

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES ASFÁLTICAS OBTIDAS POR DIFERENTES ALCANOS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

AUTORES:

Larissa Gomes Nunes¹, Iago Filipe Oliveira^{1,2}, Juliana Faccin de Conto¹, André Polloni¹, Elton Franceschi^{1,2}, Gustavo Borges^{1,2}, Cláudio Dariva^{1,2}.

INSTITUIÇÃO:

¹NUESC/ITP, Av. Murilo Dantas, 300, Prédio do Nuesc, Aracaju-SE, 49032-490, Brasil.

²PEP/PBI/Universidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas, 300, Prédio do Nuesc, Aracaju-SE, 49032-490, Brasil.

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES ASFÁLTICAS OBTIDAS POR DIFERENTES ALCANOS UTILIZANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Abstract

Asphaltenes are the most complex and heavy fraction of crude oil. They are not a homogeneous fraction, but composed of polydisperse molecules in molecular weight, structure and functionality. They are insoluble in paraffinic hydrocarbons and soluble in aromatics. Even at low concentrations, asphaltenes tend to aggregate and precipitate, causing problems in oil chain processes. Recent researches have used the Atomic Force Microscopy (AFM) technique to study the molecular structures of crude oil components such as resins and asphaltenes. Besides AFM, another technique that has been used to obtain the degree of surface wettability is the contact angle measurement. Changes in wettability are often related to whether or not an asphalt fraction film is deposited on a surface. Therefore, this work aims to verify how the surface arrangements behave as a function of the concentration of asphalt fractions deposited on a surface and also how they change their wettability. For this, the oil fractionation was performed in two ways: one for heptane insoluble fractions and one for propane insoluble fractions. Then, solutions of the fractions in toluene at different concentrations (1, 5, 10, 20, 50, 100, 500, 1000 mg.L⁻¹) were prepared and deposited on glass substrate. The AFM technique was used to monitor the changes in the structure of the aggregates extracted by the different alkanes. The contact angle of the substrates was measured to obtain the degree of surface wettability. Through AFM it was observed that the increase of concentration provided an increase in the roughness and height of the clusters, as well as changes in the surface topography. The fraction extracted in heptane showed a formation with larger clusters scattered randomly on the surface. The propane extracted fraction presented a smaller and more homogeneously dispersed cluster organization. The contact angle values of the heptane extracted fraction were higher than the propane extracted, due to the differences in the surface arrangement of the films, since heptane insoluble fractions showed higher and rougher films, which may influence wettability. In addition, substrates submerged in lower concentration solutions had lower contact angle values. Thus, the AFM and contact angle techniques proved to be useful tools to visually observe the arrangement of aggregates and the wetting behavior of asphalt fractions extracted from different alkanes.

Introdução

A composição química do petróleo é classificada de acordo com quatro frações principais existentes, que podem ser categorizadas de acordo com sua polaridade e solubilidade. São elas: os compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Esse tipo de classificação é usualmente denominado como frações SARA de um óleo (THOMAS, 2001; VARFOLOMEEV *et al.*, 2016). Dentre essas frações, os asfaltenos têm sido extensivamente estudados devido à sua tendência a precipitar, mesmo em baixas concentrações, gerando perdas durante a produção e refino do óleo. Estudos também abrangem o poder de emulsificação dos asfaltenos, o que dificulta a separação da água e do óleo, causando vários outros problemas para a indústria de petróleo e gás. (AGUIAR; MANSUR, 2015). Asfaltenos são, por definição, as frações de petróleo bruto que são insolúveis em hidrocarbonetos leves, mas solúveis em benzeno e tolueno (ZHANG *et al.*, 2007). São os componentes do petróleo mais polares e com maior peso molecular.

Para estudar as estruturas moleculares das frações que compõem o petróleo, pesquisas recentes têm utilizado a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). Além disso, a técnica da medição do ângulo de contato vem sendo utilizada para obter o grau de molhabilidade da superfície.

A microscopia de força atômica (AFM) faz parte das técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM), em que a imagem é obtida através da varredura da amostra por uma ponteira. No método de imagem, o AFM consegue determinar a topografia da amostra em análise. De acordo com Salvador (2009), a partir dessas imagens é possível obter características da superfície estudada, tais como altura e rugosidade do filme. Na área de petróleo, a técnica de AFM tem sido utilizada para estudar as estruturas moleculares dos componentes do óleo cru, como as resinas e asfaltenos, bem como a influência dessas estruturas nos processos de produção, transporte e refino do óleo (SOORGHALI; ZOLGHADR; AYATOLLAHI, 2015).

A molhabilidade é a tendência de um fluido em se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de outros fluidos imiscíveis. Em uma rocha de reservatório, a fase fluida pode ser água, óleo ou gás, e a fase sólida é o conjunto de rochas minerais. A molhabilidade é comumente definida pelo ângulo de contato da fase fluida com a fase sólida (MERTENS *et al.*, 2016). A deposição de asfaltenos é considerada uma das principais causas de reversão da molhabilidade dentro de um reservatório de óleo. Isso ocorre devido as características interfaciais destes compostos nas diferentes superfícies (CRAIG, 1971). Em outras palavras, alterações na molhabilidade são frequentemente relacionadas à existência ou não de um filme de frações asfálticas depositado em uma superfície.

Diante disso, este trabalho objetiva verificar como os arranjos superficiais se comportam em função da concentração das frações asfálticas depositadas em uma superfície e, também, como alteram a sua molhabilidade.

Metodologia

Para o fracionamento do óleo, duas metodologias foram utilizadas. O processo de obtenção das frações asfálticas insolúveis em heptano foi adaptado da norma ASTM D6560-12 – Designado IP 143/01 (ASTM, 2000). A solução foi filtrada usando um papel filtro. Após isso, o material retido foi removido com uma espátula e passou por um processo de secagem por 30 min a 110°C para evaporação do heptano. Estas frações foram denominadas como AH. A precipitação das frações insolúveis em propano foi conduzida de acordo com a metodologia de fracionamento de OLIVEIRA *et al.* (2018). Em uma célula de volume variável, uma solução (proporção de massa de propano:óleo de 20:1) foi agitada por 4 h e em seguida mantida em repouso por 24 h a temperatura ambiente e pressão em torno de 10 bar. Após o repouso, o sobrenadante foi drenado e o sistema foi alimentado com novo propano, agitado e mantido em repouso novamente por 24 h. Este processo foi repetido mais 3 vezes. Estas frações foram denominadas como AP.

Posterior a isso, foram preparadas soluções das frações em tolueno (Sigma Aldrich, 99%) em diferentes concentrações (1, 5, 10, 20, 50, 100, 500, 1000 mg.L⁻¹). As soluções foram sonificadas por 30 min. Lamínulas de vidro (18x18 mm WWR) foram utilizadas como substrato nas análises seguindo a metodologia de preparo de LABRADOR *et al.* (2007). Os substratos foram submetidos às seguintes etapas de limpeza: foram colocados em tubos Falcon® submersos em tetrahidrofurano (THF – Synth, 99%), água e sabão, e água destilada. Em cada etapa, os tubos com os substratos foram sonificados por 5 min e, ao final de cada uma delas, secados com gás N₂. Na última etapa do processo de limpeza, os substratos foram submersos em acetona (Synth, 99%), sonificados por 15 min e secos com N₂.

Após o processo de limpeza, os substratos foram colocados verticalmente em beakers contendo as soluções das frações em tolueno, onde ficaram submersos por 24 h. Ao serem retirados das soluções, foram colocados verticalmente em um recipiente sobre um filtro de papel e isolados em uma atmosfera de tolueno até a completa evaporação da solução das frações. Foram preparados quatro substratos para cada condição experimental, sendo dois utilizados para as análises de ângulo de contato e dois para as análises de AFM.

Para checar a modificação da superfície, o substrato foi submetido a testes de ângulo de contato, em que se utilizou um tensiômetro de gota pendente (Teclis Tracker, IT Concept). Pingou-se uma gota de 5 µL de água ultrapura (MiliQ) sobre a superfície do substrato. O ângulo de contato entre a água e a superfície do substrato foi determinado através do perfil da gota. Esse procedimento foi realizado em 5 pontos aleatórios de cada substrato preparado.

Para monitorar as alterações na estrutura dos agregados extraídos pelos diferentes alcanos, utilizou-se a técnica de AFM. O microscópio utilizado foi um SPM-9700 (SHIMADZU) com scanner de 30 µm. A topografia das amostras foi obtida empregando o modo de operação dinâmico e as pontes utilizadas foram do tipo Econo-TESP com uma frequência de ressonância de 300 kHz e constante de elasticidade de 40 N/m, fornecidas pela Oxford Instruments. Foram obtidas 5 imagens em diferentes pontos para cada substrato preparado, em que os parâmetros avaliados foram a média aritmética da rugosidade (Ra em nanômetro) e a altura máxima (Rz em nanômetro) de cada área analisada, ambos fornecidos pelo software do próprio equipamento. Todas as imagens foram feitas em uma escala de 20x20 µm.

Resultados e Discussão

O ângulo de contato fornece a molhabilidade em superfícies planas. Quanto mais alto o ângulo de contato, mais hidrofóbica é a superfície. Para o vidro limpo, o valor do ângulo de contato foi de $23,5 \pm 0,3^\circ$. Obteve-se um valor $48,6 \pm 4,8^\circ$ para o vidro que foi submerso por 24 h em tolueno puro. Os substratos que ficaram submersos nas soluções das frações em tolueno apresentaram valores de ângulo de contato conforme as concentrações (Tabela 1).

Tabela 1 - Valores de ângulo de contato da superfície por concentração após 24h em solução.

Ângulo de Contato		
Concentração (mg/L)	AH	AP
1	72,0 ($\pm 0,7$)	48,1 ($\pm 0,7$)
5	76,8 ($\pm 0,6$)	70,7 ($\pm 1,9$)
10	68,5 ($\pm 0,9$)	60,7 ($\pm 1,2$)
20	84,6 ($\pm 0,3$)	72,3 ($\pm 0,7$)
50	84,8 ($\pm 1,1$)	74,1 ($\pm 0,8$)
100	84,7 ($\pm 0,6$)	83,9 ($\pm 0,6$)
500	86,9 ($\pm 1,0$)	89,6 ($\pm 0,8$)
1000	90,1 ($\pm 0,3$)	90,6 ($\pm 0,6$)

Os substratos submersos em soluções com menores concentrações apresentaram valores de ângulo de contato mais baixo. Isso porque a camada de frações asfálticas na superfície mostrou-se menos espessa, com menos aglomerados e maiores aberturas nos filmes. Já para as concentrações acima de 100 mg/L, os valores de ângulo de contato não diferiram muito devido a existência da monocamada nos substratos. Percebe-se que a fração AH apresentou valores de ângulo de contato mais altos que as frações AP, sobretudo em menores concentrações. Esse comportamento pode ser associado a presença de resinas nas frações AP, que podem perturbar o arranjo dos filmes de asfaltenos e gerar uma pequena abertura da estrutura, provocando uma exposição da superfície da lamínula e a consequente redução no ângulo de contato. Mesmo em baixas concentrações, tanto as frações AH quanto as frações AP modificaram a molhabilidade da superfície.

Nas imagens de AFM dos filmes de AH e AP foi possível perceber que as frações asfálticas formam, na verdade, agregados. Nas imagens da fração AH (Figura 1) verifica-se que a camada formada possui maiores aglomerados (pontos mais claros) espalhados aleatoriamente na superfície, independente da concentração. Já a fração AP (Figura 2) apresentou uma organização de aglomerados mais baixos e espalhados de forma mais homogênea.

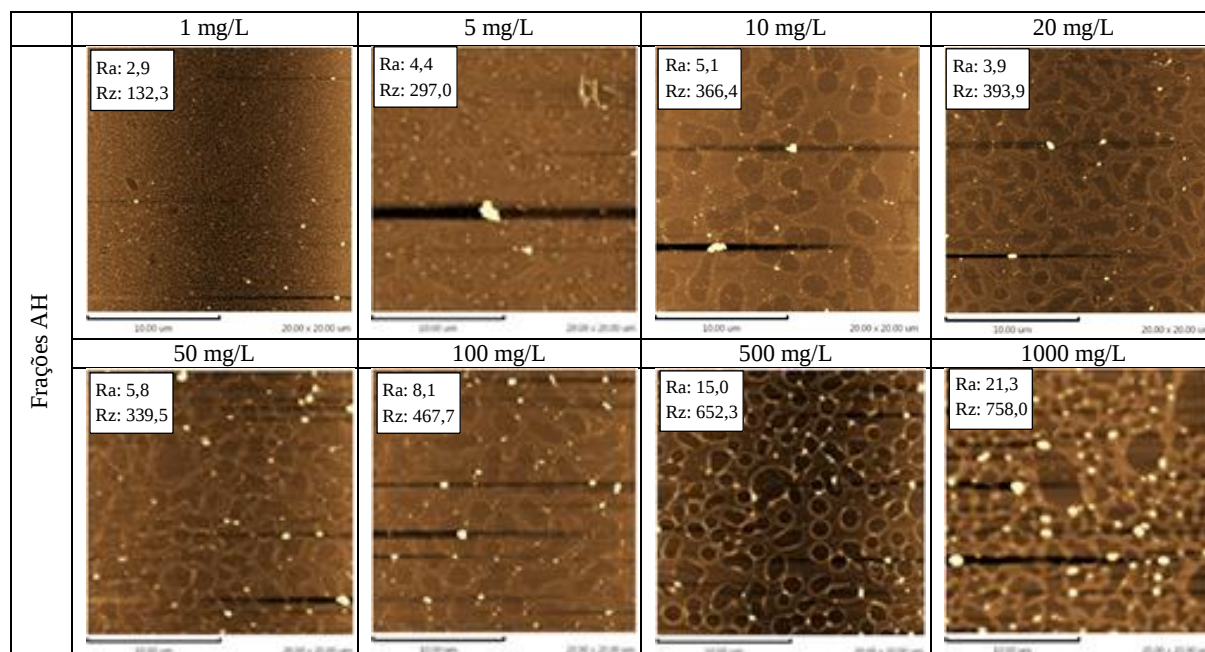


Figura 1 - Filmes de frações asfálticas AH em diferentes concentrações.

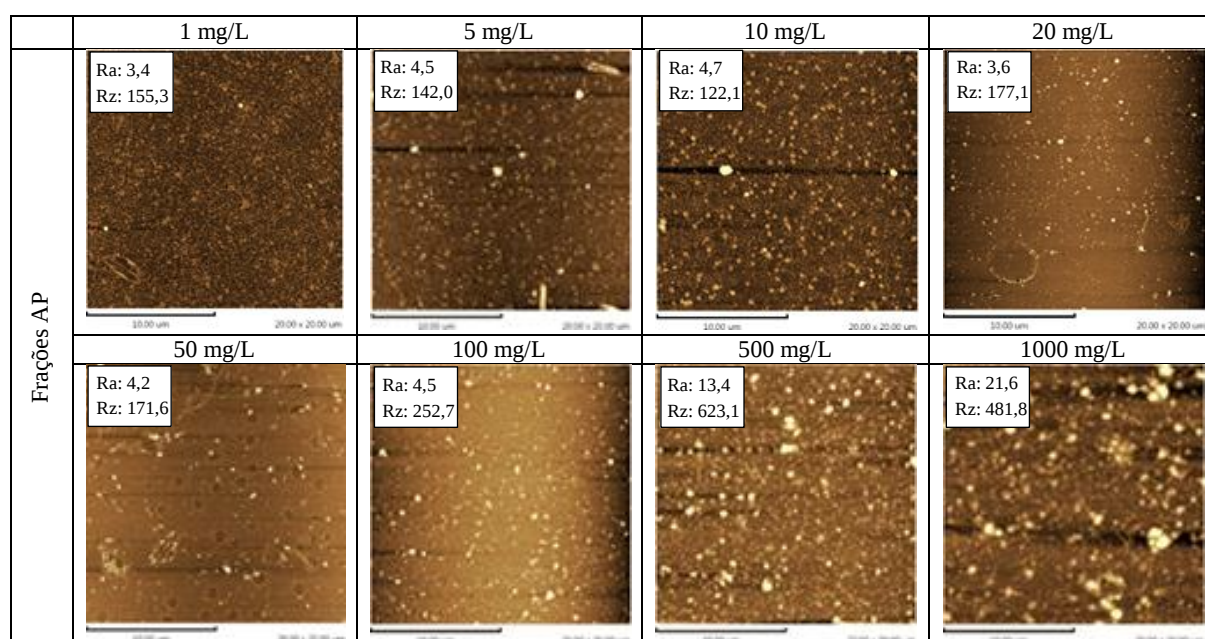


Figura 2 - Filmes de frações asfálticas AP em diferentes concentrações.

A presença de aglomerados nos substratos contendo as frações asfálticas resulta em alterações na rugosidade da superfície em ambas as frações, podendo ser melhor observado em concentrações acima de 100 mg/L. No tocante à altura dos aglomerados, os filmes das frações AH apresentaram uma altura média maior que nas frações AP, conforme observado na.

As variações entre as topografias das frações AH e AP ocorreram devido a uma maior quantidade de resinas co-precipitadas nas frações AP. SOORGHALI *et al.* (2015) e BALESTRIN *et*

al. (2017) observaram que a presença de resinas altera a forma como os asfaltenos afetam a superfície, deixando mais homogênea e menos rugosa. Em comparação com os filmes AH, os agregados dos filmes AP aumentaram em quantidade de unidades individuais, porém, diminuíram em altura, esses resultados corroboram com o que foi encontrado por ESE *et al.* (2000), que avaliou que a adição de resinas em quantidades pequenas a moderadas em filmes de asfaltenos dão origem a uma distribuição mais polidispersa do material no filme.

Portanto, a formação de maiores agregados e maiores alterações na altura máxima do filme de frações asfálticas AH sugerem que essas frações apresentam interações mais fortes entre asfaleno-asfaleno e mais fracas entre asfaltenos-superfície. Por outro lado, nas frações AP foi possível observar uma superfície mais homogênea e com menores agregados, que resultou em uma altura do filme mais baixa. Estes aspectos podem ser atribuídos ao fato da interação asfaleno-asfaleno ser mais fraca do que a interação asfaltenos-superfície.

Conclusões

Os arranjos superficiais das frações AH e AP depositadas em substratos foram caracterizados por AFM e ângulo de contato. Utilizando a técnica de ângulo de contato foi possível verificar a capacidade de modificação da superfície de cada fração. Visualizou-se que tanto a variação de concentração como o tipo de solvente utilizado na extração das frações influencia nesta propriedade. O aumento da concentração gerou um aumento no ângulo de contato, enquanto que as frações AP apresentaram um comportamento mais hidrofílico em comparação com as frações AH em concentrações abaixo de 100 mg/L. A partir dos dados de arranjo topográfico das frações, observou-se a influência da concentração e do solvente utilizado na extração das frações em propriedades como a rugosidade da superfície e altura dos aglomerados no substrato. Com o aumento da concentração, ambas as propriedades aumentaram. Além disso, a fração AH apresentou interações mais fortes entre asfaleno-asfaleno, enquanto que a fração AP apresentou interações mais fortes entre asfaleno-superfície.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP, ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - NUESC e a PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

AGUIAR, J. I. S.; MANSUR, C. R. E. Study of the interaction between asphaltenes and resins by microcalorimetry and ultraviolet-visible spectroscopy. **Fuel**, v. 140, p. 462–469, 2015.

ASTM D-6560, 2000. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.

BALESTRIN, L. B. D. S.; CARDOSO, M. B.; LOH, W. Using atomic force microscopy to detect asphaltene colloidal particles in crude oils. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 3738-3746, 2017.

CRAIG, F. The reservoir engineering aspects of waterflooding. **HL Doherty Memorial Fund of AIME**, 1971.

ESE, M. H.; SJÖBLOM, J.; DJUVE, J.; PUGH, R. An atomic force microscopy study of asphaltenes on mica surfaces. Influence of added resins and demulsifiers. **Colloid and Polymer Science**, v. 278, n. 6, p. 532-538, 2000.

LABRADOR, H., FERNÁNDEZ, Y., TOVAR, J., MUNOZ, R., & PEREIRA, J. C.. Ellipsometry study of the adsorption of asphaltene films on a glass surface. **Energy & fuels**, v. 21, n. 3, p. 1226-1230, 2007.

MERTENS, S. F. L.; HEMMI, A.; MUFF, S.; GRÖNING, O.; DE FEYTER, S.; OSTERWALDER, J.; GREBER, T. Switching stiction and adhesion of a liquid on a solid. **Nature**, v. 534, p. 676, 29 jun. 2016.

OLIVEIRA, I.; GOMES, L.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G. R.; DE CONTO, J. F.; ALBUQUERQUE, F. C.; DARIVA, C. Surface and Interface Characterization of Asphaltenic Fractions Obtained with Different Alkanes: A Study by Atomic Force Microscopy and Pendant Drop Tensiometry. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 12, p. 12174-12186, 2018.

SALVADOR, M. A. **Análise de superfície de filmes finos poliméricos utilizando técnicas de processamento de imagens**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, Brasil, 2009.

SOORGHALI, F.; ZOLGHADR, A.; AYATOLLAHI, S. Effects of Native and Non-Native Resins on Asphaltene Deposition and the Change of Surface Topography at Different Pressures: An Experimental Investigation. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5487–5494, 2015.

THOMAS, J. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Interciência, 2001.

VARFOLOMEEV, M. A.; GALUKHIN, A.; NURGALIEV, D. K.; KOK, M. V. Thermal decomposition of Tatarstan Ashal'cha heavy crude oil and its SARA fractions. **Fuel**, v. 186, p. 122–127, 2016.

ZHANG, L. Y., BREEN, P., XU, Z., & MASLIYAH, J. H. Asphaltene films at a toluene/water interface. **Energy & fuels**, v. 21, n. 1, p. 274-285, 2007.