software SASFit versão 0.94.11 (BRESSLER; KOHLBRECHER; THÜNEMANN, 2015) através do modelo de Beaucage para sistemas complexos com estruturas de múltiplas escalas de tamanho em uma abordagem unificada da lei de potência de Guinier (BEAUCAGE; SCHAEFER, 1994).

O modelo Beaucage é utilizado quando agregados com raio de giro ( $R_{g2}$ ) composto por subpartículas de raio de giro ( $R_{g1}$ ) são observados. Os seguintes parâmetros são estabelecidos para estruturas grandes (subscrito 2) e pequenas (subscrito 1).  $G$  é o pré-fator de Guinier,  $B$  é um pré-fator específico para o tipo de espalhamento da lei de potência, e  $P$  é o expoente da lei de potência na equação 4.

$$I_{\text{Beaucage}}(q) \simeq G_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{q^2 R_{\text{sub}}^2}{3}\right) \left(\frac{[\text{erf}(\frac{qk_1 R_{g2}}{\sqrt{6}})]^3}{q}\right)^{P_2} +$$

$$G_1 \exp\left(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3}\right) + B_1 \left(\frac{[\text{erf}(\frac{qk_2 R_{g1}}{\sqrt{6}})]^3}{q}\right)^{P_1} \quad (4)$$

A equação descreve a estrutura em grande escala, denotada por  $R_{g2}$ , composta por pequenas subunidades com tamanho  $R_{g1}$ . O limite em baixo- $q$  é representado por  $R_{g2}$  e é descrito usando a função erro, enquanto o limite em alto- $q$  é representado por  $R_{\text{sub}}$  e é descrito pela função

exponencial. Para fractais de massa típicos, o ponto de corte em alto-q para a lei de potência intermediária,  $R_{sub}$ , deve ser idêntico ao raio sub-estrutural de giro,  $R_{g1}$ .

### 3.4.2

#### **Microscopia óptica**

As emulsões foram caracterizadas em escala micrométrica utilizando-se um microscópio óptico Bel Engineering MPL-2 com polarizador de luz, iluminação transmitida e objetiva 5x/0,12 ou 10x/0,25. A amostra foi delicadamente espalhada na lamínula do microscópio de 26 x 76 mm, até a obtenção de um filme fino. Para a aquisição das imagens, utilizou-se uma câmera Eureka 10.0 e o software BEL Capture 3.9. As imagens foram processadas com o software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012).

### 3.4.3

#### **Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo (RMN-BC)**

A distribuição do tamanho das gotas foi determinada por ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN-BC) com o equipamento Minispec mq20 (Bruker, 20 MHz) usando o método Gradient Strength Variation para gotículas de água a 25 °C. 1 mL da emulsão foi adicionado a um tubo de RMN (180 x 10 mm; parede 0,6 mm) com fundo plano, que foi fechado com uma tampa de silicone para evitar a evaporação da amostra. Antes do início do experimento, a temperatura da amostra foi estabilizada por 15 min a 25 °C. Os diâmetros relatados correspondem à média geométrica da distribuição do volume do diâmetro da gota, e as barras de erro representam metade da largura da distribuição do tamanho da gota ou desvio padrão do ajuste log-normal. O parâmetro de qualidade f-estatística foi superior a mil para todas as medidas.

A calibração do instrumento foi realizada em duas etapas, na primeira etapa foi usada uma solução de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  0,5% m/v com

coeficiente de difusão de  $2,3668 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . O gradiente constante foi ajustado na primeira etapa de calibração para obter uma largura de sinal homogênea de 0,5 ms. Na segunda etapa de calibração da amplitude do gradiente, o coeficiente de difusão da fase aquosa da emulsão foi necessário para calcular a distribuição do diâmetro das gotas. Em seguida, determinou-se a relação entre a amplitude do gradiente [%] e a força do gradiente [T/m]. As medições foram realizadas com o software Bruker® Minispec V3.0 em modo de pesquisa e desenvolvimento, que fornece simultaneamente a água livre na amostra. A sequência de pulso DROPTRIG (MORGAN et al., 2019) utilizada incluiu pulsos de  $180^\circ$  como o T1, pulsos de gradiente e três pulsos de  $90^\circ$ . A intensidade do sinal adquirido foi normalizada com a intensidade do sinal quando os pulsos de gradiente não são aplicados, sendo necessária a normalização para realizar a quantificação de água livre. A montagem do experimento incluiu um tempo de separação do gradiente de pulso de 210 ms, duração do gradiente de 3 ms, tempo de eco estimulado de 5 ms, coeficiente de difusão de água (em salmoura) de  $2,2354 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ \text{ C}$ , filtro Tau\_null de 67 ms para óleos crus e 90 ms para o óleo mineral. Os gradientes de amplitude utilizados em todos os experimentos com óleo cru foram 0,10 - 0,26 - 0,36 - 0,53 - 0,80 - 1,24 - 1,95 e 3,10 T/m.

### 3.5

#### **Análise de propriedades macroscópicas**

As propriedades interfaciais e reológicas geralmente são dependentes da composição química e da estrutura coloidal. Portanto, sua avaliação permitiu uma correlação das características das amostras em diferentes escalas de dimensão (atômica, nanométrica, micrométrica e macroscópica).

### 3.5.1

#### **Tensão interfacial dinâmica**

As medidas foram realizadas utilizando o método da gota pendente em um analisador de formato de gotas Krüss (DSA25), conectado a um banho termostático para manter uma temperatura constante de 25 °C. A amostra de óleo foi adicionada na seringa de vidro de 400 µL, onde a fase interna da gota passa através da agulha metálica de 2,000 mm de diâmetro, usada para calibrar a imagem. A imagem da extremidade da agulha foi obtida com um sistema de câmera (CF04) e o ajuste de zoom e foco foi antes da calibração. A cubeta contendo salmoura é a fase externa, que é elevada até que a agulha ficasse submersa. O sistema de injeção computadorizado formou a gota de óleo na ponta da agulha. Após a criação da gota, as imagens foram adquiridas a cada segundo durante 5.000 segundos. Os dados foram analisados com o software Krüss Advance, ajustando-se a equação de Young-Laplace para obtenção dos valores de tensão interfacial.

### 3.5.2 Reologia

Os experimentos rotacionais e oscilatórios foram realizados em um reômetro rotacional Anton Paar MCR 92 doado por esta empresa, com geometria de placa paralela de 25 mm de diâmetro (PP25), com gap de 500 µm e temperatura fixa de 25 °C. Para as curvas de fluxo foram medidos 25 pontos a uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 1.000 s<sup>-1</sup>, e o tempo em cada ponto medido foi de 120 s. Ensaio de varredura de amplitude determinaram o regime linear de experimentos oscilatórios a uma frequência angular constante de 1 Hz. A duração de cada ponto foi estabelecida por uma rampa logarítmica crescente desde 120 até 3000 s, e amplitude de deformação aumentou gradualmente de 0,01 a 100 Pa. Os testes de varredura de frequência foram realizados com frequência de 1 a 100 Hz dentro da faixa linear previamente determinada.

## 4.

### Resultados e Discussão

#### 4.1

##### Extração de frações com atividade interfacial

O método da sílica molhada (JARVIS et al., 2015) é amplamente utilizado por ser de fácil implementação e reproduzível e, adicionalmente, os compostos extraídos demonstraram ter atividade interfacial (LIGIERO; BOURIAT et al., 2017; SILVA et al., 2020; 2023). Neste estudo, o método original foi adaptado alterando-se a relação sílica/óleo para aumentar o rendimento da extração e eliminar etapas sucessivas ou múltiplas extrações. Essa adaptação proporcionou uma quantidade representativa de IM em um processo de uma etapa, permitindo realizar uma caracterização completa dos extratos e usá-los na preparação de emulsões modelo. A reprodutibilidade do método adaptado foi verificada em triplicata, obtendo rendimentos médios da fração extraída (em relação ao óleo cru) de  $1,4 \pm 0,3\%$  (m/m) para IM1 e  $3 \pm 1\%$  (m/m) para IM2 e IM3. Em relação aos ácidos naftênicos, o método de extração líquido-líquido forneceu um rendimento de  $1,6 \pm 0,4\%$  (m/m) para a fração NA1, derivada do único óleo ácido (O1) desta pesquisa.

Estudos anteriores sugerem que os IM são principalmente uma parte dos asfaltenos (BALLARD et al., 2020; GOUAL; ZHANG; RAHHAM, 2020; QIAO et al., 2017; RAHHAM; RANE; GOUAL, 2020) e das resinas (ASHOORI et al., 2017), que são as frações mais polares dos componentes SARA. No entanto, o O1 possui o maior teor de asfaltenos e resinas que os óleos crus O2 e O3, mas proporcionou o menor teor de IM. Em geral, o conteúdo de IM e NA não apresentou correlação proporcional com o conteúdo de nenhuma fração SARA (Tabela 3). Isto sugere que os componentes interfacialmente ativos de óleos pobres em asfaltenos poderiam estar distribuídos entre as diferentes frações SARA e, por conseguinte, é necessária sua caracterização química para verificação desta hipótese.

## 4.2

### Análise da composição química dos óleos e suas frações

#### 4.2.1

##### Análise elementar

A análise elementar orgânica determinou as frações em massa de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) em óleos crus, IM e NA1. Os resultados são apresentados na Tabela 5, juntamente com o percentual de oxigênio (determinado pela diferença em massa) e a razão molar hidrogênio/carbono (H/C).

Tabela 5. Resultados da análise elementar de óleos crus, IM e NA.

	Amostra						
	O1	O2	O3	NA1	IM1	IM2	IM3
%C	85,6	84,1	81,6	81,4	82,7	81,9	81,5
%H	11,9	12,8	12,2	10,1	10,3	9,6	9,5
%N	0,6	0,3	0,3	0,6	0,4	0,9	0,6
%S	0,6	0,3	0,3	2,3	2,4	3,0	2,2
%O	1,3	2,5	5,6	5,6	4,2	4,6	6,2
H/C razão	1,7	1,8	1,8	1,5	1,5	1,4	1,4

Comparando os óleos de origem com suas respectivas frações, observa-se uma diminuição da razão H/C e um aumento do teor de heteroátomos (%N, %S e %O), indicando que NA1 e IM são enriquecidos em compostos aromáticos e polares. O aumento da polaridade era esperado considerando que os IM devem ter grupos que interajam bem com a fase aquosa por definição. No caso específico do NA1, observa-se que o aumento de O é relativamente superior do que seu par IM1, o que também é esperado devido ao possível enriquecimento em ácidos carboxílicos, por exemplo. No entanto, NA1 e IM1, que são frações provenientes do óleo ácido, O1, não foram enriquecidas em N, ao contrário do que aconteceu para os IM provenientes de óleos parafínicos. Comparando a composição dos três diferentes IM, a diferença mais

considerável está no alto teor de N e S do IM2. O nitrogênio pode estar relacionado a compostos baseados em piridinas, uma base fraca miscível em água, e pirrol, um heterocíclico nitrogenado não básico (MAPOLELO et al., 2011; NORRMAN et al., 2020). Geralmente, altos teores de enxofre e oxigênio estão relacionados a grupos sulfóxidos polares que podem conferir propriedades anfífilas às frações (CLINGENPEEL et al., 2017; LALLI et al., 2017) e os NA apresentam esta contaminação. Esses grupos podem formar ligações de hidrogênio com moléculas polares como água, asfaltenos e resinas em óleos brutos. O oxigênio também é esperado para compostos como ácidos e fenóis (BALLARD et al., 2020).

Embora tais conclusões obtidas por análise elementar tenham sido importantes, outras técnicas analíticas podem fornecer informações complementares para compreender quais são os grupos funcionais relacionados à alta aromaticidade e polaridade observadas.

#### 4.2.2

##### **Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Análises de FTIR foram utilizadas para identificar grupos moleculares nos óleos crus e nas frações extraídas. Embora não seja uma avaliação quantitativa, é possível observar que os três óleos crus e os três óleos livres das frações apresentaram espectros muito semelhantes entre si (Figura 7a-b). Além disso, os espectros dos três IM de origens diferentes também foram semelhantes entre si (Figura 7c).

No entanto, ao comparar um óleo cru com seu respectivo IM ou NA, existem diferenças consideráveis que merecem uma discussão, para a qual foram escolhidos o O1, o NA1 e o IM1 de exemplo (Figura 8).

Todas as amostras (de O, NA1 e IM) exibiram vibrações de baixa intensidade dos grupos CH a  $3050\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a compostos aromáticos polinucleares substituídos (ASEMANI; RABBANI, 2020). Os grupos aromáticos foram confirmados com o estiramento C=C a  $1603\text{ cm}^{-1}$ , observado como uma única banda para O1 e duas bandas intensas sobrepostas para IM1 e NA1 (LIGIERO; BOURIAT et al., 2017). Além disso, bandas de absorção de hidrogênios isolados em anéis aromáticos (C-H

curvando-se fora do plano) foram encontradas em óleos e frações na região de 900-740  $\text{cm}^{-1}$ . Destaca-se a banda correspondente a anéis aromáticos com dupla substituição (em 745  $\text{cm}^{-1}$ ) para NA1. Em resumo, confirma-se a presença de estruturas aromáticas tanto nos óleos quanto nas frações isoladas.

Figura 7. Espectros de FTIR de óleos crus (a), óleos sem frações (b) e frações extraídas (c).

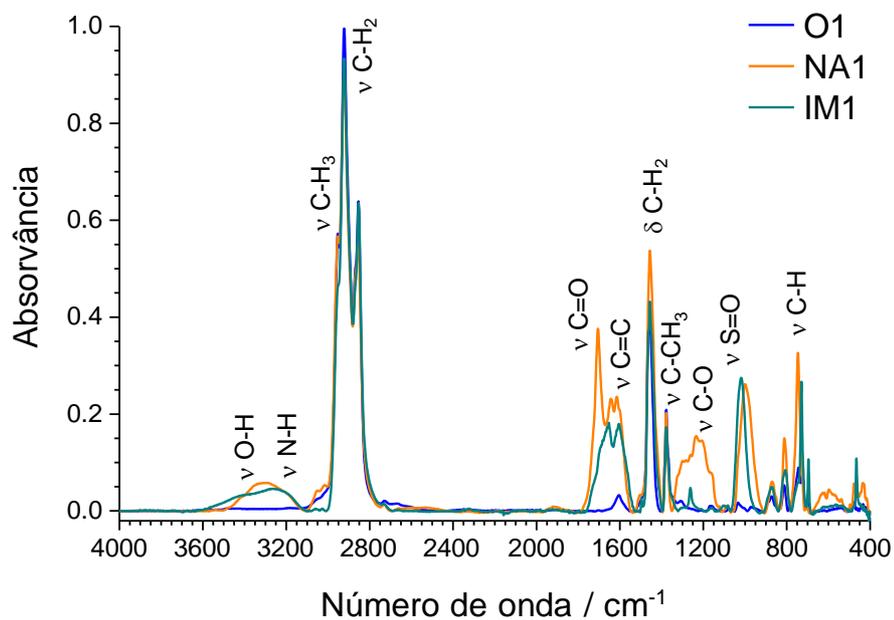


Figura 8. Espectros de FTIR das amostras de óleo cru (O1), material interfacial (IM1) e ácidos naftênicos (NA1) ( $\nu$  = vibração,  $\delta$  = flexão).

As intensidades das bandas de absorbância dos grupos funcionais com átomos eletronegativos indicam maior polaridade para IM1 e NA1 em comparação a O1. As amplas bandas de absorção de O-H e N-H de fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos e aminas secundárias foram observadas ao redor 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  para IM1 e NA1, mas não para O1. Geralmente, a vibração de estiramento de grupos O-H livres é observada na região entre 3600-3300  $\text{cm}^{-1}$  (RAHHAM; RANE; GOUAL, 2020). A vibração C=O atribuída a ácidos arilo-substituídos foi observada em 1704  $\text{cm}^{-1}$  apenas para NA1 devido às funcionalidades oxigenadas concentradas dos ácidos naftênicos. Esta observação em NA1 é consistente com a região que representa grupos oxigenados (estiramento C-O) como ácidos carboxílicos e fenóis em 1350–1100  $\text{cm}^{-1}$  uma vez que outros grupos oxigenados como cetonas, ésteres saturados e éteres mistos não são isolados por extração ácido-base (PAVIA et al., 2015). Estas observações estão de acordo com o enriquecimento em O observado na análise elementar do NA1. Finalmente, a banda ao redor 1030  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração dos grupos sulfóxido substituídos por alquila S=O (ASEMANI; RABBANI, 2020), foi observada apenas para IM1 e NA1, mas não para seu óleo de origem, indicando que a extração enriquece os compostos contendo grupos S=O.

Para fazer uma avaliação mais quantitativa, coeficientes espectrais de ramificação,  $C_{\text{bra}}$ , aromaticidade,  $C_{\text{aro}}$ , alifaticidade,  $C_{\text{ali}}$ , oxidação,  $C_{\text{oxi}}$ , e sulfuração,  $C_{\text{sul}}$  (Figura 9) foram calculados seguindo o método descrito por Rakhmatullin et al. (RAKHMATULLIN et al., 2018). Esses coeficientes correlacionam as intensidades de bandas de infravermelho específicas com informações estruturais cruciais sobre a composição, permitindo verificar diferenças entre os óleos e entre as frações, que não são facilmente detectadas pela visualização direta dos espectros.

As diferenças mais significativas entre os óleos brutos e suas frações extraídas foram a alifaticidade e aromaticidade (Figura 9). O maior coeficiente espectral para os óleos brutos é  $C_{\text{ali}}$ , enquanto para IM e NA1 é  $C_{\text{aro}}$ , confirmando o resultado de análise elementar que indicou o enriquecimento das frações em compostos aromáticos. Além disso, todas

as frações extraídas apresentaram maiores  $C_{sul}$  e  $C_{oxi}$ , confirmando também maior concentração de grupos polares do que nos óleos de origem. Destaca-se que o NA1 apresentou  $C_{oxi}$  superior aos IM, o que era esperado devido ao provável enriquecimento em ácidos carboxílicos e fenóis desta fração.

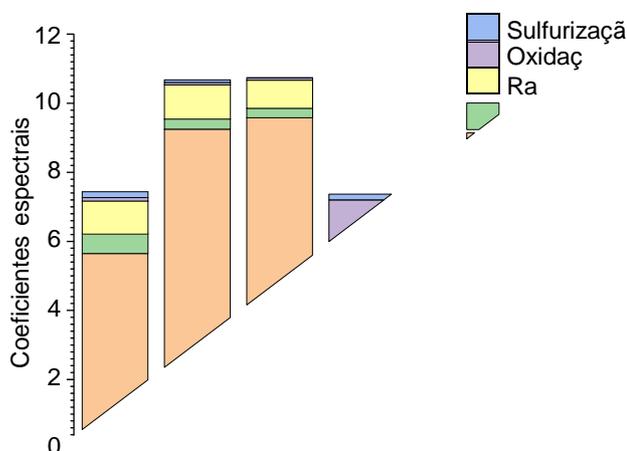


Figura 9. Coeficientes espectrais de óleos brutos e frações calculados a partir dos resultados de FTIR com ATR.

Entre os três diferentes óleos brutos, as principais diferenças foram o menor  $C_{ali}$  e o maior  $C_{aro}$  de O1 em relação ao O2 e O3, que eram esperadas, já que o O1 possui menor grau API e menor razão saturados/aromáticos de acordo com a composição SARA (Tabela 3). Uma revelação interessante dos coeficientes espectrais é a correlação entre a aromaticidade e a alifaticidade das frações extraídas com seus óleos de origem. Por exemplo, NA1 e IM1 têm maior aromaticidade do que as outras frações, assim como o O1 que tem o menor grau API dentre os óleos. Por outro lado, IM1 e NA1 têm  $C_{bra}$  e  $C_{sul}$  menor que IM2 e IM3, enquanto os valores de  $C_{bra}$  e  $C_{sul}$  para O1 são maiores que para O2 e O3. Ou seja, óleos mais polares não necessariamente resultam em IM e NA mais ricos em grupos polares. Para IM2, o  $C_{sul}$  é ligeiramente maior do que para os demais IM, o que concorda com seu maior teor de S detectado por análise elementar. Assim, pode-se esperar que o IM2 tenha atividade interfacial superior. Pela primeira vez, coeficientes espectrais foram calculados a

partir de espectros de FTIR para caracterizar frações de IM e NA extraídas de óleos crus, permitindo uma comparação semiquantitativa.

### 4.2.3

#### Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

A técnica de RMN é uma ferramenta muito útil para avançar em comparações quantitativas no estudo de IM e NA, devido à ampla distribuição de ambientes químicos que podem ser analisados. Os resultados para todas as frações podem ser encontrados na Figura 10, indicando que os três óleos crus e os três óleos livres das frações apresentaram espectros muito semelhantes entre si, assim como os três IM.

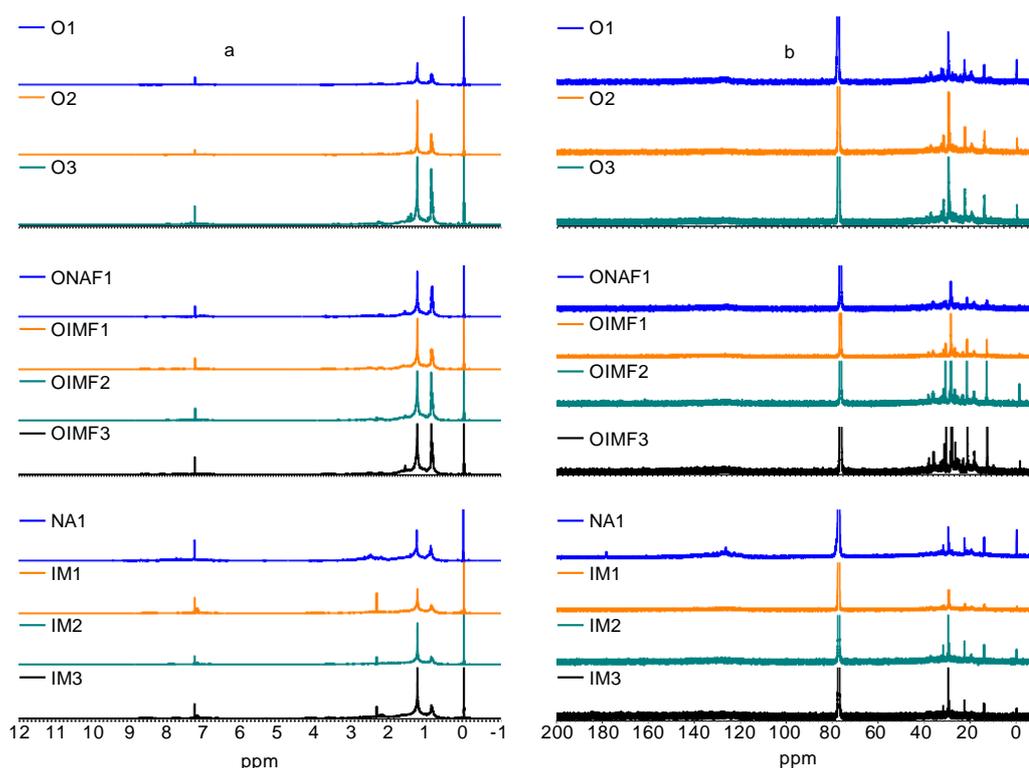


Figura 10. (a) RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) e (b) RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) dos espectros de óleos crus (acima), óleos sem frações (meio) e frações extraídas (abaixo).

Para fins comparativos, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  de um óleo cru (O1), de um material interfacial (IM1) e da fração de ácido naftênico (NA1) foram escolhidos para representar os demais óleos e frações na

Figura 11. A integração de diferentes áreas foi realizada com base em deslocamentos químicos previamente relatados para classes de hidrogênio e carbono parafínico, aromático e naftênico para obter informações quantitativas das estruturas moleculares (Tabela 6 e Tabela 7) (ABDUL JAMEEL et al., 2018; RAKHMATULLIN et al., 2017; RODRIGUEZ; TIERNEY; WENDER, 1994). No entanto, as principais diferenças encontradas entre os resultados estão nas regiões de 2-3 e 6-9 ppm do  $^1\text{H}$ , e de 115-150 ppm do  $^{13}\text{C}$ . Nos ácidos naftênicos a troca de hidrogênio por deutério no solvente apaga o sinal dos hidrogênios ácidos, pois o deutério apresenta uma frequência diferente que não pode ser observada no espectro (BRANDAL et al., 2006).

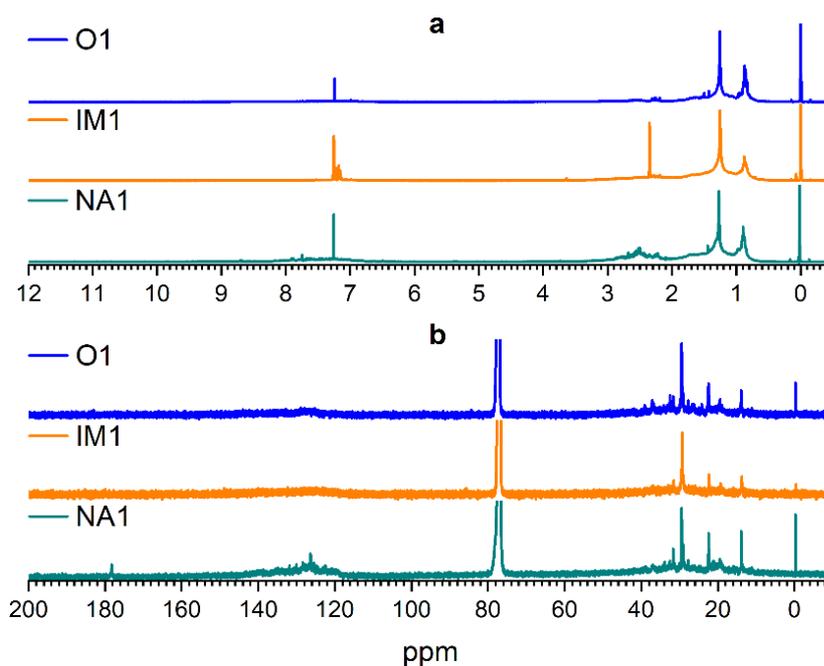


Figura 11. Espectros RMN de (a)  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) e (b)  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de óleo cru (O1), material interfacial (IM1) e ácidos naftênicos (NA1).

Ao comparar os óleos de origem com suas frações, observa-se que a fração de hidrogênio e de carbono aromático total ( $H_{T_{Ar}}$  and  $C_{T_{Ar}}$ ) foi maior nos IM e ainda mais no NA1, concordando com a razão H/C da análise elementar e o coeficiente espectral  $C_{aro}$  de FTIR. A maior abundância de  $C_{T_{Ar}}$  (18,9 – 37,4%) do que de  $H_{T_{Ar}}$  (3,2 – 14,9%) indica uma contribuição importante em estruturas aromáticas policíclicas. De fato,

o incremento na fração molar de hidrogênio é maior nos poliaromáticos ( $H_{Ar}^{pa}$ ) do que em monoaromáticos ( $H_{Ar}^{ma}$ ) especialmente para NA1. A fração molar dos hidrogênios parafínicos  $H_{T_{par}}$  (84,8 – 93,8%) sugere que o teor de alifáticos ainda é significativo na composição das frações extraídas, embora FTIR tenha indicado maiores coeficientes espectrais de aromaticidade do que alifaticidade. Essa diferença se deve à natureza do cálculo, pois os coeficientes espectrais não são diretamente proporcionais à razão molar como os resultados de RMN. Além disso, essa observação está de acordo com a hipótese da ocorrência de outras frações SARA além dos asfaltenos nos IM e NA.

Tabela 6. Atribuições de deslocamento químico dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Grupo químico	ppm	Fração molar (%)						
		O1	O2	O3	NA1	IM1	IM2	IM3
$H_{Acid}$	9,00-12,00	0,1	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
$H_{Ar}^{pa}$	7,20-9,00	3,0	1,6	1,6	10,1	4,7	3,7	3,5
$H_{Ar}^{ma}$	6,00-7,20	2,4	1,6	1,7	4,7	4,0	2,6	2,6
$H_{Ole}$	4,50-6,00	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
$H_{Par-CH_2}^{a, a-Ar, Ar}$	3,50-4,50	0,4	0,2	0,2	0,7	1,4	1,2	1,3
$H_{CH}^a$	2,88-3,40	1,8	1,1	1,1	3,5	3,7	3,4	3,4
$H_{CH_2}^a$	2,64-2,88	2,0	1,2	1,2	4,8	3,0	2,8	2,8
$H_{CH_3}^a$	2,04-2,64	6,8	4,5	4,5	16,5	13,9	11,4	12,8
$H_{Naph}$	1,57-1,96	9,7	8,0	7,7	10,0	10,7	10,9	10,4
$H_{Par-CH}$	1,39-1,57	7,8	6,9	6,8	7,3	8,2	8,1	7,9
$H_{Par-CH_2}$	0,94-1,39	42,0	49,0	49,1	29,5	35,4	40,6	40,1
$H_{Par-CH_3}$	0,20-0,94	24,1	25,8	26,0	12,5	14,8	15,3	15,1
$H_{T_{Ar}}$	6,0-9,0	5,4	3,2	3,3	14,9	8,7	6,3	6,1
$H_{T_{par}}$	0,2-4,5	94,5	96,7	96,6	84,8	91,3	93,6	93,8

Tabela 7. Atribuições de deslocamento químico dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Grupo químico	ppm	Fração molar (%)						
		O1	O2	O3	NA1	IM1	IM2	IM3
$C_{Ald} + C_{Cet}$	190,0-220,0	0,9	0,8	0,8	0,2	0,6	0,6	0,2
$C_{Qui}$	178,0-190,0	0,5	0,7	0,9	1,0	0,4	1,9	3,1
$C_{car}$	160,0-178,0	1,2	1,9	1,9	0,8	1,2	4,1	6,6
$C_{Ar}$	140,5-160,0	5,1	4,4	5,4	6,0	6,2	8,0	9,9
$C_{Ar}^{\alpha-S}$	137,0-140,5	2,3	1,4	1,8	3,4	3,0	2,8	3,2
$C_{Ar}^{\alpha-CH_3}$	131,7-137,0	3,7	2,6	3,0	6,0	5,1	4,5	5,3
$C_{Ar}^{AA}$	129,2-131,7	1,9	1,2	1,4	3,3	2,8	2,4	2,8
$C_{Ar-H} + C_{Ar}^{AAA} + C_{Ole}$	85,0-129,2	9,7	9,3	9,3	18,8	16,9	15,5	13,0
$C_{Par}^{\alpha-OH}$	60,0-75,0	1,3	2,6	0,9	3,0	2,5	3,0	0,9
$C_{Par-C}$	50,0-60,0	2,0	2,8	0,8	2,6	2,7	2,8	1,1
$C_{Naph}$	40,5-50,0	6,5	6,5	4,6	5,4	6,1	6,0	4,7
$C_{Par-CH}$	35,0-40,5	9,4	8,8	8,0	6,5	7,9	7,3	6,9
$C_{Par-CH_2}$	21,5-35,0	36,4	39,5	41,6	25,0	31,6	28,9	31,6
$C_{Par-Ar}^{\alpha-CH_3}$	18,5-21,5	7,3	6,1	6,8	6,2	4,9	4,3	4,4
$C_{Par-CH_3}$	3,0-18,5	12,0	11,6	12,8	11,8	8,2	8,0	6,4
$C_{TAr}$	85-160,0	22,7	18,9	20,9	37,4	33,9	33,1	34,2
$C_{TPar}$	3,0-60,0	74,7	77,7	75,4	60,5	64,0	60,3	56,0

As frações molares dos hidrogênios  $\alpha$  aos anéis aromáticos ( $H_{CH}^{\alpha}$ ,  $H_{CH_2}^{\alpha}$ ,  $H_{CH_3}^{\alpha}$ ) são consideravelmente maiores em IM e NA do que em seus óleos crus, mostrando mais substituições de alquila nos grupos aromáticos. Em especial, NA1 tem mais substituições aromáticas do tipo  $H_{CH_3}^{\alpha}$  do que os IM. O valor de hidrogênio parafínico nos grupos CH ( $H_{Par-CH} \sim 8\%$ ) indica um aumento da ramificação em cicloalcanos nos IM. O conteúdo de hidrogênios parafínicos em grupos naftênicos ( $H_{Naph} \sim 10\%$ ) mostra o enriquecimento de cicloalcanos.

NA e IM exibiram uma abundância de carbono naftênico  $C_{Naph}$  de  $\sim 5-6\%$ , sugerindo uma quantidade considerável de estruturas cíclicas não

aromáticas. A maior proporção de carbono aromático ligado ao enxofre ( $C_{Ar}^{a-S}$ ) em IM e NA1 em comparação com os óleos crus concorda com a tendência observada pela análise elementar. Portanto, concluiu-se que os IM e NA1 podem ter quantidades consideráveis de grupos sulfóxido alifáticos.

Finalmente, observou-se um aumento significativo no carbono carboxílico ( $C_{car}$ ) para IM2 e IM3 em relação aos óleos de origem. Isto era esperado particularmente na fração NA1, assumindo um enriquecimento em funcionalidades de ácidos carboxílicos de acordo com sua definição. Porém, não foi o comportamento observado e, por isso, se usou a técnica de espectrometria de massas como ferramenta complementar na elucidação estrutural das frações.

#### 4.2.4

#### **Espectrometria de massas**

##### 4.2.4.1

##### **ESI (-)**

Análises por espectrometria de massas foram realizadas para as frações extraídas. A Figura 12a mostra os intervalos da razão massa/carga  $m/z$  observados para IM1 (153 a 911), IM2 (141 a 778), IM3 (165 a 809) e NA1 (155 a 676). A massa molecular média ( $M_w$ ) encontrada em IM1, IM2, IM3 e NA1 foi de 532,3, 457,6, 495,5 e 328,0 Da, respectivamente, mostrando que NA1 possui  $M_w$  menor que os IMs e não há uma relação direta entre a massa molecular dos IM e o grau API dos óleos crus.

A abundância relativa (R.A.) das classes de compostos é consideravelmente diferente quando se compara o NA1 com os IM. As principais classes de compostos observadas no modo ESI (-) para NA1 (Figura 12c) foram  $O_2$  e N, com porcentagens significativamente maiores do que nos IM. A classe  $O_2$ , com R.A. = 40%, reforça a prevalência de ácidos carboxílicos nesta fração. Além disso, a classe  $O_2$  se observou na faixa de  $m/z$  entre 155 e 619, indicando uma ampla distribuição de ácidos carboxílicos em NA1. A classe O, com R.A. ~ 7%, também foi observada

para esta fração dentro da faixa  $m/z$  entre 171 e 501, que pode ser correlacionada com compostos fenólicos.

Figura 12. Espectros de FT-ICR-MS a) ESI (-) e (b) APPI (+) e abundância relativa das classes moleculares obtidas nos modos c) ESI (-) e d) APPI (+) de cada fração.

No NA1 a classe N (do nitrogênio não-básico) se encontrou como a segunda mais abundante, com R.A. = 31% e  $m/z$  entre 166 e 482. Altos teores de nitrogênio já foram observados em ácidos naftênicos de óleos brasileiros (BARROS et al., 2018), na forma de aminas como pirrol e indol (LAREDO, 2002). A abundância relativa da classe N em NA1 foi 62 vezes maior do que em IM1 (R.A. = 0,5%), demonstrando uma contribuição importante de espécies nitrogenadas no extrato ácido do óleo O1. Apesar da alta abundância relativa de nitrogênio não-básico em NA1, vale lembrar

que a análise elementar não indicou um enriquecimento no total de N nesta fração na comparação com seu óleo de origem, indicando que outras classes devem ter sido empobrecidas durante o fracionamento. De fato, essa indicação pode ser confirmada na Figura 12c. No IM2, a classe N não foi detectada, enquanto IM3 apresentou R.A. = 2,5%. Nossos resultados sugerem ausência ou pouca presença de compostos da classe N nos IM, diferente do observado em estudos prévios de IM de óleos crus ácidos brasileiros (COLATI et al., 2013; ROMÃO et al., 2023; SILVA et al., 2023).

As individualidades das estruturas moleculares podem ser analisadas por classes de heteroátomos através do gráfico normalizado por abundância relativa em que o número equivalente de dupla ligação e anel (DBE, do inglês *double bond equivalent*, ou nível de insaturação) é apresentado em função do número de carbono (Figura 13). Em NA1, a espécie mais abundante para a classe N é  $[C_{18}H_{15}N-H]^-$  ( $m/z$  244.1132 – DBE = 12), que deve estar relacionada com a fração de aromáticos devido ao baixo valor de DBE (SHI et al., 2010). Os valores de DBE entre 1-4 para a classe  $O_2$  em NA1 estão relacionados aos ácidos carboxílicos linear e naftênico, com os seguintes íons predominantes:  $[C_{18}H_{34}O_2-H]^-$  ( $m/z$  281,2486 – DBE 2) e  $[C_{20}H_{40}O_2-H]^-$  ( $m/z$  311,2955 – DBE 1). Possíveis estruturas moleculares representativas das classes N e  $O_2$  do NA1 foram propostas na Figura 13. Nos IM, as principais classes de compostos observadas no modo ESI (-) foram  $N_2$  e  $NO_2$ , que estão ausentes ou em baixa proporção no NA1 (Figura 12c). A alta abundância relativa da classe  $N_2$  em IM pode estar relacionada a resinas e asfaltenos nessas frações (SHI et al., 2010). Íons com maior intensidade em IM1 (#C = 34-41 e DBE = 12-13) têm massa molecular maior que IM2 (#C = 25-34 e DBE = 12-13) e IM3 (#C = 29-37 e DBE = 9-13). Os íons  $N_2$  mais intensos têm DBE semelhante (12-14) em IM1 e IM2. Esta classe provavelmente tem dois anéis de pirrol e uma cadeia de hidrocarbonetos com variações no número de átomos de carbono (CHEN et al., 2020). A classe  $NO_2$  tem uma grande variedade de íons em IM (#C = 11-55 e DBE = 5-27). Por outro lado, esta classe tem apenas dois representantes no NA1 com #C = 17, DBE = 10 e #C = 19, DBE = 13, a partir do que foi proposta uma estrutura molecular genérica representativa na Figura 13.

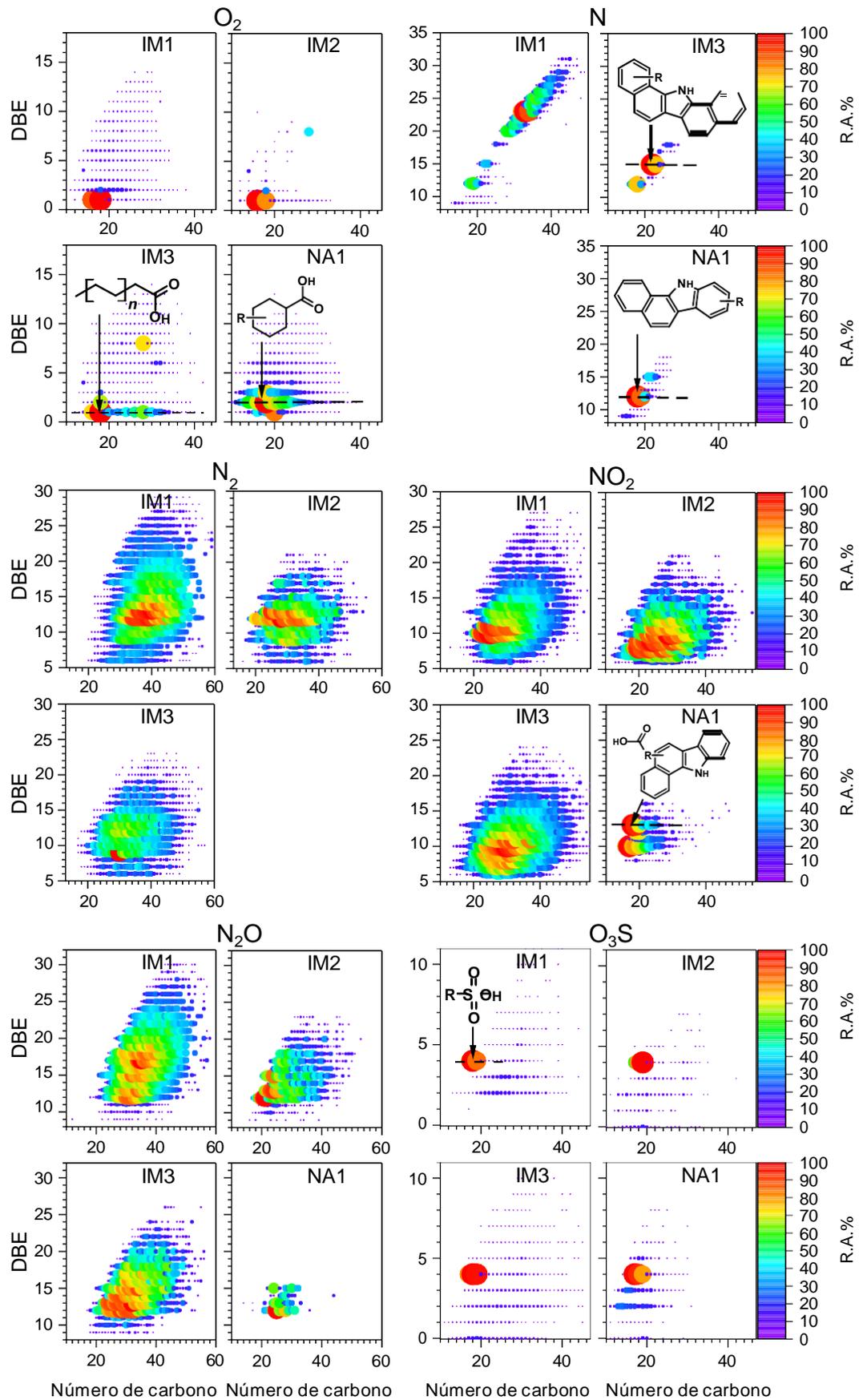


Figura 13. Distribuição do DBE versus número de carbono obtido por ESI (-) FT-ICR-MS.

Para a classe NO<sub>2</sub>, os átomos de oxigênio já foram observados ligados a ácidos carboxílicos e grupos hidroxila, enquanto o átomo de nitrogênio pode estar presente em carbazóis, benzo carbazóis ou dibenzo carbazóis (MAPOLELO et al., 2011; SHI et al., 2010a), que já foram encontrados na fração de asfaltenos (PINTO et al., 2022).

A classe O<sub>2</sub> também foi significativa para os IM (com R.A. entre 11 e 17%), indicando a presença de grupos ácidos. A abundância relativa mais intensa foi associada aos íons [C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>-H]<sup>-</sup> (*m/z* 283.2643) e [C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>-H]<sup>-</sup> (*m/z* 255.2330) com DBE = 1, a partir do que foi proposta uma estrutura molecular genérica representativa na Figura 13. Portanto, os IM apresentam principalmente ácidos carboxílicos com estruturas lineares como palmítico, esteárico e araquidônico. Quando o pH de ácidos graxos é aumentado, formam surfactantes de elevado equilíbrio lipofílico-hidrofílico (ELB) e atividade interfacial: os sabões. Por exemplo, o palmitato de sódio possui ELB ~19, indicando alta hidrofilicidade (HOLMBERG et al., 2002; NISHIWAKI; SATO; KUMASAKI, 2021; WILLIAM C. GRIFFIN, 1949; 1954). Pela regra de Bancroft, surfactantes hidrofílicos tendem a favorecer emulsões do tipo O/A e não A/O. Além disso, os ácidos graxos são reconhecidos por sua capacidade de se unir em dímeros por ligação de hidrogênio e forças de van der Waals, formando sistemas cristalinos (MORENO-CALVO et al., 2009). Portanto, seria esperado encontrar algum grau de organização para os IM. Por fim, a observação destas espécies também indica a possível presença de moléculas de outras frações SARA nos IM, que não sejam resinas e asfaltenos, ou até mesmo de compostos usados em recuperação avançada.

A classe N<sub>2</sub>O teve uma abundância relativa próxima à classe O<sub>2</sub> em IM. Os principais íons em IM1 e IM3 (#C = 32-35 e DBE = 13-17) apresentaram maior relação *m/z* em relação aos íons em IM2 e NA1 (#C = 21-28 e DBE = 12-13). Compostos como esses também confirmam a presença esperada de asfaltenos em IM (KLEIN et al., 2006). Dentre as classes contendo enxofre, o O<sub>3</sub>S é a mais abundante tanto em IM quanto em NA1, embora ainda seja baixa em comparação com as classes citadas anteriormente. O DBE ≤ 6 para essa classe indica a presença de anéis naftênicos ou estruturas duplamente insaturadas. Estes compostos

apresentaram  $\#C = 17-19$  e  $DBE = 4$ . No entanto, as ligações duplas podem estar relacionadas a grupos sulfonatos e os IM podem apresentar estruturas lineares principalmente.

Embora existam algumas diferenças entre os resultados dos IM obtidos de três óleos brutos com diferente grau API, observou-se que essas frações são compostas principalmente por espécies de natureza química semelhante. Em contraste, o NA1 é consideravelmente diferente dos IM, sendo enriquecido em compostos com grupos aromáticos, carboxílicos e aminas, que podem estar presentes em asfaltenos e resinas. No entanto, a técnica ESI (-) FT-ICR-MS não é eficiente na detecção de hidrocarbonetos sem heteroátomos, dificultando a observação de moléculas das frações de saturados e aromáticos.

#### 4.2.4.2

##### APPI (+)

A técnica de APPI (+) FT-ICR MS foi utilizada para identificar moléculas protonadas ( $[M + H]^+$ ) e cátions radicais ( $M^{+\bullet}$ ) (PURCELL et al., 2007), sendo complementar sobretudo para a produção de íons de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (PURCELL et al., 2007) (CHO et al., 2012). A Figura 12b mostra os intervalos obtidos de  $m/z$  para IM1 (131 a 912), IM2 (133 a 957), IM3 (145 a 991) e NA1 (152 a 379). Embora os valores não sejam os mesmos obtidos pelo ESI (-) FT-ICR MS (Figura 12a), eles são semelhantes e exibem as mesmas tendências. A principal diferença observada é a distribuição  $m/z$  ainda mais estreita para NA1 a partir de APPI (+) em comparação com os resultados de ESI (-).

Resultados de um trabalho em andamento no grupo, com as frações SAR dos mesmos óleos, indicam que espécies com relação  $m/z$  menor que 150 são encontradas apenas para os saturados. Por exemplo, para as frações de O1, os intervalos  $m/z$  foram 131-895 para saturados, 155-929 para aromáticos e 165-981 para resinas. Embora não tenhamos resultados para asfaltenos, espera-se que seu peso molecular varie de 500 a 1000 Da de acordo com a literatura (BUCH et al., 2003; HEMMINGSEN et al., 2006). Assim, os componentes com menor  $m/z$  nos IM poderiam ser saturados.

De fato, a classe HC foi observada para todos os IM e NA, embora sua abundância relativa ainda seja menor do que para as classes relacionadas aos heteroátomos (Figura 12d).

A distribuição do DBE em função do número de carbono é mais monodispersa para NA1 do que para IM quando consideradas as classes N, NO, HC e OS obtidas pelo APPI (+) (Figura 14). A classe de compostos predominante para NA1 é N e para IM é NO (Figura 12d), ambos relacionados a compostos piridínicos e pirrólicos das resinas e asfaltenos (CHO et al., 2012). A abundância relativa da classe N em NA1 foi de 54% em APPI (+), maior que ESI (-) (<31%), pois APPI (+) permite a detecção de espécies básicas de nitrogênio além das não básicas, o que é interessante para um material obtido por uma extração líquido-líquido básica. A classe N em NA1 apresentou espécies com #C = 12-28 e DBE = 6-16 (Figura 14), correspondendo a moléculas formadas por dois a quatro anéis aromáticos. A presença desta classe de compostos é comum em asfaltenos (PEREIRA et al., 2014).

Os sinais mais fortes de abundância relativa da classe NO em IM apresentaram valores de DBE (~6-7) e número de carbono de 20-29 semelhantes, relacionados a compostos com no máximo dois anéis aromáticos e 10-19 carbonos alifáticos. Isso indica que a classe NO é uma mistura de estruturas moleculares aromáticas e alifáticas em IM. Por outro lado, a classe NO em NA1 tem DBE = 8 indicando até 16 carbonos aromáticos. A classe OS é formada por compostos polares e apresenta a segunda maior abundância relativa em IM e NA1 (Figura 12d). A abundância relativa da classe OS em APPI (+) tem uma tendência diferente daquela encontrada para O<sub>3</sub>S em ESI (-), o que significa que grupos sulfóxidos (também detectados por FTIR) estão presentes além dos grupos sulfônicos negativos. O baixo DBE da classe OS indica que os compostos sulfóxidos têm uma estrutura molecular com baixa aromaticidade (REN et al., 2019; SHI; WU, 2021).

Finalmente, a classe HC na Figura 14 mostrou que NA1 e IM possuem componentes sem heteroátomos, indicando que eles também podem conter moléculas das frações de saturados e aromáticos e não só resinas e asfaltenos como normalmente sugerido na literatura. O baixo DBE

de IM2 e IM3 sugere que eles são compostos por aromáticos substituídos por grupos alquila (BAE et al., 2010). Uma estrutura molecular genérica para os íons mais intensos em IM1 e NA1 é proposta na Figura 14.

Figura 14. Distribuição de ligações duplas equivalentes versus número de carbono obtido por APPI (+) FT-ICR-MS.

#### **4.2.4.3**

#### **Considerações gerais dos resultados de espectrometria de massas**

As espécies moleculares encontradas para IM1, IM2, IM3 e NA1 permitiram compreender melhor as diferentes características das moléculas ativas na interface dos óleos crus brasileiros. A espectrometria de massas evidenciou que os IM estão ligados a ácidos carboxílicos

lineares, enquanto NA1 tem ácidos carboxílicos lineares, naftênicos e aromáticos. Os IM e NA1 possuem nitrogênio ácido e básico, e o enxofre que foi ionizado está presente principalmente na forma de sulfóxidos e sulfonatos. Os resultados também sugerem que as moléculas que formam IM e NA1 podem estar distribuídos em todas as frações SARA dos óleos crus: saturados (classe HC), aromáticos (classes HC e N), resinas (classe HC e N<sub>2</sub>) (Figura 15) e asfaltenos (classes N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>S).

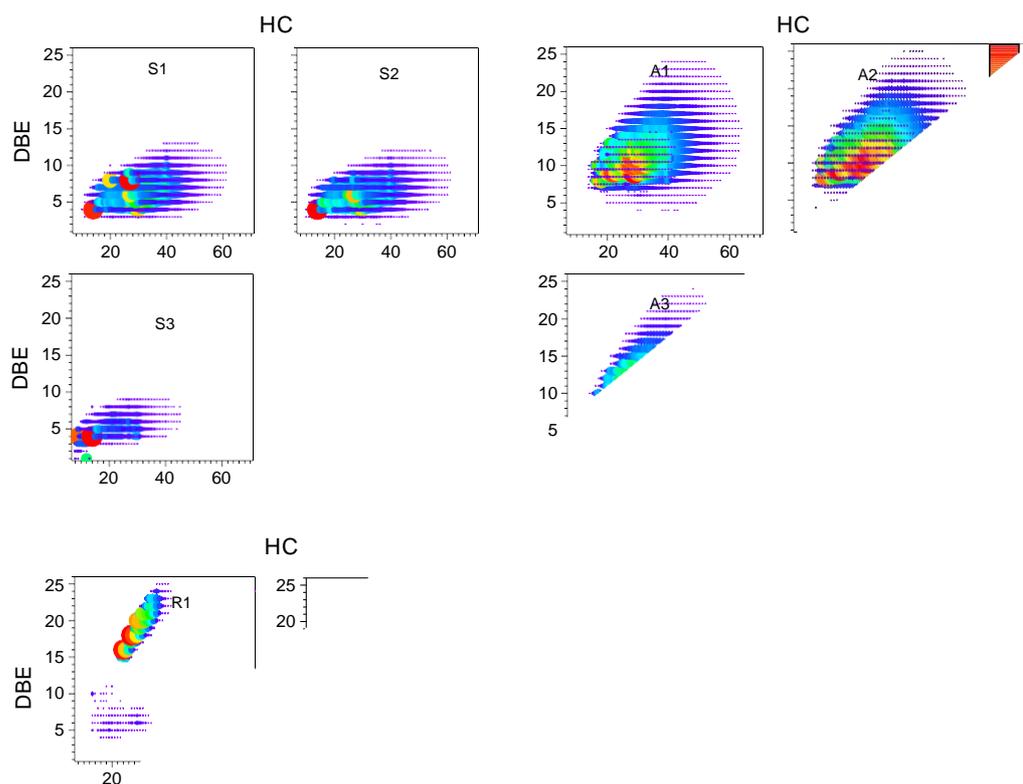


Figura 15. Distribuição do DBE em relação ao número de carbono da classe HC nas frações de saturados (S), aromáticos (A) e resinas (R).

#### 4.2.5

##### Conclusões parciais

A análise da composição química neste trabalho revelou pela primeira vez que os ácidos naftênicos podem estar distribuídos em todas as frações SARA, não se limitando apenas às resinas e asfaltenos, como geralmente sugerido na literatura.

As frações de NA e IM são sempre enriquecidas em compostos

aromáticos (especialmente policondensados) e heteroátomos em comparação com os óleos crus de origem. Entretanto, todas as frações ainda apresentam um teor significativo de alifáticos. Especificamente, a fração IM2 é mais rica em S e N, com maior abundância relativa das classes NO e NO<sub>2</sub>, sendo que seu óleo cru de origem também é o que forma emulsões mais estáveis em comparação com outros óleos crus estudados.

Por outro lado, a fração NA1 é a mais rica em ácidos carboxílicos e nitrogênio não-básico em moléculas aromáticas, além de ter a massa molecular média mais baixa dentre as frações estudadas. Porém, os IM também apresentam uma quantidade significativa de ácidos carboxílicos, inclusive ácidos graxos, que podem desempenhar um papel importante na auto-associação molecular e atividade interfacial.

As espécies contendo S encontradas em NA1 e IM podem corresponder a grupos sulfônicos e sulfóxidos, principalmente com baixa aromaticidade.

Os resultados destacaram a alta complexidade das frações e seu potencial como moléculas com atividade interfacial, com possibilidade de se auto-associarem em partículas para atuarem em mecanismo Pickering, ou atuarem como “surfactantes” pela anfifilicidade garantida pela coexistência de grupos apolares e polares na estrutura meia.

### 4.3

#### Caracterização coloidal e emulsões água-em-óleo

##### 4.3.1

##### Emulsões modelos

Emulsões modelos foram preparadas utilizando óleo mineral e salmoura na presença das diferentes frações, conforme descrito na seção 3.2. Vale ressaltar que a mistura contendo apenas salmoura e óleo mineral também foi testada sob as mesmas condições, porém não formou emulsões devido à ausência de agentes emulsificantes. Quando uma das frações de NA ou IM foi adicionada ao sistema, formaram-se emulsões A/O (Figura 16). Visualmente, foi possível observar que as emulsões apresentaram diferenças de cor, porém, viscosidade semelhante à do óleo mineral e coalesceram em menos de 10 minutos, com exceção da emulsão formada com IM2, que coalesceu após cerca de 30 minutos. Portanto, IM e NA são capazes de promover a formação da emulsão, mas não a sua estabilização.



Figura 16. Emulsões modelos formadas pelas frações extraídas. Da esquerda para a direita: NA1, IM3, IM2, IM1.

Os resultados de RMN-BC das emulsões modelos (Figura 17) mostraram que o diâmetro médio das gotículas dos sistemas contendo IM1, IM2, IM3 e NA1 foi de  $39 \pm 8 \mu\text{m}$ ,  $33 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ,  $52 \pm 2 \mu\text{m}$  e  $19 \pm 2 \mu\text{m}$ ,

respectivamente. As gotas formadas na presença de NA1 foram as menores (Figura 17a), porém, esse resultado não é representativo, pois se refere apenas às poucas gotículas que não haviam coalescido, já que a maior parte da água havia se separado durante a medição, como é indicado pela alta fração de água livre (Figura 17b). Portanto, IM2 formou a emulsão mais estável, com baixa polidispersão e sem coalescência, evidenciada pela ausência de água livre durante o tempo do experimento.

Figura 17. (a) Diâmetro médio das gotículas a partir da distribuição volumétrica e (b) Teor de água livre obtido de experimentos de RMN-BC para emulsões modelos formadas com 200 mg de IM e NA1 dissolvidos em 10 mL de óleo mineral e 15 mL de água. As barras de erro correspondem à metade da largura da distribuição.

A rápida coalescência das emulsões modelos dificultou a determinação do tamanho das gotas por microscopia óptica. Além disso, a emulsão formada com IM1 apresentou fragilidade mecânica, quebrando-se facilmente quando colocada na lamínula para análises no microscópio. Embora estas limitações tenham impedido a obtenção de resultados estatisticamente confiáveis por microscopia óptica, a técnica de RMN-BC foi suficiente para isso. As imagens de microscopia óptica (Figura 18) forneceram informações sobre a morfologia das gotas, além de informações qualitativas que indicaram as mesmas tendências e escala de

tamanho que RMN-BC (Figura 17). O filme interfacial foi mais espesso para as emulsões formadas com IM do que com NA1 e apresentou birrefringência sob luz polarizada. Além disso, pontos birrefringentes foram observados dentro e fora das gotas nas emulsões formadas por IM, indicando materiais ordenados que podem ser cristais líquidos lamelares.

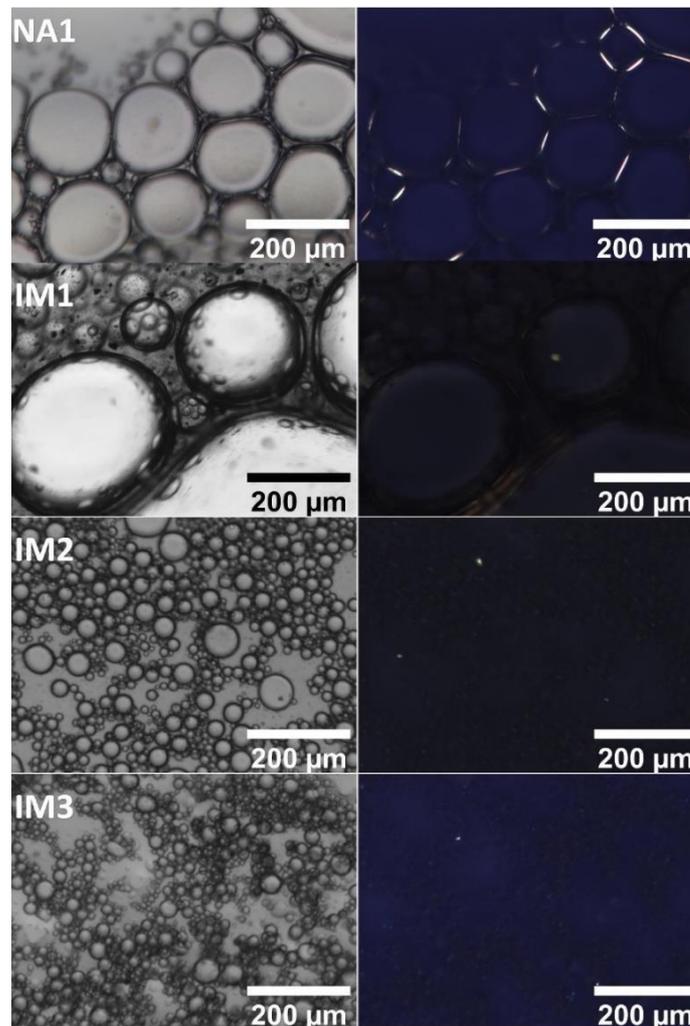


Figura 18. Micrografias ópticas de emulsões modelo de IMs e NA1(60% salmoura e 40% óleo mineral) com luz normal (esquerda) e polarizada (direita).

A hipótese da existência de cristais líquidos lamelares será testada neste estudo com medidas de SAXS, sendo de grande importância visto que esta propriedade ainda não foi relatada na literatura para amostras de IM e NA. Materiais birrefringentes já foram observados em emulsões de

óleos crus brasileiros por microscopia óptica polarizada (DUNCKE et al., 2016) e os autores propuseram que ácidos naftênicos poderiam ser os responsáveis devido à suas propriedades anfifílicas, mas não realizaram experimentos para comprovar tal hipótese. A predominância da birrefringência ao redor das gotículas indica que os IM e NA1 tenderam a migrar e se auto-organizar na interface água-óleo. Essa organização poderia ser impulsionada pelo empilhamento de anéis aromáticos ou cadeias parafínicas a partir de moléculas presentes nessas frações. No entanto, não está claro se a organização foi induzida apenas nas interfaces ou estaria presente nos extratos de IM e NA1.

#### **4.3.2**

##### **Frações secas de IM e NA**

IM1, IM2 e IM3 são sólidos pretos e quebradiços, enquanto NA1 é um líquido viscoso vermelho escuro (Figura 19 e Figura 20). Micrografias sob campo claro e luz polarizada mostraram que partículas sólidas de IM apresentam birrefringência e superfícies irregulares formadas por camadas (Figura 20). Estas propriedades mostram que os IM são anisotrópicos o que indica que eles podem ser intrinsecamente auto-organizados. Entretanto, o NA1 é um material amorfo que exibiu apenas alguns pontos brilhantes sob luz polarizada, provavelmente devido a impurezas (Figura 20). Esse resultado sugere que o NA1 só pode se auto-organizar quando posicionado nas interfaces água-óleo (Figura 18). Para investigar a auto-organização nas frações de IM e NA1, elas foram analisadas por espalhamento de raios X, assim como seus óleos de origem e suas respectivas emulsões.

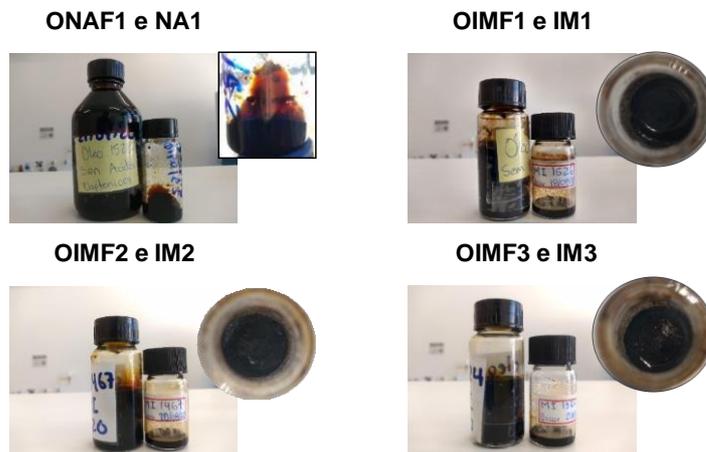


Figura 19. Imagens macroscópicas de óleos residuais (esquerda) e frações (direita) de NA1 e IM.

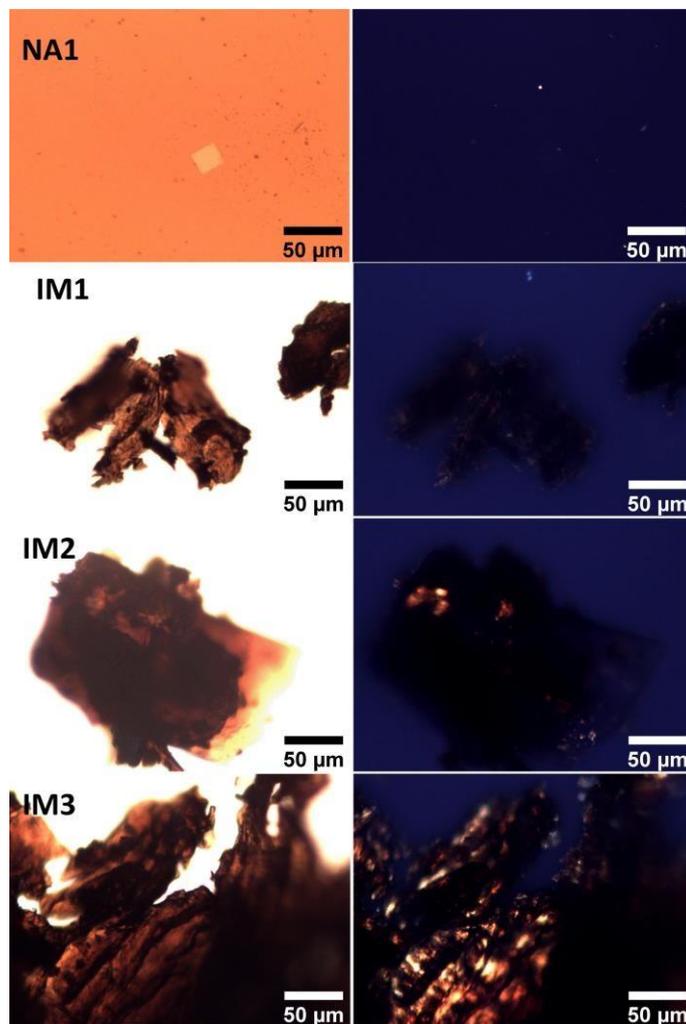


Figura 20. Micrografias ópticas de NA1, IM1, IM2 e IM3 com luz normal (esquerda) e polarizada (direita).

### 4.3.3

#### Espalhamento de raios X das frações

As medidas de USAXS, SAXS e WAXS permitiram estudar a agregação das frações secas de IM e NA1 em escala nanométrica (Figura 21a). As frações também foram adicionadas a um solvente modelo para simular seu comportamento no óleo cru (Figura 21b). Vale mencionar novamente que o solvente modelo foi uma mistura (v/v) de 26% de n-octanol, 31% de xileno e 43% de n-pentano, como descrito na seção 0. Essas proporções forneceram um parâmetro de solubilidade semelhante ao reportado para óleos crus (FOSSSEN et al., 2005; SENOL, 2005).

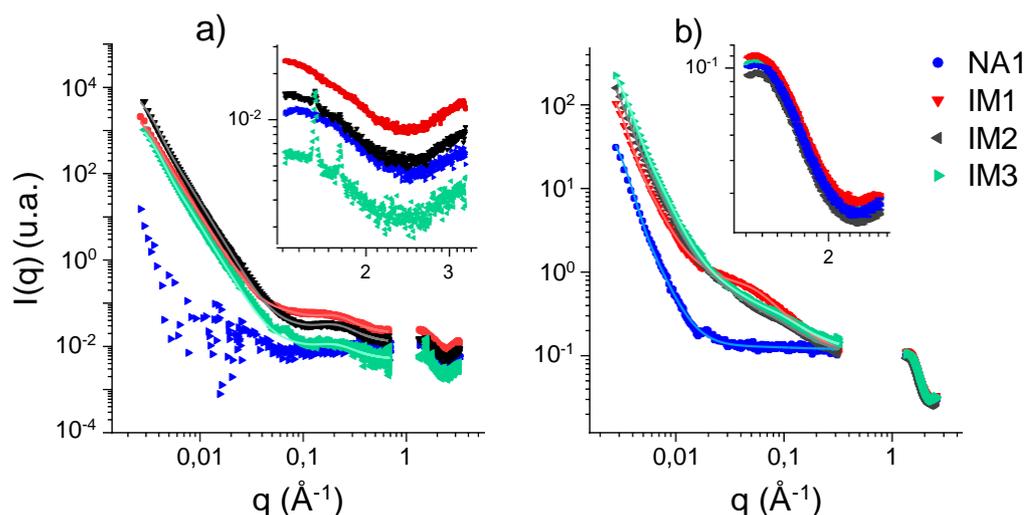


Figura 21. Curvas de USAXS, SAXS e WAXS de IM e NA1 (a) secos e (b) a 0,4% m/m no solvente modelo. As inserções correspondem à região de WAXS.

As curvas de espalhamento de IM (secos e em solvente modelo) exibiram dois decaimentos diferentes, indicando duas funções de lei de potência. A existência de duas funções pode significar a existência de uma estrutura hierárquica, em que objetos de uma determinada dimensão (descritos por uma função) se aglomeram em objetos maiores (descritos por outra função). Este comportamento já foi observado para outras frações de petróleo, como os asfaltenos (MORANTES; PERCEBOM; MEJÍA-

OSPINO, 2019). A curva de IM3 (Figura 21a) também apresentou um pico pequeno e largo em  $q = 0,066 \text{ \AA}^{-1}$ , indicando um fator de estrutura com uma distância de correlação de  $d = 2\pi/q = 95 \text{ \AA}$ . Entretanto, a intensidade de espalhamento do extrato NA1 foi insuficiente para a obtenção de informações estruturais nas regiões de USAXS e SAXS.

O modelo Beaucage (BEAUCAGE; SCHAEFER, 1994) é adequado para determinar os expoentes da lei de potência ( $P$ ) e os raios de Guinier ( $R_g$ ) para dois níveis de organização, onde o nível 1 corresponde a subpartículas e o nível 2 representa aglomerados formados pela associação das subpartículas. Os valores de  $P$  fornecem informações sobre a fractalidade dos objetos e podem ser correlacionados com valores previamente relatados na literatura para obter informações da forma ou superfície das partículas (BEAUCAGE, 1996; CARLTON et al., 2020; MARTIN; HURD, 1987; SCHMIDT, 1991; TEIXEIRA, 1988). Os parâmetros obtidos a partir do melhor ajuste de cada curva ao modelo de Beaucage são apresentados na Tabela 8.  $G$  corresponde ao pré-fator de Guinier e  $B$  corresponde ao pré-fator específico para o tipo de espalhamento da lei de potência. Os valores de  $R_{g1} \sim 15 \text{ \AA}$  e  $P_1 = 2,5$  para todas as frações de IM sugerem que as subpartículas são fractais de massa formados por algumas moléculas em um processo de crescimento fora do equilíbrio, como por exemplo, em uma agregação limitada por difusão (BEAUCAGE, 1996). Como a fração é fractal e formada por uma mistura de vários componentes, espera-se que sua organização seja imperfeita e não atinja longas distâncias. Para o nível 2, as subpartículas agregadas em aglomerados maiores exibiram valores de  $R_{g2} \sim 800 \text{ \AA}$  e  $P_2 \sim 3,7$ , o que significa que os aglomerados são fractais de superfície que têm superfícies que tendem a ser lisas (SCHAEFER et al., 1985). As curvas de WAXS de NA1 e IM1 não apresentaram picos, mas as curvas de IM2 e IM3 apresentaram picos em  $1,56$  e  $1,76 \text{ \AA}^{-1}$ , coincidentes com os picos observados para as frações de ceras de parafina dos mesmos óleos (resultados de outro trabalho do grupo

em andamento). Vale lembrar que justamente O2 e O3 são óleos parafínicos. A estrutura hierárquica formada por IM na escala nanométrica provavelmente foi a responsável pela birrefringência observada nas imagens em escala microscópica, mesmo para IM1 (Figura 20).

Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir dos melhores ajustes do modelo Beaucage às curvas de USAXS e SAXS para diferentes amostras.

<b>Amostra</b>	<b>R<sub>g1</sub></b>	<b>R<sub>g2</sub></b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>G<sub>1</sub></b>	<b>G<sub>2</sub></b>	<b>B<sub>1</sub></b>	<b>B<sub>2</sub></b>	<b>R</b>
	<b>(Å)</b>	<b>(Å)</b>					<b>(x10<sup>-3</sup>)</b>	<b>(x10<sup>-5</sup>)</b>	<b>(erro)</b>
<b>IM1</b>	16	826	2,5	3,7	0,06	8183	0,92	0,043	0,13
<b>IM2</b>	15	896	2,5	3,7	0,03	35000	0,60	0,082	0,38
<b>IM3</b>	15	750	2,5	3,8	0,01	4388	0,21	0,020	0,06
<b>IM1<sup>sm</sup></b>	26	701	3,0	3,7	0,95	300	0,47	0,005	0,06
<b>IM2<sup>sm</sup></b>	58	685	1,5	3,7	1,10	500	4,40	0,009	0,08
<b>IM3<sup>sm</sup></b>	125	666	1,0	3,3	3,42	600	20	0,093	0,04
<b>NA1<sup>sm</sup></b>	15	729	1,0	3,4	0,01	110	1	0,006	0,04
<b>O1</b>	29	628	2,0	3,3	3,41	750	9	0,094	0,03
<b>O2</b>	50	607	1,3	3,0	1,70	550	20	0,460	0,04
<b>O3</b>	37	669	1,3	3,0	1,43	500	21	0,330	0,06
<b>OIMF1</b>	37	550	2,0	2,5	5,82	400	12	7,2	0,02
<b>OIMF2</b>	70	533	1,0	2,5	1,46	170	42	3,6	0,03
<b>OIMF3</b>	125	600	1,0	3,0	5,76	550	34	0,540	0,03
<b>ONAF1</b>	53	503	1,8	2,5	6,52	1800	20	67,0	0,03

<sup>sm</sup> – Frações no solvente modelo. Fator R é uma medida da qualidade do ajuste, os modelos refinados para R <0,05 são frequentemente considerados bons (BRESSLER; KOHLBRECHER; THÜNEMANN, 2015).

As frações de IM em solvente modelo apresentaram subpartículas

maiores que quando secas, com  $R_{g1}$  variando de 26 a 125 Å e uma diferença considerável nos valores de  $P_1$ . As subpartículas de IM1 estão no limite entre um fractal de massa e um de superfície ( $P_1 = 3$ ), mas as subpartículas de IM2 e IM3 ( $P_1 \sim 1$ ) devem ser fractais de massa de objetos de baixa dimensão, como por exemplo, bastões ou cadeias (BEAUCAGE, 1996). Entretanto, os aglomerados de subpartículas tiveram dimensões semelhantes no solvente modelo e nas frações secas. Os picos observados para IM2 e IM3 em WAXS desapareceram no solvente modelo. Ou seja, os aglomerados se tornaram menos organizados internamente, o que também pode ter ocasionado a redução de  $P_1$ .

A curva de espalhamento de NA1 foi a mais diferente entre as amostras em solvente modelo, apresentando um decaimento de intensidade na região de baixos  $q$  e um platô na região de altos  $q$ . Isso indica que NA1 não possui uma estrutura hierárquica de 2 níveis e que os valores obtidos para o nível 1 não têm significado físico. No entanto, os aglomerados formados apresentaram dimensões semelhantes às de IM em solvente modelo. A falta de organização do NA1 está de acordo com a ausência de birrefringência significativa nas imagens por microscopia. Além disso, esses resultados sugerem que a birrefringência nas emulsões modelos contendo NA1 (Figura 18) foi observada devido a um processo de organização induzido quando a fração é posicionada na interface água-óleo.

Devido à similaridade dos parâmetros de solubilidade, espera-se que o comportamento de agregação descrito para as amostras no solvente modelo corresponda ao seu comportamento em óleos crus. Obviamente, a presença de muitos outros componentes pode afetar seu comportamento e tornar a elucidação em óleos crus muito mais complexas. Porém, a comparação entre os diferentes sistemas ainda pode trazer mais informações.

#### 4.3.4

##### **Espalhamento de raios X dos óleos**

As curvas dos óleos crus e residuais (Figura 22) também exibiram dois decaimentos diferentes, indicando uma estrutura hierárquica, assim como foi observado para as frações de NA e IM. O ajuste das curvas ao modelo de Beaucage (BEAUCAGE; SCHAEFER, 1994) forneceu os parâmetros apresentados na Tabela 8. Os resultados de O1 foram semelhantes aos de IM1 no solvente modelo, com a principal diferença no valor de  $P_1$ . O valor de 2 para a dimensão fractal das subpartículas de O1 pode ser devido formação de planos empilhados. Embora o teor de asfaltenos em O1 seja baixo (2,4%), ele ainda é muito maior do que em O2 e O3 (<0,5%). Assim, as subpartículas de O1 poderiam ser formadas principalmente pelo empilhamento de asfaltenos por interações  $\pi$ . Porém, essa organização não foi idêntica nas outras frações (secas ou em solvente modelo). O2 também apresentou parâmetros semelhantes à sua respectiva fração IM em solvente modelo, exceto pela redução no valor de  $P_2$ , que também ocorreu para O1 e O3. O valor de  $P_2 \sim 3$  indica que as subpartículas estão no limite entre um fractal de massa e de superfície. Ou seja, as subpartículas formam se aglomeram em uma rede tridimensional (KYREY et al., 2019; SZCZERBA et al., 2017).

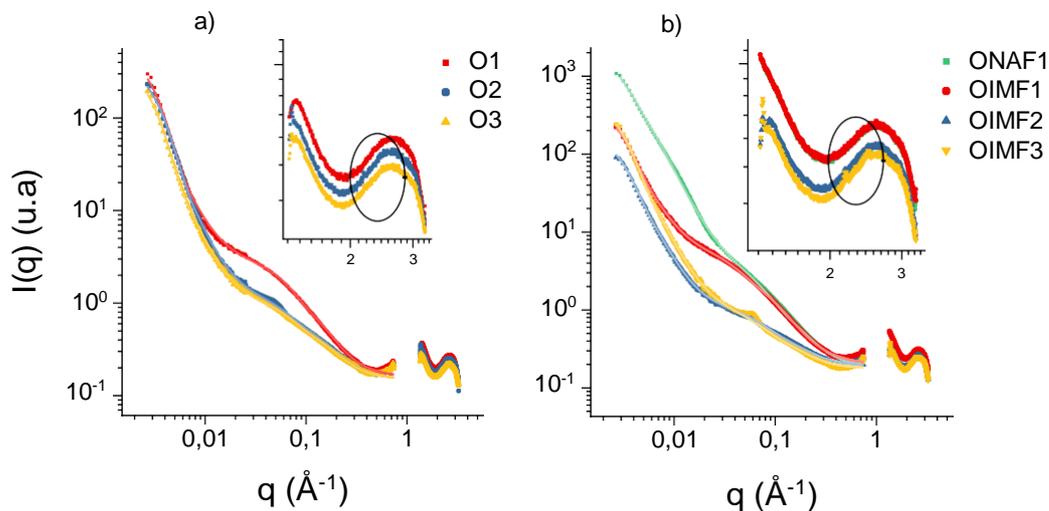


Figura 22. Curvas de USAXS, SAXS e WAXS de (a) óleos originais e (b) residuais. As inserções correspondem à região de WAXS.

Após a remoção dos materiais interfaciais ou ácidos naftênicos, as subpartículas aumentaram de tamanho ( $R_{g1}$ ) para todos os óleos, mantendo um valor semelhante de  $P_1$ . Por outro lado, o tamanho dos aglomerados ( $R_{g2}$ ) nos óleos residuais diminuiu em relação aos óleos originais, e se tornaram um fractal de massa ( $P_2 = 2,5$ ) com exceção de OIMF3. Isso significa que os aglomerados restantes nos óleos residuais se tornaram menores e mais "abertos" sem uma superfície lisa. O OIMF3 também apresentou o mesmo sinal observado no IM3 em  $q = 0,066 \text{ \AA}^{-1}$ , o que não foi observado no O3. Isto sugere que a remoção do material interfacial provavelmente induziu o mesmo tipo de organização nos demais componentes do óleo. Vale mencionar que a remoção de IM não é necessariamente completa e que os óleos residuais poderiam ainda conter um pouco de IM.

As curvas de WAXS de O2 e O3 apresentaram pequenos sinais em  $q = 2,18$  e  $2,47 \text{ \AA}^{-1}$ , enquanto O1 não apresentou sinais nessa faixa de  $q$ . A posição de tais sinais coincidiu com os picos observados para as resinas dos mesmos óleos (resultados de outro trabalho do grupo em andamento). Curiosamente, os sinais tornaram-se mais fortes após a remoção dos materiais interfaciais e um pico extra em  $q = 1,76 \text{ \AA}^{-1}$  apareceu para OIMF3,

o qual também foi observado para a fração de resinas. As resinas são geralmente reconhecidas por solvatarem os asfaltenos no petróleo em vez de formar agregados ordenados (MCLEAN; KILPATRICK, 1997). Entretanto, O2 e O3 contém maior porcentagem mássica de resina/asfaleno (~34 e 29, respectivamente) do que o O1 (~8), o que pode ser a causa do processo de auto-organização das resinas nesses óleos.

Em geral, a extração de IM causou uma grande alteração no comportamento de agregação nos óleos, formando subpartículas maiores, aglomerados menores e mais fractais, e induzindo a auto-organização de outros componentes dos óleos crus. Estes resultados podem ajudar a entender as propriedades coloidais dos óleos originais e o papel de IM para correlacionar com seus efeitos sobre as propriedades de emulsificação.

#### **4.3.5**

##### **Emulsões de óleos crus e residuais**

Emulsões A/O foram formadas com salmoura e os diferentes óleos crus (O1, O2, O3), incluindo os óleos residuais obtidos após a extração de IM e NA1 (OIMF1, OIMF2, OIMF3 e ONAF1) para elucidar o papel das frações. As emulsões apresentaram cor marrom clara, viscosidade superior à dos óleos crus e não se separaram mesmo após um ano à temperatura ambiente.

##### **4.3.5.1**

##### **Tamanho de gotículas e estabilidade**

A microscopia óptica das emulsões de óleos crus e residuais (Figura 23) permitiu a comparação qualitativa da morfologia e tamanhos das gotículas, além da verificação da presença de materiais cristalinos utilizando luz polarizada.

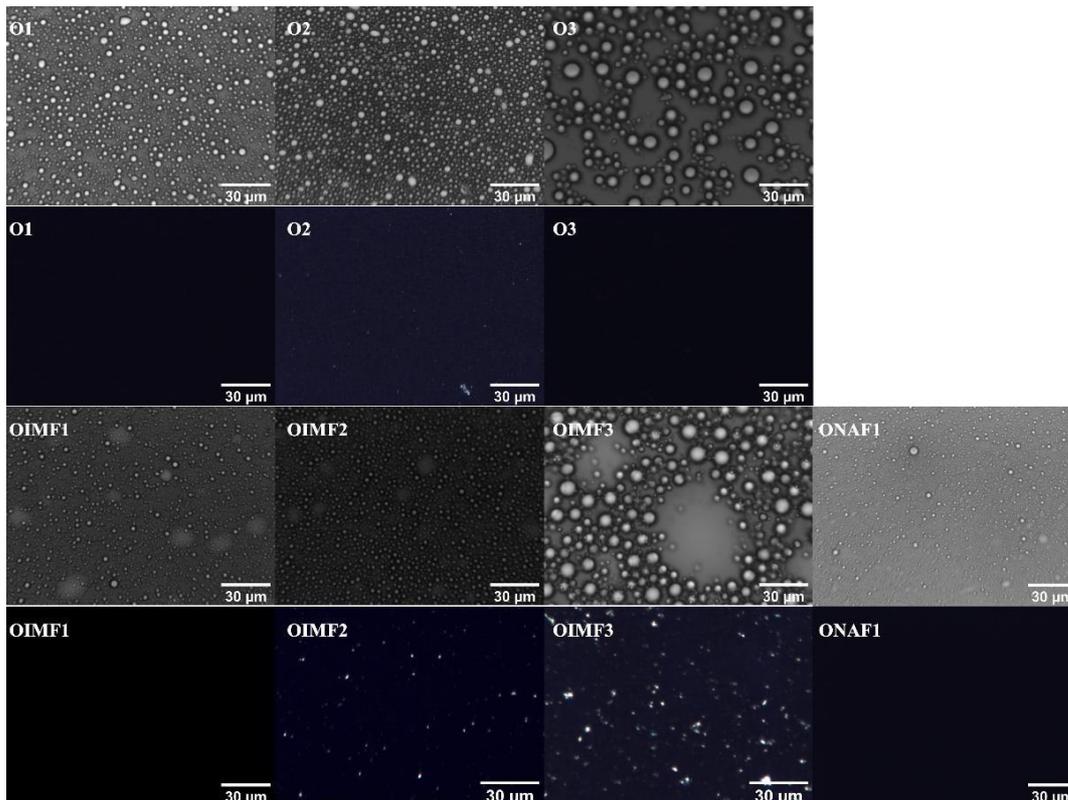


Figura 23. Microscopia óptica de emulsões A/O com luz normal (superior) e polarizada (inferior). As emulsões foram preparadas com 60% de salmoura e 40% dos óleos originais ou residuais a 80 °C.

Todas as emulsões formaram gotículas esféricas, mas cada um com tamanhos médios diferentes (Figura 23). As gotículas da emulsão formada com O1 foram menores do que com O2, e estas, por sua vez foram menores do que com O3. As emulsões dos óleos parafínicos, O2 e O3, também apresentaram partículas birrefringentes. Após a remoção dos IM, a quantidade de material birrefringente nas emulsões de O2 e O3 aumentou significativamente após a extração dos IM. Especulamos que esta extração tenha favorecido a cristalização da cera de parafina presente em O2 e O3. De qualquer forma, esta observação está de acordo com o resultado de SAXS que mostra que a remoção de IM induz uma maior auto-organização dos componentes remanescentes no óleo. As gotículas das emulsões de O1 e O2 reduziram de tamanho, mas as de O3 mantiveram seu tamanho após a extração de IM. Já a remoção de NA do O1 aparentemente não

afetou as propriedades de sua emulsão observáveis por microscopia óptica. No entanto, a análise do tamanho das gotículas deve ser verificada com uma técnica com melhor estatística do que a microscopia óptica.

Para isso, experimentos de RMN-BC foram realizados, fornecendo o diâmetro médio das gotículas das emulsões e a fração de água livre ao longo do tempo (Figura 24). Os diâmetros obtidos são similares ou comparáveis com o resultado de microscopia óptica (apresentado no Anexo 1). No tempo inicial ( $t = 0$  h), as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, podendo ser comparadas com os resultados da microscopia óptica. O diâmetro médio das gotas foi menor para a emulsão preparada com O1 ( $8,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ) do que para as demais. Entretanto, as emulsões de O2 e O3 apresentaram tamanhos de gotículas semelhantes ( $13,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$  e  $13,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ , respectivamente), diferentemente da avaliação qualitativa por microscopia. A diferença pode ser devido à natureza da avaliação do tamanho, pois os resultados da RMN-BC são baseados na média geométrica da distribuição de volume das gotículas. Como O1 possui maior fração de asfaltenos (2,4%) que O2 e O3 (<0,5% para ambos), pode-se esperar a formação de emulsões com gotas menores para o primeiro, considerando que este efeito poderia ser promovido pela atividade interfacial dos asfaltenos (LI et al., 2022). Também é possível observar uma diminuição de tamanho de gotículas após a remoção de IM1 e IM2, mas não de IM3 e NA1, confirmando as observações das micrografias. No entanto, essa redução de tamanho foi inesperada, já que IM são geralmente descritos como emulsificantes e possuem atividade interfacial por definição (JARVIS et al., 2015; LIGIERO; BOURIAT et al., 2017; SILVA et al., 2020). Embora a extração não necessariamente remova completamente os IM dos óleos, a quantidade removida foi suficiente para formar emulsões com gotas significativamente menores, o que pode ter implicações importantes na estabilidade da emulsão.

Figura 24. Diâmetro médio das gotas a partir da distribuição de volume (superior) e o conteúdo de água livre (inferior) obtido de experimentos de RMN-BC com (a) óleos originais e (b) residuais sob aquecimento a 60 °C por 6 horas. A medida inicial em 0 h foi realizada à temperatura ambiente. As barras de erro correspondem à metade da largura da distribuição.

Para possibilitar a comparação da estabilidade entre as diferentes emulsões deste estudo, elas foram aquecidas a 60 °C para acelerar sua desestabilização e analisadas por RMN-BC a cada hora (Figura 24) durante 6 horas. Isso permitiu verificar mudanças no tamanho das gotículas e quantificar a fração de água separada (água livre). A emulsão de O1 não alterou significativamente o tamanho das gotas e não apresentou água livre durante todo o experimento. Após 6 h a 60 °C, as gotas das emulsões de O2 e O3 aumentaram seu tamanho para  $17,4 \pm 0,4$  e  $18,4 \pm 0,3$   $\mu\text{m}$ , ou seja, 29% e 38%, respectivamente. Embora não tenha sido detectada a separação de uma fase aquosa visualmente, as medidas por RMN-BC indicaram a separação de 16% e 24% da água das emulsões de O2 e O3, respectivamente. Estes resultados indicam que a estabilidade das emulsões dos óleos crus diminuiu com a gravidade API do óleo original

(Tabela 3). A mesma tendência foi observada para as emulsões modelos preparadas com IM em óleo mineral e salmoura. No entanto, após a remoção de IM, o tamanho médio das gotas foi constante e não houve água livre durante todo o experimento para nenhuma das emulsões de óleos residuais, confirmando que as emulsões se tornaram mais estáveis. Por outro lado, a extração de NA não causou alterações significativas na formação e estabilidade da emulsão, conforme já havia sido observado qualitativamente por microscopia óptica.

#### **4.3.5.2**

##### **Reologia**

O comportamento reológico pode estar correlacionado com o tamanho e a estabilidade das gotículas numa emulsão. As curvas de fluxo das emulsões preparadas com os óleos original e residual mostraram que todas tem um comportamento plástico, diminuindo sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (Figura 25). Em baixas taxas de cisalhamento ( $\sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), a viscosidade foi ligeiramente maior para as emulsões preparadas com O2 (12,4 Pa·s) do que para O1 (8,8 Pa·s), que foi maior do que para O3 (5,9 Pa·s). No entanto, a emulsão de O2 era mais plástica, com a viscosidade diminuindo mais abruptamente com o aumento da taxa de cisalhamento, até tornar-se menos viscosa que a emulsão de O1. Todas as extrações aumentaram a viscosidade das emulsões, mas a remoção de IM causou uma diferença maior do que a remoção de NA. A viscosidade da emulsão de OIMF2 também foi maior que a do OIMF1 em baixas taxas de cisalhamento, mas menor em altas taxas de cisalhamento devido ao seu marcante comportamento plástico. Isso significa que em altas taxas de cisalhamento – como na situação de preparo das emulsões – a viscosidade das emulsões aumentou na seguinte ordem:  $O3 < O2 < O1$  e  $OIMF3 < OIMF2 < OIMF1$ .

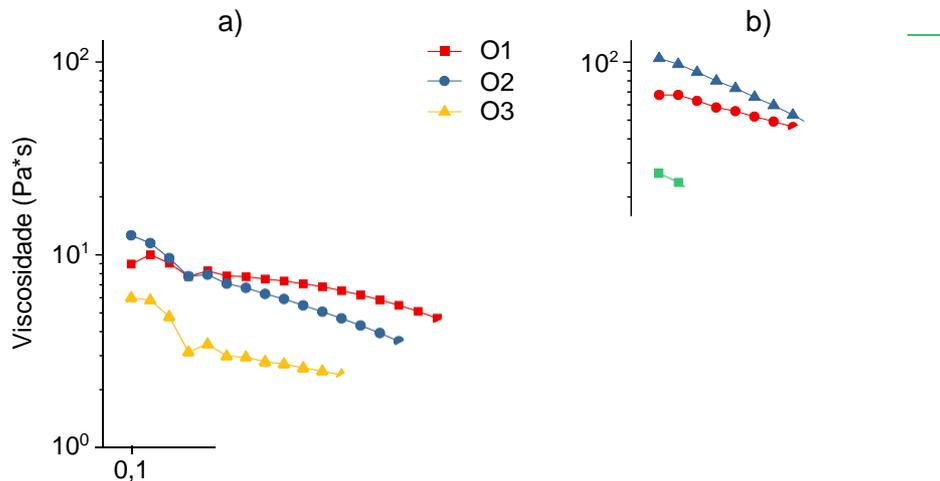


Figura 25. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por experimentos de reologia rotacional para emulsões preparadas com (a) óleos originais e (b) residuais.

Experimentos oscilatórios (Figura 26) complementaram a caracterização reológica mostrando que todas as emulsões preparadas com óleos originais e residuais apresentaram módulo viscoso ( $G''$ ) superior ao módulo elástico ( $G'$ ), comportando-se como líquidos viscosos. Ambos os módulos  $G'$  e  $G''$  de todas as emulsões aumentaram com a remoção do material interfacial, enquanto  $G'$  reduziu e  $G''$  não se alterou com a remoção de NA1. No entanto, o efeito da remoção de IM2 sobre o incremento de  $G'$  e  $G''$  foi consideravelmente maior do que para os outros óleos.

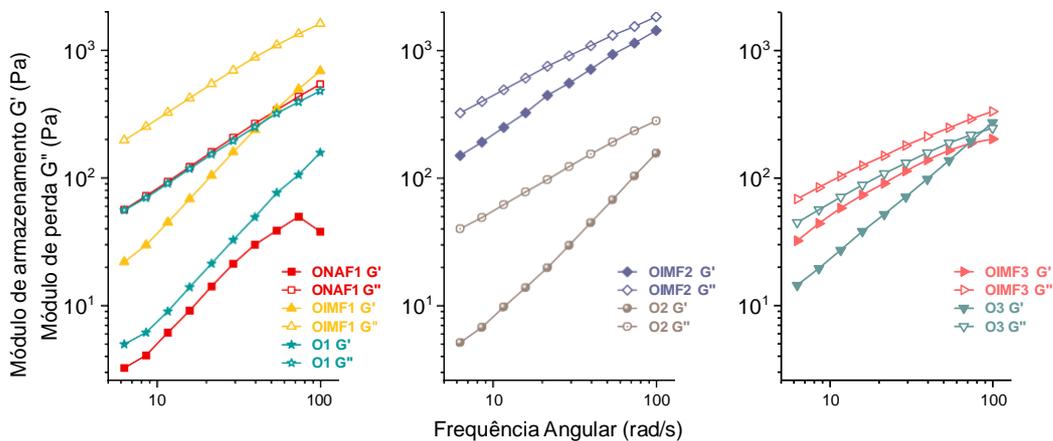


Figura 26. Varredura de frequência para as emulsões de óleos crus e residuais.

Todas as tendências de viscosidade foram as mesmas observadas para o tamanho das gotículas e estabilidade das emulsões nos experimentos de RMN-BC. Em outras palavras, a viscosidade pode ser um parâmetro essencial para comparar emulsões formadas pelos óleos brasileiros do presente estudo. Além disso, a redução do tamanho das gotículas e a maior estabilidade após a remoção dos IM podem ser causadas pelo aumento da viscosidade. Uma possível explicação é que as mudanças estruturais observadas por SAXS e microscopia óptica, incluindo a auto-organização induzida pela remoção de IM, podem ser a razão para o aumento da viscosidade. Entretanto, vale ressaltar que as emulsões foram preparadas a 80 °C e os experimentos reológicos foram realizados a 25 °C. Embora não tenhamos realizado os experimentos em uma temperatura tão alta, por observação visual, as viscosidades de todas as emulsões estudadas reduzem drasticamente nesta condição e parecem ser semelhantes entre si. Isso significa que outras propriedades físico-químicas também poderiam estar envolvidas no processo de emulsificação.

### 4.3.5.3

#### Tensão interfacial

As propriedades finais das emulsões também são muito dependentes do valor da tensão entre as fases oleosa e aquosa. Os resultados das análises pelo método de gota pendente com os óleos originais ou residuais em salmoura mostraram uma tendência inesperada dos valores de tensão interfacial (Figura 27). Após pelo menos 4500 s para a estabilização, o O1 apresentou o maior valor de tensão interfacial e o O3 o menor valor entre os óleos (Figura 27a). Tendo em vista que O1 é o óleo mais polar e O3 é o óleo menos polar dentre os óleos crus deste estudo, a tendência do valor de tensão interfacial esperada era a oposta da tendência observada na prática. O valor de tensão diminuiu  $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  com a remoção de IM2, mas aumentou  $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  com a remoção de IM1,  $7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  com a remoção de NA1 e  $17 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  com a remoção do IM3. Os valores não apresentaram correlação direta com o tamanho das gotículas, estabilidade da emulsão e propriedades reológicas. No entanto, eles indicam que o material interfacial pode ter efeitos significativamente diferentes em óleos de diferentes naturezas.

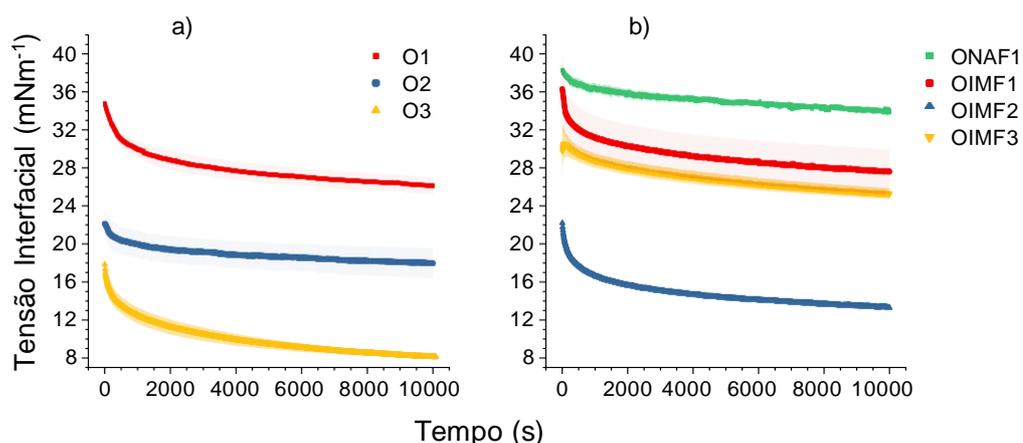


Figura 27. Tensão interfacial medida pelo método de gota pendente para gotas de óleos crus e residuais em salmoura. O sombreado nas curvas corresponde ao erro padrão.

#### 4.3.6

##### Conclusões parciais

A adição de IMs e NA às misturas de salmoura e óleo mineral promove a formação de emulsões A/O, mas não garante a estabilidade. O diâmetro de gota e porcentagem de água livre nos resultados de RMN-BC permitiram determinar a estabilidade das emulsões formadas com óleo cru e óleo residual, encontrando que na ausência dos IMs se aumentou a estabilidade da emulsão, ao contrário do que se esperava da literatura (JARVIS et al., 2015; LIGIERO; BOURIAT et al., 2017; SILVA et al., 2020).

O espalhamento de raios X confirmou que a extração dos materiais interfaciais promove uma maior auto-organização nos óleos. Essa auto-organização está relacionada às frações de ceras e resinas evidenciadas pelos picos coincidentes nas curvas de WAXS. Além disso, a viscosidade e a birrefringência das emulsões preparadas com óleos residuais também aumentaram após da remoção dos IMs. A ausência de IMs e NA mostrou influenciar na tensão interfacial entre o óleo e a salmoura. A extração de IM1, IM3 e NA1 aumentou a tensão interfacial tal como esperado. No entanto, a remoção da IM2 reduziu a tensão interfacial, embora o OIM2 tenha formado a emulsão mais estável com as menores gotas. Assim, confirma-se que a estabilidade das emulsões está mais relacionada aos agregados coloidais presentes no óleo e no comportamento reológico do que à redução da tensão interfacial.

Os resultados de USAXS e SAXS revelaram que os IM formam uma estrutura hierárquica no solvente modelo. As moléculas se agrupam em subpartículas de 26–125 Å, que interagem para formar partículas de 700 Å. Após a remoção dos IMs, observou-se a formação de subpartículas maiores e aglomerados menores e mais fractais nos óleos residuais.

Surpreendentemente, os ácidos naftênicos, que se esperava desempenharem um papel importante na emulsificação, não apresentaram papel considerável nas propriedades físico-químicas das emulsões em

comparação com os IM.

Finalmente, nossos resultados mostraram que os materiais interfaciais podem ter efeitos diferentes em óleos com distintas composições. Essa variação pode ser atribuída à formação de agregados por IM e outras frações. As técnicas de espalhamento de raios X (USAXS, SAXS e WAXS), foram essenciais para caracterizar os agregados, fornecendo informações sobre a estrutura hierárquica, dimensões, fractalidade e grau de organização.

## 5.

### Conclusão

O presente estudo destacou características estruturais importantes nas frações estudadas dos óleos brasileiros, algumas similares como o caráter aromático que podem apresentar tanto os ácidos naftênicos quanto os materiais interfaciais, mas outras bem diferenciais como as classes de heteroátomos predominantes entre materiais interfaciais ( $N_2$  e  $N_2O$ ) e ácidos naftênicos (N). Isto forneceu um melhor conhecimento sobre suas estruturas moleculares e funcionalidades. Essas informações da estrutura molecular, junto com outras propriedades determinadas por técnicas de caracterização coloidal, permitiram associar os materiais interfaciais com outros componentes dos óleos crus diferentes dos asfaltenos, tais como as ceras e resinas. Os resultados sugerem que a composição das espécies ativas na interface depende da natureza do óleo de origem e não deveria ser generalizada. Além disso, os materiais interfaciais podem estar distribuídos nas diferentes frações SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) de óleos crus. Destaca-se a presença de moléculas reconhecidas por se comportarem como surfactantes hidrofílicos, como ácidos graxos e compostos com grupos sulfônicos nos IMs e NA.

Os resultados de espalhamento de raios X revelaram processos de auto-organização nos óleos e frações, os quais foram aumentados pela remoção dos IMs. Surpreendentemente, a remoção do material interfacial aumentou a viscosidade e estabilidade das emulsões, contrariando as expectativas. Isto provavelmente pela co-extração de surfactantes hidrofílicos durante o isolamento dos IMs e NA, os quais se sabe podem promover a desestabilização de emulsões A/O ao favorecer mais a curvatura oposta das gotículas, ou seja, emulsões O/A. Portanto, é possível que a maior estabilidade após a extração de IM, seja devido à remoção

destes surfactantes. Independentemente desta hipótese, é fato que a maior organização induzida pela extração de IM revelam o papel fundamental da agregação coloidal nas emulsões dos óleos deste estudo, em termos de propriedades reológicas e estabilização.

Estas descobertas para óleos crus com baixo teor de asfaltenos poderão ser também aplicadas em pesquisas futuras para outros tipos de óleos para elucidar diferentes mecanismos de estabilização por agregados coloidais e, dessa forma, trazer soluções práticas ao problema da emulsificação.

## 6.

**Referências**

ABDUL JAMEEL, A. G. et al. **A minimalist functional group (MFG) approach for surrogate fuel formulation.** *Combustion and Flame*, [s.l.], v. 192, p. 250–271, 2018. ISSN: 0010-2180, DOI: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2018.01.036.

ANDERSEN, S. I. et al. **Infrared Spectroscopic Analysis of the Composition of an Oil/Water Interfacial Film.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 31, n° 9, p. 8959–8966, 2017. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01022.

ARLA, D. et al. **Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 21, n° 3, p. 1337–1342, 2007. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef060376j.

ASEMANI, M.; RABBANI, A. R. **Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s.l.], v. 185, n° May 2019, p. 106618, 2020. ISSN: 09204105, DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106618.

ASHOORI, S. et al. **The relationship between SARA fractions and crude oil stability.** *Egyptian Journal of Petroleum*, [s.l.], v. 26, n° 1, p. 209–213, 2017. ISSN: 1110-0621, DOI: 10.1016/J.EJPE.2016.04.002.

BAE, E. et al. **Identification of about 30 000 Chemical Components in Shale Oils by Electrospray Ionization (ESI) and Atmospheric Pressure Photoionization (APPI) Coupled with 15 T Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) and a Comparison to Conventional Oil.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 24, n° 4, p. 2563–2569, 2010. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef100060b.

BALLARD, D. A. et al. **Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 34, n° 11, p. 13966–13976, 2020. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02752.

BARROS, E. V. et al. **Characterization of Naphthenic Acids in**

**Thermally Degraded Petroleum by ESI(-)-FT-ICR MS and <sup>1</sup>H NMR after Solid-Phase Extraction and Liquid/Liquid Extraction.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 32, n° 3, p. 2878–2888, 2018. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03099.

BARTON, A. F. M. **CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters.** *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters*. 1st Edition ed. New York: Routledge, 1990. p. 3–22. ISBN: 9780203752616, DOI: 10.1201/9780203752616.

\_\_\_\_\_. **REGULAR SOLUTIONS AND THE HILDEBRAND PARAMETER.** *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. [s.l.]: Routledge, 1991. p. 55–65. ISBN: 9781315140575, DOI: 10.1201/9781315140575.

BASU, S.; SHRAVAN, S. **Preparation and Characterization of Petroleum Sulfonate Directly from Crude.** *Petroleum Science and Technology*, [s.l.], v. 26, n° 13, p. 1559–1570, 2008. ISSN: 1091-6466, DOI: 10.1080/10916460701272211.

BEAUCAGE, G. **Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 29, n° 2, p. 134–146, 1996. ISSN: 00218898, DOI: 10.1107/S0021889895011605.

BEAUCAGE, G.; SCHAEFER, D. W. **Structural studies of complex systems using small-angle scattering: a unified Guinier/power-law approach.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s.l.], v. 172–174, p. 797–805, 1994. ISSN: 00223093, DOI: 10.1016/0022-3093(94)90581-9.

BINKS, B. P.; CLINT, J. H. **Solid Wettability from Surface Energy Components: Relevance to Pickering Emulsions.** *Langmuir*, [s.l.], v. 18, n° 4, p. 1270–1273, 2002. ISSN: 07437463, DOI: 10.1021/LA011420K.

BRANDAL, Ø. et al. **Isolation and Characterization of Naphthenic Acids from a Metal Naphthenate Deposit: Molecular Properties at Oil-Water and Air-Water Interfaces.** *Journal of Dispersion Science and Technology*, [s.l.], v. 27, n° 3, p. 295–305, 2006. ISSN: 0193-2691, DOI: 10.1080/01932690500357909.

BRESSLER, I.; KOHLBRECHER, J.; THÜNEMANN, A. F. **SASfit: a**

**tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 48, n° 5, p. 1587–1598, 2015. ISSN: 1600-5767, DOI: 10.1107/S1600576715016544.

BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOYLE, M. N. **Naphthenic Acids.** *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [s.l.]: Wiley, 2000. DOI: 10.1002/0471238961.1401160802180905.a01.

BUCH, L. et al. **Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment**☆. *Fuel*, [s.l.], v. 82, n° 9, p. 1075–1084, 2003. ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00006-1.

CARLTON, H. et al. **In Situ Dimensional Characterization of Magnetic Nanoparticle Clusters during Induction Heating.** *Particle & Particle Systems Characterization*, [s.l.], v. 37, n° 1, p. 1900358, 2020. ISSN: 0934-0866, DOI: 10.1002/ppsc.201900358.

CHANG, Q. **Emulsion, Foam, and Gel.** Em: CHANG, Q. B. T.-C. and I. C. for W. Q. C. (Org.). *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*. London: Elsevier, 2016. p. 227–245. DOI: 10.1016/B978-0-12-809315-3.00011-6.

CHEN, X.-B. et al. **Distribution of nitrogen and oxygen compounds in shale oil distillates and their catalytic cracking performance.** *Petroleum Science*, [s.l.], v. 17, n° 6, p. 1764–1778, 2020. ISSN: 1672-5107, DOI: 10.1007/s12182-020-00508-z.

CHO, Y. et al. **Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 26, n° 5, p. 2558–2565, 2012. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef201312m.

CLINGENPEEL, A. C. et al. **Fractionation of Interfacial Material Reveals a Continuum of Acidic Species That Contribute to Stable Emulsion Formation.** *Energy and Fuels*, [s.l.], v. 31, n° 6, p. 5933–5939, 2017. ISSN: 15205029, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00490.

COLATI, K. A. P. et al. **Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization**

**FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS).** *Fuel*, [s.l.], v. 108, p. 647–655, 2013. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2013.02.007.

CUNHA, R. D. et al. **Naphthenic Acids Aggregation: The Role of Salinity.** *Computation*, [s.l.], v. 10, n° 10, p. 170, 2022. ISSN: 20793197, DOI: 10.3390/COMPUTATION10100170/S1.

D. FENNELL EVANS; HAKÅN WENNERSTRÖM. **Surface chemistry and monolayers.** Em: FENDLER, J. H. (Org.). *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet.* New York: VCH Publisher, 1994. v. 8, p. 43. ISBN: 1-56081-525-6, ISSN: 0935-9648.

DALMASCHIO, G. P. et al. **Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry.** *Fuel*, [s.l.], v. 115, p. 190–202, 2014. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.008.

DUNCKE, A. C. P. et al. **Liquid Crystal Observations in Emulsion Fractions from Brazilian Crude Oils by Polarized Light Microscopy.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 30, n° 5, p. 3815–3820, 2016. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02943.

ELKHATIB, O.; ZHANG, B.; GOUAL, L. **New Insights into Asphaltene Structure and Aggregation by High-Resolution Microscopy.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 36, n° 16, p. 8692–8700, 2022. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c00925.

ESE, M.; KILPATRICK, P. K. **Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap:Acid Ratio.** *Journal of Dispersion Science and Technology*, [s.l.], v. 25, n° 3, p. 253–261, 2004. ISSN: 0193-2691, DOI: 10.1081/DIS-120038634.

FACANALI, R. et al. **Naphthenic Acids: Formation, Role in Emulsion Stability, and Recent Advances in Mass Spectrometry-Based Analytical Methods.** *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, [s.l.], v. 2021, 2021. ISSN: 20908873, DOI: 10.1155/2021/6078084.

FAMEAU, A. L.; SAINT-JALMES, A. **Non-aqueous foams: Current understanding on the formation and stability mechanisms.** *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 247, p. 454–464, 2017. ISSN:

00018686, DOI: 10.1016/j.cis.2017.02.007.

FOSSSEN, M. et al. **Solubility parameters based on IR and NIR spectra: I. Correlation to polar solutes and binary systems.** *Journal of Dispersion Science and Technology*, [s.l.], v. 26, n° 2, p. 227–241, 2005. ISSN: 01932691, DOI: 10.1081/DIS-200045605.

GE, L. et al. **Formation of Vesicles and Micelles in Aqueous Systems of Tetrameric Acids as Determined by Dynamic Light Scattering.** *Journal of Dispersion Science and Technology*, [s.l.], v. 32, n° 11, p. 1582–1591, 2011. ISSN: 0193-2691, DOI: 10.1080/01932691.2010.527814.

GOUAL, L.; ZHANG, B.; RAHHAM, Y. **Nanoscale Characterization of Thin Films at Oil/Water Interfaces and Implications to Emulsion Stability.** [s.l.], v. 35, p. 455, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03466.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J.; VINDSTAD, J. E. **Oil/Water-Partitioning and Interfacial Behavior of Naphthenic Acids.** *Journal of Dispersion Science and Technology*, [s.l.], v. 24, n° 6, p. 789–801, 2003. ISSN: 0193-2691, DOI: 10.1081/DIS-120025547.

HE, C. et al. **Revealing the non-covalent interactions between oxygen-containing demulsifiers and interfacially active asphaltenes: A multi-level computational simulation.** *Fuel*, [s.l.], v. 329, p. 125375, 2022. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125375.

HE, L. et al. **Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications.** *Chemical Society Reviews*, [s.l.], v. 44, n° 15, p. 5446–5494, 2015. ISSN: 0306-0012, DOI: 10.1039/C5CS00102A.

HEADLEY, J. V. et al. **Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents.** *Analytical Chemistry*, [s.l.], v. 79, n° 16, p. 6222–6229, 2007. ISSN: 0003-2700, DOI: 10.1021/ac070905w.

HEMMINGSEN, P. V. et al. **Structural characterization and interfacial behavior of acidic compounds extracted from a North Sea oil.** *Energy and Fuels*, [s.l.], v. 20, n° 5, p. 1980–1987, 2006. ISSN: 08870624, DOI: 10.1021/ef0504321.

HOLMBERG, K. et al. **Emulsions and Emulsifiers.** *Surfactants and*

*Polymers in Aqueous Solution*. [s.l.]: Wiley, 2002. p. 451–471. DOI: 10.1002/0470856424.ch21.

HWANG, J. et al. **Distance-Dependent Attractive and Repulsive Interactions of Bulky Alkyl Groups**. *Angewandte Chemie International Edition*, [s.l.], v. 55, n° 28, p. 8086–8089, 2016. ISSN: 1521-3773, DOI: 10.1002/ANIE.201602752.

JARVIS, J. M. et al. **Novel Method To Isolate Interfacial Material**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 29, n° 11, p. 7058–7064, 2015. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01787.

JIANG, H.; SHENG, Y.; NGAI, T. **Pickering emulsions: Versatility of colloidal particles and recent applications**. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, [s.l.], v. 49, p. 1–15, 2020. ISSN: 1359-0294, DOI: 10.1016/J.COCIS.2020.04.010.

KLEIN, G. C. et al. **Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. II. Detailed Compositional Comparison of Asphaltenes Deposit to Its Crude Oil Counterpart for Two Geographically Different Crude Oils by ESI FT-ICR MS**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 20, n° 5, p. 1973–1979, 2006. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef0600208.

KNUDSEN, K. D. et al. **Mixed micelles of tetrameric acids and naphthenic acids in water**. *Energy and Fuels*, [s.l.], v. 28, n° 7, p. 4469–4479, 2014. ISSN: 15205029, DOI: 10.1021/ef500770z.

KYREY, T. et al. **Inner structure and dynamics of microgels with low and medium crosslinker content prepared *via* surfactant-free precipitation polymerization and continuous monomer feeding approach**. *Soft Matter*, [s.l.], v. 15, n° 32, p. 6536–6546, 2019. ISSN: 1744-683X, DOI: 10.1039/C9SM01161G.

LALLI, P. M. et al. **Functional Isomers in Petroleum Emulsion Interfacial Material Revealed by Ion Mobility Mass Spectrometry and Collision-Induced Dissociation**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 31, n° 1, p. 311–318, 2017. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02411.

LANGVIN, D.; ARGILLIER, J.-F. **Interfacial behavior of asphaltenes**. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 233, p. 83–93, 2016. ISSN: 00018686, DOI: 10.1016/j.cis.2015.10.005.

LAREDO, G. **Nitrogen compounds characterization in**

**atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes.** *Fuel*, [s.l.], v. 81, n° 10, p. 1341–1350, 2002. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00047-9.

LAURIER L. SCHRAMM. **Colloid Stability.** *Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols*. [s.l.]: Wiley, 2014. p. 163–208. DOI: 10.1002/9783527679478.ch5.

LEMAHIEU, G. et al. **Extraction of Crude Oil Endogenous Surfactants by an Optimum Three-Phase Microemulsion System: Relation between Interfacial Behavior and a Molecular Fingerprint Obtained by Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 35, n° 21, p. 17522–17535, 2021. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02524.

LI, Y. et al. **Effects of Asphaltene Concentration and Test Temperature on the Stability of Water-in-Model Waxy Crude Oil Emulsions.** *ACS Omega*, [s.l.], v. 7, n° 9, p. 8023–8035, 2022. ISSN: 2470-1343, DOI: 10.1021/acsomega.1c07174.

LIGIERO, L. M.; BOURIAT, P. et al. **Characterization of Crude Oil Interfacial Material Isolated by the Wet Silica Method. Part 1: Gel Permeation Chromatography Inductively Coupled Plasma High-Resolution Mass Spectrometry Analysis.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 31, n° 2, p. 1065–1071, 2017. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02899.

LIGIERO, L. M.; DICHARRY, C. et al. **Characterization of Crude Oil Interfacial Material Isolated by the Wet Silica Method. Part 2: Dilatational and Shear Interfacial Properties.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 31, n° 2, p. 1072–1081, 2017. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02897.

MAAREF, S.; AYATOLLAHI, S. **The effect of brine salinity on water-in-oil emulsion stability through droplet size distribution analysis: A case study.** *Journal of Dispersion Science and Technology*, [s.l.], v. 39, n° 5, p. 721–733, 2018. ISSN: 15322351, DOI: 10.1080/01932691.2017.1386569.

MAPOLELO, M. M. et al. **Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass**

**spectrometry.** *International Journal of Mass Spectrometry*, [s.l.], v. 300, n° 2–3, p. 149–157, 2011. ISSN: 13873806, DOI: 10.1016/j.ijms.2010.06.005.

MARTIN, J. E.; HURD, A. J. **Scattering from fractals.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 20, n° 2, p. 61–78, 1987. ISSN: 1600-5767, DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889887087107>.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. **Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions.** *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 196, n° 1, p. 23–34, 1997. ISSN: 00219797, DOI: 10.1006/jcis.1997.5177.

MORANTES, L. R.; PERCEBOM, A. M.; MEJÍA-OSPINO, E. **On the molecular basis of aggregation and stability of Colombian asphaltenes and their subfractions.** *Fuel*, [s.l.], v. 241, p. 542–549, 2019. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2018.12.028.

MORENO-CALVO, E. et al. **Competing Intermolecular Interactions in the High-Temperature Solid Phases of Even Saturated Carboxylic Acids (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>H to C<sub>20</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>H).** *Chemistry – A European Journal*, [s.l.], v. 15, n° 47, p. 13141–13149, 2009. ISSN: 1521-3765, DOI: 10.1002/CHEM.200901831.

MORGAN, V. G. et al. **Droplet size distribution in water-crude oil emulsions by low-field NMR.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, [s.l.], v. 30, n° 8, p. 1587–1597, 2019. ISSN: 16784790, DOI: 10.21577/0103-5053.20190057.

MURGICH, J. **Petroleum Science and Technology INTERMOLECULAR FORCES IN AGGREGATES OF ASPHALTENES AND RESINS.** *FORCES IN AGGREGATES OF ASPHALTENES AND RESINS*, *Petroleum Science and Technology*, [s.l.], v. 20, p. 983–997, 2002. ISSN: 1532-2459, DOI: 10.1081/LFT-120003692.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. **Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery.** *Petroleum*, [s.l.], v. 3, n° 2, p. 197–211, 2017. ISSN: 24056561, DOI: 10.1016/j.petlm.2016.11.007.

NISHIWAKI, Y.; SATO, Y.; KUMASAKI, M. **Stabilization effects of surfactants on aging of Mg powder with ammonium perchlorate in water.** *Science and Technology of Energetic Materials*, [s.l.], v. 82, n° 4, p. 109–114, 2021. ISSN: 1347-9466, DOI: 10.34571/STEM.82.4\_109.

NORRMAN, K. et al. **Isolation and Characterization of Surface-Active Components in Crude Oil—Toward Their Application as Demulsifiers**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 34, n° 11, p. 13650–13663, 2020. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02329.

OLIVEIRA, C.; PEDERSEN, J. **SUPERSAXS program package for data treatment, analysis, and modeling**. Instituto de Física - Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <<https://portal.if.usp.br/gfcx/pt-br/node/354>>. Acesso em: 14/fev./23.

PAUCHARD, V.; SJÖBLOM, J.; KOKAL, S.; BOURIAT, P.; DICHARRY, C.; MÜLLER, H.; HAJJI, A. Al. **Role of naphthenic acids in emulsion tightness for a low-total-acid-number (TAN)/high-asphaltenes oil**. *Energy and Fuels*, [s.l.], v. 23, n° 3, p. 1269–1279, 2009. ISSN: 08870624, DOI: 10.1021/ef800615e.

PAUCHARD, V.; SJÖBLOM, J.; KOKAL, S.; BOURIAT, P.; DICHARRY, C.; MÜLLER, H.; AL-HAJJI, A. **Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low-Total-Acid-Number (TAN)/High-Asphaltenes Oil**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 23, n° 3, p. 1269–1279, 2009. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef800615e.

PAVIA, D. L. et al. **Chapter 2. Infrared Spectroscopy**. *Introduction to Spectroscopy*. 5th ed. Stamford: Cengage Learning, 2015. p. 14–106. ISBN: 9781285460123.

PEREIRA, T. M. C. et al. **An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry – APPI(±)FT-ICR MS**. *Fuel*, [s.l.], v. 118, p. 348–357, 2014. ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2013.10.062.

PICKERING, S. U. **CXCVI.—Emulsions**. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, [s.l.], v. 91, n° 0, p. 2001–2021, 1907. ISSN: 0368-1645, DOI: 10.1039/CT9079102001.

PINTO, F. E. et al. **Asphaltenes subfractions characterization and calculation of their solubility parameter using ESI(-) FT-ICR MS: Part II**. *Fuel*, [s.l.], v. 312, p. 122864, 2022. ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2021.122864.

PURCELL, J. M. et al. **Atmospheric pressure photoionization**

**proton transfer for complex organic mixtures investigated by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, [s.l.], v. 18, n° 9, p. 1682–1689, 2007. ISSN: 1044-0305, DOI: 10.1016/j.jasms.2007.07.001.

QIAO, P. et al. **Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 31, n° 4, p. 3330–3337, 2017. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02401.

RAHHAM, Y.; RANE, K.; GOUAL, L. **Characterization of the Interfacial Material in Asphaltenes Responsible for Oil/Water Emulsion Stability.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 34, n° 11, p. 13871–13882, 2020. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c02656.

RAKHMATULLIN, I. Z. et al. **Qualitative and quantitative analysis of oil samples extracted from some Bashkortostan and Tatarstan oilfields based on NMR spectroscopy data.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s.l.], v. 156, p. 12–18, 2017. ISSN: 0920-4105, DOI: 10.1016/J.PETROL.2017.04.041.

RAKHMATULLIN, I. Z. et al. **Application of high resolution NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s.l.], v. 168, p. 256–262, 2018. ISSN: 09204105, DOI: 10.1016/j.petrol.2018.05.011.

REN, L. et al. **Separation and Characterization of Sulfoxides in Crude Oils.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 33, n° 2, p. 796–804, 2019. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b03494.

RODRIGUEZ, J.; TIERNEY, J. W.; WENDER, I. **Evaluation of a delayed coking process by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C n.m.r. spectroscopy: 2. Detailed interpretation of liquid n.m.r. spectra.** *Fuel*, [s.l.], v. 73, n° 12, p. 1870–1875, 1994. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/0016-2361(94)90214-3.

ROMÃO, W. et al. **Isolation of interfacially active molecules from Brazilian oils and characterization by high resolution analytical techniques.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, [s.l.], p. 1–12, 2023. ISSN: 0104-6632, DOI: 10.1007/s43153-023-00341-y.

ROWLAND, S. M. et al. **Solid-Phase Extraction Fractionation To**

**Extend the Characterization of Naphthenic Acids in Crude Oil by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 28, n° 8, p. 5043–5048, 2014. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef5015023.

SAAD, M. A. et al. **An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions.** *Processes*, [s.l.], v. 7, n° 7, p. 470, 2019. ISSN: 2227-9717, DOI: 10.3390/pr7070470.

SALEHZADEH, M. et al. **In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions.** *Fuel*, [s.l.], v. 324, p. 124525, 2022. ISSN: 0016-2361, DOI: 10.1016/J.FUEL.2022.124525.

SCHAEFER, D. W. et al. **Structure of Random Materials.** [s.l.]: Springer, Berlin, Heidelberg, 1985. p. 31–37. DOI: 10.1007/978-3-642-93301-1\_5.

SCHMIDT, P. W. **Small-angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 24, n° 5, p. 414–435, 1991. ISSN: 00218898, DOI: 10.1107/S0021889891003400.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. **NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis.** *Nature Methods* 2012 9:7, [s.l.], v. 9, n° 7, p. 671–675, 2012. ISSN: 1548-7105, DOI: 10.1038/NMETH.2089.

SENL, A. **Liquid-liquid equilibria for ternary systems of (water + carboxylic acid + 1-octanol) at 293.15 K: Modeling phase equilibria using a solvatochromic approach.** *Fluid Phase Equilibria*, [s.l.], v. 227, n° 1, p. 87–96, 2005. ISSN: 03783812, DOI: 10.1016/j.fluid.2004.10.029.

SHI, Q. et al. **Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 24, n° 4, p. 2545–2553, 2010. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef901564e.

SHI, Q.; WU, J. **Review on Sulfur Compounds in Petroleum and Its Products: State-of-the-Art and Perspectives.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v.

35, n° 18, p. 14445–14461, 2021. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02229.

SILVA, J. da C. et al. **Chemical Characterization and Interfacial Activity of Molecules Isolated from Brazilian Oils by Adsorption onto Wet Silica Particles.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 34, n° 11, p. 13552–13565, 2020. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01781.

\_\_\_\_\_. **Isolation and Characterization of Interfacially Active Molecules from Asphaltene and Maltene Fractions.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 37, n° 14, p. 10155–10165, 2023. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c00258.

SIMON, S. et al. **Aggregation of tetrameric acids in aqueous media studied by small-angle neutron scattering.** *Journal of Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 394, n° 1, p. 277–283, 2013. ISSN: 00219797, DOI: 10.1016/j.jcis.2012.12.012.

STANFORD, L. A. et al. **Detailed Elemental Compositions of Emulsion Interfacial Material versus Parent Oil for Nine Geographically Distinct Light, Medium, and Heavy Crude Oils, Detected by Negative- and Positive-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.** *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 21, n° 2, p. 973–981, 2007. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef060292a.

SZCZERBA, W. et al. **SAXS analysis of single- and multi-core iron oxide magnetic nanoparticles.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 50, n° 2, p. 481–488, 2017. ISSN: 1600-5767, DOI: 10.1107/S1600576717002370.

SZKLO, A. S. et al. **Placing Brazil's heavy acid oils on international markets.** *Energy Policy*, [s.l.], v. 34, n° 6, p. 692–705, 2006. ISSN: 0301-4215, DOI: 10.1016/J.ENPOL.2004.07.001.

TEIXEIRA, J. **Small-angle scattering by fractal systems.** *Journal of Applied Crystallography*, [s.l.], v. 21, n° 6, p. 781–785, 1988. ISSN: 0021-8898, DOI: 10.1107/S0021889888000263.

TEKLEBRHAN, R. B. et al. **Role of Naphthenic Acids in Controlling Self-Aggregation of a Polyaromatic Compound in Toluene.** *The Journal of Physical Chemistry B*, [s.l.], v. 120, n° 14, p. 3516–3526,

2016. ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10082.

TULLY, P. S. **Sulfonic Acids**. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. [s.l.]: [s.n.], 2000. ISBN: 9780471238966, DOI: <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921120620211212.a01>.

UMAR, A. A. et al. **A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s.l.], v. 165, n° March, p. 673–690, 2018. ISSN: 09204105, DOI: 10.1016/j.petrol.2018.03.014.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. **Molecular Origins of Heavy Crude Oil Interfacial Activity Part 2: Fundamental Interfacial Properties of Model Naphthenic Acids and Naphthenic Acids Separated from Heavy Crude Oils**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 21, n° 1, p. 199–204, 2007a. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef060425s.

\_\_\_\_\_. **Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 1: Fundamental Interfacial Properties of Asphaltenes Derived from Heavy Crude Oils and Their Correlation To Chemical Composition**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 21, n° 1, p. 195–198, 2007b. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef0604240.

WANG, X.; GU, Y. **Characterization of Precipitated Asphaltenes and Deasphalted Oils of the Medium Crude Oil–CO<sub>2</sub> and Medium Crude Oil–*n*-Pentane Systems**. *Energy & Fuels*, [s.l.], v. 25, n° 11, p. 5232–5241, 2011. ISSN: 0887-0624, DOI: 10.1021/ef201131n.

WILLIAM C. GRIFFIN. **Classification of Surface-Active Agents by “HLB”**. *Journal of Cosmetic Science*, [s.l.], v. 1, n° 5, p. 311–326, 1949.

\_\_\_\_\_. **Calculation of HLB Values of Non-ionic Surfactants**. *Journal of Society of Cosmetic Chemists*, [s.l.], v. 5, n° 4, p. 249–256, 1954.

YANG, C. et al. **Characterization of naphthenic acids in crude oils and refined petroleum products**. *Fuel*, [s.l.], v. 255, p. 115849, 2019. ISSN: 00162361, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115849.

ZHANG, Y. et al. **Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis**. *Energy and Fuels*, [s.l.], v. 34, n° 8, p. 9094–9107, 2020. ISSN: 15205029, DOI: 10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C01564/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF0C

01564\_0006.GIF.

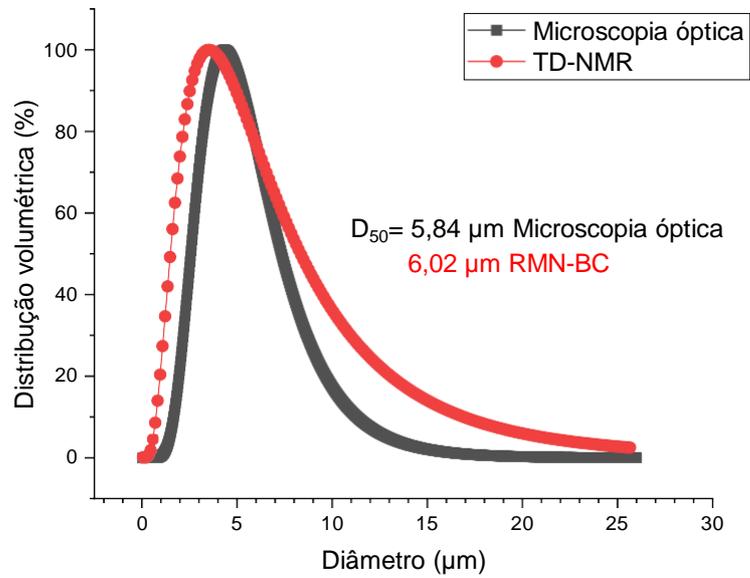
ZHAO, R.; ZHANG, R. Q. **A new insight into  $\pi$ - $\pi$  stacking involving remarkable orbital interactions.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, [s.l.], v. 18, n° 36, p. 25452–25457, 2016. ISSN: 1463-9084, DOI: 10.1039/C6CP05485D.

ZOLFAGHARI, R. et al. **Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry.** *Separation and Purification Technology*, [s.l.], v. 170, p. 377–407, 2016. ISSN: 13835866, DOI: 10.1016/j.seppur.2016.06.026.

## 7.

## Anexos

## Anexo 1



Similitude do diâmetro da gota obtido por microscopia óptica e RMN-BC da emulsão A/O (salmoura e óleo cru) preparada nas condições da seção 3.2.

## Anexo 2

O1		O2		O3		ONAF1		OIMF1		OIMF2		OIMF3		NA1		IM1		IM2		IM3	
1/λ	Altura																				
cm <sup>-1</sup>	u.a.																				
700	0,01	700	0,01	700	0,01	699	0,02	701	0,11	700	0,02	700	0,02	476	0,04	694	0,11	695	0,04	695	0,05
722	0,07	722	0,08	722	0,08	722	0,06	723	0,14	722	0,09	722	0,09	723	0,05	721	0,05	720	0,06	720	0,06
744	0,06	743	0,06	744	0,04	743	0,07	744	0,07	742	0,06	742	0,06	745	0,31	728	0,20	728	0,09	728	0,10
754	0,02	753	0,01	754	0,02	752	0,01	756	0,34	754	0,01	754	0,02	763	0,04	744	0,06	745	0,04	743	0,04
812	0,05	765	0,01	812	0,03	765	0,02	766	0,00	766	0,02	766	0,02	772	0,03	754	0,00	756	0,01	759	0,00
872	0,03	765	0,01	1002	0,00	811	0,06	811	0,01	812	0,04	812	0,03	810	0,15	807	0,08	812	0,05	812	0,05
889	0,01	811	0,03	1032	0,01	871	0,03	873	0,05	872	0,02	872	0,02	870	0,07	870	0,05	872	0,04	871	0,03
1002	0,02	871	0,02	1364	0,04	1020	0,01	1015	0,03	1002	0,00	1002	0,00	945	0,01	1016	0,27	1014	0,21	1416	0,03
1032	0,03	1015	0,01	1376	0,13	1032	0,01	1030	0,03	1031	0,01	1032	0,01	964	0,09	1032	0,03	1032	0,04	1014	0,19
1364	0,04	1030	0,01	1443	0,15	1365	0,05	1364	0,17	1364	0,04	1364	0,04	1000	0,25	1260	0,04	1364	0,06	1032	0,02
1376	0,16	1376	0,15	1457	0,20	1376	0,16	1377	0,37	1376	0,14	1376	0,13	1034	0,04	1364	0,05	1376	0,13	1103	0,02
1443	0,19	1442	0,14	1466	0,16	1442	0,16	1445	0,04	1443	0,15	1443	0,14	1363	0,05	1376	0,14	1415	0,02	1261	0,03
1457	0,21	1457	0,23	1600	0,02	1456	0,25	1461	0,04	1457	0,20	1457	0,20	1377	0,21	1416	0,04	1442	0,20	1364	0,05
1466	0,16	1466	0,15	1698	0,01	1466	0,15	1493	0,01	1466	0,17	1466	0,16	1421	0,13	1442	0,27	1455	0,23	1376	0,13
1600	0,04	1605	0,02	2851	0,57	1604	0,03	1603	0,60	1600	0,02	1600	0,02	1440	0,28	1456	0,23	1466	0,14	1440	0,21
1698	0,02	1695	0,01	2871	0,13	1698	0,01	1687	0,25	1698	0,01	1698	0,01	1454	0,42	1466	0,20	1600	0,13	1456	0,27
2851	0,62	2850	0,60	2895	0,43	2852	0,55	2851	0,29	2851	0,57	2851	0,57	1466	0,22	1495	0,02	1658	0,17	1466	0,14
2871	0,16	2869	0,25	2921	0,77	2870	0,14	2872	0,93	2871	0,13	2871	0,13	1506	0,04	1600	0,17	1698	0,08	1495	0,01
2895	0,39	2896	0,25	2952	0,38	2897	0,49	2904	0,37	2895	0,43	2895	0,42	1579	0,02	1654	0,12	2851	0,60	1600	0,14
2921	0,77	2921	0,89			2921	0,72	2926	0,03	2921	0,76	2921	0,76	1597	0,17	1698	0,11	2869	0,17	1657	0,21
2952	0,45	2956	0,33			2952	0,46	2954	0,07	2952	0,38	2952	0,38	1614	0,05	2851	0,60	2895	0,33	1698	0,09

2922	0,79	1643	0,23	2870	0,17	2920	0,84	2851	0,63
2954	0,39	1672	0,03	2895	0,39	2952	0,38	2871	0,13
		1705	0,34	2921	0,80	3236	0,04	2896	0,39
		2853	0,55	2952	0,42	3417	0,07	2921	0,79
		2870	0,15	3236	0,04			2952	0,39
		2895	0,36	3411	0,03			3400	0,18
		2923	0,74					3226	0,04
		2955	0,51						
		3015	0,04						
		3053	0,04						
		3208	0,03						
		3331	0,06						
		3418	0,00						
		2957	0,36						
		3016	0,03						
		3052	0,04						
		3206	0,05						
		3317	0,05						

---