

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

CAROLINE YURI AOKI

**Adsorção e estabilidade de monocamadas automontadas de ácido
esteárico sobre Calcita (CaCO_3)**

**São Carlos
2021**

CAROLINE YURI AOKI

**Adsorção e estabilidade de monocamadas automontadas de ácido
esteárico sobre Calcita (CaCO₃)**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Paulo Barbeitas Miranda

**São Carlos
2021**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

A638a Aoki, Caroline Yuri
Adsorção e estabilidade de monocamadas
automontadas de ácido esteárico sobre Calcita (CaCO₃) /
Caroline Yuri Aoki; orientador Paulo Barbeitas Miranda.
São Carlos, 2021.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Monocamadas automontadas. 2. Recuperação
avançada de petróleo. 3. Espectroscopia SFG (Sum-
Frequency Generation). 4. Ângulo de contato. 5. Ácido
esteárico. 6. Calcita. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **CAROLINE YURI AOKI**.

Título da dissertação: "Adsorção e estabilidade de monocamadas automontadas de ácido esteárico sobre Calcita (CaCO₃)".

Data da defesa: 02/12/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **Paulo Barbeitas Miranda**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos /IFSC-USP)

APROVADA

Prof. Dr. **Edvaldo Sabadini**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADA

Profa. Titular **Denise Freitas Siqueira Petri**
(Instituto de Química/IQ-USP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha família pelo apoio, suporte e amor incondicional, que foi capaz de atravessar mais de 3600 km.

Gostaria de agradecer à todas as amigadas que foram mais do que essenciais para que eu pudesse chegar até esta etapa, à minha família de São Carlos: Beatriz, Murilo, Thaynã, Rafael, Gustavo e Carina.

Ao Davi, por aceitar encarar todos os desafios e pelo incansável suporte emocional.

À equipe do LENI, que nunca mediu esforços para ajudar e ensinar: Nicolau e Anand.

Ao professor Paulo Miranda, por todo o acolhimento, compreensão e auxílio durante o Mestrado.

À todos os técnicos e funcionários do IFSC e do Departamento de Engenharia de Materiais da USP, que viabilizaram os experimentos.

À Cepetro/Unicamp e Repsol-Sinopec Brasil pela oportunidade em atuar neste projeto ímpar.

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

Nada acontece por acaso.

Richard Bach

RESUMO

AOKI, C. Y. **Adsorção e estabilidade de monocamadas automontadas de ácido esteárico sobre Calcita (CaCO_3)**. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Um dos maiores desafios para a indústria petrolífera é o aumento da taxa de recuperação de petróleo dos reservatórios, o que é dificultado principalmente pelos diversos parâmetros que envolvem as interações entre óleo, rochas e a água do mar. Devido ao grande potencial do pré-sal brasileiro, a recuperação de petróleo de reservatórios carbonáticos é uma relevante problemática científica e tecnológica. Assim, este estudo visou investigar as interações moleculares entre rochas carbonáticas, óleo e água do mar, utilizando um modelo simplificado do sistema composto por calcita/ácido esteárico/solução salina. Sabendo-se que a fração ácida do petróleo interage fortemente com carbonatos, fez-se uso de monocamadas de ácido esteárico automontadas a partir de solução em decano e pretende-se avaliar a sua remoção com enxagues de soluções de água do mar adicionadas dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} . Foi realizada uma otimização do procedimento para automontagem de monocamadas de ácido esteárico sobre calcita, de forma a garantir a reprodutibilidade do processo. Tanto a caracterização da superfície de calcita quanto a conformação das moléculas que compõem a monocamada e sua possível remoção pelo enxágue, foram investigadas por meio de espectroscopia SFG, ângulo de contato e Microscopia de Força Atômica. Após os experimentos e análises, verificou-se que há uma faixa de concentração ideal de ácido esteárico em decano (de aproximadamente $50 \mu\text{M}$) para a formação de monocamadas em superfícies polidas de calcita e concentrações abaixo desta faixa resultam em monocamadas incompletas e menos ordenadas. Concentrações maiores, por sua vez, geram aglomerados de ácido esteárico ao longo da superfície, inclusive resultando em moléculas dispostas em multicamadas e eventualmente até cristalitos. Por fim, a partir da espectroscopia SFG, conclui-se que todos os íons de interesse deste estudo (com exceção do Mn^{2+}), são de fato capazes de remover ácidos graxos de superfícies carbonáticas, em concentrações a nível milimolar (cerca de 0,5, 4,2 e 0,8 mM para Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente). Portanto, a adição de tais íons metálicos à água de injeção pode vir a ser um método simples e eficiente para recuperação avançada de petróleo.

Palavras-chave: Monocamadas automontadas, recuperação avançada de petróleo, espectroscopia SFG (*Sum-Frequency Generation*), ângulo de contato, ácido esteárico, calcita.

ABSTRACT

AOKI, C. Y. **Self-assembly and stability of stearic acid monolayers on Calcite (CaCO₃)**. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

One of the biggest challenges for the oil industry is the increase in the rate of oil recovery from the reservoirs, which is mainly hampered by the various parameters that involve the interactions between oil, rocks and seawater. Due to the great potential of the Brazilian pre-salt, the recovery of oil from carbonate reservoirs is a relevant scientific and technological problem. Thus, this study aims to investigate the molecular interactions between carbonate rocks, oil and seawater, using a simplified model of the system composed of calcite/stearic acid/saline solution. Knowing that the acidic fraction of petroleum interacts strongly with carbonates, self-assembled monolayers of stearic acid from a solution in decane are used as a model system, and it is intended to evaluate its removal by rinsing with seawater solutions with added metallic ions Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Mn²⁺. An optimization of the procedure for self-assembly of monolayers of stearic acid on calcite was carried out, in order to guarantee the reproducibility of the process. Both the characterization of the calcite surface and the conformation of the molecules in the monolayer and its possible removal by rinsing are investigated by means of SFG spectroscopy, contact angle and Atomic Force Microscopy. From the experiments and analysis, it is found that there is an ideal concentration range (approximately 50 μM) of stearic acid in decane for the formation of monolayers on polished calcite surfaces. Concentrations below this range result in incomplete and less ordered monolayers, while above it, in turn, will generate agglomerates of stearic acid along the surface, which may be molecular multilayers or even crystallites. Finally, from SFG spectroscopy, it is concluded that all the ions of interest in this study (except Mn²⁺) are in fact capable of removing fatty acids from carbonate surfaces, at concentrations in the millimolar level (about 0.5, 4.2 and 0.8 mM for Fe³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺, respectively). Therefore, the addition of such metallic ions to the injection seawater may become a simple and efficient method for Enhanced Oil Recovery.

Keywords: Self-Assembled Monolayers, Enhanced Oil Recovery, Sum-Frequency Generation (SFG) spectroscopy, contact angle, stearic acid, calcite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Típica rocha carbonática (dir.) e seus elementos, em detalhe (esq.)	31
Figura 2: Amostras de rochas extraídas de reservatórios carbonáticos	32
Figura 3: Estágios de remoção de petróleo a partir de reservatórios carbonáticos...	32
Figura 4: Calcita na forma de (a) calcário, (b) giz e (c) espato da Islândia	37
Figura 5: Amostra de rocha extraída do pré-sal brasileiro	38
Figura 6: Planos cristalinos da calcita resultantes de clivagens ao longo de direções distintas	39
Figura 7: Estrutura química do ácido esteárico (esq.) e sua forma utilizada (dir.)	40
Figura 8: Representação da dupla camada elétrica na superfície da calcita imersa em salmoura e da interação do petróleo com a rocha carbonática	42
Figura 9: Características gerais de moléculas durante a formação de monocamadas automontadas	43
Figura 10: Esquema representativo da reflexão em um experimento envolvendo SFG	49
Figura 11: Esquemas dos níveis de energia do processo de SFG, sendo (a) não ressonante e (b) ressonante	50
Figura 12: Sistema de coordenadas e planos existentes na geração de SFG, sendo a) plano de incidência (xz) dos feixes visível e infravermelho e do feixe SFG resultante, b) Polarização S (perpendicular ao plano de incidência) e c) Polarização P (paralela ao plano de incidência) do campo E incidente. k é o vetor de onda do feixe incidente	53
Figura 13: Modos de estiramento do metil (CH_3) e metileno (CH_2). O sentido de deslocamento de cada molécula está representado por setas, sendo DP (dentro do plano da cadeia) e FP (fora do plano da cadeia). Por clareza, apenas os deslocamentos dos átomos de hidrogênio estão representados	55
Figura 14: Representação do efeito de desordenamento de moléculas e o impacto no sinal de SFG sendo (a) moléculas totalmente ordenadas (b) moléculas parcialmente desordenadas e (c) moléculas totalmente desordenadas. r^+ , r_{RF}^+ , r^- , d^+ e d^- representam os modos relacionados a cada pico.....	56
Figura 15: Tipos de comportamento de uma gota ao molhar uma superfície em que (a) demonstra uma superfície completamente molhada, (b) pouco molhada e (c) não molhada, sendo θ , γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} , o ângulo de contato e as tensões interfaciais sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor.....	58

Figura 16: Representação esquemática do AFM.....	60
Figura 17: Exemplo de imagens da superfície de dolomita modificada com ácido esteárico por meio de AFM.....	60
Figura 18: Configuração do goniômetro utilizado nos experimentos	64
Figura 19: Representação da etapa de remoção de amostra de calcita após enxágue em solução salina.....	66
Figura 20: Esquema do equipamento utilizado para geração do SFG	67
Figura 21: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em dodecano, durante 1 hora e enxágue em tetradecano	71
Figura 22: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano, durante 48 horas	72
Figura 23: Espectro SFG de (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2 clivadas em solução de ácido esteárico 10 mM em decano, adsorção durante 48 horas e enxágue com decano. As medidas foram realizadas em 3 pontos distintos para cada amostra (spots 1, 2 e 3).....	73
Figura 24: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado com 2 mL de água, durante 48 horas e sem enxágue.....	74
Figura 25: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com clorofórmio	75
Figura 26: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com n-hexano, sendo (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2	76
Figura 27: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 30 dias com 1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano	77
Figura 28: Espectros SFG de amostras Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 7 dias com 1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano, sendo (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2.....	77
Figura 29: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 7 dias com 1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano	78
Figura 30: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 14 dias com 0,5 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano	78

Figura 31: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 1 hora com 0,1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano	79
Figura 32: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 2 mM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano, sendo (a) Amostra 1, (b) Amostra 2 e (c) Amostra 3.....	80
Figura 33: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 2 mM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano	80
Figura 34: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 50 μ M em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano, sendo (a) Amostra 1, (b) Amostra 2 e (c) Amostra 3.....	81
Figura 35: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 50 μ M em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano	82
Figura 36: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 20 mM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxágue com decano, sendo (a) Amostra 1, (b) Amostra 2 e (c) Amostra 3	82
Figura 37: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 6 μ M em decano, durante 48 horas, sendo (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2	83
Figura 38: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 6 μ M em decano, durante 48 horas, sendo (a) Amostra 3 e (b) Amostra 4	84
Figura 39: Imagens de AFM da Amostra 1 Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 6 μ M em decano durante 48 horas e enxaguado com decano	84
Figura 40: Imagens de AFM da Amostra 4 Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 6 μ M em decano durante 48 horas e enxaguado com decano	85
Figura 41: Espectro SFG da (a) Amostra 1, (c) Amostra 2 e (e) Amostra 3, todas Tipo A, imersas em solução de ácido esteárico 5 μ M em hexano durante 27 horas e enxágue em n-hexano. Detalhes dos espectros são representados para (b) Amostra 1 e (d) Amostra 2	86
Figura 42: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 5 μ M em hexano, durante 27 horas	87
Figura 43: Espectro SFG de amostra Tipo C imersa em solução de ácido esteárico 5	

μM em decano, durante 27 horas.....	88
Figura 44: Espectro SFG de amostra Tipo C imersa em solução de ácido esteárico (a) 50 μM e (b) 500 μM em decano, durante 27 horas	88
Figura 45: Razão das intensidades dos picos d +/r + em função da concentração para amostras preparadas conforme Tipo C (escala decrescente na ordenada)	89
Figura 46: Espectros SFG de amostras Tipo C imersas em solução de ácido esteárico 50 μM em decano, durante (a) 30 min., (b) 1, (c) 2, (d) 6, (e) 12, (f) 24, (g) 48 e (h) 72 horas	90
Figura 47: Espectros SFG empilhados (média de três spots) de amostras imersas em solução de ácido esteárico 50 μM em decano, em diferentes tempos de adsorção. Os picos devido ao grupo CH_3 terminal, únicos a aparecerem em uma monocamada ordenada, são indicados pela linha tracejada vermelha	91
Figura 48: Isoterma da razão das intensidades dos picos d +/r + em função do tempo de adsorção para amostras preparadas conforme Tipo C (escala decrescente na ordenada).....	92
Figura 49: Espectro SFG de amostra com monocamada automontada enxaguada em (a) solução salina SW e (b) solução salina SW com pH 2	93
Figura 50: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de (a) 4 g/L do sal metálico Co^{2+} ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) e (b) 4 g/L do sal metálico Mn^{2+} ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$).....	94
Figura 51: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de Pb^{2+} ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4 g/L e (b) 2 g/L	94
Figura 52: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de Cu^{2+} (CuCl_2), com concentração do sal metálico de (a) 4 g/L e (b) 2 g/L	95
Figura 53: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de Zn^{2+} ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4, (b) 2, (c) 1, (d) 0,5, (e) 0,25, (f) 0,1 e (g) 0,05 g/L.....	96
Figura 54: Espectro SFG de amostra com SAM enxaguada em solução salina adicionada de Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4, (b) 2, (c) 1, (d) 0,5 e (e) 0,25 g/L.....	97
Figura 55: Espectro SFG de amostra com SAM enxaguada em solução salina adicionada de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), com concentração do sal metálico de (a) 4, (b) 2, (c) 1, (d) 0,5, (e) 0,2 e (f) 0,1 g/L.....	99
Figura 56: Espectro SFG de amostra com SAM de (a) ácido octanóico (ACDOCT),	

(b) Óleo 1 e (c, d) Óleo 2 enxaguada em solução salina adicionada de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) em concentrações de (a) 0,05 g/L, (b) 0,5 e 0,25 g/L, (c) 0,5 g/L e (d) 0,05 g/L 101

Figura 57: Espectro SFG de amostra com SAM de (a) ácido octanóico (ACDOCT), (b) Óleo 1 e (c) Óleo 2 enxaguada em solução salina adicionada de Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) em concentrações de (a) 0,5 e 0,25 g/L, (b) 0,5 g/L e (c) 0,5 g/L ... 101

Figura 58: Espectro SFG de amostra com SAM de (a) ácido octanóico (ACDOCT), (b) Óleo 1 e (c, d) Óleo 2 enxaguada em solução salina adicionada de Zn^{2+} ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) em concentrações de (a) 0,05 g/L, (b) 0,5 g/L, (c) 0,5 g/L e (d) 0,05 g/L 102

Figura 59: (a) Imagens AFM de amostra de calcita com monocamada automontada após enxágue em solução salina adicionada de 4 g/L de íons Fe^{3+} . (b) Fragmentos frágeis e soltos sobre a superfície da calcita. Spots demarcados em (c) 1 e (d) 2..... 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de amostra de rocha do pré-sal brasileiro por XRD, em porcentagem de peso.....	38
Tabela 2: Propriedades físico-químicas de amostra de petróleo do pré-sal brasileiro	41
Tabela 3: Ressonâncias e suas respectivas frequências para os modos vibracionais do estiramento C-H sondáveis na espectroscopia SFG.....	54
Tabela 4: Relação entre molhabilidade de rochas à água e ângulo de contato	59
Tabela 5: Composição de solução salina (água do mar – SW)	65
Tabela 6: Marcas e purezas dos sais utilizados	65
Tabela 7: Relação entre picos de CH ₂ e CH ₃ de espectros SFG obtidos conforme concentrações específicas	89
Tabela 8: Relação entre picos de CH ₂ e CH ₃ de espectros SFG obtidos conforme tempos de automontagem específicos	92
Tabela 9: Propriedades dos óleos 1 e 2	100

LISTA DE SIGLAS

EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
SFG	Sum-Frequency Generation
pH	Potencial Hidrogeniônico
EOR	Enhanced Oil Recovery
AFM	Atomic Force Microscopy
SAM	Self-Assembled Monolayer
XRD	X-Ray Diffraction
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
API	American Petroleum Institute
NAT	Número de Acidez Total
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais
PDI	Potential-Determining Ions
DFT	Density Functional Theory
SHG	Second Harmonic Generation
THG	Third Harmonic Generation
IV	Infravermelho
VIS	Visível
P	Paralelo
S	Perpendicular
PSS	Paralelo, perpendicular e perpendicular
PPP	Paralelo, paralelo e paralelo
SPS	Perpendicular, paralelo e perpendicular
SSP	Perpendicular, perpendicular e paralelo
DP	Dentro do plano
FP	Fora do plano
SF	Sum-Frequency
SW	Sea water
UV	Ultravioleta
YAG	Yttrium Aluminium Garnet
UGH	Unidade Geradora de Harmônicos

OPA	Optical Parametric Amplifier
PMT	Photomultiplier Tube
U. A.	Unidade arbitrária
ACDOCT	Ácido octanoico
Cepetro	Centro de Estudo de Petróleo
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas

LISTA DE SÍMBOLOS

CaCO_3	Carbonato de cálcio
Pb^{2+}	Íon chumbo
Cu^{2+}	Íon cobre
Zn^{2+}	Íon zinco
Fe^{3+}	Íon ferro
Ni^{2+}	Íon níquel
Co^{2+}	Íon cobalto
Mn^{2+}	Íon manganês
μM	Micromol
mM	Milimol
%	Porcentagem
$\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	Carbonato de magnésio
°	Graus
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	Ácido esteárico
Ca^{2+}	Íon cálcio
CO_3^{2-}	Íon carbonato
° API	Grau API
kcal	Quilocaloria
CH_2	Grupo metileno
mol	Mol
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Ácido oleico
Sr^{2+}	Íon estrôncio
Ba^{2+}	Íon bário
Mg^{2+}	Íon magnésio
Cd^{2+}	Íon cádmio
E	Campo elétrico
P	Polarização
\vec{P}	Vetor polarização
ϵ_0	Permissividade do vácuo
$\chi^{(1)}$	Tensor de susceptibilidade elétrica de primeira ordem
\vec{E}	Vetor campo elétrico

$\chi^{(2)}$	Tensor de susceptibilidade elétrica de segunda ordem
$\chi^{(3)}$	Tensor de susceptibilidade elétrica de terceira ordem
$P^{(1)}$	Polarização não linear de primeira ordem
$P^{(2)}$	Polarização não linear de segunda ordem
$P^{(3)}$	Polarização não linear de terceira ordem
V/m	Volt por metro
ω	Frequência da luz incidente
t	Tempo
k_{SF}	Número de onda do campo de soma de frequências gerado
k_{IV}	Número de onda do campo infravermelho incidente
k_{VIS}	Número de onda do campo visível incidente
ω_{IV}	Frequência do laser infravermelho
ω_{VIS}	Frequência do laser visível
ω_{SF}	Frequência do laser gerado
$\chi_{eff}^{(2)}$	Susceptibilidade não linear de segunda ordem efetiva do meio
I_{SFG}	Intensidade do laser gerado
I_{IV}	Intensidade do sinal infravermelho
I_{VIS}	Intensidade do sinal visível
θ_{IV}	Ângulo de incidência do laser infravermelho
θ_{VIS}	Ângulo de incidência do laser visível
θ_{SF}	Ângulo de emissão do laser gerado
β	Hiperpolarizabilidade de segunda ordem
\hbar	Constante de Plank reduzida
$M_{\alpha\beta}$	Tensor de transição Raman
D_{γ}	Momento de transição infravermelho
i	Unidade imaginária
Γ	Tempo de relaxação do modo vibracional excitado
$\chi_{NR}^{(2)}$	Susceptibilidade não linear de segunda ordem não-ressonante
$\chi_R^{(2)}$	Susceptibilidade não linear de segunda ordem ressonante
A_q	Amplitude da média orientacional do produto dos momentos de transição Raman e infravermelho
ω_q	Frequência do modo vibracional ativo

Γ_q	Largura do modo vibracional na q-ésima ressonância do espectro
$\chi_{-i,-j,-k}^{(2)}$	Susceptibilidade não linear de segunda ordem com sistemas de coordenadas invertidos
k	Vetor de onda incidente
$\chi_{yyz}^{(2)}$	Susceptibilidade não linear de segunda ordem com orientações y, y e z no plano (elemento yyz do tensor $\chi^{(2)}$)
cm	Centímetros
r^+	Modo de estiramento simétrico do CH ₃
CH ₃	Grupo metil
r_{RF}^+	Modo do estiramento simétrico do CH ₃ (Ressonância de Fermi)
r^-	Modo de estiramento antissimétrico do CH ₃
d^+	Modo de estiramento simétrico do CH ₂
d_{RF}^+	Modo de estiramento simétrico do CH ₂ (Ressonância de Fermi)
d^-	Modo de estiramento antissimétrico do CH ₂
r_{DP}^-	Modo de estiramento antissimétrico do CH ₃ dentro do plano da cadeia
r_{FP}^-	Modo de estiramento antissimétrico do CH ₃ fora do plano da cadeia
γ_{sv}	Tensão interfacial sólido/vapor
γ_{sl}	Tensão interfacial sólido/líquido
γ_{lv}	Tensão interfacial líquido/vapor
θ_Y	Ângulo de contato de Young
θ	Ângulo de contato
Å	Ângstrom
C ₃ H ₈ O	Isopropanol
O ₂	Oxigênio
cc/min	Milímetros por minuto
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
μm	Micrometro
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
C ₁₀ H ₂₂	Decano

M	Concentração molar
$C_{12}H_{26}$	Dodecano
$C_{14}H_{30}$	Tetradecano
$CHCl_3$	Clorofórmio
mL	Mililitro
$C_8H_{16}O_2$	Ácido octanoico
C_6H_{14}	Hexano
μL	Microlitro
registro/s	Registro por segundo
$^{\circ}C$	Graus Celsius
g/L	Gramas por litro
NaCl	Cloreto de sódio
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Cloreto de cálcio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sódio
$MgCl_2$	Cloreto de magnésio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
KCl	Cloreto de potássio
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	Cloreto de estrôncio
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de zinco
$Fe(NO_3)_3$	Nitrato de ferro(III)
$Ni(NO_3)_2$	Nitrato de níquel(II)
$Co(NO_3)_2$	Nitrato de cobalto(II)
$MnCl_2$	Cloreto de manganês(II)
$CuCl_2$	Cloreto de cobre(II)
$Pb(NO_3)_2$	Nitrato de chumbo
Nd^{3+}	Íon neodímio
mJ	Mili Joule
ps	Picossegundo
nm	Nanometro
Hz	Hertz
μJ	Microjoules
mm^2	Milimetro quadrado
N/m	Newton por metro
mm	Milimetro

HCl	Ácido clorídrico
g/cm ³	Grama por centímetro cúbico
cP	Centipoise
mg/g	Miligramma por grama

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
1.1. Objetivos	36
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1. Calcita	37
2.2. Ácido esteárico.....	40
2.3. Monocamadas automontadas	41
2.4. Sais	44
2.5. Espectroscopia SFG	46
2.5.1. Óptica Não Linear	47
2.5.2. Polarização não linear de segunda ordem	47
2.5.3. Geração de Soma de Frequências.....	48
2.5.4. Sensibilidade a interfaces	52
2.5.5. Interação dos feixes com uma superfície	52
2.5.6. Interpretação dos espectros SFG	54
2.5.7. Espectro SFG e conformação molecular em interfaces	55
2.6. Ângulo de contato em superfícies	57
2.7. Microscopia de Força Atômica	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1. Preparação de lâminas de calcita clivadas e polidas	62
3.2. Montagem de monocamadas.....	62
3.3. Enxágue das amostras após montagem de monocamadas.....	64
3.4. Medidas de ângulo de contato	64
3.5. Enxágue com sais	65
3.6. Espectroscopia SFG	67
3.6.1. Normalização dos espectros	68
3.6.2. Medidas de AFM	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1. Tentativas preliminares de automontagem de monocamada de ácido esteárico sobre calcita.....	70
4.1.1. Ácido esteárico 10 mM em dodecano, com enxágue em tetradecano	70
4.1.2. Ácido esteárico 10 mM em decano, com amostra envolta em água do mar e enxágue em decano.....	71

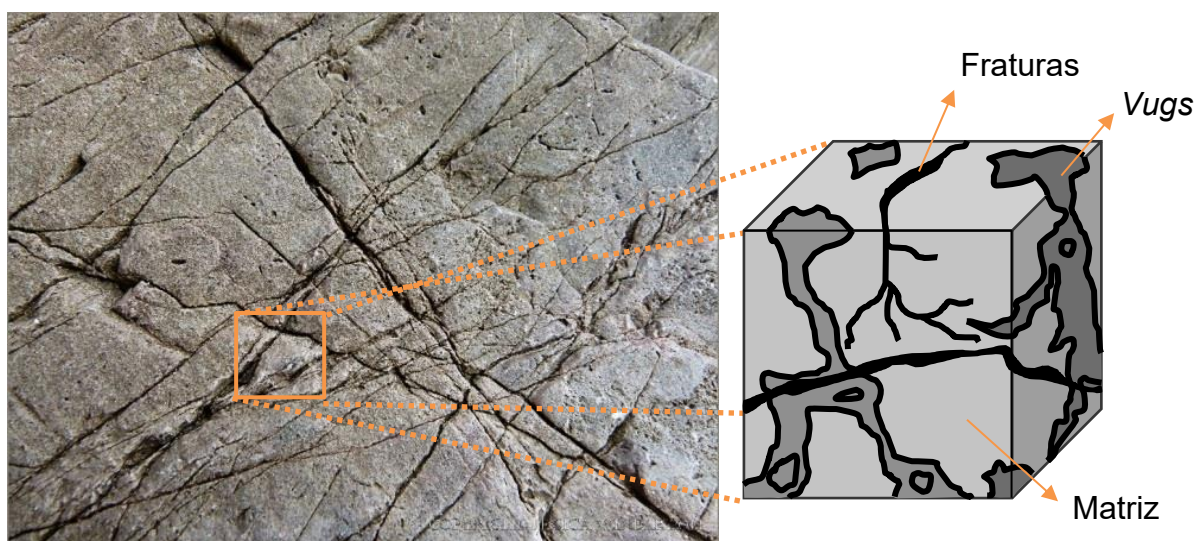
4.1.3. Ácido esteárico 10 mM em decano, com amostra clivada na solução e enxágue em decano	72
4.1.4. Soluções de ácido esteárico em decano hidratado	73
4.1.4.1.Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, sem enxágue.....	73
4.1.4.2.Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, com enxágue em clorofórmio.....	74
4.1.4.3.Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, com enxágue em n-hexano.....	75
4.1.4.4.Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, com enxágue em decano.....	76
4.1.4.5.Ácido esteárico 2 mM em decano hidratado com 2 mL de água, com enxágue em decano.....	79
4.1.5. Ácido esteárico 50 mM em decano, com enxágue em decano	81
4.1.6. Ácido esteárico 20 mM em decano, com enxágue em decano	82
4.1.7. Ácido esteárico 6 µM em decano, com enxágue em decano	83
4.2. Protocolo de automontagem para obtenção de monocamada de ácido esteárico sobre calcita	85
4.2.1. Ácido esteárico 5 µM em hexano, com enxágue em n-hexano	85
4.2.2. Ácido esteárico 50 e 500 µM em decano, com enxágue em n-hexano	88
4.3. Enxágue de monocamada de ácido esteárico com soluções salinas	93
4.3.1. Enxágue com água do mar (SW).....	93
4.3.2. Enxágue com SW adicionada de Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ e Cu ²⁺	94
4.3.3. Enxágue com SW adicionada de Zn ²⁺	95
4.3.4. Enxágue com SW adicionada de Ni ²⁺	97
4.3.5. Enxágue com SW adicionada de Fe ³⁺	98
4.4. Enxágue de ácido octanóico, Óleo 1 e Óleo 2 com SW adicionada de Fe ³⁺ , Ni ²⁺ e Zn ²⁺	100
5. CONCLUSÕES	105
REFERÊNCIAS	107

1. INTRODUÇÃO

Rochas carbonáticas, que compõem um relevante tipo de reservatório para obtenção de petróleo, são complexas em deposição, diagênese e evolução. Apresentam forte heterogeneidade e estruturas espaciais complicadas, com o desenvolvimento de fraturas e cavernas (provenientes de inúmeros fatores), os quais dificultam a formação, distribuição e enriquecimento de campos de petróleo e gás carbonato (JIANG; SUN; DENG, 2019).

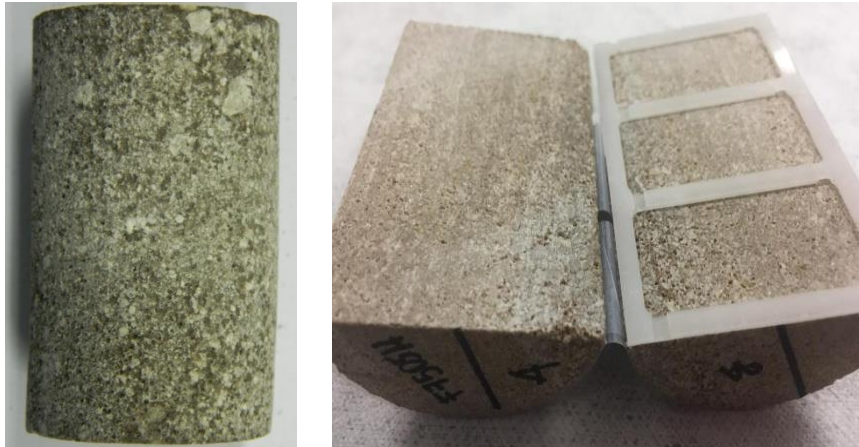
Os espaços dos reservatórios carbonáticos, onde o petróleo se encontra, são compostos principalmente de cavernas, *vugs* (cavidades) e fraturas, que são de tamanhos diferentes e de distribuição complexa (Figura 1). Os reservatórios carbonáticos são geralmente caracterizados por serem abundantes em petróleo e amplamente distintos (JIANG; SUN; DENG, 2019).

Figura 1: Típica rocha carbonática (dir.) e seus elementos, em detalhe (esq.)



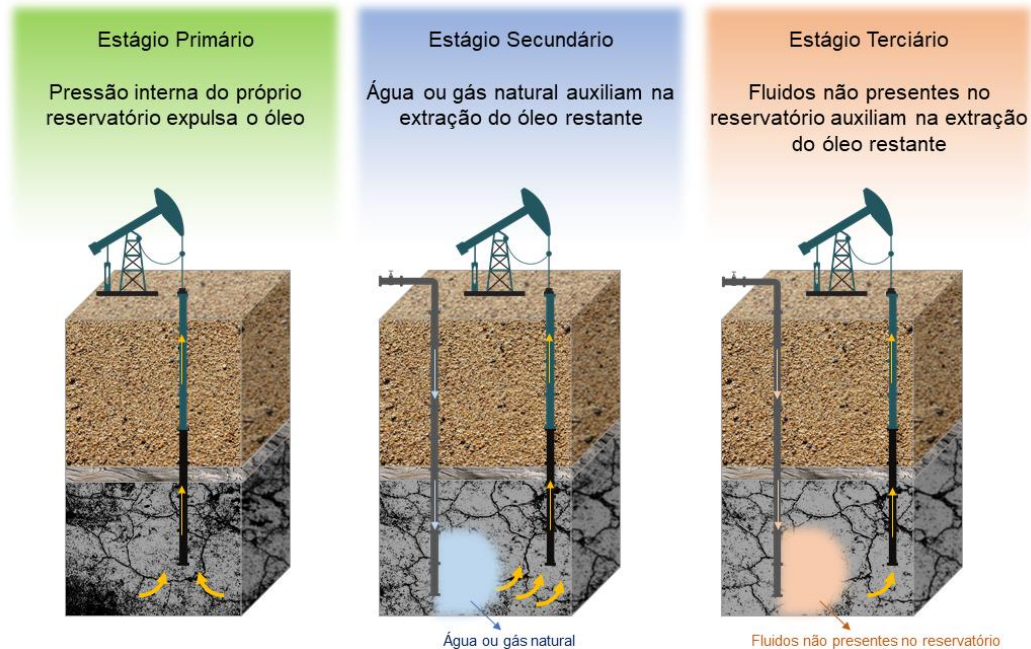
Um dos maiores desafios para a indústria petroquímica atualmente é o aprimoramento de recuperação de petróleo de seus reservatórios, cenário em que o Brasil está incluso, devido ao grande potencial apresentado pelos mesmos presentes no país. Esta recuperação é dificultada pois depende de diversos parâmetros que envolvem propriedades do óleo e das rochas presentes nos reservatórios, como a presença de poros de diferentes diâmetros, registrado na Figura 2 (LIU et al., 2018; SANTOS et al., 2014; SOHAL; THYNE; SØGAARD, 2016).

Figura 2: Amostras de rochas extraídas de reservatórios carbonáticos



Óleos podem ser recuperados de reservatórios por meio de estágios primário, secundário e terciário (Figura 3). O estágio primário envolve apenas a energia proveniente do próprio reservatório para a extração de hidrocarbonetos (pressão interna devido aos gases).

Figura 3: Estágios de remoção de petróleo a partir de reservatórios carbonáticos



No estágio secundário, técnicas como injeção de fluidos naturais do ambiente (como por exemplo a água do mar) são utilizadas. Os estágios primário e secundário correspondem à injeção d'água e são capazes de recuperar aproximadamente 30% do óleo do reservatório (para reservatórios carbonáticos,

típicos do pré-sal brasileiro), sendo esta porcentagem um pouco menor para esses reservatórios carbonáticos, devido a sua estrutura ser mais complexa, o que inclui abundantes fraturas naturais (heterogeneidades).

O estágio terciário (também conhecido como recuperação avançada de petróleo) envolve injeção de fluidos modificados, podendo ser inundações com soluções de polímeros, surfactantes, alcalinas, entre outros (BROWN, 2010; CORREIA, 2014; VELOSO; CRUZ, 2014; WU et al., 2008).

A recuperação de óleo de reservatórios carbonáticos através dos estágios primário e secundário, em específico, é tipicamente baixa devido ao fato destas rochas serem molháveis ao óleo, ou seja, devido às interações interfaciais favoráveis entre as superfícies das rochas e o óleo, a água injetada não penetra facilmente para realizar o deslocamento do óleo por capilaridade. Além disso, a presença de fraturas e cavidades implicam em uma alta permeabilidade, dificultando a aplicação de grandes gradientes de pressão para superar as forças de capilaridade nas regiões de poros menores. Portanto, mecanismos de recuperação suplementares devem ser adotados baseados nas características de cada reservatório e na viabilidade econômica para melhorar os fatores de recuperação e consequente produção de petróleo (DENG et al., 2020; SANTOS et al., 2014; WU et al., 2008).

Após Baptist e Sweeney (1954) demonstrarem o potencial do método de inundação avançada, o qual envolve alterações na composição da água injetada, diversos experimentos foram desenvolvidos a fim de investigar os mecanismos de recuperação de óleo. Estes, por sua vez, indicaram que a melhoria na recuperação está associada à alteração da molhabilidade dos componentes destes reservatórios (SOHAL; THYNE; SØGAARD, 2016).

Rochas carbonáticas, como é o caso da calcita e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), são parcialmente ou altamente molháveis à água, dependendo das condições da superfície dos minerais. Após tratamentos por meio de lixas e polimentos para remoção de quaisquer irregularidades presentes na superfície, os ângulos de contato da água sobre monocristais de calcita e dolomita atingem valores de 6° e $6,6^\circ$, respectivamente. Sem estes tratamentos prévios, os ângulos de contato em amostras clivadas variam em torno de 66° (calcita) e 53° (dolomita) (GENCE, 2006; KOWALCZUK et al., 2016; MOUSAVI et al., 2021).

Esta diferença, entre superfícies polidas e apenas clivadas é atribuída

principalmente ao aumento da rugosidade e, conseqüentemente, da área superficial do cristal, pois o ângulo de contato realizado em superfícies planas que são suficientemente lisas evita o efeito causado pela rugosidade, aumentando a contribuição da energia superficial da interface sólido/líquido (WU et al., 1996).

As condições oleofílicas da superfície das rochas, por sua vez, são induzidas pela adsorção orgânica, a qual depende fortemente de características como o pH, salinidade e propriedades do óleo em questão. Acredita-se que existam quatro mecanismos que influenciam a adsorção orgânica em rochas carbonáticas: interações polares, precipitação de superfície, interações ácido/base e ligação de íons. A combinação entre estes mecanismos move o material tensoativo da interface óleo-água para a superfície da rocha, formando uma estrutura lipofílica através de uma monocamada sobre a rocha (BUCKLEY; LIU; MONSTERLEET, 1998; DENG et al., 2020).

Desta forma, processos que são capazes de aumentar a capacidade hidrofílica da rocha são reconhecidos como técnicas eficazes de recuperação avançada de petróleo a partir de reservatórios carbonáticos. Assim, é fundamental compreender como os processos de Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR, em inglês) podem afetar a monocamada adsorvida, pois entende-se que esta é responsável pela molhabilidade da rocha ser favorável ao óleo ou à água. O estudo sobre estes processos determinam a eficiência dos métodos aplicados atualmente no estágio de recuperação terciário, mencionado anteriormente (AHMADI et al., 2020).

Portanto, buscamos entender as interações que levam à alteração da molhabilidade das superfícies de dolomitas e calcitas, que são as principais rochas presentes em reservatórios carbonáticos, sendo a última o objeto de estudo do presente trabalho. Sabe-se que o petróleo é tipicamente composto por hidrocarbonetos em estado líquido em condições ambientes de temperatura e pressão, que se dividem nos tipos saturado (n-alcanos, isoalcanos e cicloalcanos) e aromáticos, além de uma pequena parcela de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, resinas e asfaltenos. Dentre os componentes citados, os ácidos graxos (hidrocarbonetos saturados) apresentam forte interação com carbonatos. Baseado em diversos estudos sobre reservatórios carbonáticos, é possível afirmar que ácidos graxos de cadeias longas (que possuem entre 12 a 26 átomos de carbono) fazem parte majoritária de componentes responsáveis pela alteração das propriedades de

molhabilidade da superfície dos reservatórios (ARAUJO, 2011; FERNANDES, 2009).

Este estudo busca investigar, através de um modelo de sistema, o processo de adsorção de monocamadas automontadas de ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$) sobre calcita (representando o típico mineral de reservatórios) e sua remoção por tratamentos com soluções salinas ajustadas (em relação à água do mar). O ácido esteárico foi selecionado devido principalmente ao comprimento da cadeia, por ser classificado como um ácido graxo de cadeia longa. Esta característica leva à melhor organização da monocamada automontada (*Self-Assembled Monolayer* – SAM, em inglês) e, conseqüentemente, a sua maior estabilidade sobre o cristal de calcita (SIRAM et al., 2019).

Será realizada a sua exposição a salmouras de diferentes composições e alterações em relação à molhabilidade da superfície da calcita adsorvida com esta monocamada serão analisadas através das técnicas de espectroscopia SFG (Geração de Soma de Frequências ou *Sum-Frequency Generation*, em inglês), Ângulo de Contato e Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*). Estas técnicas foram selecionadas por serem capazes de detectar a presença de cadeias longas de ácidos graxos na interface sólido/ar da superfície do material, através da relação entre o empacotamento das cadeias e a alteração da molhabilidade (REZAEI GOMARI; DENOYEL; HAMOUDA, 2006).

Levando em consideração que a espectroscopia SFG requer amostras capazes de refletirem os lasers incidentes, a sua aplicação em rochas porosas de reservatórios carbonáticos é dificultada. Assim, a calcita foi escolhida como rocha modelo para simular os componentes carbonáticos de reservatórios, por possuir composição e estrutura bem definidas, além de ser clivada com facilidade, expondo uma superfície relativamente lisa, limpa e plana, ideal para as investigações a nível molecular de interações entre salmoura e óleo.

Estudos prévios revelaram que a adição de íons de cobre(II) à salmoura resultam em forças motrizes que aumentam a recuperação de petróleo por meio da complexação com a fração ácida do óleo e mineralização sobre a rocha, com conseqüente alteração da molhabilidade. Além disso, nestes estudos realizados com ácido octanóico como representante de ácido graxo, não era possível garantir a formação de apenas uma monocamada, levando à complicações das análises dos estudos de SFG, como absorção dos feixes de lasers e possível contribuição de outra

interface de moléculas (BERNARDINELLI et al., 2021).

Seguindo esta premissa, será investigada a capacidade de remoção da monocamada automontada, por meio de outros íons de metais de transição, contribuindo para o entendimento e descoberta de novos métodos de EOR.

1.1. Objetivos

Atualmente, existem poucos estudos experimentais que forneçam uma explicação precisa para os mecanismos sugeridos de EOR. Compreender a alteração da molhabilidade da superfície da calcita auxiliaria, portanto, na seleção de agentes químicos mais eficazes para aumentar a recuperação de petróleo de seus reservatórios (JARRAHIAN et al., 2012).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo fazer uso da espectroscopia SFG, Ângulo de Contato e Microscopia de Força Atômica para obter informações acerca da capacidade de remoção de ácidos graxos da superfície da calcita por meio de soluções salinas adicionadas de íons de chumbo(II), cobre(II), zinco, ferro(III), níquel(II), cobalto(II) e manganês(II) (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Mn^{2+} , respectivamente) em diferentes concentrações. Estes são todos metais de transição de camada 3d divalentes, com exceção do Fe(III), que é trivalente. Visto que o íon Fe(II) divalente é relativamente instável em pHs neutros e do Pb(II), que é um íon divalente mais pesado (6p) (VOLLRATH; BEHREND; VAN CAPPELLEN, 2012).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Calcita

A calcita é considerada um dos biominerais (materiais compostos de forma natural, baseado em biomoléculas e minerais produzidos por organismos vivos através da biomineralização) mais comuns do planeta Terra e um dos principais componentes das rochas carbonáticas (subclassificação de rochas sedimentares), as quais derivam da precipitação química e biogênica do carbonato de cálcio, formando grande parte dos reservatórios de petróleo (TIAB; DONALDSON, 2016).

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal componente constituidor do calcário (rocha sedimentar), mármore (rocha metamórfica derivada do calcário) e giz (rocha porosa composta de depósitos de esqueletos ou restos de conchas de animais microscópicos). O carbonato de cálcio pode existir em duas formas cristalinas principais, a calcita e a aragonita, sendo que a forma da calcita pura, cristalina, incolor e com excelentes propriedades óticas é o mineral espato da Islândia (Figura 4). Em alguns casos, as formações calcárias podem resultar na dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), devido à reação com o magnésio dissolvido na água que percola os poros e fraturas do calcário (TIAB; DONALDSON, 2016; TROPF, 1997).

Figura 4: Calcita na forma de (a) calcário, (b) giz e (c) espato da Islândia



Fonte: Mini Me Geology (2020), Geology (2020)

Devido à complexidade das rochas carbonáticas, os reservatórios que as contém (inclusive os reservatórios do pré-sal brasileiro) geralmente apresentam forte heterogeneidade e estruturas espaciais complicadas, que envolvem o desenvolvimento de fraturas, cavidades e poros, variando em tamanho e conectividade, os quais dificultam a extração do petróleo (Figura 5). Drexler et al. (2019) realizou a caracterização de amostras de rochas provenientes do pré-sal

brasileiro por meio de Difração de Raios-X (*X-Ray Diffraction* – XRD, em inglês), em que se constatou a heterogeneidade da composição pela presença dos componentes listados na Tabela 1 (JIANG; SUN; DENG, 2019).

Figura 5: Amostra de rocha extraída do pré-sal brasileiro



Tabela 1: Composição de amostra de rocha do pré-sal brasileiro por XRD, em porcentagem de peso

	Quartzo	K-Feldspato	Calcita	Dolomita/Ca-Dolomita
Rocha proveniente do pré-sal	6,5%	0,9%	32,4%	60,2%

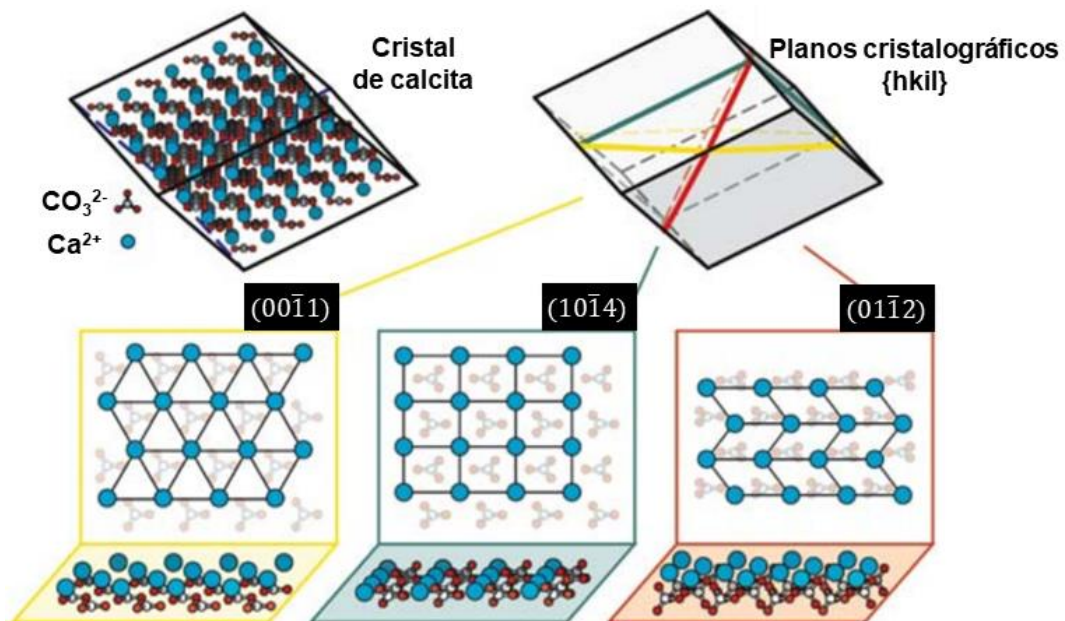
Fonte: Adaptado de Drexler et al. (2019)

No que diz respeito às suas propriedades físicas, calcita é a nomenclatura atribuída a forma hexagonal de baixa pressão do carbonato de cálcio (CaCO_3). O mineral é considerado macio e com valor correspondente à 3 na Escala Mohs de dureza. Além disso, a calcita pode se precipitar quimicamente: o mineral é solúvel em água que contenha dióxido de carbono. No entanto, se a quantidade de dióxido de carbono dissolvido for diminuída por mudanças nas condições ambientais, ou elevada, a calcita dissolvida irá precipitar porque é apenas ligeiramente solúvel em água livre de dióxido de carbono (TIAB; DONALDSON, 2016; TROPF, 1997).

Em relação à estrutura cristalina da calcita, as células unitárias, independentemente de seu sistema, grupo simétrico ou composição química, são intrinsecamente anisotrópicas (ou seja, a maioria das propriedades físicas estão fortemente atreladas ao plano que está sendo considerado). Como um cristal iônico, a calcita tem um plano preferencial de clivagem e, quando não atingido, a estrutura resultante é relativamente frágil. A célula unitária da calcita pode corresponder a sistemas hexagonais ou romboédricos, o que causa certo desentendimento de

informações publicadas em artigos e periódicos, caso não seja bem detalhada. Considerando, portanto, o sistema romboédrico (Figura 6), temos que os planos de clivagem da calcita ocorrem ao longo da direção paralela à forma do romboedro ($10\bar{1}4$), enquanto os planos $(00\bar{1}1)$ e $(01\bar{1}2)$ podem ser considerados de clivagem “teórica” pois, devido à alta polaridade da superfície, a mesma torna-se energeticamente desfavorável (FRICKE; VOLKMER, 2007; KOWALCZUK et al., 2016).

Figura 6: Planos cristalinos da calcita resultantes de clivagens ao longo de direções distintas



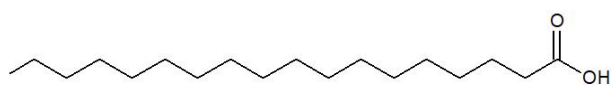
Fonte: Adaptado de Fricke e Volkmer (2007)

Neste trabalho, será utilizado o plano $(10\bar{1}4)$. O principal motivo para a escolha deste plano é a sua fácil clivagem e alta estabilidade por conter íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} na mesma camada, além de possuir um arranjo compacto, apolar e de geração de superfícies com hidrofobicidade altamente reprodutível quando clivado. Em contrapartida, os planos $(00\bar{1}1)$ e $(01\bar{1}2)$ representam superfícies altamente polares, por cada íon Ca^{2+} e CO_3^{2-} estar em uma camada separada, levando a um momento de dipolo macroscópico (FRICKE; VOLKMER, 2007; KOWALCZUK et al., 2016).

2.2. Ácido esteárico

O ácido esteárico, sinônimo para o ácido octadecanóico ($C_{18}H_{36}O_2$), é um dos tipos de ácidos graxos mais comuns, existente na forma de éster de glicerol na maioria das gorduras de animais e plantas. Esta nomenclatura é proveniente do grego “*steer*”, que significa sebo. A estrutura dos ácidos graxos foi isolada e identificada pela primeira vez por Michael-Eugène Chevreul em 1823 e são caracterizados por uma longa cadeia de carbono que pode ser saturada ou insaturada (com uma ou múltiplas ligações duplas entre os átomos de carbono), com uma função química de ácido carboxílico no final desta cadeia, representado na Figura 7 (PATTI et al., 2021; ZHEN; XI; ZHENG, 2015).

Figura 7: Estrutura química do ácido esteárico (esq.) e sua forma utilizada (dir.)



Fonte: Indiamart (2021)

A estrutura do ácido esteárico, em particular, conta com um grupo polar localizado na cabeça da cadeia, que pode ligar-se a cátions metálicos, e cauda apolar que confere solubilidade em solventes orgânicos. Devido a essas propriedades, o ácido esteárico é amplamente aplicado em tecnologia de cosméticos ou em produtos farmacêuticos e biomédicos, como adjuvantes terapêuticos e agentes de liberação de drogas. Também podem ser aplicados na indústria de lubrificantes, borracha e até mesmo polímeros, como em sistemas de memória de forma (PATTI et al., 2021; ZHEN; XI; ZHENG, 2015).

Vários componentes polares como asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos e outros compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio são comuns no petróleo bruto. Em geral, na composição atômica do óleo, o carbono é responsável por 83 a 87% e o hidrogênio por 11-15%, enquanto o enxofre, o oxigênio e o nitrogênio

estão, cada um, na faixa de 0 a 4 ou 5%. Alguns materiais inorgânicos, como cinzas, também estão presentes na maioria dos óleos, mas raramente excedem 0,05% (BARKER, 1985).

Ácidos carboxílicos são espécies ativas na superfície (tensoativas) bem conhecidas na natureza. São adsorvidos na interface óleo-água e capazes de formar estruturas de filmes regulares e organizados. Uma análise sobre uma amostra representativa de petróleo bruto da região do pré-sal brasileiro é apresentada na Tabela 2. Foram analisadas suas propriedades físico-químicas por meio das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), densidade ($^{\circ}$ API), viscosidade, Número de Acidez Total (NAT) e Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) (BERNARDINELLI et al., 2021; SAUERER et al., 2018).

Tabela 2: Propriedades físico-químicas de amostra de petróleo do pré-sal brasileiro

$^{\circ}$ API	Viscosidade (cp)	NAT (mg KOH/g)	TIAC ($^{\circ}$ C)	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
30,5	57,17	0,044	19,27	79,73	5,35	14,27	0,64

Fonte: Adaptado de Bernardinelli et al. (2021)

Devido à sua abundância na natureza e especialmente em materiais biológicos, os ácidos carboxílicos são amplamente aplicados nas ciências de superfície (SAUERER et al., 2018).

2.3. Monocamadas automontadas

Monocamadas automontadas (SAM, do inglês, *Self-Assembled Monolayers*) são filmes de estrutura altamente ordenada formados de maneira espontânea sobre uma superfície de substratos específicos. A automontagem é um processo que envolve um sistema com elementos pré-existentes que converge para a formação de um padrão organizado como resultado de diversas interações locais e específicas entre os próprios componentes, sem a orientação de fontes externas. Essas interações, quando se trata de um sistema sólido/líquido, podem ser, majoritariamente, do tipo adsorção (física ou química) ou troca de íons (HUGHES; DAHMAN, 2016; RATNER; HOFFMAN, 2013; SUESS, 1968).

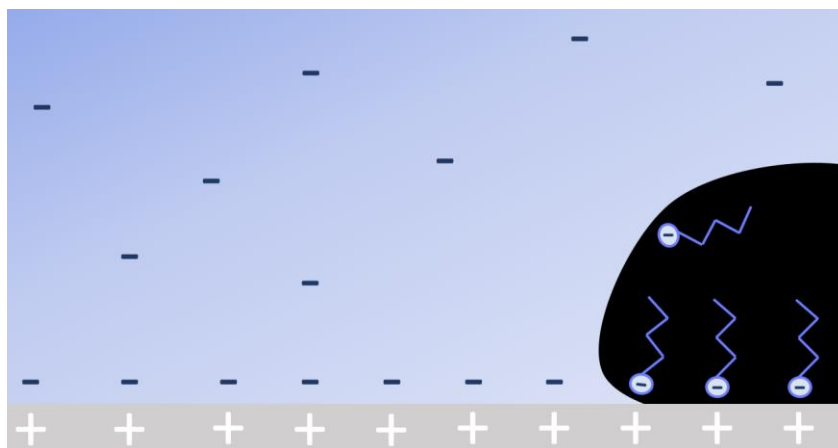
A troca iônica, o segundo maior tipo de interação sólido-líquido, ocorre

quando se tem uma solução tônica e um sólido com sítios de íons trocáveis. Consequentemente, os processos que ocorrerão são subdivididos em troca catiônica e aniônica, conforme o sinal da carga elétrica dos íons trocáveis. Esse fenômeno é esperado nas interações entre carbonatos orgânicos por conta da superfície iônica do carbonato de cálcio e a estrutura das moléculas orgânicas de compostos como aminoácidos, ácidos carboxílicos (ácidos graxos) e sulfatos orgânicos, entre outros (SUESS, 1968).

A adsorção física, por sua vez, ocorre devido às forças eletrostática e de dispersão entre moléculas polares contidas na solução e a superfície iônica do substrato (SUESS, 1968).

É importante mencionar que os conhecimentos sobre a carga superficial da calcita em solução aquosa, especialmente em condições relevantes para sistemas naturais, permanecem mal compreendidos. O estudo de Mahrouqi et al. (2016) reuniu diversas análises previamente realizadas sobre o Potencial Zeta da superfície da calcita e é possível inferir que a calcita possui superfície positivamente carregada nas condições do reservatório (em presença da água do mar), levando a uma carga negativa (contra-íons na salmoura) distribuída de forma difusa na dupla camada elétrica com a água. Uma representação é mostrada na Figura 8.

Figura 8: Representação da dupla camada elétrica na superfície da calcita imersa em salmoura e da interação do petróleo com a rocha carbonática



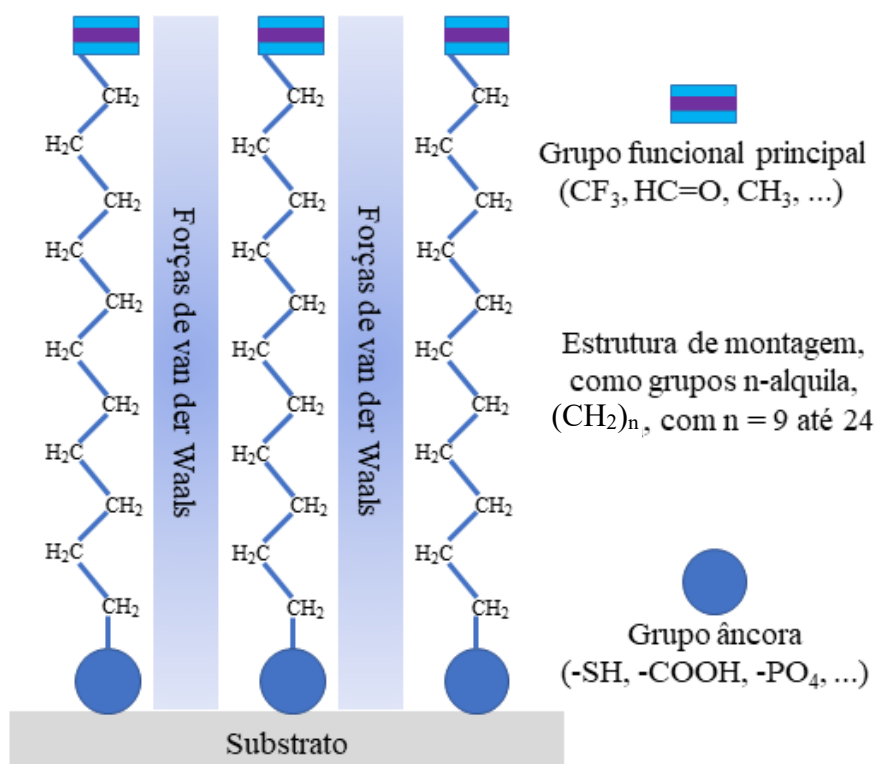
Fonte: Adaptado de Bernardinelli (2021)

Concomitantemente, quando o petróleo entra em contato com a salmoura, a dissociação dos grupos polares dos ácidos graxos criará moléculas carregadas negativamente na interface óleo/salmoura, as quais apresentam forte

interação com a superfície positivamente carregada da calcita. Conseqüentemente, estes ácidos graxos ionizados adsorvem sobre a calcita e produzem uma superfície altamente oleofílica, tornando a rocha molhável ao óleo (HIRASAKI; ZHANG, 2004).

Por fim, ocorrem dois processos particularmente importantes durante a formação de uma monocamada automontada: uma interação de força moderada a forte (usualmente entre 30 a 100 kcal/mol) entre as moléculas e a superfície do substrato e interações de van der Waals entre as cadeias alquila das moléculas adsorvidas, que ajudam e estabilizam a monocamada automontada (Figura 9). No caso da adsorção química, a diferença em relação à adsorção física é que a interação com o substrato envolve uma reação química que leva a ligações covalentes entre o adsorbato e o substrato.

Figura 9: Características gerais de moléculas durante a formação de monocamadas automontadas



Fonte: Adaptado de Ratner et al. (2013)

A interação da solução com o substrato fornece uma força motriz capaz de preencher todos os espaços disponíveis na sua superfície e, também, o deslocamento de contaminantes que possam estar sobre a superfície. Uma vez preenchidos, a suficiente aproximação entre as cadeias fará com que as forças

atrativas de van der Waals entre elas, embora mais fracas, possam exercer a sua influência e, finalmente, levar a uma condensação dos grupos alquila (RATNER; HOFFMAN, 2013; SUESS, 1968).

Um fator relevante a ser mencionado na elaboração de monocamadas automontadas é que a tendência de formação das mesmas aumenta conforme o comprimento da cadeia. Estudos indicam que moléculas com comprimentos entre 9 e 24 grupos metileno serão bem reunidos sobre superfícies, pois poucos grupos CH₂ não possuem força de interação suficiente para estabilizar o quase-cristal, ao mesmo passo que moléculas com mais de 24 grupos CH₂ possuem alta probabilidade de formação de defeitos. Nas duas situações, a montagem é prejudicada. Outra consideração a ser feita é a questão da mobilidade molecular. Deve-se levar em consideração o tempo, que deve ser suficiente para manobras que levam à firme compactação dos grupos terminais e a liberdade para as cadeias se posicionarem sobre a superfície (ADAMSON; GAST, 1982; RATNER; HOFFMAN, 2013).

A estrutura molecular dos adsorbatos também desempenha um papel crucial na formação das SAMs e na estrutura final dos filmes adsorvidos. Rezaei Gomari, Denoyel e Hamouda (2006) atestaram que, sobre a superfície de calcita, ácidos graxos de cadeias longas com anéis alifáticos saturados (como o 18-ciclohexil octadecanóico, um ácido alifático monocíclico) aparentemente orientam-se completamente de maneira paralela à superfície. Comparativamente, ácidos graxos de cadeias longas com anéis aromáticos insaturados (18-fenil octadecanóico, ácido aromático monocíclico), cadeias longas totalmente saturadas (ácido esteárico) ou insaturadas (ácido oleico, C₁₈H₃₄O₂) tendem a se orientar de maneira perpendicular à superfície da calcita (RATNER; HOFFMAN, 2013).

2.4. Sais

Estudos focados na recuperação avançada de petróleo envolvem o método conhecido como Injeção de Água de Baixa Salinidade (*Low Salinity Water Injection*, em inglês), que consiste na redução seletiva dos íons presentes na salmoura, gerando uma razão de concentrações diferentes entre estes, facilitando o trânsito entre os íons potenciais e a superfície da rocha. Este método se provou ser um eficiente modificador de molhabilidade (ANDRADE, 2017).

No calcário e giz, por exemplo, é possível detectar a presença de partículas de calcita romboédrica recristalizadas, o que indica que pelo menos uma parte da superfície dos poros consiste em calcita, especificamente o plano (10 $\bar{1}$ 4). Portanto, caso a energia superficial dessa face seja alterada, o ângulo de contato da superfície, como um todo, será alterado (ANDERSSON et al., 2016).

Este fenômeno se traduz por meio da incorporação dos metais na superfície da calcita, em que os íons divalentes são incorporados por substituição em sítios de Ca²⁺. Elzinga e Reeder (2002) atestam que a eficiência da incorporação do íon está diretamente relacionada ao raio do elemento, sendo íons divalentes com raios superior ao do Ca (como Sr²⁺ e Ba²⁺, por exemplo) menos interagentes do que Mg²⁺, Co²⁺ e Mn²⁺, cujos raios são inferiores.

Dentre todos os eletrólitos, destacam-se os Íons Determinantes de Potencial (PDI, *Potential-Determining Ions*, em inglês), os quais determinam o potencial elétrico de uma superfície através da dissolução ou precipitação na mesma. Para as rochas carbonáticas, os PDIs mais influentes são SO₄²⁻, Mg²⁺ e Ca²⁺ e a sua adição em água a transforma no que é conhecido como “*smart water*” (DENG et al., 2020).

O método é eficiente pois a interação dos íons SO₄²⁻, Mg²⁺ e Ca²⁺ com a superfície das rochas carbonáticas remove os ácidos carboxílicos adsorvidos na interface, tornando-a mais molhável à água. Assim, para sistemas específicos de óleo e surfactante, sob uma dada concentração de surfactante, há uma salinidade ótima, a qual altera a molhabilidade e vice-versa (ANDRADE, 2017; DENG et al., 2020).

Outro exemplo de aplicabilidade dessa influência é o estudo de Kasha et al. (2015), através do estudo dos efeitos gerados por íons sobre superfícies de rochas carbonáticas adsorvidas de ácidos carboxílicos. Os PDIs foram inseridos em soluções salinas, sobre partículas de calcita adsorvidas de ácido esteárico, utilizado como óleo modelo para representar o petróleo. Através de medidas de potencial zeta, o estudo identificou que a carga da superfície da calcita adsorvida de ácido esteárico é negativa devido a dissolução preferencial da rede de superfície (lixiviação dos íons Ca²⁺) e a presença dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ alterou a carga presente na superfície do mineral de negativa para positiva, o que consequentemente altera a sua molhabilidade.

Contudo, o estudo de Andersson et al. (2016) revelou que a incorporação de Mg^{2+} na calcita é endotérmica, o que significa que a concentração de Mg dissolvido deve ser cerca de 10 vezes maior do que a concentração de Ca^{2+} para induzir uma mudança na composição e, conseqüentemente, na molhabilidade. Cálculos de Teoria do Funcional da Densidade, DFT, (do inglês, *Density Functional Theory*) para outros metais divalentes (Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+}) previram que, enquanto a incorporação de Sr^{2+} é endotérmica, como para Mg^{2+} , a incorporação de Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} na calcita é exotérmica e sua adsorção, que altera o comportamento da superfície da calcita, ocorre em concentrações mais baixas do que para Mg^{2+} e Sr^{2+} .

O estudo de Fathi, Austad e Strand (2010) corrobora com esta análise, afirmando que não apenas a escolha de sais influencia na capacidade de remoção de ácidos graxos de superfícies carbonáticas, mas também a concentração adotada para a solução salina.

Assim, cátions divalentes como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , que estão frequentemente presentes em ambientes onde ocorre a biomineralização, são candidatos relevantes para remoção de ácidos graxos adsorvidos sobre calcita.

Os íons Mn^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} , em específico, são interessantes devido à sua grande abundância natural e baixo custo, o que aumenta o potencial de aplicação comercial em EOR através de injeção de água calibrada. Por outro lado, os íons Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} são interessantes do ponto de vista ambiental (pelo menos em poços continentais – *onshore*), devido à possibilidade de reaproveitamento da água que possui concentração desses metais pesados proveniente de solos ou lixiviado de rejeitos de minas (ANDERSSON et al., 2016).

2.5. Espectroscopia SFG

Com a sua descoberta em 1962 por Bass et al., o processo de Geração de Soma de Frequências, (SFG, em inglês) teve o seu desenvolvimento como uma técnica bem estabelecida para estudo de interfaces 25 anos depois, em 1987, por Zhu et al. A Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (ou simplesmente Espectroscopia SFG) faz uso do SFG, um processo óptico não linear de segunda ordem altamente específico a superfícies e, desde então, desenvolveu-se como uma

poderosa ferramenta com aplicações em diversas disciplinas, com oportunidades de pesquisa voltadas à ciência das superfícies e interfaces (SANTOS, 2017; SHEN, 1996).

2.5.1. Óptica Não Linear

A óptica não linear envolve o estudo das propriedades ópticas da matéria que são modificadas pela interação da luz com a mesma. O campo elétrico E de uma onda de luz se propagando através de um meio exercerá uma força sobre os elétrons e núcleos das moléculas que o constituem, induzindo uma resposta predominante dos elétrons de valência e dando origem a uma polarização P . Considerando somente a polarização induzida por um campo elétrico oscilante, temos:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1)$$

Onde $\chi^{(1)}$ é o tensor de susceptibilidade elétrica de primeira ordem (responsável pelos processos óticos lineares, como a refração e absorção – relacionados à parte real e imaginária de $\chi^{(1)}$, respectivamente) e ε_0 é a permissividade do vácuo. P pode ser representada matematicamente como uma série de potências em função do campo elétrico aplicado:

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)}:EE + \chi^{(3)}:EEE + \dots) = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2)$$

Em que $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são, respectivamente, os tensores de susceptibilidade elétrica de segunda e terceira ordem, de modo que as polarizações não lineares de segunda e terceira ordem ($P^{(2)}$ e $P^{(3)}$) são consideravelmente menores que $P^{(1)}$. Estes termos são responsáveis pelos fenômenos óticos não lineares. Efeitos não lineares se tornam significativos somente quando um campo eletromagnético aplicado é comparável ao campo existente acerca dos elétrons em uma molécula.

2.5.2. Polarização não linear de segunda ordem

Lasers pulsados, os quais são capazes de gerar campos elétricos de grandes magnitudes (entre 10^{10} a 10^{12} V/m), resultarão em contribuições não lineares (devido a $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$) mais perceptíveis. Expressando um campo eletromagnético

incidente que depende da frequência, temos:

$$E = E_1 \cos \omega t \quad (3)$$

Em que ω é a frequência da luz incidente. A polarização induzida da Eq. 2 pode ser reescrita como:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}(E_1 \cos \omega t) + \chi^{(2)}(E_1 \cos \omega t)^2 + \chi^{(3)}(E_1 \cos \omega t)^3 + \dots] \quad (4)$$

A qual se torna:

$$P = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E_1 \cos \omega t + \frac{\chi^{(2)}}{2} E_1^2 (1 + \cos 2\omega t) + \frac{\chi^{(3)}}{4} E_1^3 (3 \cos \omega t + \cos 3\omega t) + \dots] \quad (5)$$

A equação 5 demonstra que a polarização induzida, assim como a luz emitida, contém termos que oscilam com o dobro e com o triplo da frequência do campo E incidente, responsáveis pela emissão do SHG (Geração de Segundo Harmônico ou *Second Harmonic Generation*) e THG (Geração de Terceiro Harmônico ou *Third Harmonic Generation*).

A origem do SFG pode ser demonstrada de maneira análoga, em que o campo E é expresso como a soma de dois outros campos oscilantes:

$$E = E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t \quad (6)$$

Considerando apenas os termos quadráticos (de segunda ordem) da polarização $P^{(2)}$ e substituindo pelos campos combinados, temos:

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t)^2 \quad (7)$$

Os termos cruzados irão oscilar com a frequência $\omega_1 + \omega_2$, dando origem a luz com a frequência igual à soma das frequências incidentes (processo SFG). Caso a convenção de não incluir explicitamente a dependência do tempo para o campo seja adotada, a descrição mais simples das componentes de polarização não linear de segunda ordem é, portanto:

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (8)$$

2.5.3. Geração de Soma de Frequências

A espectroscopia SFG é utilizada para detectar características de moléculas adsorvidas em uma superfície ou interface, como a sua orientação, conformação e ressonâncias vibracionais, através da incidência de dois feixes de

lasers que se sobrepõem na interface. Para sondar o espectro vibracional e a orientação de moléculas, utiliza-se um feixe sintonizável na região do infravermelho (IV) e mantém-se o segundo feixe na frequência visível (VIS). Esta escolha de frequências se dá por um motivo puramente técnico, pois a detecção mais sensível de luz de baixa intensidade é na faixa visível do espectro (SANTOS, 2017).

Almejando a máxima eficiência do processo de conversão energética, é necessário que haja um casamento de fase entre as velocidades de fase das ondas envolvidas. Para isso, a máxima eficiência do processo ocorre com:

$$k_{SF} = k_{IV} + k_{VIS} \quad (9)$$

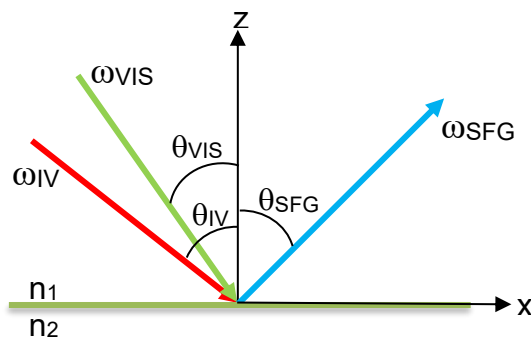
Em que k_{IV} e k_{VIS} são números de onda dos campos incidentes e k_{SF} do campo gerado. Quando dois fótons com frequências ω_{IV} e ω_{VIS} , respectivamente, se encontram em sobreposição espacial e temporal sobre uma superfície (Figura 10), temos o fenômeno de SFG, com a geração de um terceiro fóton de frequência ω_{SF} . A intensidade do feixe gerado (ω_{SF}) será proporcional à intensidade dos feixes ω_{IV} , ω_{VIS} e à susceptibilidade não linear de segunda ordem efetiva do meio ($\chi_{eff}^{(2)}$):

$$I_{SFG} \propto |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_{IV} I_{VIS} \quad (10)$$

Em que I_{SFG} é a intensidade do sinal gerado, I_{IV} é a intensidade do sinal Infravermelho e I_{VIS} é a intensidade do sinal visível. Neste sistema, os feixes conseqüentemente incidirão com ângulos θ_{IV} e θ_{VIS} e o terceiro feixe gerado possuirá angulação θ_{SFG} , obedecendo, portanto, a condição de casamento de fase ao longo da superfície,

$$k_{SF}\theta_{SF} = k_{IV}\theta_{IV} + k_{VIS}\theta_{VIS} \quad (11)$$

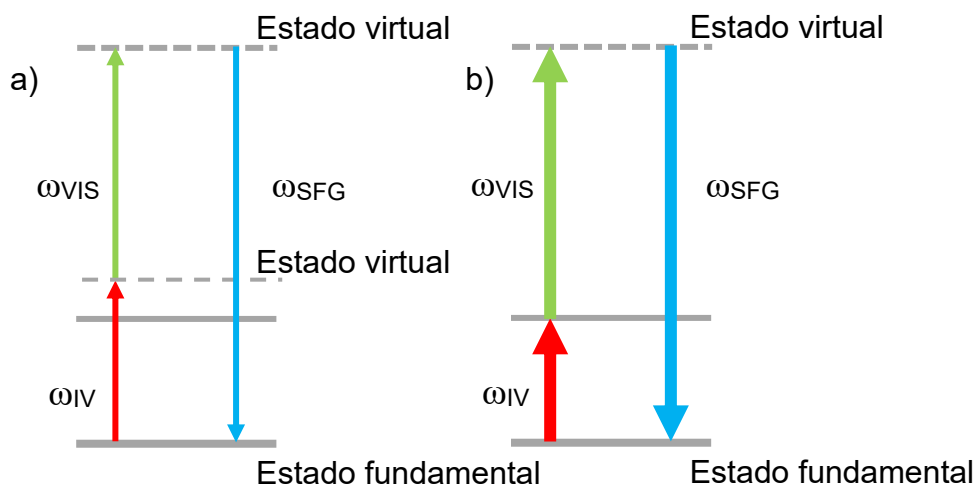
Figura 10: Esquema representativo da reflexão em um experimento envolvendo SFG



Além disso, esta interação não linear sobre uma molécula a eleva do seu estado fundamental a um estado virtual. Como, em geral, não há absorção de energia no meio, a molécula não é excitada e, portanto, retorna ao estado energético inicial. Este processo é conhecido como paramétrico e é influenciado pela ressonância (pois $\chi^{(2)}$ sofre um aumento ressonante), quando um dos lasers incidentes está sintonizado a uma transição vibracional ou eletrônica das moléculas atingidas e está representado esquematicamente na Figura 11.

Para se obter o espectro vibracional das moléculas na interface, o feixe VIS tem frequência fixa, enquanto o feixe IV é sintonizado na região dos modos vibracionais a serem investigados. Contudo, mesmo que as frequências incidentes na molécula não correspondam aos seus modos vibracionais, ainda haverá geração de frequência-soma a ser emitida, ou seja, a geração de sinal não ressonante independe da frequência dos feixes incidentes, mantendo-se constante durante a aquisição do espectro SFG.

Figura 11: Esquemas dos níveis de energia do processo de SFG, sendo (a) não ressonante e (b) ressonante



Fonte: Adaptado de Santos (2017)

Analogamente, quando a frequência do infravermelho coincide com a frequência vibracional de um modo de vibração da molécula, temos o fenômeno da ressonância e a intensidade resultante do feixe SFG é incrementada.

A susceptibilidade não linear de segunda ordem de um meio, $\chi^{(2)}$, é uma característica macroscópica do material. Ela corresponde a uma média sobre todas as contribuições das respostas não lineares de cada molécula na interface, levando

em consideração suas orientações em relação ao sistema de coordenadas da interface (seção 2.5.5). A resposta não linear de uma molécula é dada pela hiperpolarizabilidade de uma segunda ordem β , que é, na verdade, um tensor de posto três (assim como $\chi_{ijk}^{(2)}$), $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, que relaciona os campos incidentes ao dipolo gerado pela molécula. Quando ω_{IV} está próximo a ressonância vibracional e ω_{VIS} é distante de frequências de transição eletrônica, o tensor β apresenta-se na forma ressonante:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2\hbar} \frac{M_{\alpha\beta} D_{\gamma}}{(\omega_{IV} - \omega_0 \pm i\Gamma)} \quad (12)$$

Em que ω_0 e Γ^{-1} são a frequência de vibração e o tempo de relaxação do modo vibracional excitado envolvido na ressonância. $M_{\alpha\beta}$ e D_{γ} são os momentos de transição Raman e Infravermelho do modo vibracional, respectivamente. A equação 12 revela, portanto, a origem de outra regra de seleção para os modos vibracionais que aparecem no espectro SFG: o modo deve ser ativo tanto em espectroscopia Raman quanto no espectro Infravermelho.

Fazendo a média das contribuições as moléculas na interface $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ levando em consideração suas orientações e conformações, obtemos o $\chi^{(2)}$ efetivo da interface, que pode ser descrito como a soma de uma parcela não-ressonante ($\chi_{NR}^{(2)}$) e uma ressonante ($\chi_R^{(2)}$), onde:

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{IV} - \omega_q + i\Gamma_q} \quad (13)$$

Em que $A_q = \langle M_{\alpha\beta} D_{\gamma} \rangle$ é a amplitude, média orientacional do produto dos momentos de transição Raman e Infravermelho, ω_q é a frequência do modo vibracional ativo e Γ_q a largura do modo vibracional na q-ésima ressonância do espectro (SHEN, 1996).

Portanto, detectar a intensidade do feixe SFG em função de diferentes frequências IV sobre um mesmo local de incidência conseqüentemente resulta no espectro vibracional das moléculas adsorvidas nesta superfície (LAMBERT; DAVIES; NEIVANDT, 2005).

2.5.4. Sensibilidade a interfaces

Como mencionado anteriormente, o tensor de susceptibilidade de primeira ordem $\chi^{(1)}$ é responsável pelos efeitos ópticos lineares, sendo a refração e a absorção no Infravermelho exemplos destes efeitos lineares. Este tipo de espectroscopia é altamente aplicável para estudos que envolvem vibrações moleculares, mas não é capaz de diferenciar sinais provenientes da superfície ou do volume do material.

Como efeitos não lineares de segunda ordem também mencionados anteriormente, tem-se o SHG e o SFG, que se originam do termo $\chi^{(2)}$, um tensor de posto três com 27 componentes. A quantidade de componentes não nulas pode ser reduzida devido às propriedades de simetria do meio. No caso de um meio centrossimétrico, que não se altera pela inversão do sistema de coordenadas, os elementos do tensor devem ter o mesmo valor para as duas direções opostas (uma alteração de sinal simultânea dos índices i, j, k corresponde a uma inversão do sistema de coordenadas):

$$\chi_{i,j,k}^{(2)} = \chi_{-i,-j,-k}^{(2)} \quad (14)$$

Contudo, quando uma direção é invertida, um elemento de tensor contendo aquela direção tem sua componente multiplicada por (-1):

$$\chi_{-i,-j,-k}^{(2)} = (-1)^3 \chi_{i,j,k}^{(2)} = -\chi_{i,j,k}^{(2)} \quad (15)$$

Assim, para que as equações 14 e 15 sejam simultaneamente satisfeitas, vemos que $\chi^{(2)}$ deve ser nulo em todos os meios centrossimétricos, o que torna os fenômenos não lineares de segunda ordem intrínsecos à superfície analisada, pois a superfície não apresenta simetria de inversão na direção z , perpendicular à interface.

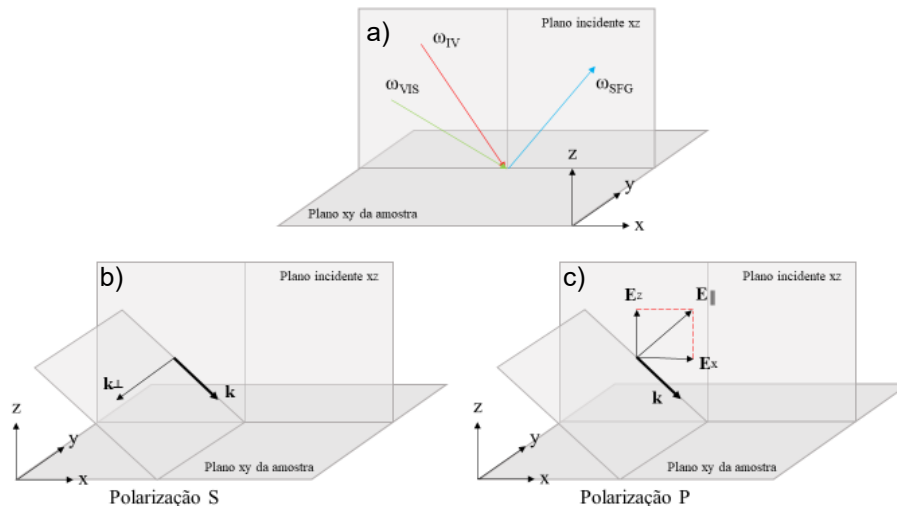
2.5.5. Interação dos feixes com uma superfície

Quando descrevemos um sistema em que uma onda eletromagnética incide sobre um plano, é possível desmembrar o campo E incidente em componentes que são polarizados paralela (P) e perpendicularmente (S) a este plano. Equações eletromagnéticas geralmente consideram as polarizações S e P separadamente, pois

estas se comportam de maneiras distintas na interface (Figura 12).

Através de combinações entre estas polarizações (S ou P) dos feixes incidentes e do feixe SFG, é possível obter informações diferentes sobre a susceptibilidade de segunda ordem. Além disso, devido ao fato da polarização P poder ser decomposta em componentes x e z, enquanto a polarização S somente em y, vários elementos de $\chi^{(2)}$ podem ser detectados conforme a combinação das polarizações.

Figura 12: Sistema de coordenadas e planos existentes na geração de SFG, sendo a) plano de incidência (xz) dos feixes visível e infravermelho e do feixe SFG resultante, b) Polarização S (perpendicular ao plano de incidência) e c) Polarização P (paralela ao plano de incidência) do campo E incidente. \mathbf{k} é o vetor de onda do feixe incidente



Fonte: Adaptado de Santos (2017)

Para a metodologia de espectroscopia SFG, o sistema de polarizações é descrito no formato SPS, por exemplo, em que o primeiro S diz respeito à polarização do sinal SFG gerado, P à polarização do feixe visível e o último S à polarização do feixe infravermelho, respectivamente. Assim, pode-se mostrar que para uma superfície isotrópica no plano (xy) as possibilidades de combinações são PSS, PPP, SPS e SSP.

A combinação SSP, que será adotada neste trabalho, é relevante por ser capaz de acessar apenas os elementos $\chi_{yyz}^{(2)}$ da interface. Nesta combinação, somente a componente z do feixe infravermelho influencia no sinal SFG gerado, sendo, portanto, mais sensível a moléculas com dipolo IV vertical na interface.

2.5.6. Interpretação dos espectros SFG

Três elementos do espectro SFG (a saber: posição, intensidade e ressonância de vibração) fornecem informações sobre as moléculas presentes na interface analisada. Apesar de moléculas possuírem diversas ressonâncias vibracionais, apenas aquelas com intensos momentos de transição Raman e Infravermelho resultarão em espectros SFG também intensos.

Os modos vibracionais de estiramento C-H serão os considerados para este trabalho e são os mais reportados na literatura, devido às fortes transições Raman e Infravermelho que o conjunto possui. A atribuição dos modos vibracionais de estiramentos C-H observados no SFG é atingida pela comparação com espectros Raman e Infravermelho de alcanos e é apresentada na Tabela 3 (LAMBERT; DAVIES; NEIVANDT, 2005).

Tabela 3: Ressonâncias e suas respectivas frequências para os modos vibracionais do estiramento C-H sondáveis na espectroscopia SFG

Modo	Descrição do estiramento	Frequência no ar (cm ⁻¹)
r^+	Simétrico do CH ₃	2878
r_{RF}^+	Simétrico do CH ₃ (Ressonância de Fermi)	2942
r^-	Antissimétrico do CH ₃	2966
d^+	Simétrico do CH ₂	2854
d_{RF}^+	Simétrico do CH ₂ (Ressonância de Fermi)	2890 – 2930
d^-	Antissimétrico do CH ₂	2915

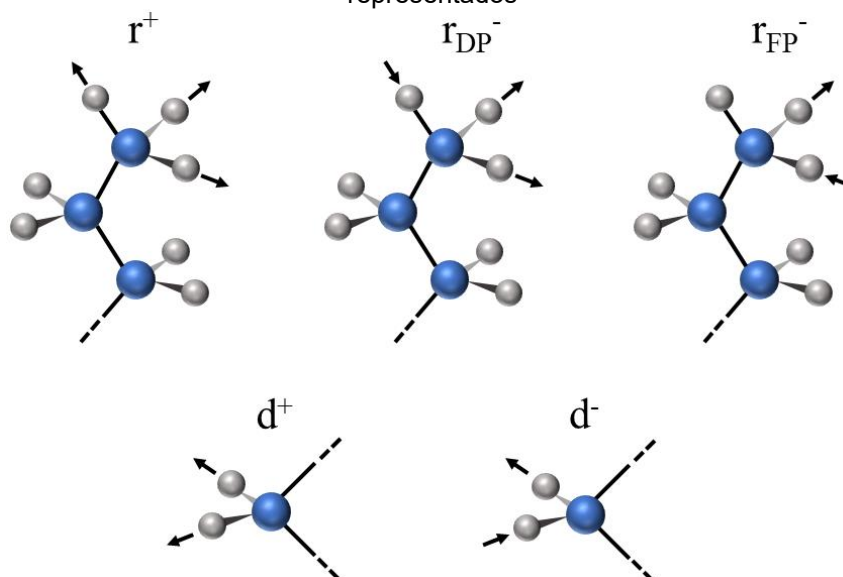
Fonte: Adaptado de Lambert et al. (2005)

O grupo terminal metil (CH₃) de uma cadeia de hidrocarbonetos alifática pode gerar três modos vibracionais (conforme Figura 13). A deformação simétrica é dividida entre a Ressonância de Fermi (acoplamento entre vibrações fundamentais e sobretons ou vibrações de tons combinados) com um sobretom do modo de dobramento metil simétrico, conseqüentemente produzindo duas frequências: uma componente de baixa frequência chamada r^+ (2878 cm⁻¹) e uma de alta frequência, r_{RF}^+ (2942 cm⁻¹) (KAFLE, 2020; LAMBERT; DAVIES; NEIVANDT, 2005).

Os modos de deformação antissimétricos, r^- , consistem em componentes dentro e fora do plano (Figura 13). As duas componentes aparecem, no espectro SFG, como uma única ressonância em 2966 cm⁻¹ (LAMBERT; DAVIES;

NEIVANDT, 2005).

Figura 13: Modos de estiramento do metil (CH_3) e metileno (CH_2). O sentido de deslocamento de cada molécula está representado por setas, sendo DP (dentro do plano da cadeia) e FP (fora do plano da cadeia). Por clareza, apenas os deslocamentos dos átomos de hidrogênio estão representados



O grupo metileno (CH_2), por sua vez e de maneira semelhante ao que ocorre com o grupo metil, pode gerar dois modos vibracionais distintos. O modo de deformação simétrico é novamente dividido por Ressonância de Fermi com o sobretom da deformação simétrica (d^+ e d_{RF}^+) e aparece no espectro SFG em 2852 cm^{-1} e entre 2890 e 2930 cm^{-1} , respectivamente. O modo antissimétrico do metileno (d^-), a princípio, contribui para o espectro SFG em 2915 cm^{-1} , no entanto, este modo não é fortemente ativo no SFG, uma vez que o modo d^- é observável em diferentes comprimentos de onda no espectro Raman e Infravermelho linear (LAMBERT; DAVIES; NEIVANDT, 2005).

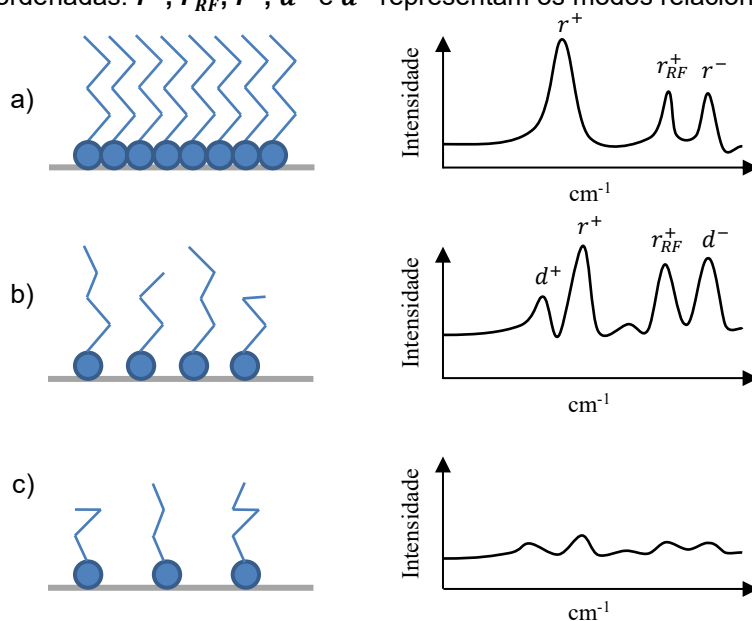
2.5.7. Espectro SFG e conformação molecular em interfaces

A conformação mais ordenada capaz de ser realizada é constituída por uma cadeia alquílica com seus átomos de carbono organizados no mesmo plano (conformação puramente trans) (Figura 14a). Se uma simples ligação C-C rotacionar 120° , um defeito gauche surgirá e os átomos de carbono não mais estarão no mesmo plano. A cadeia de hidrocarbonetos ocupará, conseqüentemente, um maior volume

sobre a superfície que está aderida (Figura 14b).

Em uma conformação totalmente trans, a maioria dos grupos de metileno se encontra em um ambiente local centrossimétrico. Pela simetria de inversão, a geração de SF é proibida e, portanto, os modos d^+ , d^- e d_{RF}^+ são SF inativos. O espectro SF originado de uma monocamada bem compactada de uma cadeia de hidrocarboneto totalmente trans, portanto, contém apenas r^+ e r_{RF}^+ e ressonâncias r^- dos grupos metila de terminação da cadeia (Figura 14a). Entretanto, em uma monocamada de hidrocarboneto de baixa densidade, as cadeias alquílicas podem se torcer e flexionar com ligações adotando conformações trans e gauche. Alguns defeitos gauche são mais prováveis do que outros.

Figura 14: Representação do efeito de desordenamento de moléculas e o impacto no sinal de SFG sendo (a) moléculas totalmente ordenadas (b) moléculas parcialmente desordenadas e (c) moléculas totalmente desordenadas. r^+ , r_{RF}^+ , r^- , d^+ e d^- representam os modos relacionados a cada pico



Fonte: Adaptado de Lambert et al. (2005)

Simulações de dinâmica molecular e medidas de espectroscopia de infravermelho indicam que um defeito gauche no meio de uma cadeia é mais provável de ocorrer quando outro defeito gauche existe na mesma cadeia. Esta conformação gauche-trans-gauche é conhecida como *kink* e pode ocorrer em densidades superficiais relativamente altas, pois o aumento geral no volume da cadeia de hidrocarbonetos é limitado. Uma torção é um defeito simétrico e, portanto, inativo para detecção por espectroscopia SFG (KARABORNI; TOXVAERD, 1992; MARONCELLI;

STRAUSS; SNYDER, 1985).

Defeitos gauche isolados geralmente ocorrem no final de uma cadeia de hidrocarbonetos, onde não aumentam significativamente a área de superfície ocupada pela molécula adsorvida. Um defeito gauche isolado quebra a simetria da cadeia de hidrocarbonetos e resulta em ressonâncias SF d^+ , d^- (fraca) e d_{RF}^+ ativas. Uma segunda consequência de um defeito gauche no final de uma cadeia alquílica é que o grupo metil vizinho é inclinado em direção à superfície, diminuindo assim seu sinal SF. Em densidades superficiais de hidrocarbonetos mais baixas, a proporção de defeitos gauche isolados aumenta e, inicialmente, as intensidades de ressonância d^+ e d_{RF}^+ aumentam, enquanto o sinal r^+ correspondente diminui (Figura 14b).

Se a desordem conformacional das cadeias de hidrocarboneto interfaciais aumenta ainda mais (muitos defeitos gauche por cadeia), as cadeias alquílicas começam a assumir uma conformação essencialmente aleatória na superfície e as intensidades de todas as ressonâncias diminuem em intensidade, devido à média de orientação. No limite da desordem total, a conformação interfacial é essencialmente aleatória e todas as ressonâncias são SF inativas (Figura 14c). A Figura 14 demonstra que é possível examinar um espectro SFG e inferir qualitativamente a ordem conformacional geral das moléculas interfaciais por inspeção (ANDREWS et al., 2011; LAMBERT; DAVIES; NEIVANDT, 2005).

2.6. Ângulo de contato em superfícies

Neste trabalho, serão levados em consideração modelos representativos dos reservatórios carbonáticos. Para isso, a qualidade das monocamadas automontadas deve ser avaliada para que seja possível a reprodutibilidade dos resultados. O ângulo de contato medido em sistemas sólido/água/gás é um importante parâmetro utilizado nas grandes áreas como química, biotecnologia, farmácia e processamento de minerais, incluindo flotação e aglomeração de óleos (KOWALCZUK et al., 2016).

A medida do ângulo de contato é facilmente realizada através do cálculo da tangente de uma gota de um líquido em relação à superfície base e está diretamente relacionada à estimativa das tensões interfaciais entre sólido/vapor e sólido/líquido, sendo, portanto, considerado um método de relativa simplicidade, se

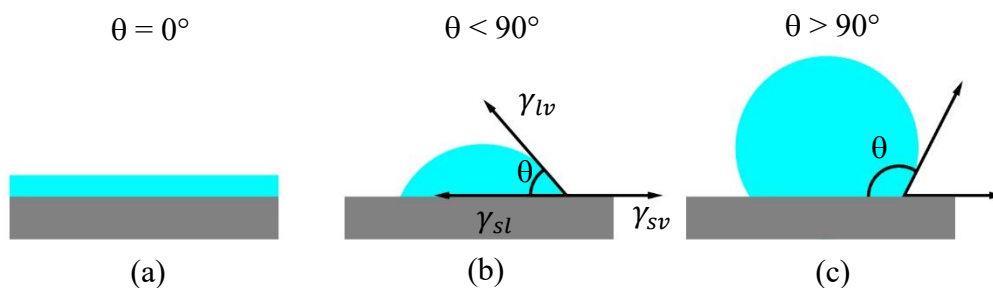
medido em superfícies sólidas adequadamente preparadas (KWOK; NEUMANN, 1999).

A relação entre a tensão superficial e ângulo de contato foi implementada por Young (1805) e estabelece que o ângulo de contato de uma gota de líquido em uma superfície sólida é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob ação de três tensões interfaciais, a saber, sólido/vapor (γ_{sv}), sólido/líquido (γ_{sl}) e líquido/vapor (γ_{lv}). A relação de equilíbrio é dada, então, pela equação de Young (KWOK; NEUMANN, 1999):

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (16)$$

Em que θ_Y é o ângulo de contato de Young. Considerando esta premissa, a análise do ângulo de contato diz respeito ao fato que líquidos, cuja tensão superficial seja pequena, possuem a capacidade de molhar rapidamente a superfície da maioria dos sólidos (Figura 15a), o que resulta em um pequeno ângulo de contato ($\theta < 90^\circ$) (Figura 15b). Em contrapartida, líquidos com alta tensão superficial demonstram baixa molhabilidade e, conseqüentemente, um alto ângulo de contato ($\theta > 90^\circ$) (Figura 15c) (RAHAMAN, 2017).

Figura 15: Tipos de comportamento de uma gota ao molhar uma superfície em que (a) demonstra uma superfície completamente molhada, (b) pouco molhada e (c) não molhada, sendo θ , γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} , o ângulo de contato e as tensões interfaciais sólido/vapor, sólido/



Fonte: Adaptado de Rahaman (2017) e Kwok e Neumann (1999)

A nível molecular, se a coesão entre as moléculas do líquido for maior que a força de adesão entre o líquido e o sólido, o líquido tenderá a não molhar o sólido. Assim, utilizando água pura como líquido de prova, podemos relacionar a molhabilidade da superfície da rocha, seja esta alterada ou não, conforme os critérios estabelecidos na Tabela 4, conforme Fanchi (2018) (RAHAMAN, 2017).

Tabela 4: Relação entre molhabilidade de rochas à água e ângulo de contato

Tipo	Ângulo de contato (graus)
Fortemente hidrofílico	0 – 30
Moderadamente hidrofílico	30 – 75
Molhabilidade intermediária	75 – 105
Moderadamente oleofílico	105 – 150
Fortemente oleofílico	150 – 180

Fonte: Adaptado de Fanchi (2018)

É importante ressaltar que essas análises levam em consideração superfícies planas ideais, característica a ser questionada para a superfície de calcita analisada neste estudo pois, apesar de a calcita após a clivagem ser extremamente lisa, apresentando pequenas rugosidades em nanoescala, com cerca de 3 Å, em escala macroscópica, a calcita após a clivagem apresenta muitos degraus e inomogeneidades macroscópicas. Essa rugosidade macroscópica pode afetar severamente o ângulo de contato, dependendo intrinsecamente da qualidade macroscópica da superfície (RAHIMPOUR; ESMAEILBEIG, 2019; SAND et al., 2008; YE; FENG; LIU, 2021).

2.7. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) é um método de imageamento de superfícies que mede de forma ultrassensível a força atômica entre a sonda e a superfície de uma amostra. É um tipo de análise utilizada para revestimentos de superfícies micro ou nano estruturadas e pode ser utilizada para se obter imagens em nano escala de alta resolução, possibilitando o estudo em ar (AFM convencional) ou em meio líquido (AFM eletroquímico) (ALIOFKHAZRAEI; ALI, 2014; LIU; CHEN, 2014).

Assim como diversos microscópios de varredura por sondagem, o AFM faz uso de uma fina ponteira na extremidade de um *cantilever*, que é capaz de detectar a força de contato ou não-contato com a superfície da amostra, conforme o seu modo de escaneamento (Figura 16). Os outros componentes do sistema envolvem uma cerâmica piezoelétrica (*scanner*), detector (responsável pela percepção de variação de posição e de intensidade de luz proveniente das deflexões do *cantilever*) e um

sistema de realimentação (*feedback*) (AMARANTE, 2019).

Desta forma, ocorre uma repetição de movimentos laterais da superfície da amostra (varredura) e, simultaneamente, realiza-se a quantificação das forças atrativas e repulsivas entre a ponteira e a superfície pela deflexão do *cantilever*, até que a varredura sobre determinada área seja completa, resultando na imagem da superfície, como representado na Figura 17. Durante a varredura, o mecanismo de *feedback* pode manter a altura da ponteira ou a força constante, resultando em imagens no modo de altura constante ou no modo de força constante. A diferença na força-distância pode ser traduzida como mudanças composicionais na superfície da rocha, estando intimamente relacionado à sua molhabilidade (DENG et al., 2020; SOUSA; SCURACCHIO, 2014).

Figura 16: Representação esquemática do AFM

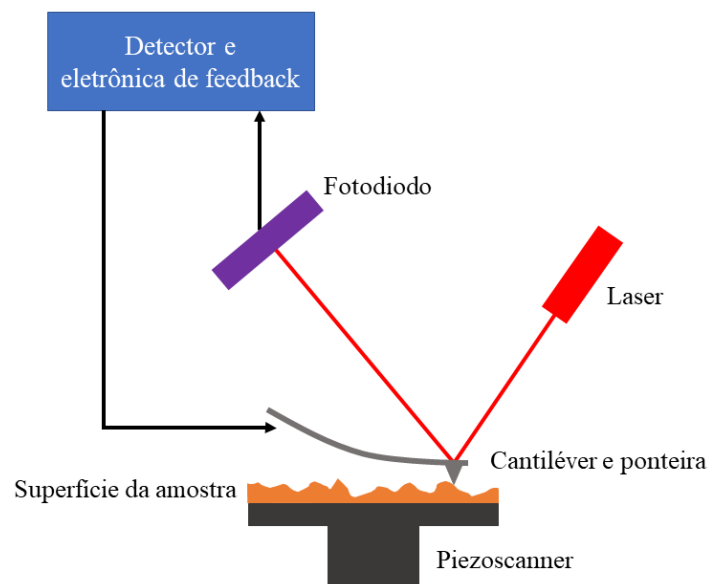
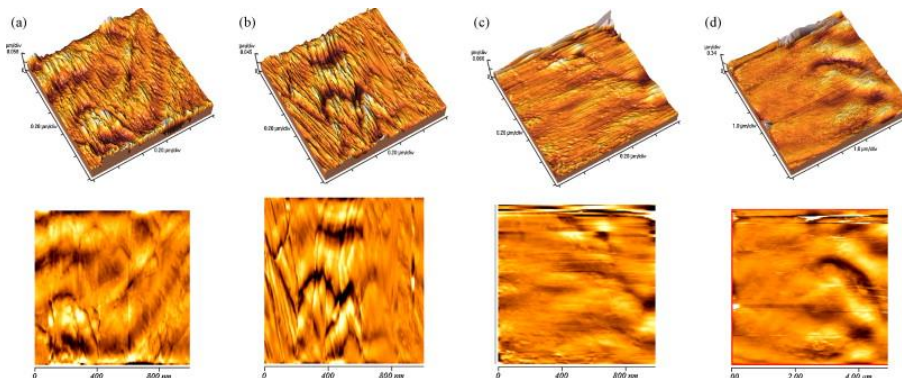


Figura 17: Exemplo de imagens da superfície de dolomita modificada com ácido esteárico por meio de AFM



Fonte: Jarrahan et al. (2012)

Existem três modos possíveis para a obtenção de informações sobre a superfície do substrato, a saber: modo contato, não contato e contato intermitente (também conhecido como *tapping mode*). No modo de não contato, a ponta da haste não encosta na superfície da amostra, mas oscila sobre a camada de fluido adsorvida na mesma durante o escaneamento. O modo contato envolve a ponta estar encostada sobre a amostra de maneira constante. No contato intermitente, por sua vez, a ponta oscila e pode estar em contato momentaneamente com a superfície da amostra, mas sem ser arrastada sobre a superfície, sendo a união dos dois tipos de modos anteriormente mencionados. Este modo de operação é mais indicado para amostras macias, como materiais orgânicos, que poderiam ser danificados pelo arraste mecânico da ponta sobre a superfície (SOUSA; SCURACCHIO, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação de lâminas de calcita clivadas e polidas

Diversas metodologias de preparação da superfície da calcita foram adotadas de maneira a obter a conformação ideal de moléculas de ácido esteárico adsorvidas na sua superfície. Para isso, as diversas abordagens serão divididas em blocos de experimentos, para facilitar o entendimento. A etapa zero (idêntica para todos os grupos) trata-se da clivagem a partir do cristal de calcita higienizado com isopropanol (C_3H_8O , fabricante Synth, grau de pureza $\geq 99,5\%$), com o auxílio de uma lâmina e martelo.

A primeira metodologia adotada (Amostras Tipo A), é composta por amostras de calcita somente clivadas e isentas de sujidades por meio de plasma de oxigênio (potência 99 por 10 minutos) com vazão de O_2 a 5 cc/min, em equipamento de limpeza Plasma Etch modelo PE-50.

O segundo grupo (Amostras Tipo B) trata-se de fragmentos de calcita polidos com folhas de lixas (de granulação 600, 800 e 1200, nesta ordem), seguido de polimento em matriz de cera de abelha com alumina (Al_2O_3) de granulação $0,3 \mu m$ em solução de carbonato de sódio (5% de Na_2CO_3 , fabricante Sigma-Aldrich, grau de pureza $\geq 99,5\%$, em água Milli-Q), conforme recomendado por Fynn e Powell (1988).

Amostras Tipo C, por sua vez, referem-se a fragmentos de calcita polidos com folhas de lixas de granulação 180, 600, 800, 1200 e 1500, respectivamente, seguido de polimento em almofadas para polimento com solução de alumina de granulação $0,3 \mu m$ em decano ($C_{10}H_{22}$, fabricante Sigma-Aldrich, grau de pureza $\geq 99\%$). Após o processo, as amostras foram postas em câmara UV durante 10 minutos, para remoção de impurezas orgânicas.

3.2. Montagem de monocamadas

Buscando a formação de uma SAM de ácido esteárico sobre a calcita, com boa organização e reprodutibilidade, várias estratégias de automontagem foram testadas. Para as Amostras Tipo A e Tipo B, a formação de monocamada foi através da imersão das amostras em solução de ácido esteárico (fabricante Sigma-Aldrich,

grade I, grau de pureza $\geq 98,5\%$) 0,01 M em dodecano ($C_{12}H_{26}$) (fabricante Sigma-Aldrich, grau de pureza $\geq 99\%$), durante 8, 15, 30, 45 ou 60 minutos, seguido de enxágue com tetradecano ($C_{14}H_{30}$, fabricante Sigma-Aldrich, grau de pureza $\geq 99\%$). A partir das mesmas metodologias de preparação da amostra, também se utilizou solução de ácido esteárico 0,01 M em clorofórmio ($CHCl_3$, fabricante Synth, grau de pureza 100%) por simples imersão em béquer durante 1 hora.

Amostras do Tipo A também foram submersas em solução salina (descrita em detalhes na Tabela 5) durante 1 hora e subsequentemente submetidas à solução de ácido esteárico 0,01 M em decano durante 48 horas, em agitação mecânica.

Outra tentativa de montagem envolveu condicionar amostras também do Tipo A em solução de ácido esteárico 0,01 M em decano hidratado com 0,1, 0,5, 1 ou 2 mL (adicionado a 100 mL da solução), durante 48 horas. É importante ressaltar que, nesta tentativa, grande quantidade de água destilada restou ao fundo do béquer e não esteve em contato direto com as amostras analisadas.

Amostras Tipo A e C prosseguiram para a formação de monocamadas por meio de imersão dos fragmentos em solução de ácido esteárico 0,005 a 0,5 mM em decano durante 30 minutos, 1, 2, 6, 12, 24, 48 e 72 horas.

Além dos sistemas mencionados, para complementar os estudos acerca da capacidade de remoção dos mesmos com soluções adicionadas de sais metálicos, também foram elaboradas monocamadas de ácido octanóico ($C_8H_{16}O_2$) e óleos retirados de reservatórios carbonáticos brasileiros (referenciados neste trabalho como Óleo 1 e Óleo 2), em amostras de calcita Tipo C.

Para a formação da monocamada em calcita, 5 μ L de ácido octanóico foi gotejado sobre a amostra Tipo C para estruturação de camada uniforme e, em seguida, o ácido octanóico foi enxuto e esfregado com lenços de limpeza para lentes, a fim de remover o excesso. No que diz respeito aos filmes de Óleo 1 e 2, o processo ocorreu de forma similar, também utilizando 5 μ L de cada óleo sobre superfícies de amostras de calcita Tipo C.

3.3. Enxágue das amostras após montagem de monocamadas

Amostras Tipo A, B e C, após o respectivo período para automontagem da monocamada, foram vigorosamente enxaguadas durante aproximadamente 5 minutos em agitação mecânica com clorofórmio, decano ou n-hexano (C_6H_{14}), replicando o solvente utilizado na solução de automontagem (com exceção da primeira tentativa de automontagem descrita na seção anterior, em que se enxaguou a amostra com tetradecano).

Assim, amostras imersas em soluções de ácido esteárico 0,01 M em clorofórmio, após o período de automontagem, por exemplo, foram enxaguadas com clorofórmio e assim sucessivamente.

3.4. Medidas de ângulo de contato

No que diz respeito a obtenção do ângulo de contato, as amostras mencionadas anteriormente foram analisadas utilizando-se um goniômetro comercial (KSV CAM101, Figura 18), cujo software incluso no próprio equipamento foi responsável pela determinação do ângulo de contato da água sobre a calcita.

Figura 18: Configuração do goniômetro utilizado nos experimentos



Para a formação das gotas, fez-se uso de aproximadamente 4 μ L de água Milli-Q e os registros de ângulo de contato foram obtidos durante 30 segundos, sendo 1 registro/s. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente

(aproximadamente 22 °C) e cada medida corresponde à média dos 30 registros capturados.

3.5. Enxágue com sais

O processo para remoção das monocamadas automontadas envolveu a elaboração de uma solução salina com concentrações similares à água do mar (SW, *sea water*, em inglês). Essa solução conteve os elementos e respectivas concentrações listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Composição de solução salina (água do mar – SW)

Elemento	Marca	Pureza	Concentração (g/L)
Cloreto de sódio (NaCl)	Synth	99%	23,47
Cloreto de cálcio (CaCl ₂ .2H ₂ O)	Fmaia	99%	1,47
Bicarbonato de sódio (NaHCO ₃)	Sigma	99,5%	0,19
Cloreto de magnésio (MgCl ₂)	Aldrich	99,9%	4,94
Sulfato de sódio (Na ₂ SO ₄)	Qhemis	99%	3,92
Cloreto de potássio (KCl)	Sigma Aldrich	99%	0,72
Cloreto de estrôncio (SrCl ₂ .6H ₂ O)	Sigma Aldrich	99%	0,04

No que diz respeito aos sais de íons metálicos que foram adicionados à água do mar, as origens e purezas estão correlacionadas na Tabela 6.

Tabela 6: Marcas e purezas dos sais utilizados

Sal	Marca	Pureza
Nitrato de zinco (Zn(NO ₃) ₂)	Sigma Aldrich	98%
Nitrato de ferro(III) (Fe(NO ₃) ₃)	Merck	99%
Nitrato de níquel(II) (Ni(NO ₃) ₂)	Sigma Aldrich	99,9%
Nitrato de cobalto(II) (Co(NO ₃) ₂)	Sigma	99,9%
Cloreto de manganês(II) (MnCl ₂)	Sigma Aldrich	97%
Cloreto de cobre(II) (CuCl ₂)	Sigma Aldrich	99,9%
Nitrato de chumbo (Pb(NO ₃) ₂)	Sigma Aldrich	99,9%

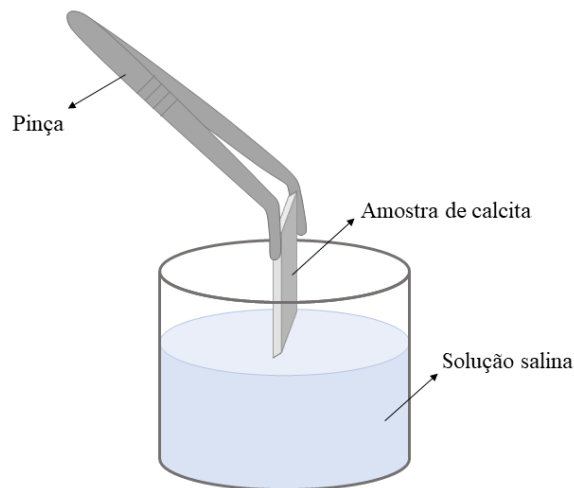
Após a elaboração da solução salina (SW), diferentes quantidades dos sais supracitados foram adicionadas à mesma, para obter a concentração desejada do sal de íons metálicos na água do mar. É importante ressaltar a possibilidade de redução do pH quando íons di ou trivalentes são adicionados à solução salina, devido à complexação do íon com o OH⁻, gerando a formação de hidróxidos, além da complexação com o íon bicarbonato (HCO₃³⁻), resultando em precipitação de produtos pouco solúveis dentro da solução salina. Buscando evitar esta ocorrência, o

bicarbonato foi removido da composição da SW. Estes dois efeitos levaram à queda do pH da solução para o valor mínimo de 2,00, com a adição de 4 g/L de íons de ferro (trivalentes). A redução de pH foi correspondentemente menor para concentrações menores e para adição de íons divalentes.

O enxágue da amostra, após a automontagem da monocamada, ocorreu através da agitação durante 5 minutos em uma solução SW com concentração do sal de íons metálicos de 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,1 ou 0,05 g/L, ou até que a concentração mínima para remoção completa da monocamada fosse detectada (o que ocorresse primeiro). O processo de enxágue ocorreu uma única vez para cada amostra com monocamada automontada.

Depois do enxágue com a solução salina, a amostra foi cuidadosamente removida (em um ângulo normal à solução, ao longo do comprimento da amostra, para prevenir a deposição de sais em excesso na superfície, conforme é demonstrado na Figura 19) e seca com jato de nitrogênio até a completa evaporação do líquido restante sobre a superfície.

Figura 19: Representação da etapa de remoção de amostra de calcita após enxágue em solução salina

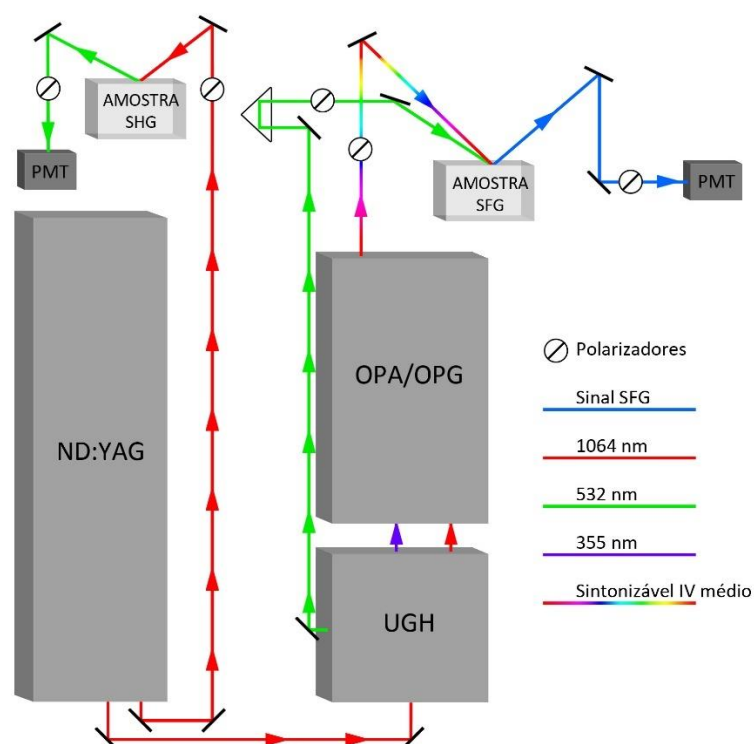


Encerrada esta etapa, as amostras foram submetidas à espectroscopia SFG, medidas de ângulo de contato e, caso necessário, medidas de AFM, nesta ordem.

3.6. Espectroscopia SFG

Para os experimentos de espectroscopia SFG, os espectros foram obtidos por meio de espectrômetro comercial (EKSPILA, Lituânia) equipado com um laser de Nd³⁺:YAG que produz pulsos de 32 mJ de energia, com duração de 30 ps em 1064 nm e taxa de repetição de 20 Hz. Os pulsos bombeiam uma unidade geradora de harmônicos (UGH), um amplificador paramétrico óptico (OPA, do inglês *Optical Parametric Amplifier*) e um estágio gerador de diferença de frequência, resultando em infravermelho médio sintonizável (IV) cuja energia de pulsos situa-se em um intervalo entre 50 e 200 μ J e frequências em intervalo entre 1000 a 4000 cm^{-1} . Neste estudo, foram utilizadas frequências entre 2800 e 3000 cm^{-1} . Para gerar pulsos na região do visível (532 nm, aproximadamente 600 μ J), é utilizado um cristal não linear a fim de gerar o segundo harmônico do laser. Um esquema do aparato está mostrado na Figura 20.

Figura 20: Esquema do equipamento utilizado para geração do SFG



Por fim, os pulsos visível e IV são sobrepostos de maneira espacial e temporal na superfície da amostra, incidindo com ângulo de $\cong 65,1^\circ$ e $\cong 54,8^\circ$, em relação ao eixo normal, respectivamente, resultando em pontos de incidência dos feixes com

área de aproximadamente 0,22 mm² (feixe infravermelho) e 0,99 mm² (feixe visível). O sinal de saída (soma de frequência dos pulsos) é detectado por meio de uma fotomultiplicadora de elétrons (PMT, *photomultiplier tube*, em inglês) após filtragem espectral, sendo cada ponto do espectro uma média de 100 repetições do laser. A configuração utilizada para os polarizadores para todas as medidas foi a SSP.

Anterior à realização das medidas sobre as amostras propriamente ditas, é realizada a otimização do sistema óptico. Esse processo ocorre através do alinhamento do sistema óptico por meio de calibração com uma amostra-referência, visando a sobreposição espacial e temporal dos feixes de lasers incidentes na amostra, uma vez que estes devem incidir ao mesmo tempo, no mesmo local. Para isso, existe um estágio de translação em que é possível controlar o atraso de um pulso em relação ao outro.

Nesta metodologia, foi utilizado o quartzo cristalino *z-cut* como amostra-referência, para corrigir variações de sensibilidade do sistema ao longo da faixa de sintonia do IR, com o esquema de polarização também em SSP.

3.6.1. Normalização dos espectros

Para que os espectros de todas as amostras sejam comparáveis, é realizada a normalização dos espectros SFG. Primeiramente, utilizando a amostra-referência, obtêm-se o espectro ponto-a-ponto no mesmo intervalo que será utilizado para as amostras de calcita. Esse dado é então normalizado pelo produto das intensidades dos feixes incidentes IV e visível (medidas por detectores que captam uma pequena reflexão dos feixes incidentes). Em seguida são obtidos os espectros das amostras desejadas (que também são divididas pela intensidade dos feixes IV e visível) e este resultado é dividido novamente pelo espectro normalizado obtido para a amostra-referência.

3.6.2. Medidas de AFM

Para as medidas de AFM, foi utilizado o nanoscópio Bruker Dimension ICON, equipado com pontas de silício, constante de mola *cantilever* a 40 Nm⁻¹ e configurado para operar em *tapping mode*. As imagens obtidas variaram entre 10 e 20

μm , a depender do detalhamento necessário. Para a análise e tratamento de imagens, utilizou-se o software NanoScope Analysis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão descritos os resultados obtidos a partir da combinação das metodologias citadas na seção anterior. O resultado desejado, para os experimentos SFG, é de espectros semelhantes ao apresentado na Figura 14a. Para os ângulos de contato, os valores devem ser superiores a 90° e para os experimentos de AFM, busca-se uma superfície livre de aglomerados e contrastes adicionais, com exceção da rugosidade da calcita antes da automontagem (degraus, no caso da calcita clivada ou riscos, para quando houver polimento).

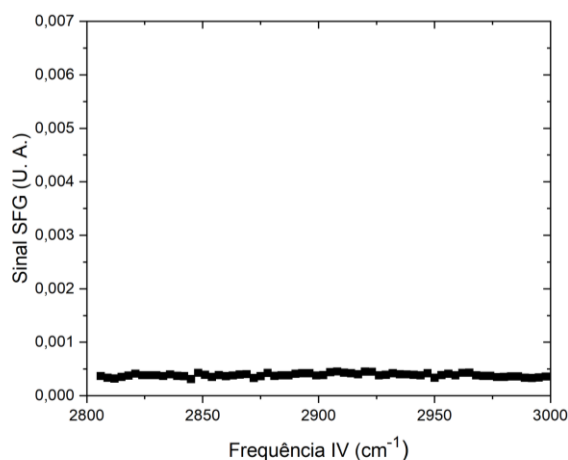
Levando em consideração os valores obtidos para ângulo de contato da água sobre a calcita de $78,07^\circ \pm 6,34^\circ$ (calcita clivada), $46,31^\circ \pm 1,06^\circ$ (calcita limpa com plasma de O_2) e $47,11^\circ \pm 14,11^\circ$ (calcita polida e limpa com plasma de O_2), após a formação de uma monocamada compacta de ácido esteárico espera-se obter uma superfície hidrofóbica, com ângulo de contato superior a 90° (ver seção 2.6). Além disso, é importante ressaltar que todos os espectros SFG apresentados nesta seção foram obtidos após a completa secagem das amostras e na interface ar/calcita.

4.1. Tentativas preliminares de automontagem de monocamada de ácido esteárico sobre calcita

4.1.1. Ácido esteárico 10 mM em dodecano, com enxágue em tetradecano

A primeira tentativa de estabelecimento de monocamada surtiu em um espectro SFG nulo na faixa de frequências adotada, tanto para amostras que foram clivadas (Tipo A) e postas diretamente na solução, como as amostras do Tipo B (polimento com dispersão aquosa de alumina $0,3 \mu\text{m}$), como é possível observar na Figura 21.

Figura 21: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em dodecano, durante 1 hora e enxágue em tetradecano



O ângulo de contato das amostras submetidas à esta metodologia, contudo, apresentaram bons resultados: a amostra submetida a 60 minutos de submersão na solução, tanto para a amostra Tipo A, quanto para a do Tipo B, obtiveram médias de $88,99^\circ \pm 0,31^\circ$ e $95,59^\circ \pm 0,34^\circ$, respectivamente.

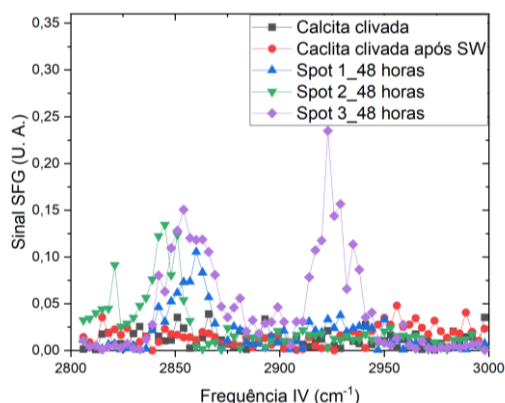
Isto nos remete ao fato de que a ausência de sinal não se relacionar exclusivamente à ausência de ácido esteárico sobre a superfície, como também à completa desorganização das moléculas adsorvidas sobre a calcita, ou mais provavelmente, neste caso, à formação de multicamadas centrossimétricas (orientações opostas em camadas adjacentes).

4.1.2. Ácido esteárico 10 mM em decano, com amostra envolta em água do mar e enxágue em decano

Nesta metodologia, buscou-se atingir o proposto por Ahmadi et al. (2020), o qual traz em seu estudo a adsorção de petróleo em calcita após a sua interação com água do mar.

Neste experimento, o fragmento de calcita Tipo A não apresentou contaminação inicial, como é possível observar pelos pontos quadrados preenchidos na Figura 22. O espectro obtido após a imersão da amostra na água do mar por 1 hora e consequente secagem também não apresentou impurezas na superfície, assemelhando-se ao da amostra limpa (após clivagem e higienização com plasma de oxigênio).

Figura 22: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano, durante 48 horas



Contudo, o espectro após 48 horas de automontagem (realizada sobre a amostra exposta a SW e seca, ou seja, com a superfície levemente hidratada) em solução de ácido esteárico 10 mM em decano não apresentou o sinal intenso esperado em 2875 cm^{-1} , típico de uma monocamada organizada (Figura 14a), sendo observado somente um intenso pico em aproximadamente 2925 cm^{-1} , que corresponde à ressonância de Fermi e ao estiramento assimétrico do grupo CH_2 .

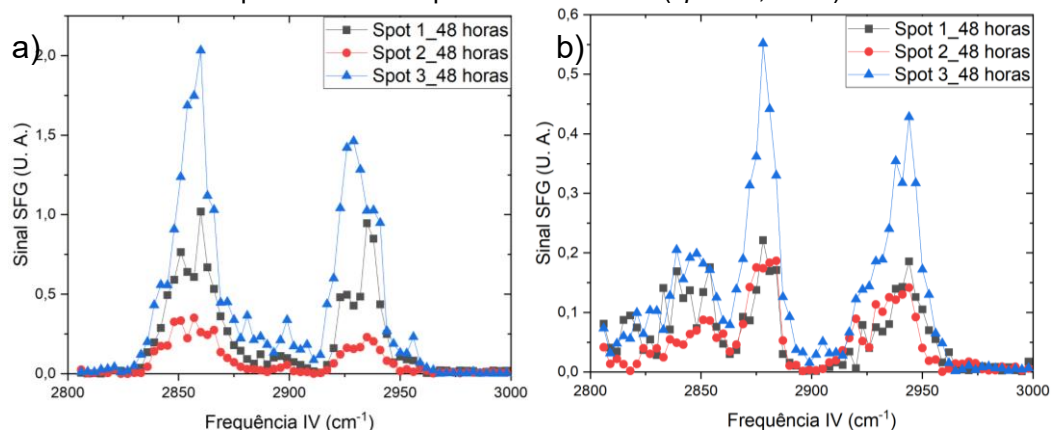
Os ângulos de contato da amostra confirmaram a desorganização da monocamada, apresentando média de $79,76^\circ \pm 11,20^\circ$, classificando a superfície como característica de molhabilidade intermediária.

4.1.3. Ácido esteárico 10 mM em decano, com amostra clivada na solução e enxágue em decano

Visando evitar as possíveis contaminações do meio na capacidade de adsorção da calcita, como é apresentado pelo estudo de Karoussi et al. (2008), esta tentativa de montagem envolveu clivar a calcita dentro da própria solução e estabelecer 48 horas para a sua completa automontagem.

O resultado para a Amostra 1, como é apresentado na Figura 23, apresentou picos tanto em 2854 cm^{-1} , quanto na região de 2925 cm^{-1} , indicando grande presença de grupos CH_2 . Para a Amostra 2, foi possível observar um pico em 2875 cm^{-1} , mas que não reproduzível, além de manter-se a presença do pico correspondente ao CH_2 .

Figura 23: Espectro SFG de (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2 clivadas em solução de ácido esteárico 10 mM em decano, adsorção durante 48 horas e enxágue com decano. As medidas foram realizadas em 3 pontos distintos para cada amostra (*spots* 1, 2 e 3)



As médias obtidas pelas medidas de ângulo de contato da Amostra 1, por outro lado, apresentaram bons valores, sendo este $114,22^\circ \pm 1,14^\circ$. Já para a Amostra 2, a média foi de $93,37^\circ \pm 5,65^\circ$.

A metodologia, apesar de apresentar bons resultados de ângulo de contato, foi descartada por não apresentar espectros SFG reproduzíveis (qualitativa e quantitativamente), além de não ser possível obter espectros anteriores à automontagem que comprovem a ausência de contaminação da superfície, aspecto importante para comparar a eficiência, de fato, da metodologia.

4.1.4. Soluções de ácido esteárico em decano hidratado

Visando a tentativa de contribuir com as interações entre as moléculas de ácido esteárico e a superfície da calcita, experimentou-se hidratar a solução em decano com diferentes quantidades de água Milli-Q, a fim de formar um filme de água adsorvida sobre a calcita, que poderia ajudar na adsorção do ácido esteárico. Além disso, testou-se enxágues, por diferentes tempos, mas que fossem suficientes para garantir a homogeneidade de distribuição de moléculas de água por toda solução.

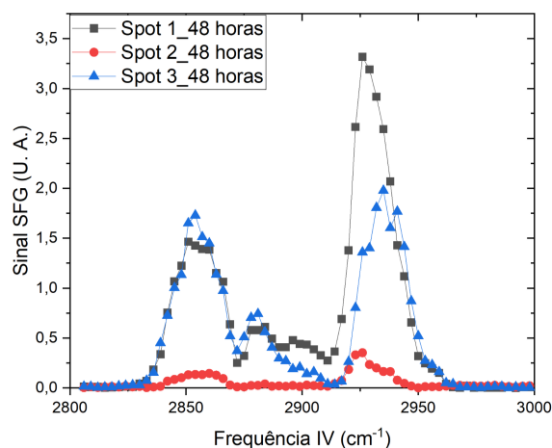
4.1.4.1. Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, sem enxágue

A amostra Tipo A foi submetida à solução que, por sua vez, havia sido hidratada durante 7 dias e seus espectros após 48 horas de automontagem são

apresentados na Figura 24. É possível observar picos bem intensos das vibrações dos grupos CH₂ em 2850 e 2920 cm⁻¹.

Esta diferença entre as intensidades em diferentes pontos da amostra é refletida diretamente nas medidas de ângulo de contato, em que o valor médio do ângulo de contato desta amostra é de 100,73° ± 4,83°.

Figura 24: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado com 2 mL de água, durante 48 horas e sem enxágue

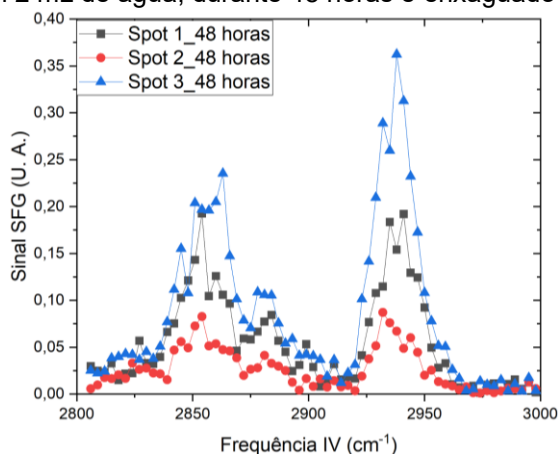


4.1.4.2. Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, com enxágue em clorofórmio

A solução utilizada para esta metodologia também foi hidratada durante 7 dias e os espectros SFG das amostras após enxágue em clorofórmio e secagem são mostrados na Figura 25. A amostra utilizada foi do Tipo A e a sua automontagem durou 48 horas.

A primeira observação que é possível inferir do espectro é a presença de defeitos gauche na camada adsorvida (vibrações dos grupos CH₂), o que demonstra uma monocamada desordenada e que também não é uniforme. Outro ponto importante a ser observado é a sua baixa intensidade em relação à das amostras anteriores, atingindo a máxima de 0,37.

Figura 25: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com clorofórmio



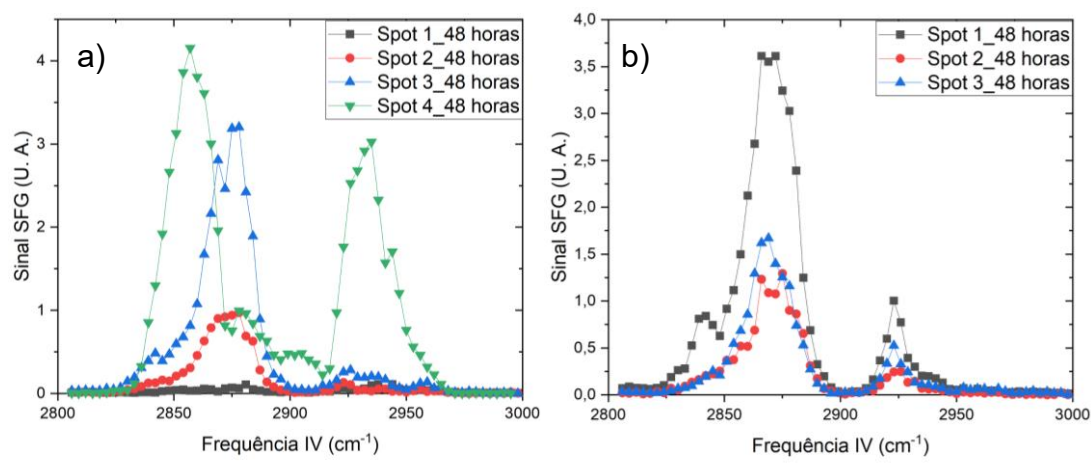
Esta informação, associada aos baixos ângulos de contato obtidos (valor médio do ângulo de contato de $39,77^\circ \pm 1,16^\circ$), pode ser justificada pelo uso de clorofórmio como reagente para enxágue da amostra. Devido à alta solubilidade do ácido esteárico nesse solvente, acredita-se que o mesmo seja capaz de remover moléculas adsorvidas na superfície da calcita, conseqüentemente levando a uma monocamada parcial e, assim, alterando o espectro e a sua molhabilidade.

4.1.4.3. Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, com enxágue em n-hexano

A solução utilizada nestas condições também foi hidratada durante 7 dias, com agitação magnética e amostras do Tipo A, com 48 horas de automontagem e enxágue em n-hexano. Os espectros SFG de duas amostras são apresentados na Figura 26. A Amostra 1 apesar de possuir picos intensos, traz medidas irreprodutíveis, por ora apresentar picos em 2850 cm^{-1} , ora em 2875 cm^{-1} .

A Amostra 2, por outro lado, apresenta picos na região de 2840 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} . Apesar de mais reprodutíveis, a presença de picos em 2925 cm^{-1} devido aos grupos CH_2 denuncia a presença de defeitos gauche, remetendo uma monocamada não completamente ordenada e uniforme.

Figura 26: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com n-hexano, sendo (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2



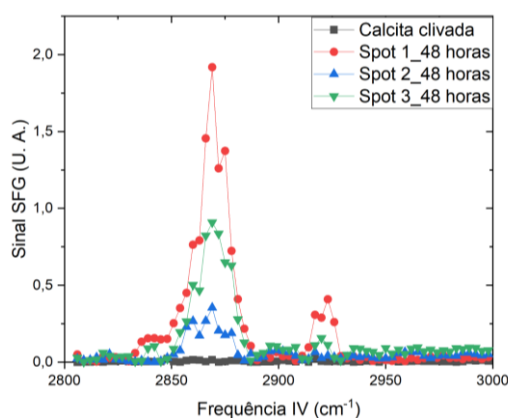
Suas medidas de ângulo de contato, em consonância com os espectros, também apresentaram grande diferença, sendo o valor médio de ângulo de contato de $101,79^\circ \pm 4,55^\circ$. A Amostra 2, por sua vez, apresentou ângulo de contato médio de $94,98^\circ \pm 3,56^\circ$, valor mais reprodutível do que a Amostra 1. O enxágue com n-hexano, no entanto, não demonstrou afetar a monocamada já formada na superfície.

4.1.4.4. Ácido esteárico 10 mM em decano saturado com água, com enxágue em decano

Esta tentativa consistiu na hidratação da solução com 1 mL de água Milli-Q por aproximadamente 30 dias e subsequentemente a imersão da amostra de calcita Tipo A durante 48 horas na solução e enxágue em decano. Esta metodologia apresentou bons resultados de forma parcial, como é observável na Figura 27.

O fragmento inicial não apresentou contaminações e a montagem durante 48 horas conseguiu resultar em um intenso pico em 2875 cm^{-1} , confirmando a presença de CH_3 bem ordenado na região iluminada pelos lasers (de aproximadamente 0,5 mm).

Figura 27: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 30 dias com 1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano

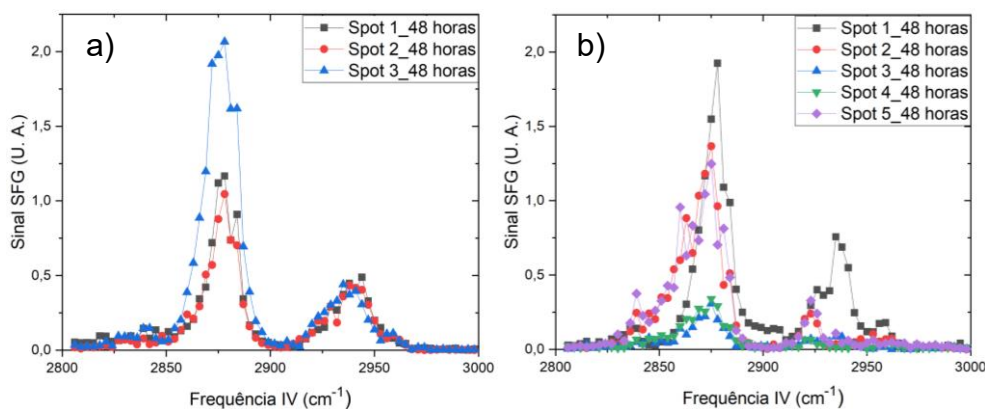


Contudo, os espectros, apesar de apresentarem sempre os mesmos picos, não são reprodutíveis, pois em três diferentes pontos detectou-se inconsistência, além da média dos ângulos de contato: $106,71^\circ \pm 5,10^\circ$.

Para a mesma quantidade de água Milli-Q, também foi realizada outra tentativa, utilizando apenas 7 dias para hidratação. Os resultados das duas amostras que foram submetidas à mesma solução e tempo (Figura 28), apresentaram resultados interessantes.

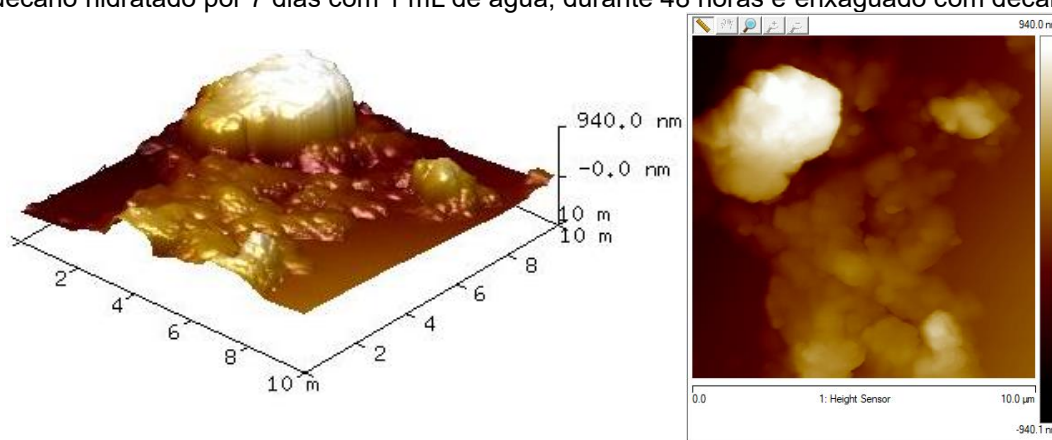
As amostras apresentaram resultados relativamente semelhantes, levando em consideração a presença dos picos apenas dos grupos CH_3 em 2875 cm^{-1} e na região de 2930 cm^{-1} . As intensidades também são semelhantes e os ângulos de contato desta metodologia apresentaram resultados médios de $102^\circ \pm 4,68^\circ$ para a Amostra 1 e $99,02^\circ \pm 6,46^\circ$, para a Amostra 2.

Figura 28: Espectros SFG de amostras Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 7 dias com 1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano, sendo (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2



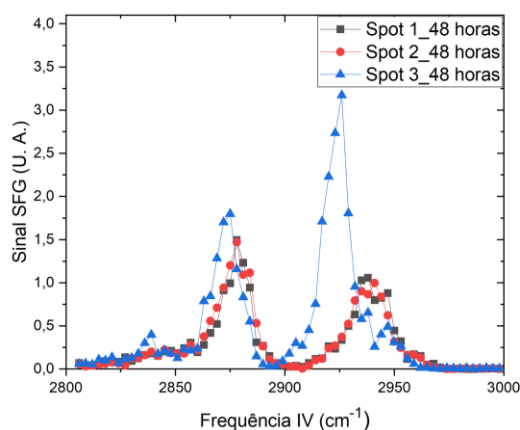
A Amostra 2 foi submetida à AFM. Com isso, foi possível observar regiões semelhantes à Figura 29 ao longo de toda superfície da amostra. Estas estruturas indicam deposições de grandes aglomerados de ácido esteárico (uma monocamada deveria ter em torno de 2 nm de espessura) com dezenas de nm de espessura e vários μm de largura, reforçando que a deposição foi muito além de uma monocamada, possivelmente devido a uma concentração muito alta da solução de ácido esteárico.

Figura 29: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 7 dias com 1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano



De maneira a entender o tempo e a quantidade de água necessários para tornar a hidratação eficiente, foi analisada a automontagem sobre a calcita com preparação do Tipo A após 48 horas em solução com 0,5 mL de água Milli-Q, que por sua vez foi hidratada durante 14 dias na solução de ácido esteárico 0,01 M em decano, anterior à colocação da amostra, resultando no espectro da Figura 30.

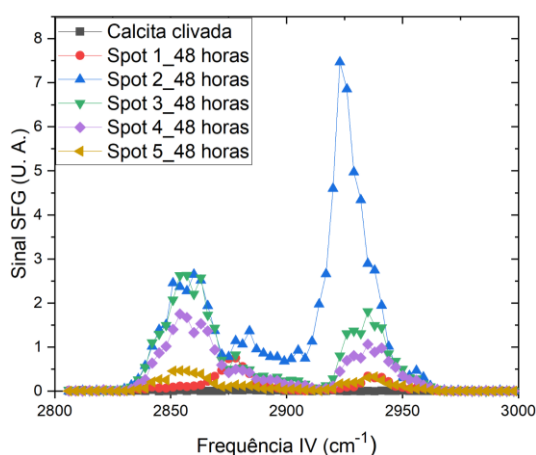
Figura 30: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 14 dias com 0,5 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano



Apesar dos espectros na região de 2875 cm^{-1} serem considerados reproduzíveis, a aparição do pico em 2925 cm^{-1} indica a forte presença de defeitos gauche dos grupos CH_2 em meio à contribuição dos grupos CH_3 , o que não classifica a monocamada como uniforme e ordenada. O ângulo de contato apresentou média de $93,60^\circ \pm 4,98^\circ$, o qual, por sua vez, pode ser considerado expressivo.

Experimentou-se alterar, portanto, a quantidade de água Milli-Q a ser utilizada na hidratação e o seu tempo, adotado para 1 hora. Após 48 horas para automontagem do fragmento de calcita Tipo A, nenhum espectro obtido (Figura 31) indicou a presença de moléculas bem ordenadas na superfície (apenas picos dos grupos CH_3), apenas a forte presença de CH_2 , tanto na região de 2850 cm^{-1} , quanto na região de 2925 cm^{-1} .

Figura 31: Espectro SFG de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 10 mM em decano hidratado por 1 hora com 0,1 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano



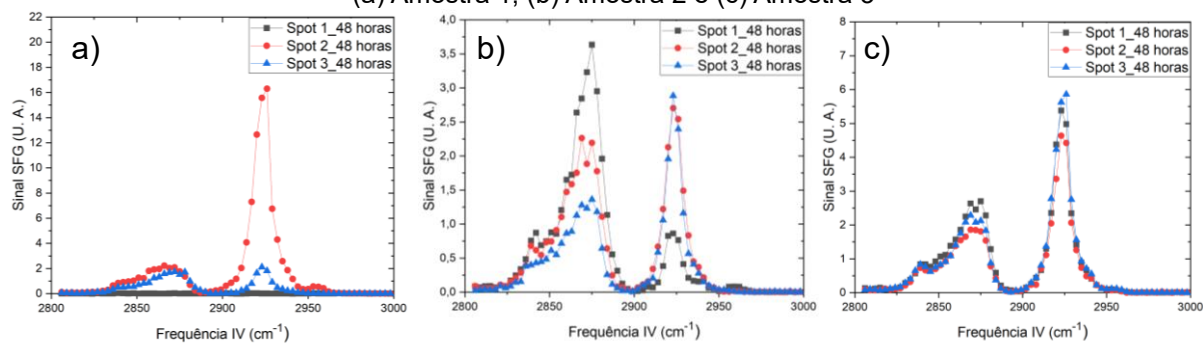
O ângulo de contato para esta metodologia obteve média de $101,64^\circ \pm 2,84^\circ$. Observados os resultados referentes à hidratação do decano, decidiu-se adotar a quantidade de 2 mL, baseado nos bons resultados apresentados. Assim, investiu-se em alterar as quantidades de ácido esteárico da solução de forma a evitar a deposição de aglomerados/multicamadas de ácido esteárico. Para todas as soluções, o processo de hidratação consistiu em 7 dias.

4.1.4.5. Ácido esteárico 2 mM em decano hidratado com 2 mL de água, com enxágue em decano

Para a primeira concentração, foram submetidas três amostras do Tipo

A para adsorção durante 48 horas. Dentre os espectros obtidos (Figura 32), observou-se certa reprodutibilidade na Amostra 1, porém com pronunciada intensidade em 2925 cm^{-1} .

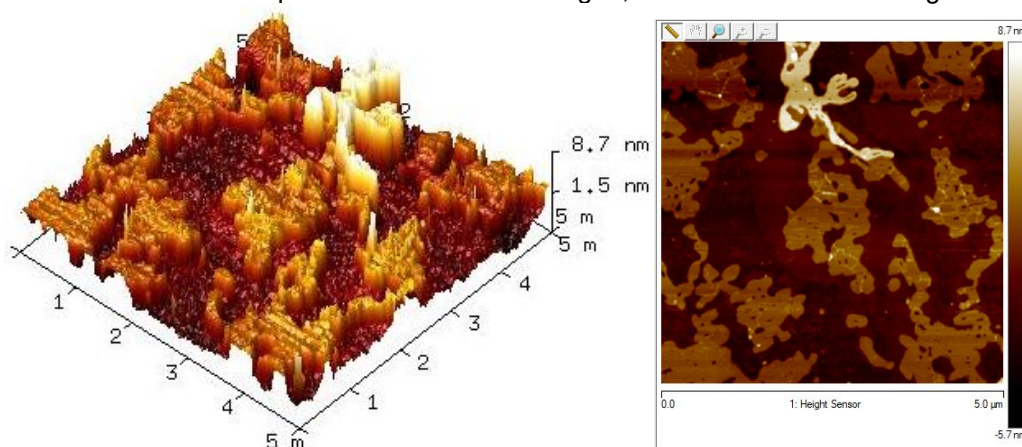
Figura 32: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 2 mM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano, sendo (a) Amostra 1, (b) Amostra 2 e (c) Amostra 3



A Amostra 2, apesar de apresentar picos em 2875 cm^{-1} , também manteve a presença dos picos em 2925 cm^{-1} . Houve, portanto, muita variabilidade entre as amostras. Os ângulos de contato tiveram média de $97,97^\circ \pm 4,45^\circ$ (Amostra 1), $103,78^\circ \pm 2,03^\circ$ (Amostra 2) e $103,41^\circ \pm 4,98^\circ$ (Amostra 3).

A Amostra 3 foi examinada sob AFM e foi possível identificar regiões com presença e ausência de mono/multicamadas, revelando a inomogeneidade da estrutura sobre a superfície de calcita, como é possível observar na Figura 33.

Figura 33: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 2 mM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano



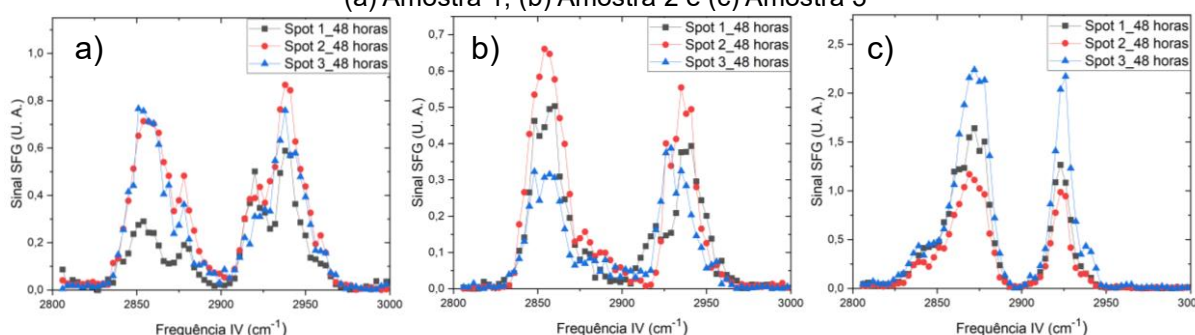
Tal inomogeneidade pode implicar na aparência do espectro mostrado na Figura 32c, o qual apesar de possuir o espectro de picos mais reprodutíveis até o

momento, possui picos menos intensos em 2875 cm^{-1} e fortemente intensos em 2925 cm^{-1} . Desta forma, é inegável a presença de defeitos gauche (picos CH_2) nas camadas adsorvidas em todas as superfícies. Tendo em vista que, mesmo com a concentração de 2 mM ainda se observa a formação de multicamadas, foi necessário reduzir ainda mais a concentração da solução.

4.1.5. Ácido esteárico 50 mM em decano, com enxágue em decano

A concentração de ácido esteárico 50 mM em decano, por sua vez, também contou com três amostras do Tipo A com período de 48 horas de automontagem (Figura 34).

Figura 34: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico $50\text{ }\mu\text{M}$ em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano, sendo (a) Amostra 1, (b) Amostra 2 e (c) Amostra 3

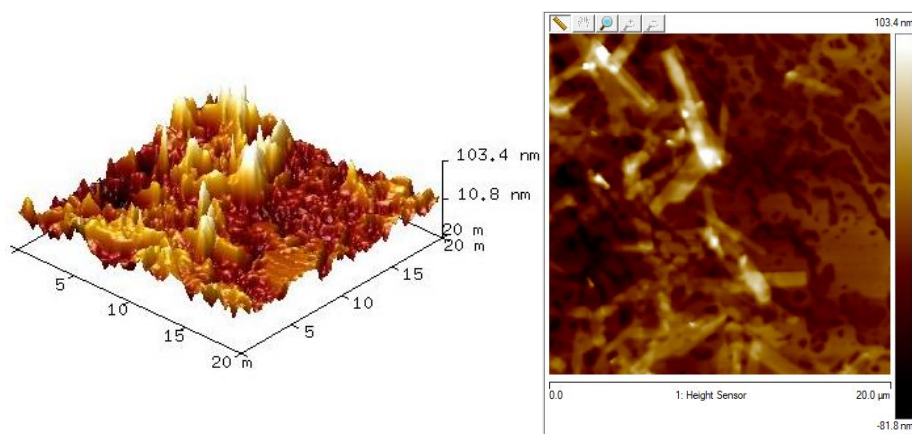


Apesar de todos os espectros possuírem a reprodutibilidade entre si, manteve-se, à certo nível, a distinção de picos apresentados entre as amostras. Importante destacar a presença de moléculas de CH_2 presentes em todos os espectros obtidos.

Os ângulos de contato, no entanto, apresentaram valores bem abaixo das outras metodologias aplicadas, com média de $80,66^\circ \pm 8,60^\circ$ (Amostra 1), $90,92^\circ \pm 2,49^\circ$ (Amostra 2) e $94,82^\circ \pm 2,70^\circ$ (Amostra 3).

A Amostra 2 foi submetida às medidas de AFM (Figura 35) e foi possível observar estruturas pontiagudas em determinados pontos, remetendo a uma possível deposição de cristaltos de ácido esteárico em excesso sobre a região.

Figura 35: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 50 μM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxaguado com decano

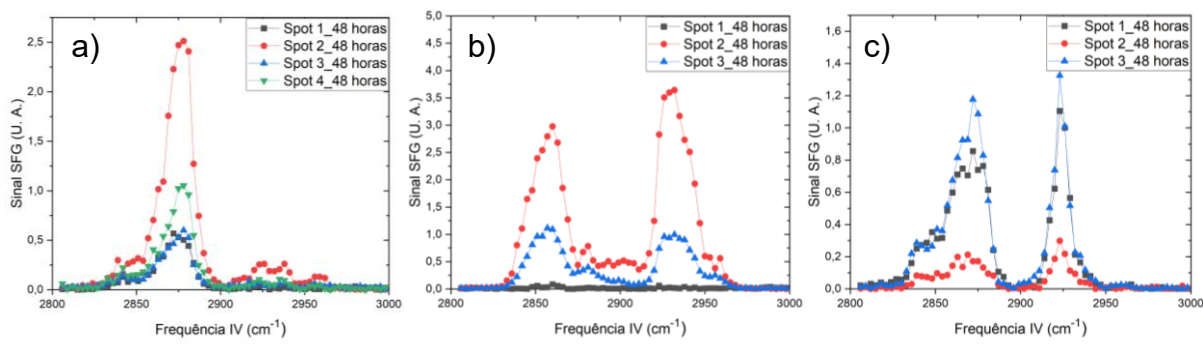


É possível inferir, a partir da imagem, que esta concentração gera, ao invés de monocamada, multicamadas sobre a superfície de calcita, resultando em espectros com presença de picos tanto de CH_3 , quanto de CH_2 .

4.1.6. Ácido esteárico 20 mM em decano, com enxágue em decano

Três amostras do Tipo A também foram postas na solução de ácido esteárico 20 mM em decano durante 48 horas. Seus espectros SFG após enxágue em decano e secagem são demonstrados na Figura 36.

Figura 36: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 20 mM em decano hidratado por 7 dias com 2 mL de água, durante 48 horas e enxágue com decano, sendo (a) Amostra 1, (b) Amostra 2 e (c) Amostra 3



Resultados menos consistentes foram obtidos com esta metodologia, apresentando espectros com certa reprodutibilidade entre si, porém distintos se comparados às demais amostras que estavam na mesma solução. Dentre eles, destaca-se a Amostra 1, com ângulo de contato médio de $103,66^\circ \pm 6,11^\circ$. A Amostra

2 e 3, por sua vez, obtiveram ângulo de contato médio de $104,20^\circ \pm 3,50^\circ$ e $95,19 \pm 12,05^\circ$.

4.1.7. Ácido esteárico 6 μM em decano, com enxágue em decano

Baseado nos resultados anteriores, decidiu-se retornar à solução de ácido esteárico em decano, sem hidratação. Contudo, após as inferências das imagens de AFM das estruturas com concentração na escala de milimolar, experimentou-se diminuir a escala de concentração para micromolar.

Esta redução de concentração buscou levar em consideração o estudo realizado por Suess (1968) e Osman e Suter (2002), que relataram a formação de multicamadas de ácido esteárico em pó de calcita (cuja área superficial a cada grama de calcita é superior à área superficial por grama do cristal de calcita) a partir de soluções com concentrações acima de 60 μM de ácido esteárico em hexano.

Nesta solução, foram utilizadas quatro amostras do Tipo A imersas durante 48 horas, seguidas de enxágue em decano durante 5 minutos e secagem com jato de nitrogênio até a completa evaporação do solvente da superfície das amostras. Seus espectros SFG são apresentados na Figura 37 e Figura 38.

Figura 37: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 6 μM em decano, durante 48 horas, sendo (a) Amostra 1 e (b) Amostra 2

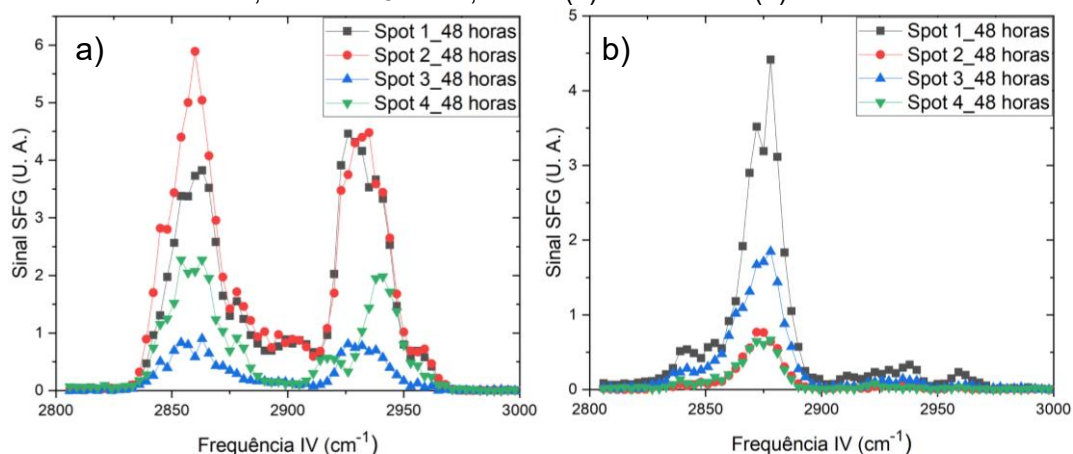
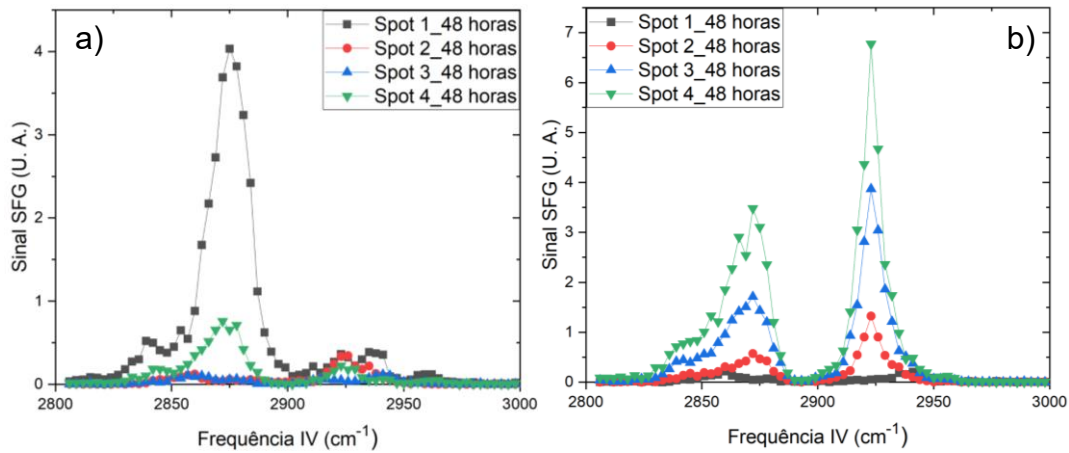


Figura 38: Espectros SFG de amostras Tipo A imersas em solução de ácido esteárico 6 μM em decano, durante 48 horas, sendo (a) Amostra 3 e (b) Amostra 4



Os espectros SFG, de maneira geral, não apresentaram bons resultados, com exceção da Amostra 2. A Amostra 3, apesar de apresentar pico intenso em 2875 cm^{-1} , somente foi identificável para uma região, enquanto as demais não obtiveram sinais significativos. As imagens de AFM que suportam a análise estão representadas na Figura 39 e Figura 40.

Pode-se notar claramente degraus de altura nanométrica na superfície de calcita clivada, indicando que entre eles a superfície é muito plana, mas há ainda a presença de vários aglomerados pequenos (diâmetro submicrométrico), com altura bem maior que os 2 nm esperados para uma monocamada de ácido esteárico.

Figura 39: Imagens de AFM da Amostra 1 Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 6 μM em decano durante 48 horas e enxaguado com decano

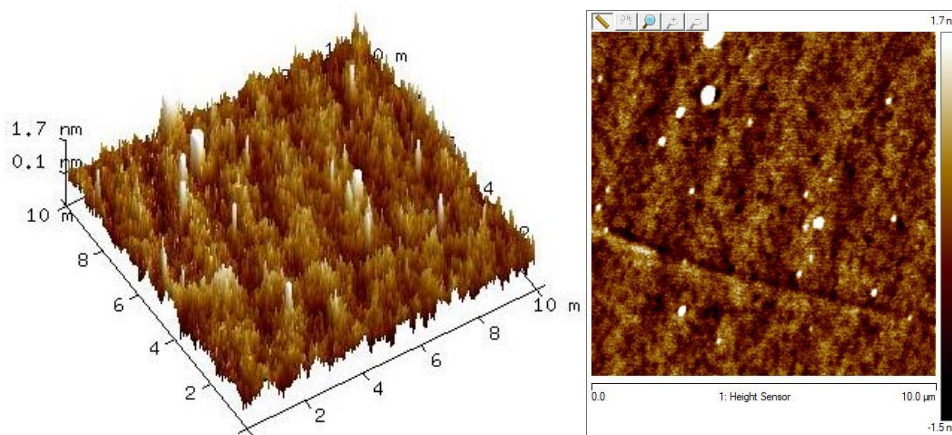
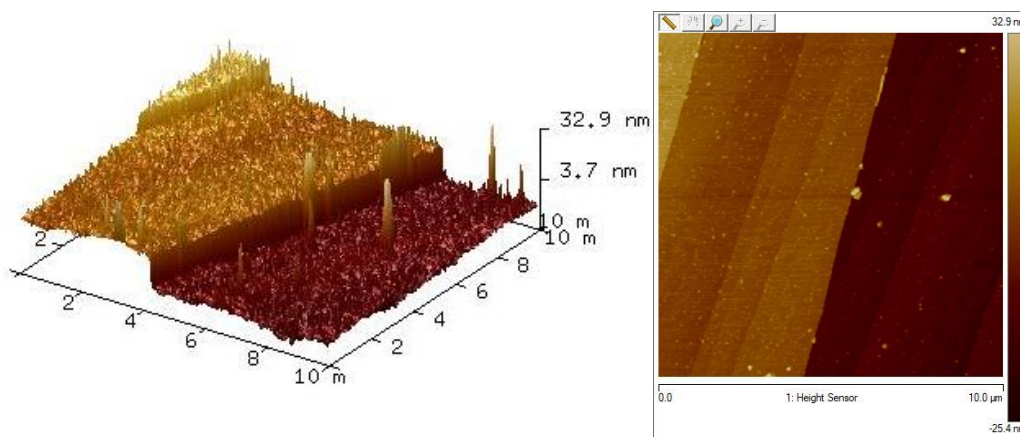


Figura 40: Imagens de AFM da Amostra 4 Tipo A imersa em solução de ácido esteárico 6 μM em decano durante 48 horas e enxaguado com decano



No que diz respeito ao ângulo de contato, a Amostra 1 teve média de $103,16^\circ \pm 5,47^\circ$, enquanto a Amostra 2, $102,76^\circ \pm 5,05^\circ$ e as Amostras 3 e 4, $103,61^\circ \pm 3,85^\circ$ e $107,29^\circ \pm 2,69^\circ$, respectivamente. Portanto, as amostras são altamente hidrofóbicas e o ângulo de contato apresentou melhor reprodutibilidade que os espectros SFG.

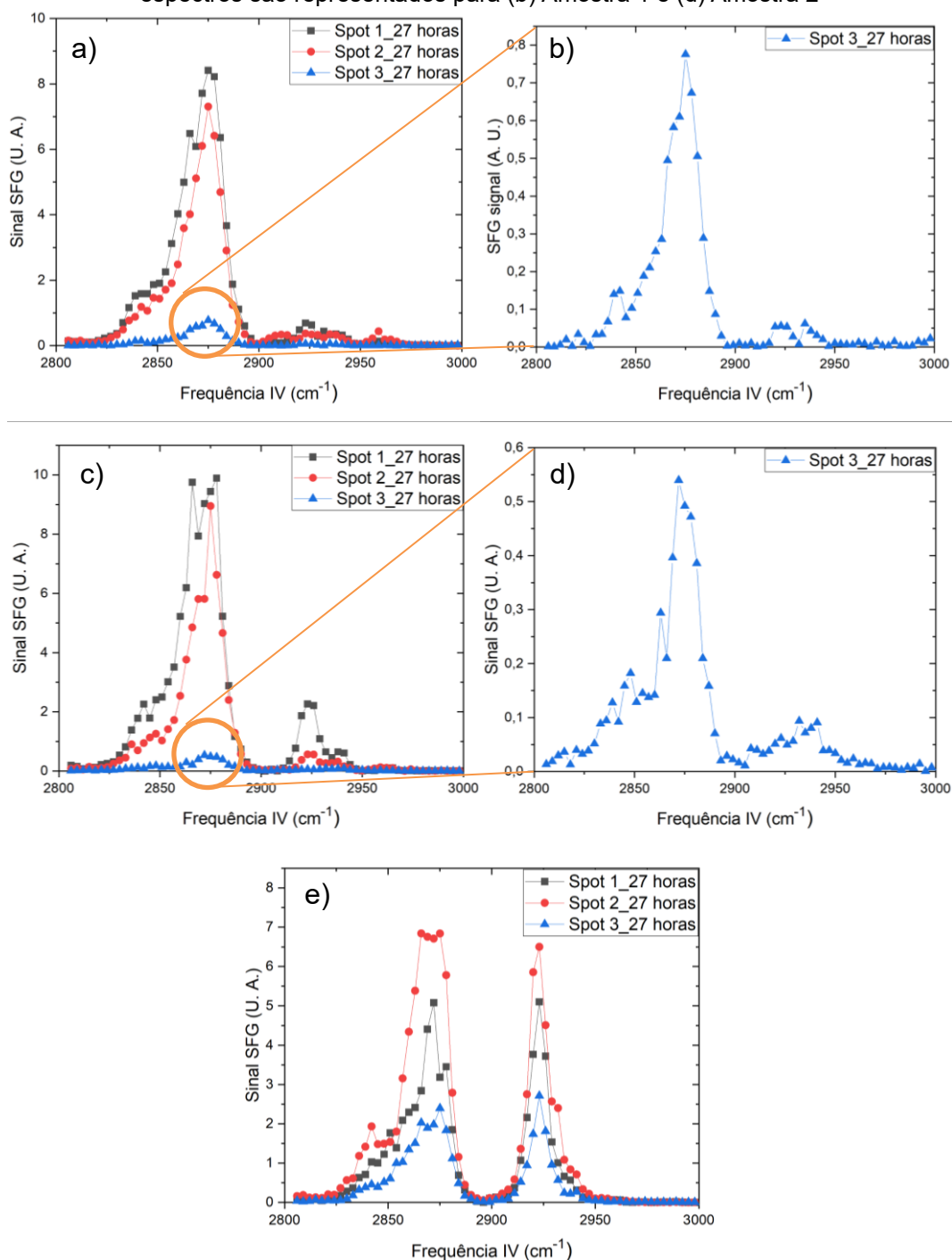
4.2. Protocolo de automontagem para obtenção de monocamada de ácido esteárico sobre calcita

4.2.1. Ácido esteárico 5 μM em hexano, com enxágue em n-hexano

Visando mitigar as possíveis deposições de ácido esteárico após a remoção da amostra da solução (cristalização sobre a superfície após evaporação do solvente), adotou-se o n-hexano como reagente para adsorção e enxágue do fragmento de calcita, tendo em vista que o componente é mais volátil que o decano, além de solubilizar maiores quantidades de ácido esteárico que o decano (BECKMANN; BOLSTELLE; SATO, 1984; MARKMAN, 1963).

Nesta rodada de experimentos, foram utilizadas três amostras do Tipo A, sob agitação magnética durante 27 horas. Os resultados são demonstrados na Figura 41.

Figura 41: Espectro SFG da (a) Amostra 1, (c) Amostra 2 e (e) Amostra 3, todas Tipo A, imersas em solução de ácido esteárico 5 μM em hexano durante 27 horas e enxágue em n-hexano. Detalhes dos espectros são representados para (b) Amostra 1 e (d) Amostra 2

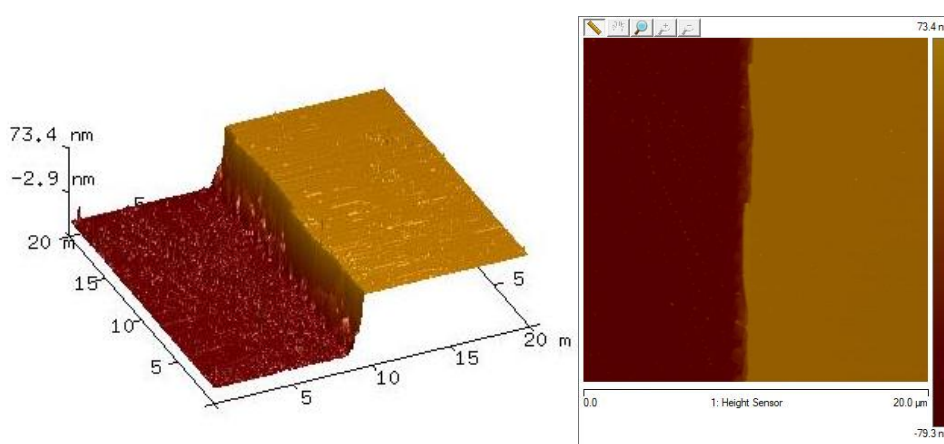


Os espectros dominados pelo estiramento simétrico do grupo CH_3 terminal (2875 cm^{-1}) e com pouca contribuição do estiramento simétrico dos grupos CH_2 ($\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$) indicam uma conformação estendida (*all trans*) das cadeias da monocamada de ácido esteárico adsorvida, devido ao bom empacotamento lateral da monocamada.

As variações de intensidade podem ser devidas a um recobrimento parcial na forma de ilhas densamente empacotadas ou a problemas na reflexão do feixe de luz devido a defeitos macroscópicos na superfície clivada da calcita.

Em relação aos ângulos de contato, a Amostra 1 apresentou média de $65,51^\circ \pm 5,00^\circ$ para os *spots* de 1 a 3. A Amostra 2 resultou em média de $93,52^\circ \pm 4,84^\circ$ e a Amostra 3, por fim, obteve a média de $77,53^\circ \pm 16,57^\circ$.

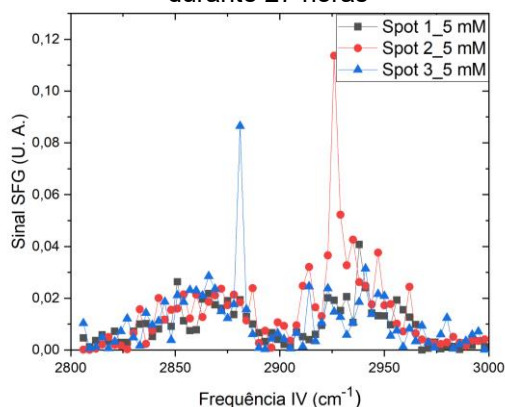
Figura 42: Imagens de AFM de amostra Tipo A imersa em solução de ácido esteárico $5 \mu\text{M}$ em hexano, durante 27 horas



Devido ao bom espectro obtido nesta configuração, decidiu-se investigar a causa da grande variabilidade do ângulo de contato e da intensidade dos espectros SFG. Imagens de AFM (Figura 42) mostram apenas os degraus de clivagem da superfície da calcita, mas não há evidências de aglomerados ou cristalitos de ácido esteárico sobre a superfície. Isso sugere que a variabilidade de intensidade (mas não de forma) dos espectros SFG e dos valores de ângulo de contato podem ter sido causados por defeitos macroscópicos na superfície clivada (degraus de centenas de microns de altura) ou rugosidade, que afetam a forma da gota de água sobre a superfície na medida de ângulo de contato e, também, da qualidade da reflexão dos lasers na superfície, afetando a intensidade medida do sinal SFG.

Para contornar esta dificuldade, decidiu-se utilizar amostras polidas, que seguiram o protocolo estabelecido como Tipo C e postas sob solução com a mesma concentração, porém adotando-se novamente o decano como solvente para automontagem. Os espectros SFG obtidos estão mostrados na Figura 43.

Figura 43: Espectro SFG de amostra Tipo C imersa em solução de ácido esteárico 5 μM em decano, durante 27 horas

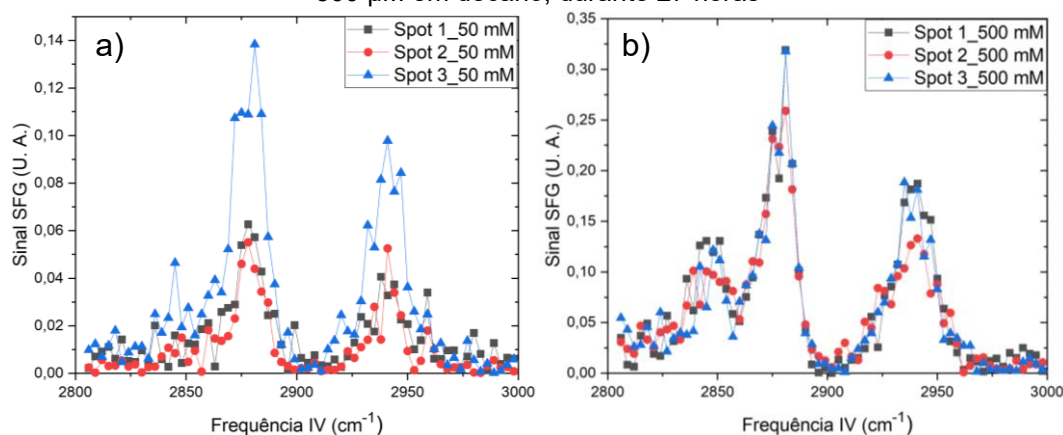


Apesar do espectro SFG não corresponder a uma boa formação de monocamada, os resultados de ângulo de contato foram elevados, atingindo média de $97,89^\circ \pm 2,08^\circ$. Desta maneira, entendeu-se que o protocolo Tipo C beneficiava a formação de monocamadas e a uniformidade da amostra, sendo adotado nos experimentos seguintes, onde buscou-se otimizar a concentração da solução e o tempo de adsorção para melhorar a qualidade da monocamada adsorvida.

4.2.2. Ácido esteárico 50 e 500 μM em decano, com enxágue em n-hexano

Com base no resultado anterior, investigou-se a concentração ideal para a formação das monocamadas. Para isso, foram adotadas as concentrações de 10 e 100 vezes do resultado anterior: 50 e 500 μM (espectros SFG na Figura 44), em amostras preparadas do Tipo C, mantendo-se o mesmo tempo de adsorção de 27 horas e enxágue em n-hexano.

Figura 44: Espectro SFG de amostra Tipo C imersa em solução de ácido esteárico (a) 50 μM e (b) 500 μM em decano, durante 27 horas



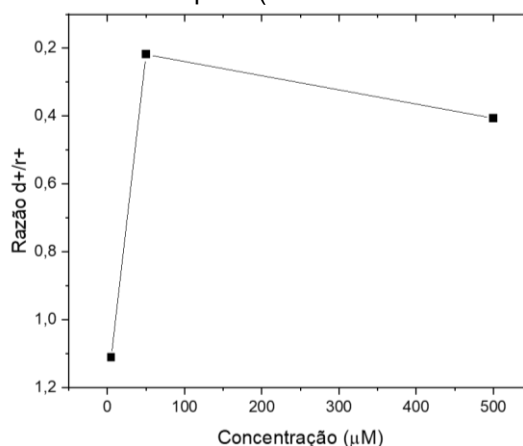
Seus resultados, no que diz respeito ao ângulo de contato, foram $99,00^\circ \pm 2,46^\circ$ (50 μM) e $92,92^\circ \pm 2,11^\circ$ (500 μM). Com os espectros obtidos, é possível estabelecer uma razão entre picos de CH_2 (d^+) e CH_3 (r^+), em função da concentração da solução de automontagem (Figura 45).

Quanto menor esta razão, mais ordenada e empacotada é a monocamada adsorvida (note a escala invertida da Figura 45). A relação entre os picos é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7: Relação entre picos de CH_2 e CH_3 de espectros SFG obtidos conforme concentrações específicas

Concentração (μM)	CH_2 (d^+)	CH_3 (r^+)	Razão d^+/r^+
5	0,10	0,09	1,11
50	0,12	0,55	0,22
500	0,13	0,32	0,41

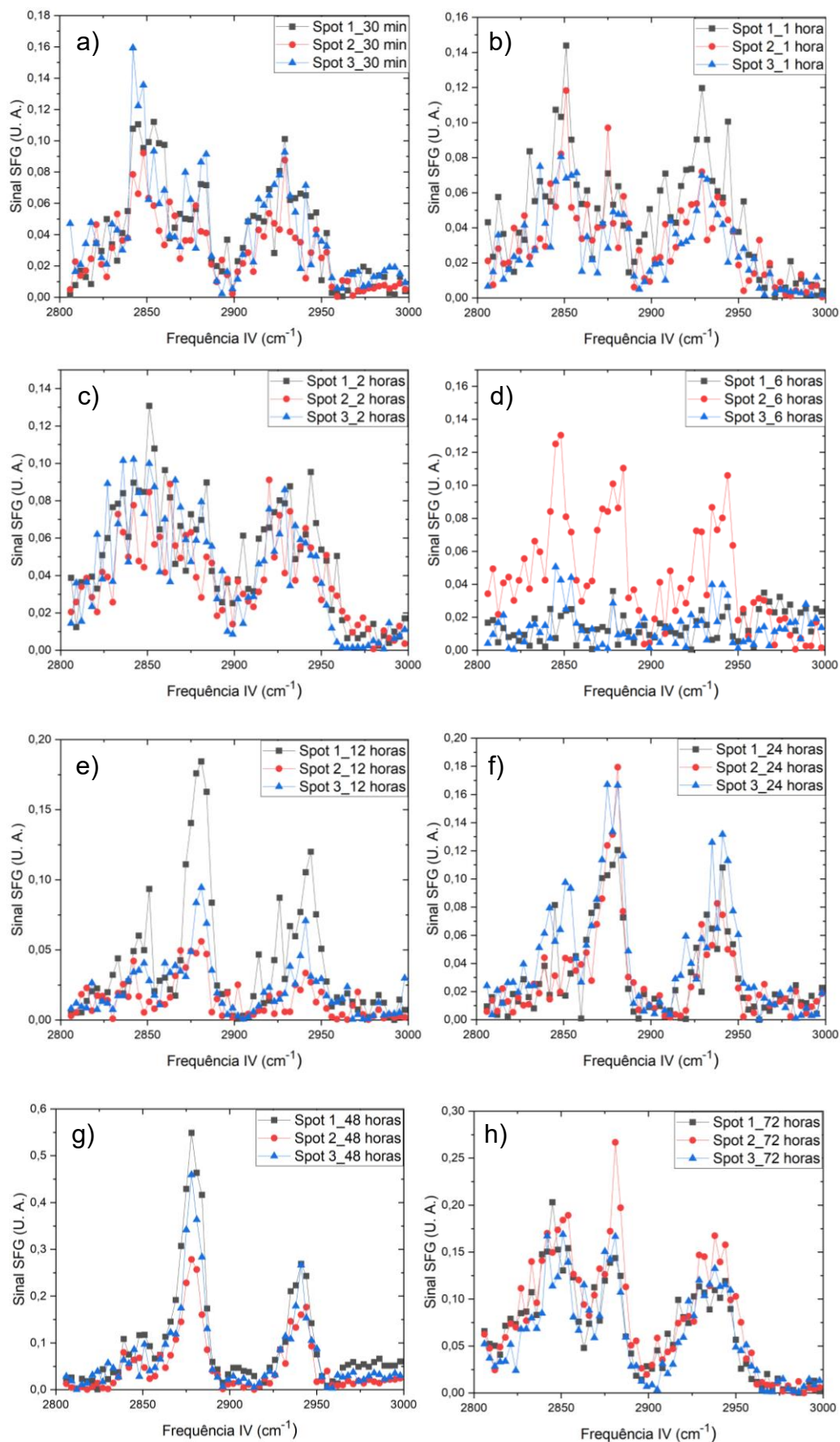
Figura 45: Razão das intensidades dos picos d^+/r^+ em função da concentração para amostras preparadas conforme Tipo C (escala decrescente na ordenada)



Assim, com base no último resultado apresentado, estabeleceu-se como a concentração ideal de formação de monocamadas a quantidade de 50 μM em decano. Em seguida, foi preciso investigar o tempo ideal de automontagem. Para isso, espectros SFG foram obtidos utilizando-se a mesma concentração de 50 μM em decano e protocolo de preparação de amostra (Tipo C), com enxágue em n-hexano.

Os resultados obtidos são exibidos nas Figuras 46 (que mostra a pequena variabilidade dos espectros SFG de ponto a ponto nas amostras) e 47 (que apresenta todos os espectros empilhados, para efeito comparativo).

Figura 46: Espectros SFG de amostras Tipo C imersas em solução de ácido esteárico 50 μM em decano, durante (a) 30 min., (b) 1, (c) 2, (d) 6, (e) 12, (f) 24, (g) 48 e (h) 72 horas



Nota-se, na Figura 47, uma evolução gradual do ordenamento da monocamada de ácido esteárico à medida que o tempo de adsorção aumenta, com uma redução do pico d^+ (2850 cm^{-1}) e aumento do pico r^+ (2875 cm^{-1}). Esse ordenamento é quantificado pela razão das intensidades dos picos d^+/r^+ apresentados na Tabela 8 e ilustrado por meio de “isoterma de adsorção” (Figura 48, novamente com a escala invertida).

Figura 47: Espectros SFG empilhados (média de três spots) de amostras imersas em solução de ácido esteárico $50\text{ }\mu\text{M}$ em decano, em diferentes tempos de adsorção. Os picos devido ao grupo CH_3 terminal, únicos a aparecerem em uma monocamada ordenada, são indicados pela linha tracejada vermelha

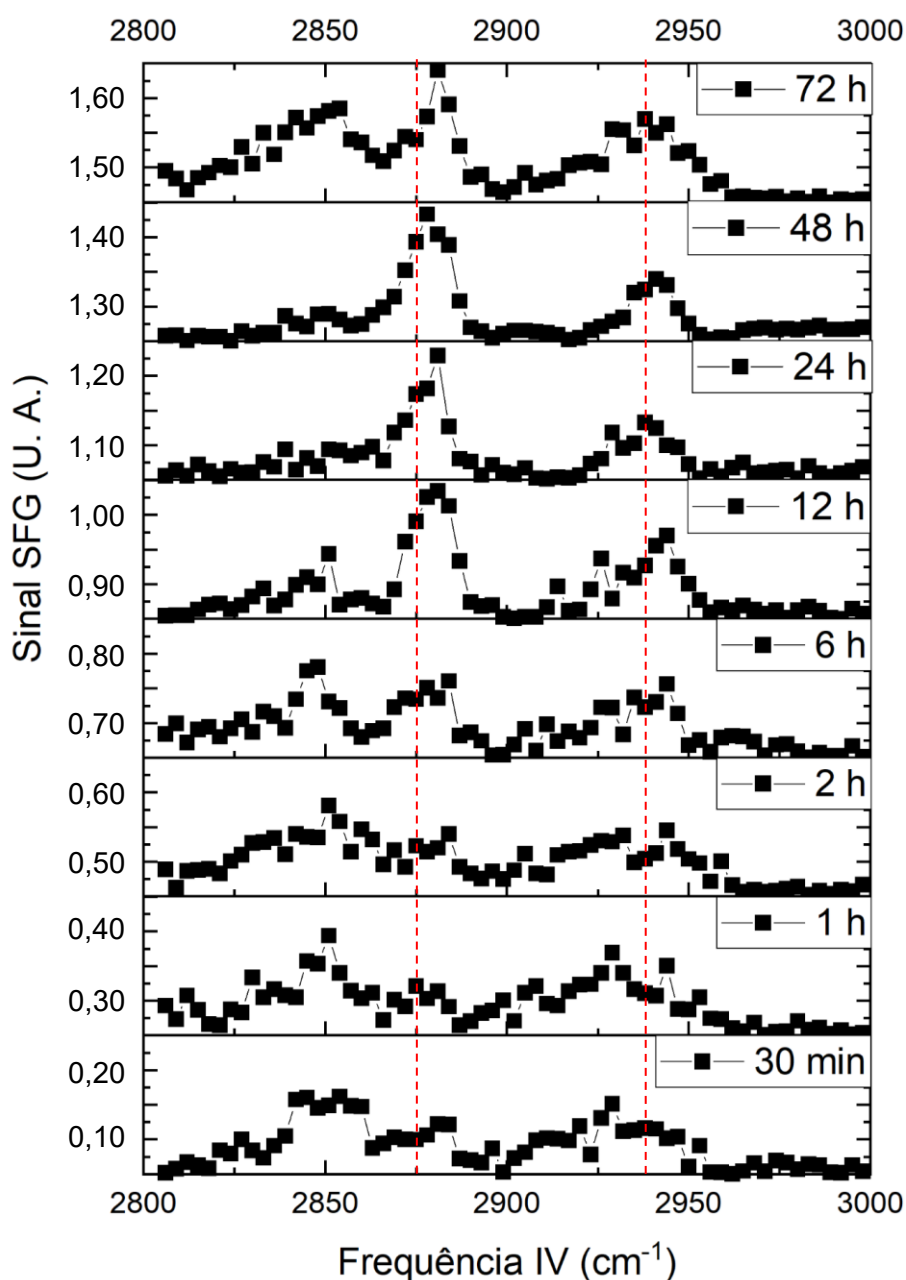


Figura 48: Isoterma da razão das intensidades dos picos d^+/r^+ em função do tempo de adsorção para amostras preparadas conforme Tipo C (escala decrescente na ordenada)

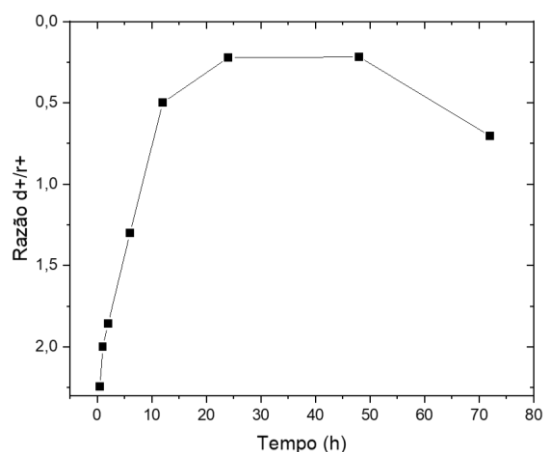


Tabela 8: Relação entre picos de CH_2 e CH_3 de espectros SFG obtidos conforme tempos de automontagem específicos

Tempo de automontagem (horas)	CH_2 (d^+)	CH_3 (r^+)	Razão d^+/r^+	Valor médio de ângulo de contato (graus)
0,5	0,11	0,05	2,24	$71,07 \pm 8,54$
1	0,14	0,07	2,00	$70,00 \pm 8,97$
2	0,13	0,07	1,86	$85,22 \pm 7,62$
6	0,13	0,10	1,30	$86,20 \pm 7,20$
12	0,09	0,18	0,50	$98,34 \pm 0,20$
24	0,04	0,18	0,22	$91,20 \pm 2,23$
48	0,12	0,55	0,22	$94,29 \pm 2,93$
72	0,19	0,27	0,70	$80,41 \pm 9,73$

Levando em consideração o conjunto de informações obtidas, foi definido, por fim, o protocolo de automontagem resultante em monocamadas, que consiste das seguintes etapas:

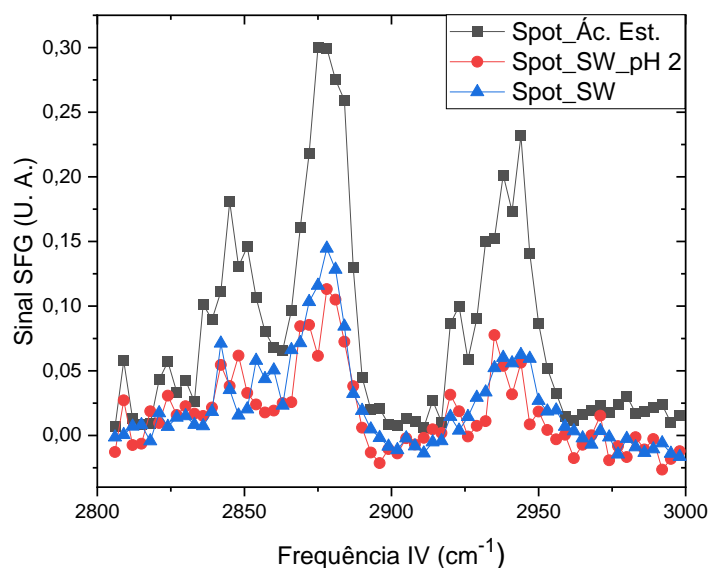
- Calcita clivada conforme plano de clivagem ($10\bar{1}4$);
- Polimento com folhas de lixas de granulação 180, 600, 1200 e 1500, respectivamente;
- Polimento em almofadas para polimento com solução de alumina de granulação $0,3 \mu\text{m}$ em hexano (C_6H_{14});
- Remoção de impurezas orgânicas em câmara UV durante 10 minutos;
- Inserção da amostra em solução de ácido esteárico $50 \mu\text{M}$ em decano durante 48 horas;
- Enxágue da amostra com n-hexano durante 5 minutos;
- Secagem da amostra com jato de gás nitrogênio (N_2) até a completa evaporação de n-hexano.

4.3. Enxágue de monocamada de ácido esteárico com soluções salinas

4.3.1. Enxágue com água do mar (SW)

Após a determinação do protocolo de automontagem das monocamadas de ácido esteárico sobre a calcita, foram realizados os enxágues das mesmas com soluções salinas adicionadas de íons metálicos para análise da capacidade de remoção das monocamadas. A primeira solução analisada foi a água do mar sintética (SW, Tabela 5) com concentrações similares às da água do mar encontrada na natureza. Os espectros SFG da monocamada de ácido esteárico antes e depois do enxágue cm SW são apresentados na Figura 49, para verificar a capacidade de remoção da monocamada pela SW.

Figura 49: Espectro SFG de amostra com monocamada automontada enxaguada em solução salina SW e solução salina SW com pH 2

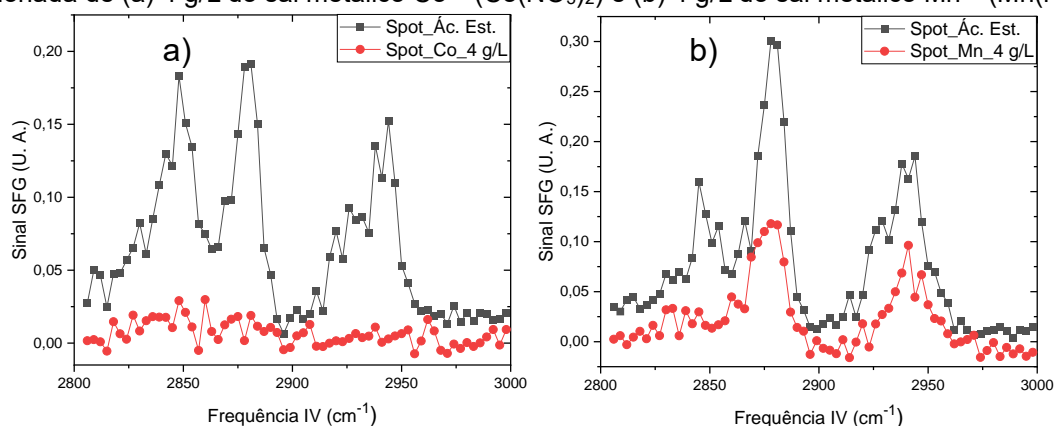


Em complemento, analisou-se também a capacidade de remoção de monocamada utilizando a mesma solução salina, porém reduzindo-se o pH para 2 pela adição de HCl (Figura 49b), de maneira a observar a possível interferência da acidez na capacidade de limpeza de ácidos graxos. Esta comparação foi motivada pela redução natural do pH da SW quando adicionada de sais metálicos, sendo que o menor pH medido foi pH 2, da SW adicionada de 4 g/L de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$). Verificou-se que ambas as soluções levam a uma remoção parcial da monocamada e que o efeito da acidez da solução não é muito influente.

4.3.2. Enxágue com SW adicionada de Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}

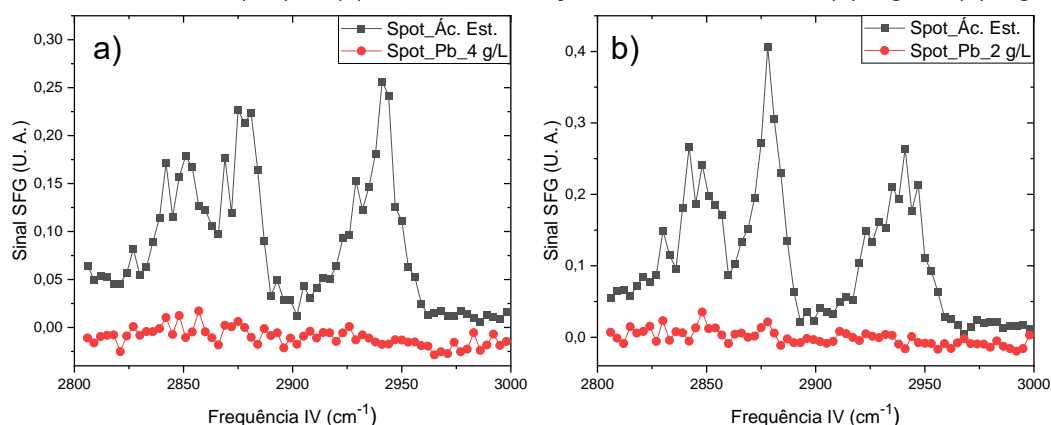
Com o enxágue de solução salina adicionada de Co^{2+} e Mn^{2+} buscou-se, principalmente, identificar a capacidade de remoção da monocamada automontada (SAM) levando em consideração o mecanismo de incorporação dos íons na superfície da calcita. Baseado no estudo de Bernardinelli et al. (2021), buscou-se utilizar concentrações dos sais metálicos na mesma escala, com a expectativa de que estas concentrações fossem suficientes para remover a SAM de ácido esteárico (Figura 50).

Figura 50: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de (a) 4 g/L do sal metálico Co^{2+} ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) e (b) 4 g/L do sal metálico Mn^{2+} ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)



Resultados interessantes foram obtidos com o enxágue adicionado de Mn^{2+} (Figura 50b), em que é possível perceber que a concentração de 4 g/L ainda não é suficiente para remover a monocamada. Entretanto, como esperado, a solução SW adicionada de Co^{2+} conseguiu remover completamente a monocamada de ácido esteárico, pelo menos na concentração de 4 g/L.

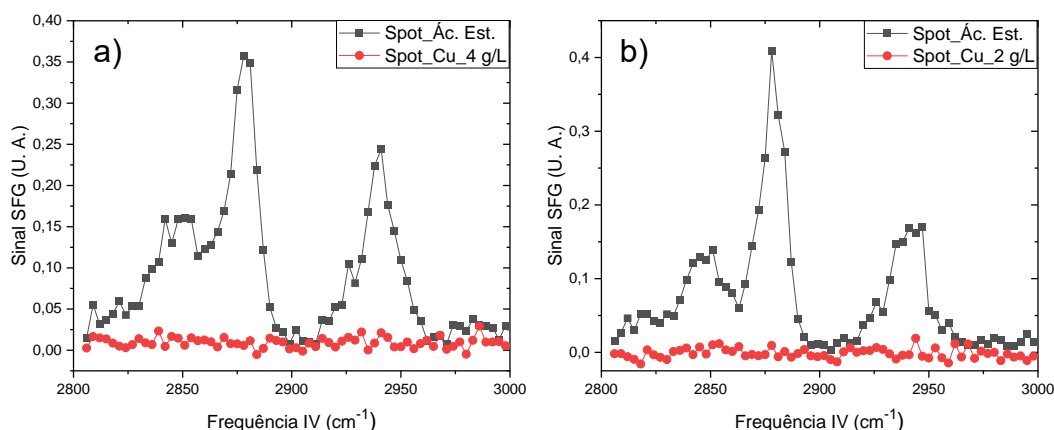
Figura 51: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de Pb^{2+} ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4 g/L e (b) 2 g/L



O enxágue de solução salina adicionada de Pb^{2+} também demonstrou capacidade de remoção, como é mostrado na Figura 51 (pelo menos até a concentração de 2 g/L). Vale ressaltar que a incorporação de Pb^{2+} na superfície da calcita ocorre de maneira exotérmica e, conseqüentemente, são necessárias baixas concentrações para que o componente altere a sua molhabilidade, o que corrobora com os resultados obtidos. Contudo, como o limite de concentração do íon Pb^{2+} em solução para remoção de monocamada de ácido esteárico pela não é de interesse deste trabalho (devido à aplicabilidade de Pb^{2+} quanto substância tóxica), concentrações menores não serão investigadas em maiores detalhes.

O Cu^{2+} , íon relevante devido à presença em ambiente onde ocorre a biomineralização, também apresentou resultados promissores, com a remoção completa da monocamada em concentrações maiores ou iguais a 2 g/L (Figura 52).

Figura 52: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de Cu^{2+} ($CuCl_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4 g/L e (b) 2 g/L



Os espectros obtidos corroboram com o estudo apresentado por Bernardinelli et al. (2021), que demonstrou a remoção de ácido octanóico até a última camada, com concentrações dez vezes menores (0,2 g/L).

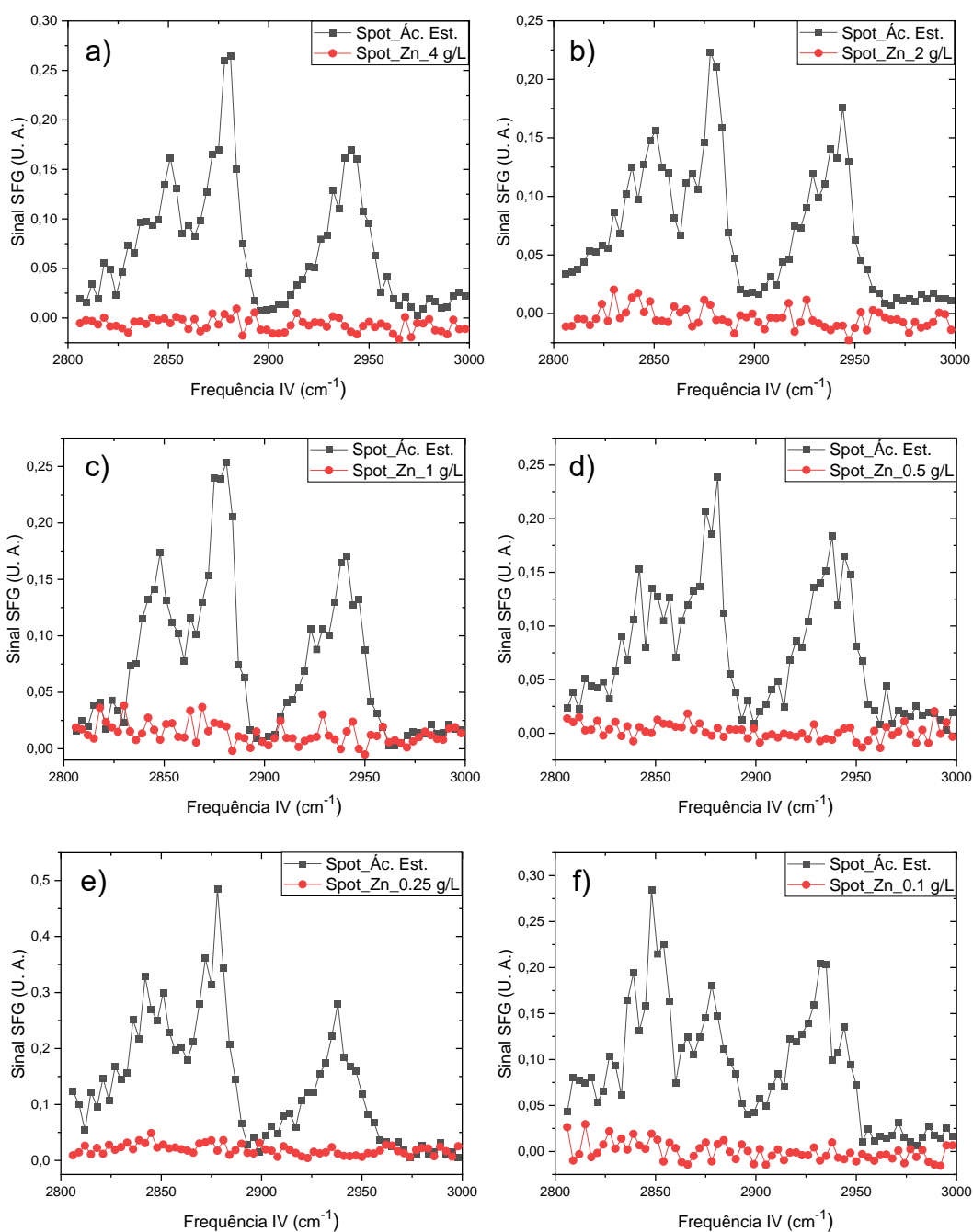
4.3.3. Enxágue com SW adicionada de Zn^{2+}

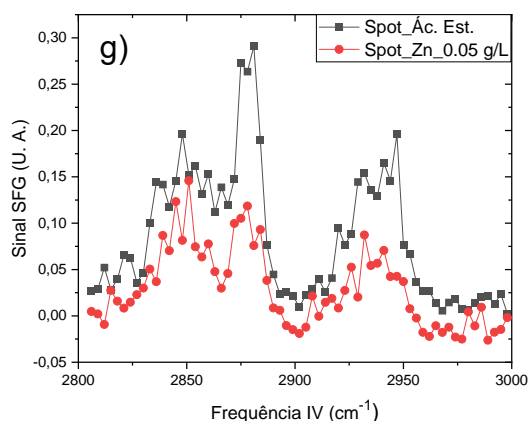
Dentre os sais apresentados na Tabela 6, os sais Zn^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} foram selecionados para uma variação ampla de concentrações devido ao interesse na eventual aplicação em EOR, relacionado ao baixo custo e baixo impacto ambiental. O

Cu^{2+} também corresponde aos interesses, contudo, um extenso e interessante estudo aprofundado acerca da sua capacidade de remoção foi realizado por Bernardinelli et al. (2021).

Na Figura 53 são apresentados os espectros obtidos das monocamadas enxaguadas com soluções salinas adicionadas de íons Zn^{2+} , em concentrações variando de 4 a 0,05 g/L.

Figura 53: Espectro SFG de calcita com SAM de ácido esteárico enxaguada em solução salina adicionada de Zn^{2+} ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4, (b) 2, (c) 1, (d) 0,5, (e) 0,25, (f) 0,1 e (g) 0,05 g/L



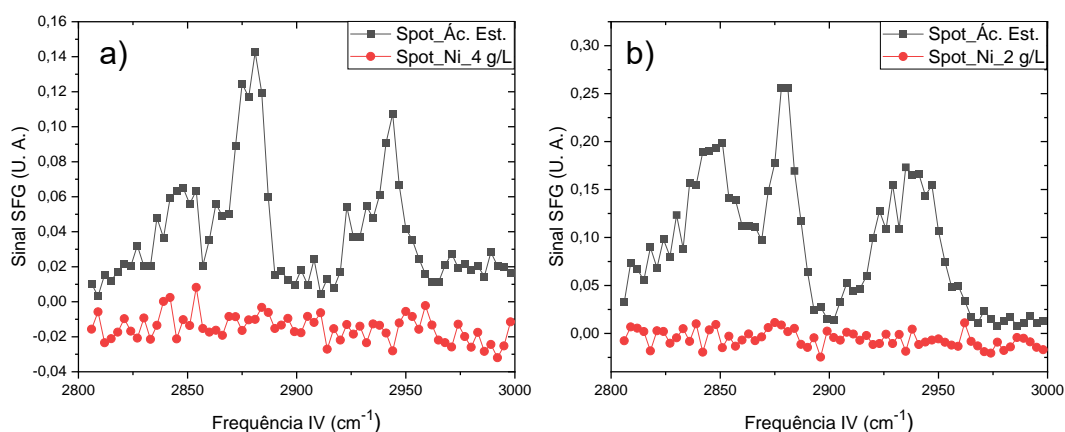


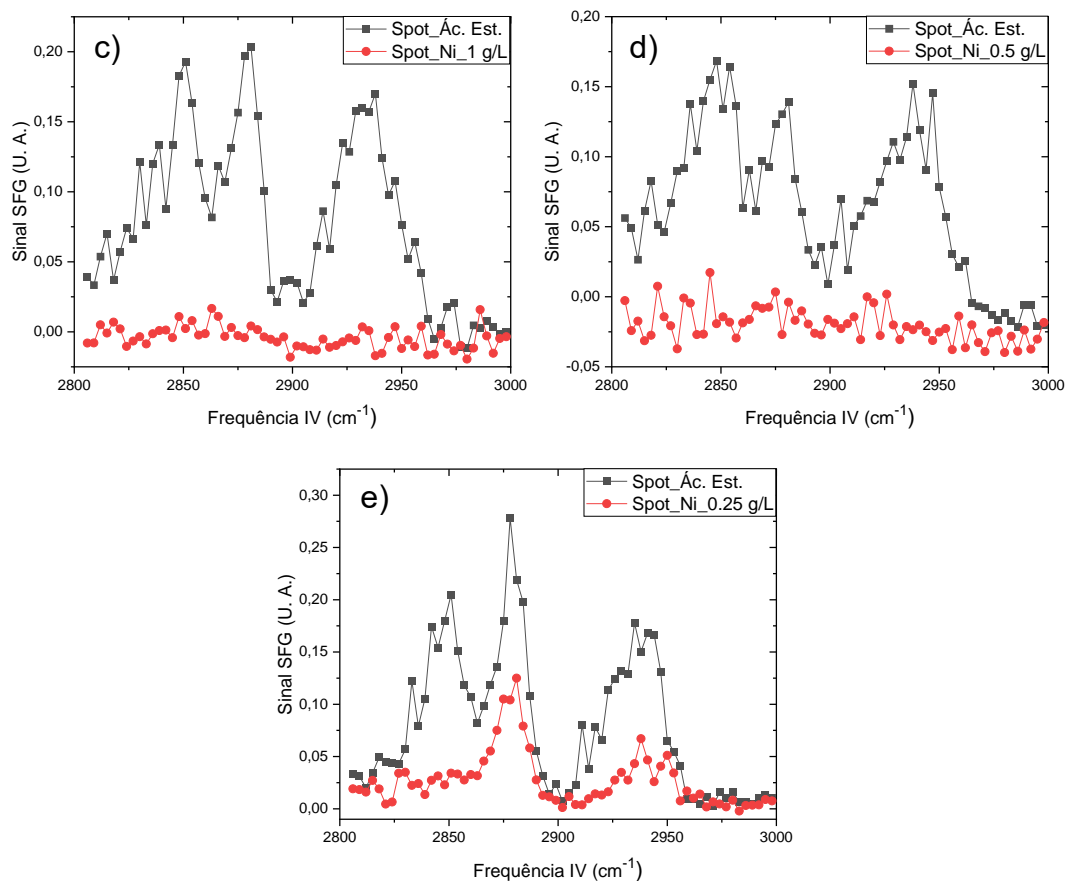
Para a solução salina adicionada de íons Zn^{2+} , a concentração mínima necessária para remoção da monocamada foi de 0,1 g/L (Figura 53g), pois com o espectro obtido após enxágue com 0,05 g/L é possível visualizar picos menores que os captados na monocamada, de forma semelhante ao enxágue com SW sem adição de Zn^{2+} .

4.3.4. Enxágue com SW adicionada de Ni^{2+}

De maneira semelhante ao realizado com os resultados apresentados acima, a Figura 54 representa os espectros SFG de monocamadas automontadas de ácido esteárico sobre calcita enxaguadas com solução salina adicionada de íons Ni^{2+} .

Figura 54: Espectro SFG de amostra com SAM enxaguada em solução salina adicionada de Ni^{2+} ($Ni(NO_3)_2$), com concentração do sal metálico de (a) 4, (b) 2, (c) 1, (d) 0,5 e (e) 0,25 g/L



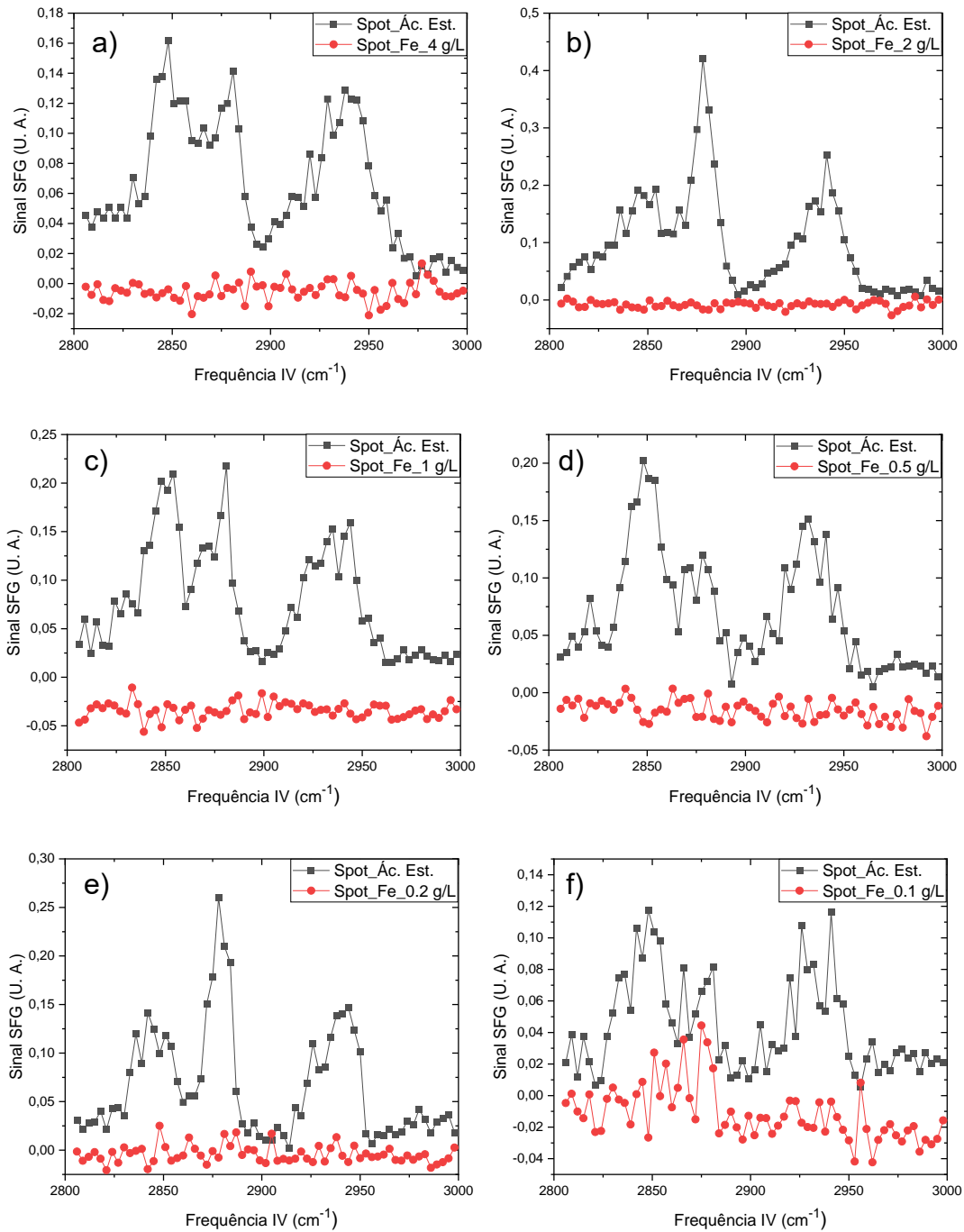


Semelhante ao ocorrido no enxágue adicionado de Zn^{2+} , ocorre a remoção completa da monocamada até a concentração mínima em torno de 0,5 g/L, já que com 0,25 g/L é possível perceber a remoção de possíveis moléculas levemente adsorvidas na superfície da calcita, devido à atenuação do pico em 2875 cm^{-1} e o desaparecimento do pico em 2850 cm^{-1} , mas a remoção não é mais completa.

4.3.5. Enxágue com SW adicionada de Fe^{3+}

Por fim, são apresentados os resultados obtidos com o enxágue de monocamada automontada de ácido esteárico sobre calcita com solução salina adicionada de íons Fe^{3+} (Figura 55).

Figura 55: Espectro SFG de amostra com SAM enxaguada em solução salina adicionada de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), com concentração do sal metálico de (a) 4, (b) 2, (c) 1, (d) 0,5, (e) 0,2 e (f) 0,1 g/L



Portanto, a concentração mínima do sal de íon metálico para remoção completa da monocamada é menor que 0,1 g/L para íons Fe^{3+} . Este resultado é muito interessante para eventual aplicação em EOR em reservatórios carbonáticos devido à baixa concentração de Fe^{3+} necessária e pelo fato do Fe^{3+} ser um dos íons ambientalmente amigáveis, abundante em minerais e de baixo custo.

4.4. Enxágue de ácido octanóico, Óleo 1 e Óleo 2 com SW adicionada de Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}

Análises adicionais foram realizadas para validar a eficiência da capacidade de remoção de outros tipos de ácidos graxos e óleos de reservatórios por íons metálicos. Para isso, utilizou-se outro ácido graxo de cadeia curta, que forma monocamadas ligeiramente mais desorganizadas, a saber, o ácido octanóico ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$, também representado, neste trabalho, por ACDOCT).

Além disso, duas amostras de óleos removidos de reservatórios carbonáticos brasileiros (denominados aqui de Óleo 1 e Óleo 2, dos reservatórios BMC33 e Sapinhoá, respectivamente). A Tabela 9 apresenta as propriedades das amostras de óleo.

Tabela 9: Propriedades dos Óleos 1 e 2

	Densidade (g/cm^3)	Viscosidade (cp)	NAT ($\text{mg}/\text{g KOH}$)	SARA (%)			
				Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
Óleo 1	0,8550	14,66	1,3155	87,30	9,00	3,60	0,10
Óleo 2	0,8736	57,17	0,0440	79,73	5,35	14,27	0,64

*Medidas em condições atmosféricas (20 °C e 14,7 psi)

É importante notar a quantidade de Número de Acidez Total (NAT) presente nas amostras. Esta característica está diretamente ligada à fração de ácidos graxos no petróleo. Devido à complexidade da composição dos Óleos 1 e 2, os espectros SFG obtidos não refletirão uma característica monocamada. Os espectros SFG são apresentados nas Figuras 56 a 58.

Para a monocamada de ácido octanóico, percebe-se que a concentração ideal para remoção da mesma é inferior à 0,05 g/L. No caso do Óleo 1, a concentração ideal para remoção está entre 0,25 e 0,5 g/L e, para o Óleo 2, a concentração ideal está entre 0,5 e 0,05 g/L. Vale ressaltar que, para a remoção de monocamada de ácido esteárico, a concentração ideal de Fe^{3+} está entre 0,1 e 0,2 g/L.

Figura 56: Espectro SFG de amostra com SAM de (a) ácido octanóico (ACDOCT), (b) Óleo 1 e (c, d) Óleo 2 enxaguada em solução salina adicionada de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) em concentrações de (a) 0,05 g/L, (b) 0,5 e 0,25 g/L, (c) 0,5 g/L e (d) 0,05 g/L

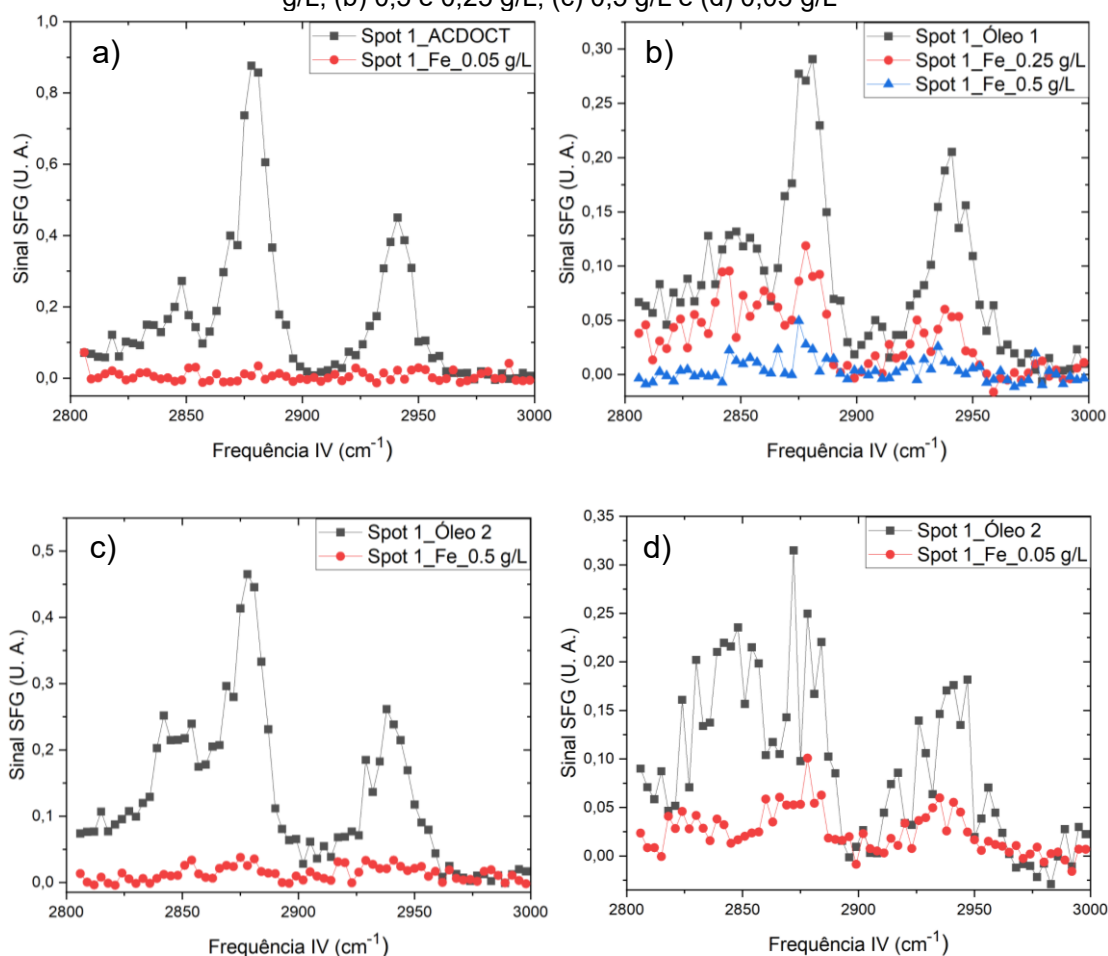
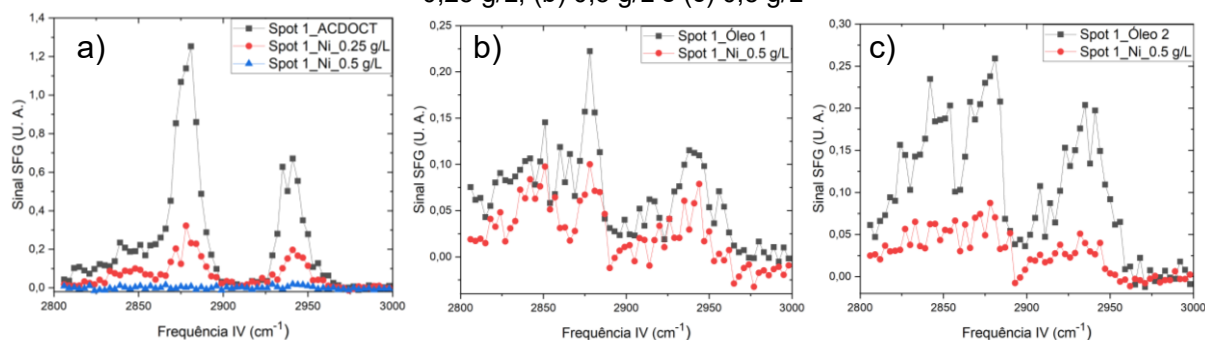


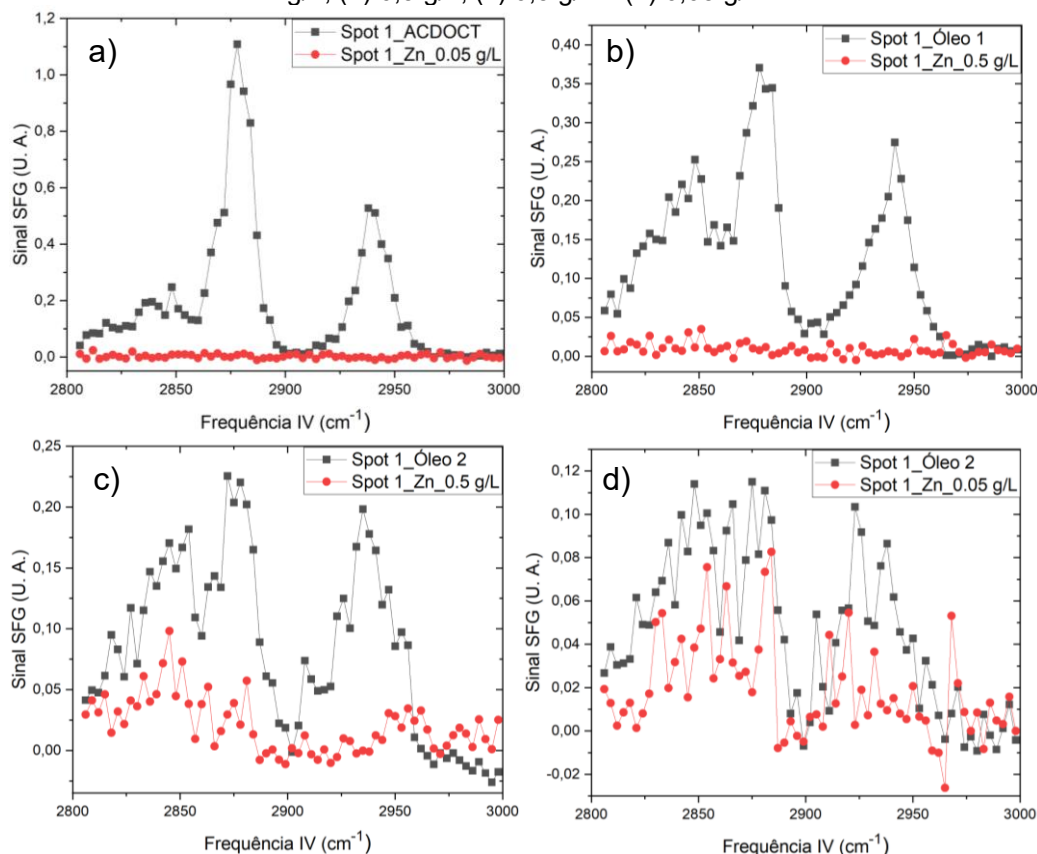
Figura 57: Espectro SFG de amostra com SAM de (a) ácido octanóico (ACDOCT), (b) Óleo 1 e (c) Óleo 2 enxaguada em solução salina adicionada de Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) em concentrações de (a) 0,5 e 0,25 g/L, (b) 0,5 g/L e (c) 0,5 g/L



No caso de remoção de monocamada de ácido octanóico por solução adicionada do sal metálico Ni^{2+} , percebe-se que a concentração ideal para remoção da mesma está entre 0,25 e 0,5 g/L. Para a remoção de monocamada do Óleo 1 e 2,

a concentração de 0,5 g/L é suficiente. Em comparação à remoção de monocamada de ácido esteárico pela solução salina adicionada de Ni^{2+} , a concentração ideal está entre 0,25 e 0,5 g/L.

Figura 58: Espectro SFG de amostra com SAM de (a) ácido octanóico (ACDOCT), (b) Óleo 1 e (c, d) Óleo 2 enxaguada em solução salina adicionada de Zn^{2+} ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) em concentrações de (a) 0,05 g/L, (b) 0,5 g/L, (c) 0,5 g/L e (d) 0,05 g/L



Por fim, para a remoção de monocamadas utilizando solução salina adicionada de íons Zn^{2+} , para a monocamada de ácido octanóico, uma concentração baixa como 0,05 g/L é suficiente para remoção, enquanto para o Óleo 1, a concentração de 0,5 g/L remove a monocamada por completo. O Óleo 2, por sua vez, necessita de concentração ideal de Zn^{2+} entre 0,05 e 0,5 g/L para remover a monocamada. A concentração ideal para remoção de monocamada de ácido esteárico encontra-se na mesma escala, ocorrendo entre 0,05 e 0,1 g/L.

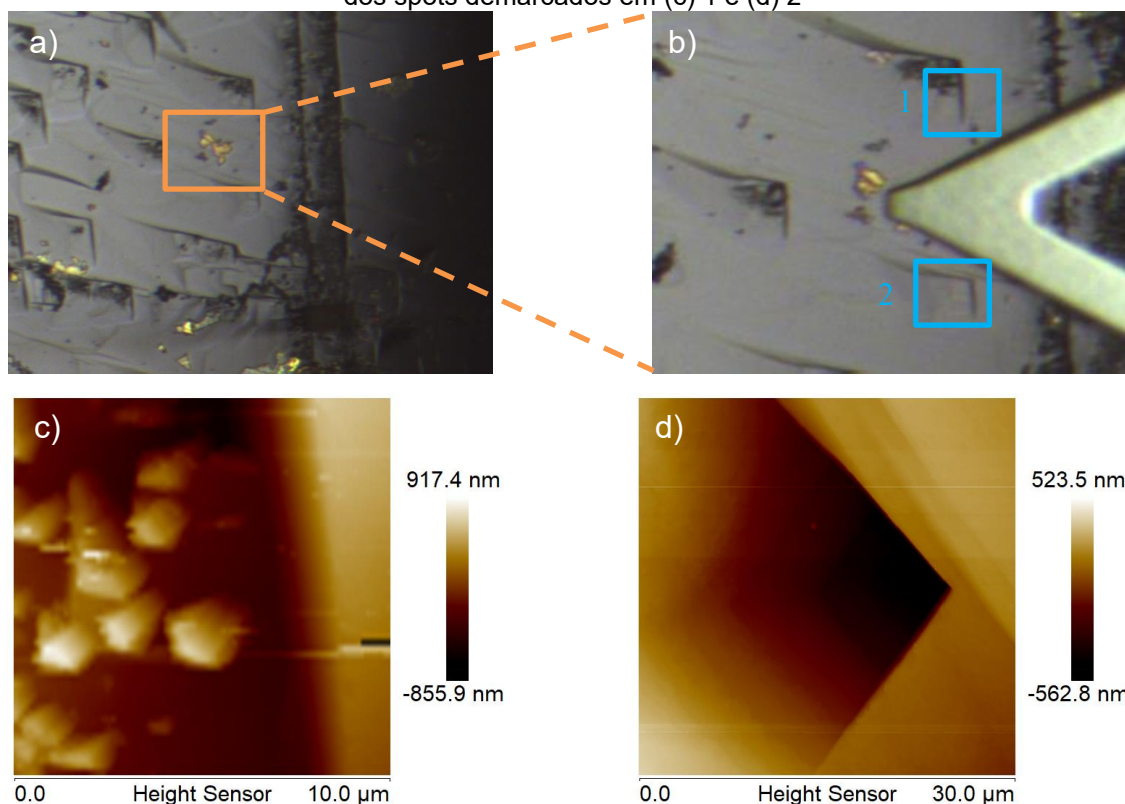
Assim, com os resultados obtidos, é possível observar que a influência dos íons selecionados se estende a outros tipos de ácidos graxos e inclusive a óleos de composição complexa, como é o caso do Óleo 1 e Óleo 2. Vale ressaltar que o Óleo 2 tem uma menor fração ácida (NAT, Tabela 9) e é mais fácil de remover que o Óleo 1, como é visto no caso do enxágue com Zn^{2+} e Fe^{3+} . No caso do Óleo 1, que

possui maior fração de ácidos graxos, é necessária uma maior concentração de íons metálicos para complexar com toda a fração ácida do óleo e assim reduzir a forte interação do óleo com a calcita, que é mediada pelos ácidos graxos ionizados e não complexados a outros íons metálicos.

4.5. Mecanismo de remoção

Buscando compreender o mecanismo ocorrido quando utilizada a solução salina adicionada de íons Fe^{3+} sobre a monocamada de ácido esteárico em calcita, experimentos de AFM foram novamente realizados e apresentados na Figura 59.

Figura 59: (a) Imagens ópticas de amostra de calcita com monocamada automontada após enxágue em solução salina adicionada de 4 g/L de íons Fe^{3+} . (b) Região ampliada da imagem em (a). Note fragmentos frágeis e soltos sobre a superfície da calcita, de coloração amarelada. Imagens de AFM dos spots demarcados em (c) 1 e (d) 2



A partir das imagens, é possível observar a ocorrência de dois fenômenos: severa corrosão, com formação de depressões com padrões geométricos alinhados na superfície do cristal, e depósito de pequenos cristais (possivelmente do

próprio Fe^{3+}), bem como a deposição de fragmentos soltos, de maior tamanho, sobre a superfície da calcita (do que se acredita ser o precipitado de carbonato de Fe da solução salina).

Outro efeito que pode ser associado à eficiência da remoção da monocamada de ácido esteárico pela solução salina adicionada de íons Fe^{3+} é a mineralização, apontada no estudo de Bernardinelli et al. (2021) como um dos fatores responsáveis pela remoção de ácidos graxos por solução salina adicionada de íons Cu^{2+} . A mineralização é relevante pois pode ser catalisada pela fração ácida do óleo, já que os íons metálicos podem se complexar com os ácidos graxos ionizados, removendo-os da superfície e deixando a calcita livre para receber a mineralização de sais ou hidróxidos de íons metálicos. Isto corrobora, também, com os resultados apresentados na seção 4.4.

Vale mencionar que no caso do Cu^{2+} , no estudo de Bernardinelli et al. (2021), em vez de se observar corrosão da superfície, houve uma significativa mineralização após a remoção dos ácidos graxos da superfície da calcita por complexação com o Cu^{2+} . É interessante, portanto, continuar estes estudos dos mecanismos envolvidos na remoção do óleo pelos diferentes íons metálicos.

5. CONCLUSÕES

Partindo da necessidade de estabelecimento de protocolo de automontagem de monocamada de ácido esteárico sobre calcita, diversas dificuldades encontradas ao longo do processo podem ser listadas, como o efeito das imperfeições na calcita clivada (levando à irreprodutibilidade das monocamadas), uso inicial de altas concentrações de ácido esteárico, polimento em meio aquoso (aumento da rugosidade da superfície da calcita), hipótese (não confirmada) sobre influência do solvente hidratado na conformação da monocamada, além das incertezas acerca do tempo necessário para automontagem da monocamada de ácido esteárico.

Desta forma, considerando a metodologia proposta para automontagem de monocamadas de ácido esteárico sobre calcita, entende-se que há uma faixa de concentração ideal (de aproximadamente 50 μM) para a sua formação. Concentrações abaixo desta faixa resultam em ordenações incompletas e concentrações acima gerarão aglomerados de ácido esteárico ao longo da superfície, podendo resultar, inclusive, em moléculas dispostas em multicamadas. Reitera-se que uma monocamada ideal, nos parâmetros deste estudo, consiste em ângulo de contato acima de 90° , espectros SFG semelhantes ao apresentado na Figura 14a (apresentam apenas r^+ e r_{RF}^+ e ressonâncias r^- dos grupos metila de terminação da cadeia) e imagens de AFM livres de aglomerados e contrastes adicionais, com exceção da rugosidade da calcita anterior à automontagem (degraus ou riscos após polimento).

A partir dos espectros adquiridos, conclui-se que todos os íons de interesse deste estudo (com exceção do Mn^{2+}), de fato, são capazes de remover ácidos graxos de superfícies carbonáticas, em concentrações à nível milimolar (cerca de 0,5, 4,2 e 0,8 mM para Fe^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente). Com seus potenciais de remoção de monocamada, espera-se que essas soluções levem a um acréscimo de porcentagem de petróleo recuperado a partir de reservatórios. Testes em escala de laboratório estão em planejamento pelos nossos colaboradores do Cepetro/Unicamp, em parceria com a Repsol-Sinopec Brasil.

Os íons Fe^{3+} e Zn^{2+} , em particular, destacam-se devido ao ponto de vista comercial, uma vez que são ambientalmente seguros e de baixo custo, havendo a possibilidade de incorporação na injeção d'água. Já o íon Ni^{2+} , por outro lado, estimula o interesse ambiental, devido a possibilidade de reaproveitamento d'água que se situa

no entorno de rejeitos de minas.

Apesar de íons como Co^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} terem apresentado resultados relevantes, as questões ambientais também devem ser levadas em consideração para sua aplicação. Estes elementos, caso não sejam utilizados moderadamente e em ambiente controlado, podem representar risco tóxico. No entanto, a aplicação de Cu^{2+} ainda possui certas vantagens se levado em consideração íons com potencial EOR similar, como é o caso do SO_4^{2-} , que possui questões atreladas à incrustação de sulfato em operações de injeção d'água em reservatórios de petróleo. De fato, a aplicação do Cu^{2+} já foi bem sucedida em escala de laboratório e está em fase de teste piloto em escala de reservatório.

Contudo, o completo mecanismo envolvendo a interação entre estes íons, a calcita e ácidos graxos ainda possui lacunas a serem exploradas. Imagens de AFM preliminares sugerem que em alguns casos (Cu^{2+}) ocorre mineralização sobre a calcita, enquanto em outros (Fe^{3+}) há uma corrosão superficial da calcita. Essa investigação do mecanismo de ação dos íons metálicos é muito interessante e será realizada em maiores detalhes posteriormente.

Finalmente, apesar dos experimentos SFG sugerirem uma faixa de concentração mínima para remoção do ácido esteárico, a determinação exata necessita de testes em escala de laboratório, adotando os experimentos de deslocamento de óleo em amostras de rochas reais. Mas alguns destes íons (Fe^{3+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) apresentam um grande potencial de aplicação em EOR em reservatórios carbonáticos.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 4. ed. New York: J. Wiley, 1982.
- AHMADI, S. et al. Wettability alteration and oil recovery by spontaneous imbibition of smart water and surfactants into carbonates. **Petroleum Science**, v. 17, n. 3, p. 712–721, 1 jun. 2020.
- ALIOFKHAZRAEI, M.; ALI, N. AFM Applications in Micro/Nanostructured Coatings. In: **Comprehensive Materials Processing**. [s.l.] Elsevier, 2014.
- AMARANTE, A. M. **Estudo do recobrimento biológico de nanossuperfícies por modelagem computacional: aplicação no desenvolvimento de nanoimunossensores**. São Carlos: [s.n.].
- ANDERSSON, M. P. et al. Modelling how incorporation of divalent cations affects calcite wettability-implications for biomineralisation and oil recovery. **Scientific Reports**, v. 6, 29 jun. 2016.
- ANDRADE, A. B. C. DE. **Recuperação de Petróleo por Água de Baixa Salinidade em Carbonatos**. Campinas: [s.n.].
- ANDREWS, A. B. et al. Molecular Orientation of Asphaltenes and PAH Model Compounds in Langmuir–Blodgett Films Using Sum Frequency Generation Spectroscopy. **Langmuir**, v. 27, n. 10, 17 maio 2011.
- ARAUJO, R. G. R. DE. **Aspectos tecnológicos da síntese de carbonato de glicerila e a avaliação de algumas de suas propriedades físico-químicas**. São Paulo: [s.n.].
- BAPTIST, O. C.; SWEENEY, S. A. The Effect of Clays on the Permeability of Reservoir Sands to Waters of Different Saline Contents. **Clays and Clay Minerals**, v. 3, n. 1, 1954.
- BARKER, C. Chapter 2 Origin, Composition and Properties of Petroleum. In: [s.l.: s.n.].
- BECKMANN, W.; BOLSTELLE, R.; SATO, K. **Solubility of the A, B, and C Polymorphs of Stearic Acid in Decane, Methanol, and Butanone**. **J. Chem. Eng. Data**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- BERNARDINELLI, O. D. et al. Mechanism for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by adding copper ions to seawater. **Fuel**, v. 305, 1 dez. 2021.
- BROWN, L. R. Microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Current Opinion in Microbiology**, v. 13, n. 3, jun. 2010.
- BUCKLEY, J. S.; LIU, Y.; MONSTERLEET, S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils. **SPE Journal**, v. 3, n. 01, 1 mar. 1998.
- CORREIA, M. G. **Representação de Reservatórios Carbonáticos Naturalmente Fraturados em Simulação de Reservatórios**. Campinas: [s.n.].
- DENG, X. et al. A Review on Wettability Alteration in Carbonate Rocks: Wettability Modifiers. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 1, 16 jan. 2020.
- DREXLER, S. et al. Experimental study of the effect of carbonated brine on wettability and oil displacement for EOR application in the Brazilian Pre-Salt reservoirs. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 43, n. 24, p. 1–15, 17 dez. 2019.
- ELZINGA, E. J.; REEDER, R. J. **PII S0016-7037(00)00971-7 X-ray absorption spectroscopy study of Cu 2 and Zn 2 adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth**. [s.l.: s.n.].

FANCHI, J. R. Rock–Fluid Interaction. In: **Principles of Applied Reservoir Simulation**. [s.l.] Elsevier, 2018.

FATHI, S. J.; AUSTAD, T.; STRAND, S. “Smart Water” as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, 15 abr. 2010.

FERNANDES, L. Economia Mineral do Brasil. **Petróleo e Gás Natural**, p. 36–50, 2009.

FRICKE, M.; VOLKMER, D. Crystallization of Calcium Carbonate Beneath Insoluble Monolayers: Suitable Models of Mineral–Matrix Interactions in Biomineralization? In: **Topics in Current Chemistry**. [s.l.: s.n.]. v. 270p. 1–41.

FYNN, G.; POWELL, W. **Cutting and polishing optical and electronic materials**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 1988.

GENCE, N. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 10, mar. 2006.

HIRASAKI, G.; ZHANG, D. L. **Surface Chemistry of Oil Recovery From Fractured, Oil-Wet, Carbonate Formation**. Society of Petroleum Engineers. **Anais...SPE**, 5 fev. 2004.

HUGHES, B. R.; DAHMAN, Y. Control, design, and understanding of molecular self-assembly. In: **Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2016.

ICELAND SPAR CALCITE MINERAL. Mini me Geology, 2021. Disponível em: <<https://bit.ly/3G3ULZn>>. Acesso em: 15 de jul. de 2021.

JARRAHIAN, KH. et al. Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 410, set. 2012.

JIANG, T.; SUN, H.; DENG, X. Typical characteristics of fractured vuggy carbonate gas reservoirs. In: **Dynamic Description Technology of Fractured Vuggy Carbonate Gas Reservoirs**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 1–29.

KAFLE, B. P. Infrared (IR) spectroscopy. In: **Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry**. [s.l.] Elsevier, 2020.

KARABORNI, S.; TOXVAERD, S. Molecular dynamics simulations of Langmuir monolayers: A study of structure and thermodynamics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 96, n. 7, abr. 1992.

KAROUSI, O. et al. AFM study of calcite surface exposed to stearic and heptanoic acids. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 325, n. 3, ago. 2008.

KASHA, A. et al. Effect of Ca²⁺, Mg²⁺ and SO₄²⁻ ions on the zeta potential of calcite and dolomite particles aged with stearic acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, out. 2015.

KING, Hobart M. Calcite. Geology.com, 2021. Disponível em: <<https://bit.ly/3piYPIB>>. Acesso em: 15 de jul. de 2021.

KOWALCZUK, P. B. et al. Water contact angle on corresponding surfaces of freshly fractured fluorite, calcite and mica. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 1, n. 53, p. 192–201, 4 jul. 2016.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 81, n. 3, set. 1999.

LAMBERT, A. G.; DAVIES, P. B.; NEIVANDT, D. J. Implementing the Theory of Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: A Tutorial Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 2, maio 2005.

LIU, J. et al. Wettability Alteration and Enhanced Oil Recovery Induced by Proximal Adsorption of Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, and SO₄²⁻ Ions on Calcite. **Physical Review Applied**, v. 10, n. 3, 27 set. 2018.

LIU, P. S.; CHEN, G. F. Characterization Methods. In: **Porous Materials**. [s.l.] Elsevier, 2014.

MARKMAN, A. L. **Química Lipídica**. 1. ed. [s.l.] Editora da Academia de Ciências do Uzbeque SSR, 1963.

MARONCELLI, M.; STRAUSS, H. L.; SNYDER, R. G. The distribution of conformational disorder in the high-temperature phases of the crystalline *n*-alkanes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, n. 6, 15 mar. 1985.

MOUSAVI, S.-P. et al. Toward mechanistic understanding of wettability alteration in calcite and dolomite rocks: The effects of resin, asphaltene, anionic surfactant, and hydrophilic nano particles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, jan. 2021.

OSMAN, M. A.; SUTER, U. W. Surface treatment of calcite with fatty acids: Structure and properties of the organic monolayer. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 10, p. 4408–4415, 1 out. 2002.

PATTI, A. et al. The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: applications to the polymer formulations and composite processing. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 96, abr. 2021.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2017.

RAHIMPOUR, M. R.; ESMAEILBEIG, M. A. Membrane Wetting in Membrane Distillation. In: **Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes**. [s.l.] Elsevier, 2019.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S. Physicochemical Surface Modification of Materials Used in Medicine. In: **Biomaterials Science**. [s.l.] Elsevier, 2013.

REZAEI GOMARI, K. A.; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A. A. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C18 acids). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 470–479, 15 maio 2006.

SAND, K. K. et al. Ethanol adsorption on the {104} calcite surface: preliminary observations with atomic force microscopy. **Mineralogical Magazine**, v. 72, n. 1, p. 353–357, fev. 2008.

SANTOS, J. C. DE C. **Estudo da adsorção de monocamadas de água em gipsita(010) através de óptica não linear**. São Carlos: [s.n.].

SANTOS, R. G. et al. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, set. 2014.

SAUERER, B. et al. Dynamic Asphaltene-Stearic Acid Competition at the Oil–Water Interface. **Langmuir**, v. 34, n. 19, 15 maio 2018.

SHEN, Y. R. A few selected applications of surface nonlinear optical spectroscopy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 93, n. 22, 29 out. 1996.

SIRAM, K. et al. Pharmaceutical nanotechnology: Brief perspective on lipid drug delivery and its current scenario, **Biomedical Applications of Nanoparticles**, 2019.

SOHAL, M. A.; THYNE, G.; SØGAARD, E. G. Review of Recovery Mechanisms of Ionically Modified Waterflood in Carbonate Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 3, 17 mar. 2016.

SOUSA, F. D. B. DE; SCURACCHIO, C. H. The use of atomic force microscopy as an important technique to analyze the dispersion of nanometric fillers and morphology in nanocomposites and polymer blends based on elastomers. **Polímeros**, v. 24, n. 6, dez. 2014.

STEARIC ACID. Indiamart, 2021. Disponível em: <<https://bit.ly/3jorFdo>>. Acesso em: 15 de jul. de 2021.

SUESS, E. **Interaction of calcium carbonate with organic compounds**. Pennsylvania: [s.n.].

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. Introduction. In: **Petrophysics**. [s.l.] Elsevier, 2016. v. 4p. 1–21.

TROPF, W. J. Calcium Carbonate, Calcite (CaCO₃). In: **Handbook of Optical Constants of Solids**. [s.l.] Elsevier, 1997.

VELOSO, Y.; CRUZ, A. Método de recuperação avançada de petróleo utilizando injeção de glicerina bruta e polímeros. **Cadernos de Graduação**, v. 2, n. 2, p. 37–48, out. 2014.

VOLLRATH, S.; BEHRENDTS, T.; VAN CAPPELLEN, P. Optimizing a batch reactor for studying Fe(II) oxidation kinetics at pH 7 and the effects of unstable pH and O₂ concentrations on the rates. In: DE JONG, S. et al. (Eds.). **Microbial Fe(II) oxidation at circumneutral pH: reaction kinetics, mineral products, and distribution of neutrophilic iron oxidizers in wetland soils**. 009. ed. Utrecht: [s.n.]. p. 93–113.

WU, Y. et al. An Experimental Study of Wetting Behavior and Surfactant EOR in Carbonates With Model Compounds. **SPE Journal**, v. 13, n. 01, 19 mar. 2008.

WU, W. et al. Change in surface properties of solids caused by grinding. **Powder Technology**, v. 89, p. 129–132, mar. 1996.

YE, S.; FENG, P.; LIU, J. Topographic analysis of calcite (104) cleavage surface dissolution in ethanol–water solutions. **Minerals**, v. 11, n. 4, 1 abr. 2021.

YOUNG, T. III. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, 31 dez. 1805.

ZHEN, Z.; XI, T. F.; ZHENG, Y. F. Surface modification by natural biopolymer coatings on magnesium alloys for biomedical applications. In: **Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications**. [s.l.] Elsevier, 2015.