

ESTUDO DE PETRÓLEO POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

Mayara Oliveira Fonseca; Rocicler Oliveira Holanda; Francisco Carlos Carneiro Soares Salomão.

Universidade Estadual do Ceará – Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos – FAFIDAM,
mayara.fonseca@aluno.uece.br

Universidade Estadual do Ceará - Faculdade de Educação, Ciências e Letras de Iguatu – FECLI,
rocicler.holanda@uece.br

Universidade Estadual do Ceará – Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos – FAFIDAM,
carlos.salomao@uece.br

Introdução

Compreender a dinâmica, as características e a morfologia do petróleo em nível de micro-nano-escala são a chave para assegurar uma melhor recuperação, transporte e usabilidade do petróleo bruto e pesado [1,2]. Neste trabalho, vamos investigar a morfologia em escala micro-nano-métrica de amostras de petróleo cru, por microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), através das imagens de fase, que são as mais apropriadas para isto. Também vamos determinar a densidade de carga superficial dos asfaltenos obtidos a partir das amostras de petróleo cru, usando microscopia de força eletrostática (EFM – *Electrostatic Force Microscopy*) bem como um modelo teórico apropriado [3]. Para sistemas aquosos, a carga de asfaltenos demonstra uma forte dependência do pH e da concentração de sal, indicando que uma possível ionização dos grupos de superfície leva a este carregamento. Pelo contrário, para o asfalteno em meios não polares (por exemplo, tolueno e heptano), acredita-se que a carga nativa do asfalteno é central para ditar esse carregamento. Esta carga nativa é a carga independente do solvente ou a carga do asfalteno no ar [4]. As vantagens de nossas medidas estão em fornecer a quantificação direta da carga nativa dos asfaltenos, não da medida das mobilidades de asfaltenos, o que, por sua vez, requer especificação da distribuição de tamanho de asfalteno, que não é uniforme. Medições semelhantes em um solvente podem introduzir um valor dependente do solvente, proibindo assim não apenas a quantificação exata dessa carga nativa, mas também a compreensão do papel específico do solvente. Nossa medida, portanto, fornecerá uma ferramenta útil para quantificar a carga de asfaltenos em solventes não polares e classificar os óleos brutos e pesados pela densidade de carga de asfaltenos.

Metodologia

Primeiramente, para as medidas de AFM, cada amostra de óleo cru foi gotejada sobre lâmina de vidro, aquecida até 100 °C e deixada para esfriar durante 24 h. Este procedimento forma um filme fino que permite a medida de AFM. A segunda parte da preparação das amostras foi separar os asfaltenos do petróleo. Neste processo, uma gota de petróleo cru é diluída em N-heptano, centrifugada em seguida separamos o precipitado que contém os asfaltenos. A amostra de asfaleno é depositada sobre lamina de vidro para as medidas de EFM.

As medidas de AFM, modo contato intermitente, nas lâminas com petróleo cru e EFM nas lâminas com asfaltenos foram obtidas utilizando o sistema ASYLUM MFP-3D-BIO, com pontas de constante de força $k = 2,8$ N/m, frequência de oscilação livre $f_0 = 75$ Hz e raio $r = 20$ nm. Para a identificação dos componentes do petróleo, utilizamos as imagens de AFM-Fase e para a determinação da densidade de cargas dos asfaltenos, observamos a variação da frequência de oscilação da ponta como função da distância entre a ponta e a amostra e em seguida esses dados forma ajustados com o modelo teórico.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra uma imagem AFM-Fase de uma amostra de petróleo cru pesado (amostra 1). Podemos identificar nos círculos, a estrutura dos asfaltenos no centro (mais escuro) cercado pelas resinas (vermelho escuro) e os compostos aromáticos (escuros) todos envolvidos pela parafina (mas claro).

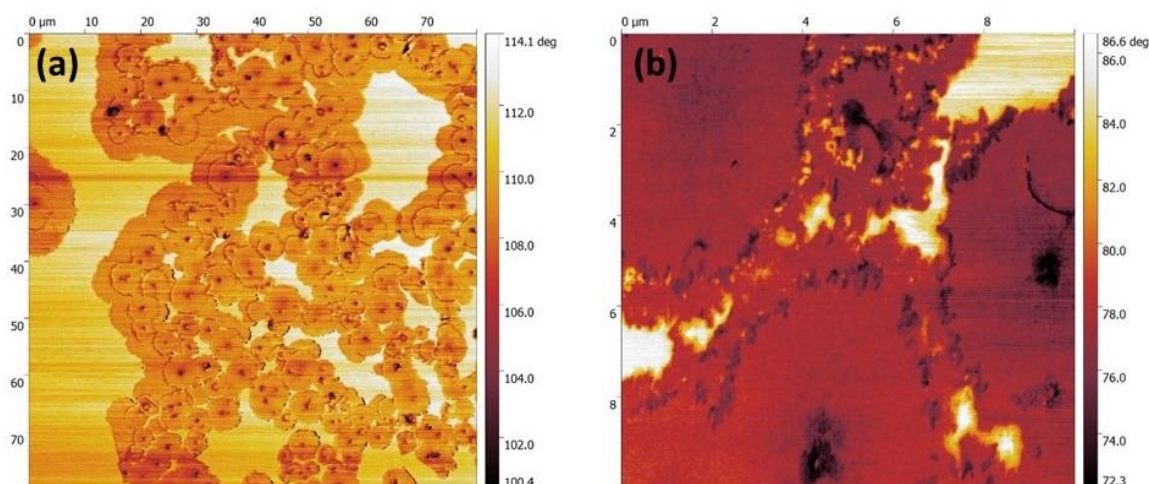


Figura 1: Imagens AFM – fase da amostra 1 (a) tamanho de varredura (80 x 80 μm), (b) (10 x 10 μm).

Na figura 2 temos uma imagem AFM-Fase de outra amostra de petróleo cru (amostra 2), que nos permite observar a diferença na conformação morfológica dos componentes do petróleo comparado com a amostra 1. Embora ambas as amostras apresentem os círculos com asfaltenos, resinas e aromáticos envolvidos por parafina, como o esquema na figura 3, os tamanhos dos círculos e a forma como se arranjam são diferentes.

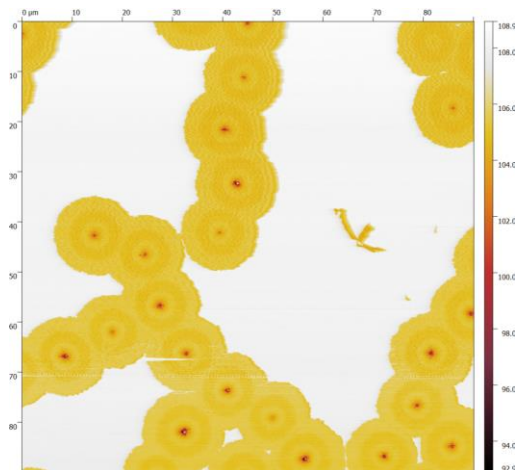


Figura 2: Imagens AFM – fase da amostra 2 com tamanho de varredura (80 x 80 μm)

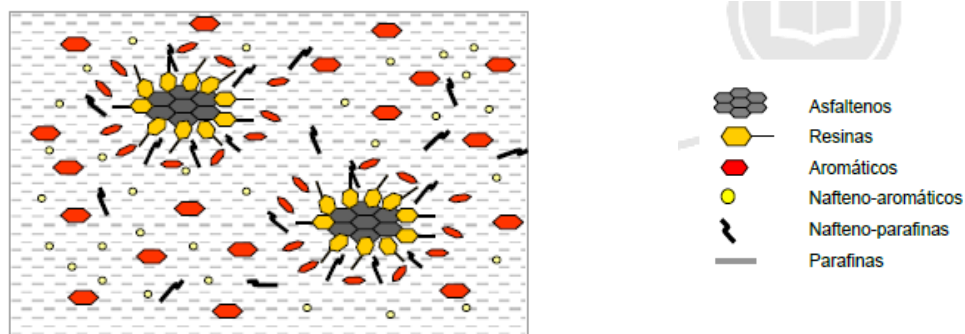


Figura 3: Esquema com os principais componentes do petróleo.

A figura 4 mostra a imagem AFM (a) e EFM (b) da amostra de asfalto 1, onde podemos perceber que o deslocamento da frequência da medida de EFM está presente nos nano-agregados de asfaltenos e que quanto maior o tamanho do nano-agregado, maior é o deslocamento da frequência EFM. Esse deslocamento de frequência EFM indica a presença de cargas superficiais [5].

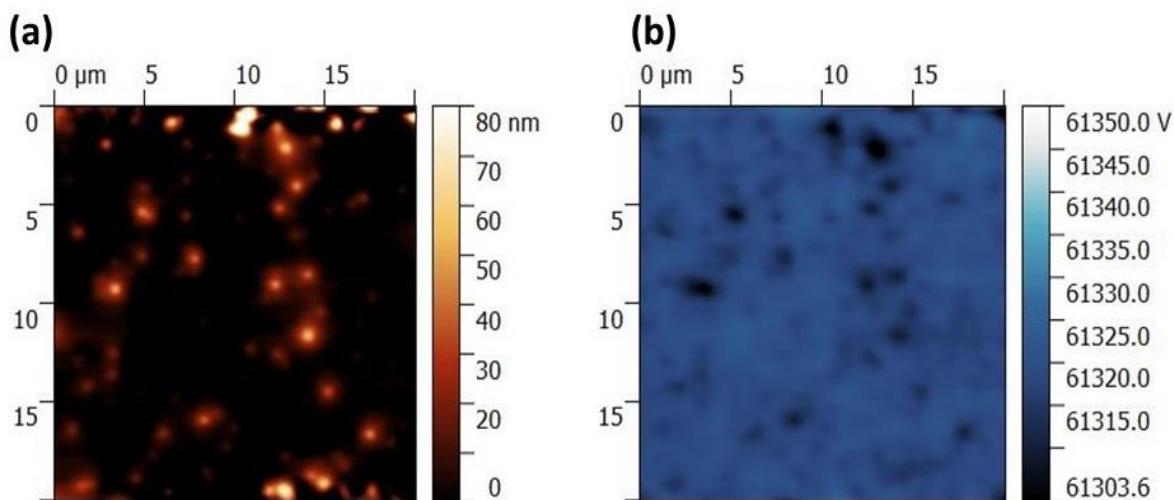


Figura 4: Imagens de (a) AFM - altura e (b) do deslocamento da frequência (EFM), da amostra de asfaltenos 1.

A figura 5 (a) e (b) mostra uma imagem AFM e EFM respectivamente da amostra de asfalto 2. Semelhante as imagens da amostra 1, as imagens apresentam os nano-agregados de asfaltenos com diferentes tamanhos e deslocamento de frequência EFM. Entretanto, os tamanhos dos nano-agregados e o sinal EFM são maiores para a amostra de asfaltenos 2.

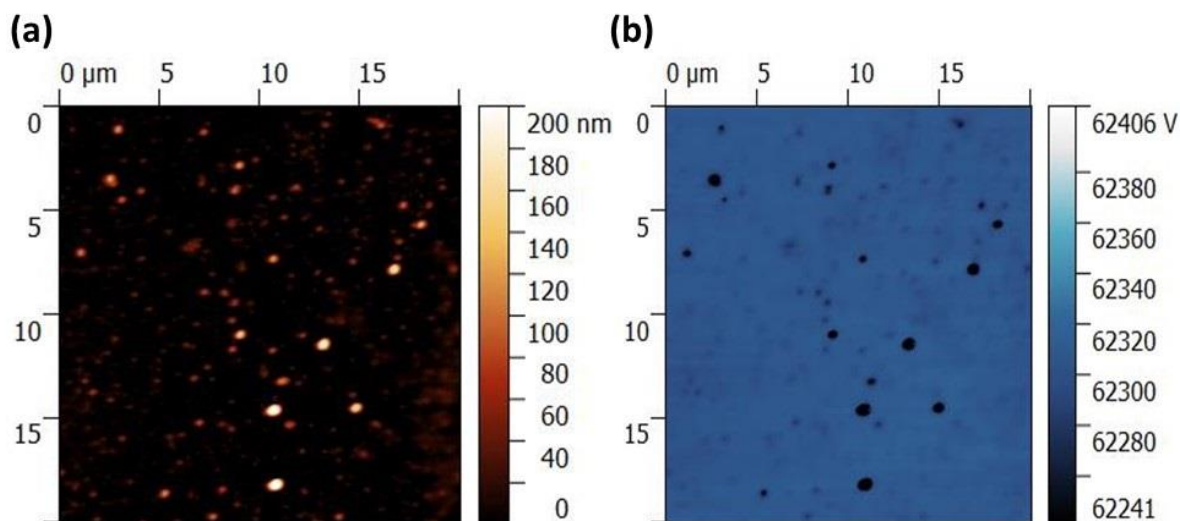


Figura 5: Imagens de (a) AFM - altura e (b) do deslocamento da frequência (EFM), da amostra de asfaltenos 2.

A figura 6 mostra o melhor ajuste das medidas de EFM variando a distância entre a ponta e a amostra com o modelo teórico já conhecido da literatura [3]. A partir do ajuste de cada curva, obtemos a densidade superficial de cargas da amostra 1 de $37,4 \text{ nC/cm}^2$ e para a amostra 2 de $63,5 \text{ nC/cm}^2$.

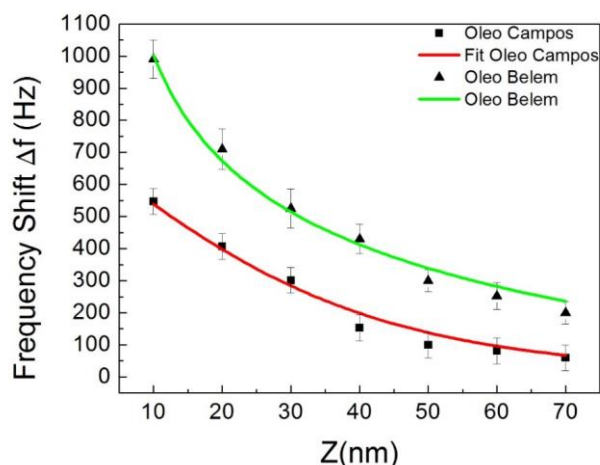


Figura 6: Gráfico com o ajuste das medidas dos deslocamentos da frequência da amostra 1 (quadrado) e da amostra 2 (triângulo) com as respectivas curvas de ajuste do modelo teórico.

Conclusões

Com este trabalho, que ainda está em fase inicial, podemos mostrar que é possível caracterizarmos e até mesmo classificarmos óleos pesados pela sua morfologia, via AFM-Fase bem como pela densidade superficial dos respectivos asfaltenos presentes nas amostras de óleo. Para prosseguirmos com a pesquisa, vamos caracterizar mais amostras de petróleo para fazermos uma classificação via Microscopia de varredura por sonda.

Referências Bibliográficas.

- [1] SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**; 4th ed.; CRC press/Taylor and Francis: Boca Raton, Florida, 2007.
- [2] MULLINS, O. C. **The Asphaltenes**. Annu. Rev. Anal. Chem. 2011, 4, 393-418.
- [3] RAVI GAIKWAD, AHARNISH HANDE, SIDDHARTHA DAS, SUSHANTA K. MITRA, AND THOMAS THUNDAT. **Determination of Charge on Asphaltene Nanoaggregates in Air Using Electrostatic Force Microscopy**. Langmuir (2015) 31, 679 - 684.
- [4] SZYMULA, M.; JANUSZ, W.; JABLORISKI, J. **Electrochemical Properties of Asphaltene Particles in Aqueous Solutions**. J. Dispers. Sci. Technol. 2000, 21, 785-802.
- [5] PAUL GIRARD. **Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors**. Nanotechnology. (2001) 12, 485-490.