

CARACTERIZAÇÃO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS
POR MEIO DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

Flávio Cortiñas Albuquerque

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Escola de Química
Doutorado

Prof. Dr. Krishnaswamy Rajagopal
Escola de Química – UFRJ

Prof. Dr. David Ernest Nicodem
Instituto de Química – UFRJ

Rio de Janeiro
2006

CARACTERIZAÇÃO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS
POR MEIO DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

Flávio Cortiñas Albuquerque

Tese submetida ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor.

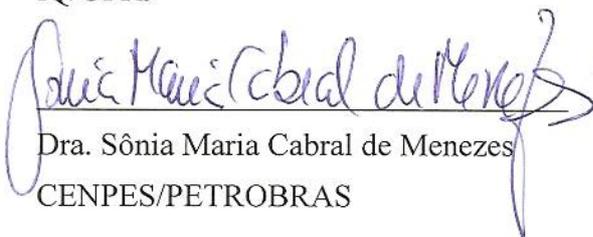
Aprovada por:



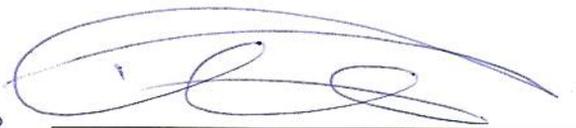
Prof. Dr. Krishnaswamy Rajagopal – Orientador
EQ/UFRJ



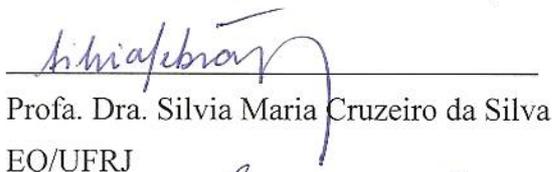
Prof. Dr. David Ernest Nicodem - Co-orientador
IQ/UFRJ



Dra. Sônia Maria Cabral de Menezes
CENPES/PETROBRAS



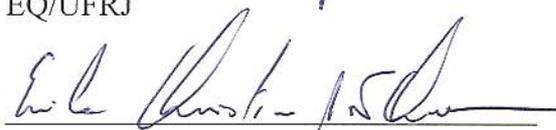
Dr. Roberto Rodrigues Coelho
CETEM



Profa. Dra. Silvia Maria Cruzeiro da Silva
EQ/UFRJ



Prof. Dr. Esteban Lopez Moreno
CECIERJ/CEDERJ



Profa. Dra. Erika Christina A. N. Chrisman
EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2006

Albuquerque, Flávio Cortiñas

Caracterização da agregação de asfaltenos por meio de fluorescência molecular / Flávio Cortiñas Albuquerque. – Rio de Janeiro, 2006.

xvi p., 121 p.: il.

Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química, 2006.

Orientador: Krishnaswamy Rajagopal

Co-orientador: David Ernest Nicodem

1. Asfaltenos. 2. Petróleo. 3. Deposição. 4. Agregação. 5. Auto-associação. 6. Espectroscopia. 7. Fluorescência. 8. Face frontal. 9. Tese. (Doutor. UFRJ / EQ). 10. Rajagopal, Krishnaswamy. 11. Nicodem, David Ernest. I. Título.

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, que desde cedo me fizeram ver a importância do estudo na minha formação profissional;
- Aos meus orientadores, Krishnaswamy Rajagopal e David Ernest Nicodem, pela liberdade que me concederam ao longo de toda a tese;
- À Profa. Dra. Silvia Maria Cruzeiro da Silva, por gentilmente ter cedido as amostras de asfaltos usadas neste trabalho;
- À Maria Cristina Espenheira Saba, Gerente de Química do CENPES-PETROBRAS, pelas horas de trabalho em que me dediquei à elaboração desta tese;
- A todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados nesta dedicatória, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

ALBUQUERQUE, Flávio Cortiñas. **Caracterização da agregação de asfaltenos por meio de fluorescência molecular**. Orientador: Orientador: Krishnaswamy Rajagopal; Co-orientador: David Ernest Nicodem. Rio de Janeiro : UFRJ/EQ, 2006. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química).

Soluções de asfaltenos do petróleo Marlim foram preparadas nas concentrações de 0,016 a 10,0 g.L⁻¹ em tolueno e em mistura de tolueno e ciclohexano. Espectros de emissão de fluorescência em face frontal destas soluções foram obtidos, com comprimentos de onda de excitação entre 300 e 500 nm. A dependência entre intensidade total e concentração mássica de asfaltenos não obedece à lei clássica que define essa relação. Juntamente com dados de absorção de ultravioleta em comprimentos de onda iguais aos de excitação, foram calculados rendimentos quânticos de fluorescência para cada concentração mássica de asfaltenos. Observou-se supressão de fluorescência, mas esta também não segue os mecanismos clássicos de supressão estática ou dinâmica. Os gráficos de Stern-Volmer, onde o inverso do rendimento quântico é plotado contra a concentração, foram lineares até somente 0,40 g.L⁻¹ de asfaltenos em tolueno. As constantes de velocidade do processo de supressão, calculadas a partir da inclinação destas retas e de estimativas conservadoras para a massa molecular média e para o tempo de vida do estado excitado dos asfaltenos, foram elevadas demais para ter sentido físico. Isto demonstra, por exclusão, que a supressão é resultado de um fenômeno que ocorre majoritariamente no estado fundamental dos asfaltenos. A supressão de fluorescência observada quando se aumenta a proporção de ciclohexano no solvente, a uma concentração mássica constante de asfaltenos, corrobora esta conclusão. Entretanto, como o mecanismo de supressão estática não é capaz de explicar convenientemente os dados experimentais, adotou-se por hipótese que a auto-associação dos asfaltenos interfere sobre a intensidade de fluorescência. A teoria de

colóides foi utilizada na previsão da concentração de espécies associadas e não-associadas, dando origem a quatro modelos considerando dois aspectos: o grau de associação (2 ou infinito) e o rendimento quântico de fluorescência das espécies associadas (nulo ou não-nulo). Demonstrou-se que o modelo que prevê grau de associação dos asfaltenos infinito e agregados de asfaltenos fluorescentes é estatisticamente superior aos demais no ajuste da intensidade total de fluorescência. Este modelo traz como conseqüências a agregação desde as menores concentrações de asfaltenos, a ausência de uma concentração crítica de micelização e a agregação contínua até o aparecimento de uma nova fase macroscópica. Na concentração de $10,0 \text{ g.L}^{-1}$ de asfaltenos em tolueno este modelo prevê a existência de 3 a 6 moléculas de asfaltenos, em média, por agregado.

ABSTRACT

ALBUQUERQUE, Flávio Cortiñas. **Caracterização da agregação de asfaltenos por meio de fluorescência molecular**. Orientador: Orientador: Krishnaswamy Rajagopal; Co-orientador: David Ernest Nicodem. Rio de Janeiro : UFRJ/EQ, 2006. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química).

The tendency of asphaltenes to aggregate and form clusters in solvents was investigated by fluorescence spectroscopy. This was done by evaluating the relative fluorescence quantum yield of asphaltenes diluted at several concentrations in toluene, and by studying the changes in the fluorescence spectra of asphaltene solutions as the composition of the solvent, toluene and cyclohexane, is changed. The asphaltene fraction (heptane insoluble) was collected from Marlim crude oil and solutions of this material varying from 0.016 g.L^{-1} up to 10.0 g.L^{-1} were prepared in toluene. Excitation wavelengths ranged from 300 nm to 500 nm, probing the excitation of molecules with aromatic chromophores of different sizes. The spectra were structureless and only a small bathochromic shift of the emission maximum with the concentration of asphaltenes was observed. Regardless the excitation wavelength, the total fluorescence intensity was maximum for concentrations of asphaltenes around $0.4 - 0.8 \text{ g L}^{-1}$. This was attributed to fluorescence self-suppression of the asphaltenes. Stern-Volmer plots showed an unusual downward curvature, which was understood as a consequence of the formation of asphaltene aggregates. Solutions of same asphaltenes at concentration of 0.10 g.L^{-1} were prepared in toluene and cyclohexane in different proportions. It was observed a reduction in the fluorescence intensity as the cyclohexane content in the solutions grew. Two excitation wavelengths were chosen in this case: 290 and 390 nm. Since cyclohexane is more viscous than toluene at room temperature, the reverse tendency should occur if dynamic suppression were the main suppressing mechanism.

Probably, the fluorescence suppression follows a static mechanism, which constitutes another evidence for the asphaltene aggregation process. The change in the emission intensity with concentration of the asphaltenes was modeled taking the aggregation process into account. Self-association equilibrium constants were estimated and aggregation parameters such as mass concentration of non-associated asphaltenes and number average degree of association were calculated. It was found that, at a concentration similar to which asphaltenes are found in petroleum, there are 3 to 6 asphaltene molecules per aggregate.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama energético esquemático para uma molécula diatômica (GUILBAULT, 1990).	8
Figura 2.2. Espectros de absorção (tracejado) e de emissão (contínuo), e respectivas transições eletrônicas, para o antraceno (WEHRY, 1990).	10
Figura 2.3. Espectro de emissão dos asfaltenos de um petróleo nacional ($\lambda_{EX} = 390$ nm; $0,10$ g.L ⁻¹ em tolueno).	14
Figura 2.4. Espectros de fluorescência do pireno em função da concentração (mmol.L ⁻¹) em ciclohexano: A \equiv 10, B \equiv 7,75, C \equiv 5,5, D \equiv 3,25, E \equiv 1,0, F \equiv 0,10 ; a banda larga com máximo em 480 nm resulta da emissão do excímero (WEHRY, 1990).	15
Figura 2.5. Efeito da geometria de irradiação e de detecção sobre os espectros de emissão em função da concentração (GUILBAULT, 1990).	18
Figura 2.6. Curva de decaimento de fluorescência ($\lambda_{EX} = 300$ nm) de asfaltenos em tolueno (C = $0,25$ g.L ⁻¹).	20
Figura 4.1. Modelo para a macroestrutura dos asfaltenos proposto por PFEIFFER e SAAL (1940).	42
Figura 4.2. Modelo para a macroestrutura dos asfaltenos proposto por DICKIE e YEN (1961).	43
Figura 5.1. Relação I_1/I_3 do pireno (2 mmol.L ⁻¹) em função da concentração de C ₁₀ O18C, na presença e na ausência de KCl (TURRO e KUO, 1986).	51

- Figura 5.2.** Correlação entre a constante dielétrica pela Equação 5.2, o coeficiente de partição do cátion em C₁₀O18C (2 mmol.L⁻¹) e o diâmetro do cátion (sal em 1 mol.L⁻¹) (TURRO e KUO, 1986).54
- Figura 5.3.** Dependência do espectro de emissão ($\lambda_{EX} = 356$ nm) de Py-CHO (10⁻⁵ mol.L⁻¹) em diferentes proporções de dioxana em água (KALYANASUNDARAM e THOMAS, 1977).55
- Figura 5.4.** Correlação entre o comprimento de onda de máxima intensidade de fluorescência ($\lambda_{EX} = 356$ nm) de Py-CHO e o momento de dipolo do respectivo solvente (KALYANASUNDARAM e THOMAS, 1977).55
- Figura 5.5.** Fórmula estrutural do pireno (I) e do dipirenil-propano (II).56
- Figura 5.6.** Espectro de emissão ($\lambda_{EX} = 340$ nm) do DPyP (2 × 10⁻⁶ mol.L⁻¹) em solução micelar a 0,2 mol.L⁻¹ de SDS; no detalhe: gráfico de I₁/I₃ para DPyP vs. viscosidade de misturas de hexadecano e óleo parafínico (ZANA *et al.*, 1982).57
- Figura 5.7.** Espectro de fluorescência de DNP (1,2 × 10⁻⁵ mol.L⁻¹) em SDS aquoso (0,02 mol.L⁻¹) sob altas pressões a 25°C (TURRO e OKUBO, 1981).58
- Figura 5.8.** Decaimento da intensidade de fluorescência do pireno (Py) de SDS a 0,1 mol.L⁻¹: 1 ≡ 10⁻⁵ mol.L⁻¹ em Py, 2 ≡ 1,5 × 10⁻³ mol.L⁻¹ em Py (ZANA *et al.*, 1982).61

Figura 6.1. Vista de topo do sistema ótico modificado do espectrômetro de luminescência Spex DM3000 na posição original (A) e depois de movido (B). Legendas: 1. volume analisado (em cinza), 2. feixe de excitação, 3. feixe de emissão, 4. dispositivo de movimentação, 5. cubeta, 6. parafuso de posicionamento.....	63
Figura 6.2. Espectros de emissão (excitação a 300 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 1).	65
Figura 6.3. Espectros de emissão (excitação a 350 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 2).	65
Figura 6.4. Espectros de emissão (excitação a 400 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 3).	66
Figura 6.5. Espectros de emissão (excitação a 450 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 4).	66
Figura 6.6. Espectros de emissão (excitação a 500 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 5).	67
Figura 6.7. Espectros de absorção no ultravioleta / visível de asfaltenos em várias concentrações em tolueno.	68
Figura 6.8. Curvas de calibração para absorção no ultravioleta em função da concentração de asfaltenos referentes a cada um dos comprimentos de onda de excitação usados nos Experimentos 1 a 5.	69
Figura 6.9. Gráficos de Stern-Volmer nos cinco comprimentos de onda de excitação investigados.	71

Figura 7.1. Espectros de emissão (excitação a 290 nm) de asfaltenos (0,10 g.L ⁻¹) em misturas de tolueno (A) e ciclohexano (B) em várias proporções.....	76
Figura 7.2. Espectros de emissão (excitação a 390 nm) de asfaltenos (0,10 g.L ⁻¹) em misturas de tolueno (A) e ciclohexano (B) em várias proporções.....	76
Figura 8.1. Intensidade total de fluorescência experimental (pontos em preto) e estimada pelos modelos testados (excitação a 400 nm) em função da concentração mássica de asfaltenos em tolueno (linhas).	82
Figura 8.2. Intensidades totais de fluorescência experimentais (pontos) com vários comprimentos de onda de excitação e respectivos resultados de simulação com modelo NiFi1 (linhas) em função da concentração mássica de asfaltenos.	85
Figura 8.3. Gráficos de Stern-Volmer nos cinco comprimentos de onda de excitação investigados; pontos: dados experimentais, linhas: valores calculados a partir da Equação 8.12, modelo NiFi1. . Acima dos gráficos, no detalhe, a Figura 6.9.....	86
Figura 8.4. Variação da concentração mássica de asfaltenos não-associados com a concentração mássica total em vários comprimentos de onda de excitação, conforme estimado pela Equação 8.10 (modelo NiFi1).	87
Figura 8.5. Variação da concentração mássica de asfaltenos não-associados com a concentração mássica total em vários comprimentos de onda de excitação, conforme estimado pela Equação 8.10 (modelo NiFi1).	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades luminescentes de alguns hidrocarbonetos aromáticos	19
Tabela 4.1. Valores para a concentração micelar crítica (cmc) de asfaltenos citados na literatura (compilação extraída de DEO <i>et al.</i> (2004))	49
Tabela 6.1. Comprimentos de onda de excitação e respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão empregados no estudo da fluorescência de soluções de asfaltenos em tolueno	64
Tabela 6.2. Absortividade mássica de asfaltenos em tolueno em função do comprimento de onda.	69
Tabela 6.3. Comprimentos de onda de excitação e respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão empregados no estudo da fluorescência de soluções de asfaltenos em tolueno.	73
Tabela 7.1. Diversas constantes físicas do tolueno e do ciclohexano.	77
Tabela 8.1. Características dos modelos testados para descrição da intensidade de fluorescência em função da concentração mássica de asfaltenos.	81
Tabela 8.2. Variância dos resíduos de intensidade total de fluorescência em função do modelo e do comprimento de onda de excitação.	83
Tabela 8.3. Parâmetros otimizados e respectivos intervalos de confiança a 95% estimados para o modelo NiFil nos comprimentos de onda de excitação estudados: rendimentos quânticos relativos dos asfaltenos não-associados (ϕ_{r1}), dos agregados de asfaltenos (ϕ_{rS}) e razões [constante de equilíbrio de associação / massa molecular média dos asfaltenos] (K / \bar{M})	84

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	INTRODUÇÃO À FLUORESCÊNCIA MOLECULAR	7
2.1	Espectros de Fluorescência	9
2.2	Rendimento Quântico e Supressão de Fluorescência	11
2.3	Relação entre Intensidade de Fluorescência e Concentração	16
2.4	Fluorescência Resolvida em Tempo	17
2.5	Gráficos de Stern-Volmer	21
3	ESTRUTURA E TERMODINÂMICA DOS SISTEMAS COLOIDAIS	23
3.1	Concentração Micelar Crítica	23
3.2	Fatores que Afetam a cmc	24
3.2.1	Efeitos do Grupamento “Cabeça” e do Comprimento da Cadeia.....	24
3.2.2	Efeito da Temperatura e da Pressão.....	25
3.2.3	Efeito da Adição de Sal.....	25
3.2.4	Efeitos de Moléculas Orgânicas.....	26
3.3	Abordagem para a Formação de Micelas por Constante de Equilíbrio	27
3.3.1	Modelo de Associação Fechada.....	27
3.3.2	Modelos de Múltiplo Equilíbrio.....	29
3.4	Termodinâmica de Formação das Micelas	33
3.4.1	Estimação de ΔG^P Médio.....	35
3.3.2	Entalpia e Entropia de Formação de Micelas.....	36
4	AUTO-ASSOCIAÇÃO DOS ASFALTENOS	38
5	MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS APLICADOS AO ESTUDO DE SISTEMAS MICELARES	50

6	ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA EM FACE FRONTAL.....	62
6.1	Materiais e Métodos	62
6.2	Resultados e Discussão	64
7	ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA EM FACE FRONTAL	74
7.1	Materiais e Métodos	74
7.2	Resultados e Discussão	74
8	SELEÇÃO DE MODELOS DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO A PARTIR DE DADOS DE FLUORESCÊNCIA.....	78
9	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS	92
	ANEXO 1 – CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO MARLIM E DOS ASFALTENOS DO PETRÓLEO MARLIM	101
	ANEXO 2 – DEMONSTRAÇÃO DAS EQUAÇÕES RESULTANTES DOS MODELOS NiFi1 E N2Fi1.....	104
	ANEXO 3 – ROTINA DE MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA EM MATLAB 5.0	111
	ANEXO 4 – PROPRIEDADES CALCULADAS A PARTIR DO MODELO NiFi1	115

1 INTRODUÇÃO

Os asfaltenos constituem uma classe de substâncias presente no petróleo ou em seus resíduos, cuja definição corresponde à forma com que são isolados. São aqueles compostos insolúveis numa parafina leve, como pentano ou heptano, e solúveis em tolueno. Tem a aparência de um sólido vítreo, de coloração negra a marrom. Devido às suas características únicas e aos inúmeros problemas que lhes são atribuídos na indústria do petróleo, têm sido objeto de estudo de gerações de pesquisadores ao redor do mundo.

A lista das dificuldades causadas pelos asfaltenos vai da extração ao refino do petróleo, passando pelo transporte e armazenamento. Sob certas condições podem precipitar e obstruir poros das rochas-reservatório, o que acarreta diminuição da produção e pode levar até à inviabilização da exploração comercial do poço. A precipitação pode ocorrer também ao longo de toda a coluna de produção, sobre equipamentos e dentro de oleodutos, levando à restrição ao escoamento e à perda de pressão. Isto força paradas prematuras ou não-programadas para a limpeza mecânica ou por meio de solventes.

As propriedades tensoativas dos asfaltenos os tornam estabilizantes de emulsões de água em óleo, exigindo investimento em equipamentos e desemulsificantes. A água aprisionada no óleo sob a forma de emulsão é indesejável não apenas por significar gasto de energia com o transporte de um material sem valor econômico, mas também por aumentar as chances de haver incrustações ou processos corrosivos, especialmente em permutadores de calor, em fornos e no topo de torres de destilação atmosférica. Outro problema é que nem sempre estas emulsões permanecem dispersas no petróleo. Frequentemente elas se aglomeram e formam fases com muito maior viscosidade que a do petróleo que a originou. Dá-se a estes aglomerados a denominação genérica de borras, as quais precisam ser reprocessadas, reduzindo assim o volume líquido de óleo processado. O volume de borra que pode ser processado, juntamente com carga fresca de petróleo, tem obviamente um limite, e seu acúmulo representa o aumento do passivo ambiental da refinaria. Acredita-se que os asfaltenos estejam entre os principais responsáveis também pela estabilização de emulsões de óleo em água, o que dificulta o

atendimento aos limites impostos pelas agências ambientais quanto ao teor de óleos e graxas das águas descartadas para o meio ambiente.

Os problemas relacionados aos asfaltenos no refino do petróleo são, em geral, de outra natureza. Embora a mistura de óleos incompatíveis, de origens diferentes, possa conduzir à sua precipitação no interior de tanques de armazenamento, as dificuldades estão mais relacionadas ao processamento de correntes contendo asfaltenos. É a fração mais refratária ao refino, pelo menos com as tecnologias hoje disponíveis. Contêm metais, como níquel e vanádio, que envenenam e desativam catalisadores, tornando praticamente impossível sua hidrogenação com a tecnologia existente hoje. Atuam como iniciadores de reações de coqueamento, o que prejudica o rendimento de frações mais leves durante processos de craqueamento térmico. Embora em processos de craqueamento catalisado por zeólitas, como FCC (*fluid catalytic cracking*), as volumosas moléculas de asfaltenos não tenham como acessar os centros ativos do catalisador, a formação de coque sobre a parte externa da partícula bloqueia a entrada dos poros, acarretando perda de conversão de carga. O coqueamento iniciado pelos asfaltenos também tende a ocorrer sobre as partes mais aquecidas do interior de fornos e permutadores de calor, o que reduz a eficiência de troca térmica e, por fim, acarreta a necessidade de paradas antecipadas para limpeza. Evidentemente, a interrupção de processos da cadeia de produção e do refino do petróleo representa perdas da ordem de milhares a milhões de dólares por dia.

As propriedades surfactantes dos asfaltenos e a respectiva capacidade para estabilizar emulsões de água em óleo os tornam protagonistas de problemas também em derrames de petróleo no mar. Ao lado da evaporação, o emulsionamento é a mais importante característica de um óleo num derrame (FINGAS & FIELDHOUSE, 2003), haja vista que quando uma emulsão estável é formada o volume e a viscosidade do material a ser tratado aumentam drasticamente. O emulsionamento encarece os processos de remediação, como a queima, e dificulta a ação de dispersantes que disponibilizam os hidrocarbonetos para a biorremediação (FINGAS & FIELDHOUSE, 2003). Os asfaltenos são reconhecidos como a fração do petróleo de maior recalcitrância

à ação de microorganismos, não existindo ainda evidências claras da sua degradação a partir de atividade microbiana (VAZQUEZ-DUHALT *et al.*, 2002).

A despeito do que foi exposto e dos esforços empreendidos ao longo deste século, os asfaltenos continuam desafiando os pesquisadores em vários aspectos. A estrutura de seus integrantes até hoje não foi elucidada, tendo-se somente chegado a parâmetros gerais ou médios. Além de carbono e hidrogênio e dos já citados metais, sua estrutura contém heteroátomos como nitrogênio, enxofre e oxigênio, em quantidades maiores que média do óleo. A razão atômica H/C é próxima de 1, o que indica uma estrutura aromática altamente policondensada. Embora seja uma questão ainda considerada em aberto (SPEIGHT, 1994), acredita-se cada estrutura condensada contenha de 6 e 20 anéis aromáticos, além de cadeias alifáticas de 4 a 20 átomos de carbono (BARTEAU e WATSON, 1994). Os heteroátomos estão presentes, ou integrando estruturas heterocíclicas, como unidades de piridina, pirrol ou tiofeno, ou em diversos grupos funcionais, como em ácidos carboxílicos, fenóis, tiofenóis ou amidas (McKAY *et al.*, 1978).

A definição dos asfaltenos como classe de solubilidade não é capaz de torná-los quimicamente homogêneos. Para que sua extração seja reprodutível é necessário controle rígido do método empregado. Dependendo do alcano usado na precipitação, da proporção entre solvente e óleo, do procedimento de lavagem do precipitado, entre outras variáveis, a quantidade e a qualidade da fração extraída é afetada. Já foi demonstrado que, quanto menor o número de átomos de carbono na cadeia do precipitante, maior é o rendimento em precipitado (THYRION, 1981). Recomenda-se uma relação entre os volumes de óleo e de precipitante de 1/40 para evitar a precipitação parcial dos asfaltenos (YEN, 1974), e a lavagem exaustiva com o precipitante a quente para que o material coprecipitado seja removido. Os dois métodos normatizados mais empregados na quantificação e obtenção dos asfaltenos são o IP-143, no qual é usado heptano, o ASTM D 6560, em que se usa pentano.

Grande parte das substâncias que coprecipitam com os asfaltenos são integrantes de outra classe de substâncias, denominada resinas. Assim como os asfaltenos, também

são compostos poliaromáticos contendo heteroátomos, definidas como a fração insolúvel em propano mas solúvel em pentano ou heptano (TISSOT, 1984). Também se costuma chamar de resinas a fração de polares obtida no método ASTM D 2007, embora esta possa ter características bastante distintas da fração precipitada com propano. Em virtude de suas respectivas definições a fronteira entre resinas e asfaltenos é bastante difusa. Ambas são quimicamente semelhantes, exceto pela menor aromaticidade das resinas (DICKIE e YEN, 1967).

A existência de heteroátomos em grupos funcionais em quantidades bem maiores que no petróleo faz dos asfaltenos substâncias relativamente polares. Tendo em vista sua polaridade, associada ao fato de serem a fração mais pesada do petróleo, chega a ser surpreendente que os asfaltenos não sejam insolúveis neste meio. Isto conduz ao que talvez seja a característica mais intrigante desta fração, que é a propensão de suas moléculas à associação. Desta forma, os asfaltenos não existiriam como moléculas livres no óleo cru, mas como agregados moleculares. Esta constatação fica evidente quando se observam as diferenças de resultados entre as várias técnicas na determinação da sua massa molecular. STORM e SHEW (1995) e MOSCHOPEDIS *et al.* (1976) citam valores de 500 a 500.000 Da (Daltons), dependendo da técnica empregada. As massas moleculares observadas são também função das condições do ensaio por determinada técnica, como mostram, por exemplo, os resultados de MOSCHOPEDIS *et al.* (1976) utilizando osmometria de pressão de vapor (VPO), e os de ANDERSEN (1994) e de ANDERSEN e STENBY (1996), por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Os autores mostram claramente a dependência da massa molecular observada em função da concentração de asfaltenos, do solvente e da temperatura na qual o ensaio é feito. O que tem sido concluído nestes e em outros trabalhos é que as associações fazem o tamanho e a massa molecular média dos agregados variar em função das condições operacionais. MOSCHOPEDIS *et al.* (1976) consideram que a determinação por VPO usando nitrobenzeno como solvente é o mais método mais acurado e dão como faixa aceitável para a massa molecular de asfaltenos entre 1200 e 2700 Da, embora não haja como assegurar que os asfaltenos encontram-se completamente dissociados. Massas moleculares de asfaltenos em torno de 700 Da foram obtidas por espectrometria de massas (BODUSZYNSKI, 1988, MILLER *et al.*,

1998), mas estes valores são objeto de questionamento diante da possibilidade de fragmentação das moléculas, ou de volatilização incompleta da amostra. Mais recentemente, GROENZIN e MULLINS (1999 e 2000) observaram massas moleculares da mesma ordem que as de espectrometria de massas através da técnica de depolarização de fluorescência.

Na tentativa de compreender de que forma as associações contribuem para a solubilidade dos asfaltenos, tem sido propostos modelos para a estrutura destes agregados. Os mais conhecidos são os de PFEIFFER e SAAL (1940), que supuseram as moléculas de asfaltenos rodeadas pelas de resinas, e de DICKIE e YEN (1967), que foram os primeiros a propor uma estrutura realmente micelar. Ambos os modelos conservam sua validade até hoje e serão tratados detalhadamente mais adiante. A concepção da macroestrutura dos asfaltenos como micelas deu margem a que um grande número de técnicas e de estratégias, tradicionalmente empregadas na investigação de sistemas coloidais, fossem usadas no estudo dos asfaltenos dispersos no petróleo ou em solventes, como microcalorimetria (ANDERSEN e BIRDI, 1990), tensão superficial (SHEU *et al.*, 1992), microscopia de foto-correlação (ANISIMOV *et al.*, 1995) e espalhamento de raios-X e de nêutrons (ESPINAT e RAVEY, 1993, STORM e SHEU, 1994, BARDON *et al.*, 1996). Todos tiveram certo sucesso ao considerar estes sistemas como dispersões coloidais, tendo sido determinada nos dois primeiros inclusive a concentração micelar crítica (cmc) dos asfaltenos.

Técnicas espectroscópicas, como absorção no ultravioleta e fluorescência, também têm sido utilizadas no estudo de sistemas micelares, como mencionado por HUNTER (1987). Vários métodos envolvendo fluorescência, como espectroscopia de fluorescência estática, depolarização resolvida em tempo e supressão de fluorescência estática ou resolvida em tempo, já foram empregados no estudo de sistemas contendo surfactantes (ZANA e LANG, 1990). O uso de sondas (*probes*) fluorescentes têm sido particularmente bem sucedido, sobretudo porque freqüentemente as moléculas de surfactante não são fluorescentes. Por meio destes métodos é possível obter informações sobre a viscosidade e a polaridade no interior das micelas, além da cmc, do número de agregação (número de moléculas de surfactante por micela), do tamanho do agregado e

dados sobre o equilíbrio de partição e a dinâmica destes microambientes (ZANA e LANG, 1990).

A despeito do seu potencial na geração de informações sobre sistemas coloidais, praticamente não são encontrados na literatura estudos de soluções (ou dispersões) de asfaltenos utilizando as técnicas de fluorescência mencionadas. Além do trabalho de SIUNIAYEV (1992), que acompanhou o crescimento de agregados de asfaltenos por depolarização de fluorescência, assim como os de GROENZIN e MULLINS (1999 e 2000), já citados, nenhum outro foi encontrado até o momento. Isto provavelmente decorre da própria natureza dos asfaltenos, que limita a aplicabilidade da maioria destes métodos. Sua estrutura poliaromática os torna excelentes supressores de fluorescência, suprimindo o sinal das sondas geralmente empregadas. Por outro lado, ela também os faz intensamente luminescentes, ainda que sem resolução espectral alguma.

O grupo do Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada da Escola de Química – UFRJ, coordenado pelo Prof. Dr. Krishnaswamy Rajagopal, tem nos asfaltenos um dos seus focos de interesse. Em CALDAS (1997), foram obtidos dados no limiar de precipitação dos asfaltenos, bem como percentuais de asfaltenos precipitados com n-parafinas de diferentes números de átomos de carbono. MONTEAGUDO (2001) desenvolveu um simulador de escoamento de fluidos em meios porosos sob contínua deposição de asfaltenos. Mais recentemente, SILVA (2003) investigou métodos para detecção do limiar de deposição de asfaltenos e estudou o crescimento de partículas de asfaltenos pela adição de n-heptano pela técnica de espalhamento de luz.

Neste trabalho são propostas novas metodologias para o estudo da associação dos asfaltenos utilizando a espectroscopia de fluorescência. Os efeitos de variáveis como concentração e composição do solvente sobre o espectro e a intensidade de fluorescência serão interpretados à luz do fenômeno de agregação. Os dados foram avaliados segundo uma nova abordagem, na qual é inserida a teoria de coloides por associação.

2 INTRODUÇÃO À FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

A discussão a seguir baseia-se nos textos de GUILBAULT e de WEHRY, reunidos no livro *Practical Fluorescence*, editado por GUILBAULT (1990).

A luz é uma forma de radiação eletromagnética cuja propagação possui caráter ondulatório. A energia da radiação está relacionada ao seu comprimento de onda de acordo com a seguinte relação:

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

onde:

- $E \equiv$ energia do fóton (erg)
- $h \equiv$ constante de Planck ($6,62 \times 10^{-10}$ erg.s)
- $\nu \equiv$ frequência da radiação (s^{-1})
- $c \equiv$ velocidade da luz ($\approx 3 \times 10^{10}$ cm.s⁻¹)
- $\lambda \equiv$ comprimento de onda (cm)

A absorção de radiação pela matéria se dá em cerca de 10^{-15} s, com a promoção dos elétrons a estados excitados. Na Figura 2.1 é ilustrado o diagrama de energia para o elétron de mais alta energia situado em orbital molecular ligante (S_0). Entre os estados fundamental e excitado existem vários subníveis de energia vibracional. Só fótons com a exata quantidade de energia de uma transição eletrônica podem ser absorvidos.

Quando a radiação absorvida permite somente a deformação das nuvens eletrônicas, esta é rapidamente reemitida no mesmo comprimento de onda, com conservação de energia, quando há o retorno ao estado fundamental. Este fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh e é bastante comum. Pode também ocorrer conversão em energia térmica, transmitida por colisão com outras moléculas.

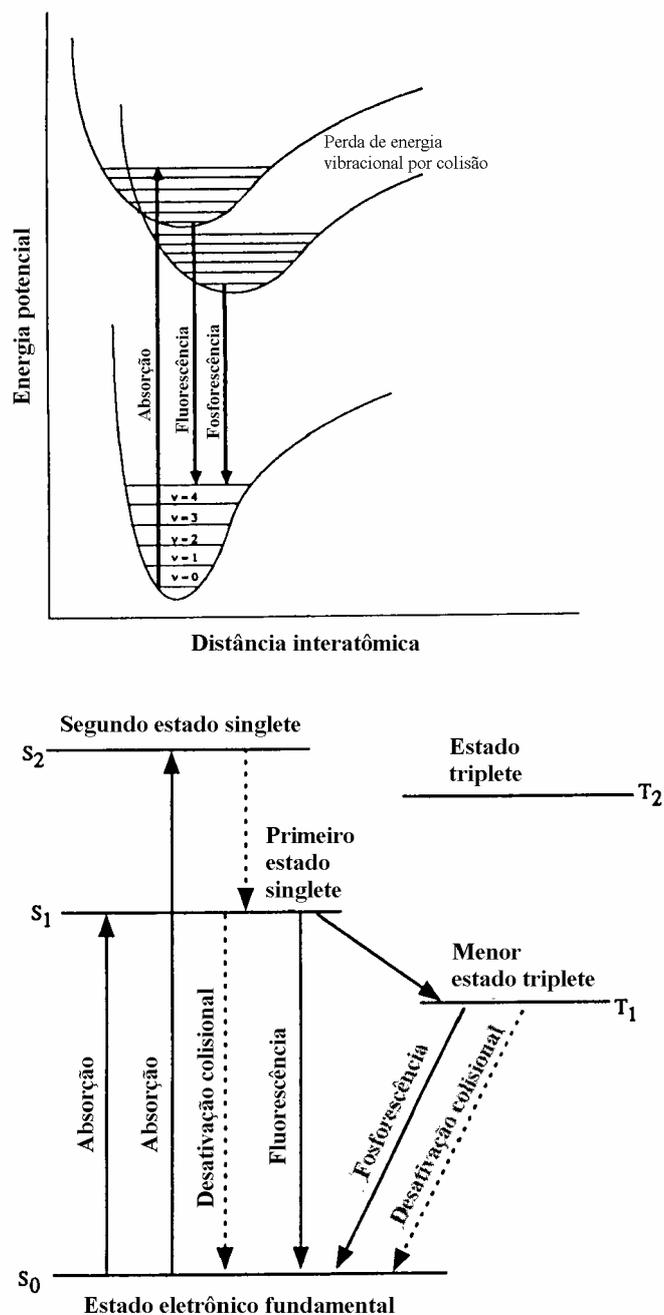


Figura 2.1. Diagrama energético esquemático para uma molécula diatômica (GUILBAULT, 1990).

No entanto, quando o fóton tem energia suficiente, o elétron em S_0 é promovido para orbitais moleculares excitados. Pelo Regra de Hund, este elétron é singleto pois é o primeiro a ocupar o orbital vazio (S_1 , S_2 , etc.). A energia vibracional é rapidamente perdida até o primeiro estado excitado S_1 . A volta ao estado fundamental pode seguir

por três vias: desativação por colisão, quando há a conversão em energia térmica; emissão de um novo fóton, que é a fluorescência; ou a chamada conversão intersistema, passando a ocupar o primeiro estado excitado tripleto (T_1 , T_2 , etc.). O elétron pode então decair também pela emissão de um fóton, ao que se dá o nome de fosforescência, ou por colisões com outras moléculas.

A predominância de cada um destes processos é estabelecida pela rapidez relativa de cada um deles. A desativação por colisão é um fenômeno não-luminescente, comum à maioria das moléculas que absorvem luz. Contudo, determinadas características estruturais como ausência de ramificações ou de grupos funcionais, e grande número de ligações π conjugadas, dificultam a perda de energia por decaimento colisional e favorecem os fenômenos luminescentes. A estrutura dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não-alquilados tem estas características, o que os torna em geral intensamente fluorescentes.

2.1 Espectros de Fluorescência

Existem basicamente dois tipos de espectro de fluorescência: o de excitação e o de emissão. O espectro de excitação é obtido irradiando uma amostra em diferentes comprimentos de onda e analisando a luz emitida. Como a intensidade de fluorescência é proporcional à energia luminosa absorvida, o espectro de excitação deveria ter o mesmo perfil do de absorção no ultravioleta, mas isto raramente acontece em razão de características instrumentais do espectrofluorômetro, que contudo podem ser compensadas. Através de um espectro de excitação pode-se encontrar os comprimentos de onda onde a absorção é máxima e, portanto, mais apropriados à indução de fluorescência.

A reemissão de radiação absorvida ocorre ao longo de uma faixa de comprimento de onda e forma o espectro de emissão da molécula, que independe do comprimento de onda de excitação. A Figura 2.2 mostra o espectro de excitação e o de emissão do antraceno, e pode-se observar que ambos têm bandas correspondentes às

várias transições eletrônicas entre estados excitados e vibracionais possíveis. Os espectros costumam se apresentar aproximadamente como que refletidos num espelho, mas isto acontece somente se a molécula conserva sua conformação durante o período em que se encontra excitada, permitindo a reciprocidade com as transições de absorção. Contudo, a transição eletrônica altera a disposição eletrônica e o arranjo espacial mais estável da molécula, em relação seu estado fundamental. As propriedades químicas de uma molécula excitada e da mesma no estado fundamental são diferentes, sendo em geral mais polares que no primeiro caso. Assim sendo, se o solvente é apolar e não favorece a solvatação do estado excitado polar, a conformação da molécula se mantém e o aspecto de reflexo no espelho dos espectros é observado. Se no entanto o solvente é

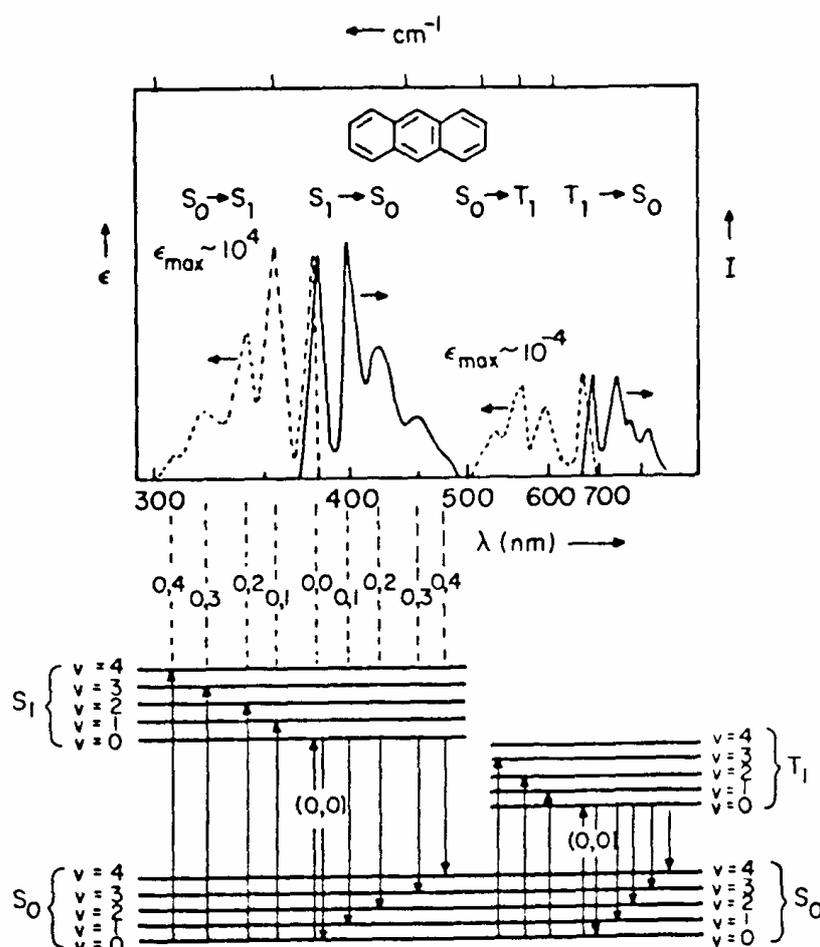


Figura 2.2. Espectros de absorção (tracejado) e de emissão (contínuo), e respectivas transições eletrônicas, para o antraceno (WEHRY, 1990).

polar e tem maior capacidade de solvatação da molécula excitada, esta tem condições de buscar uma conformação mais estável, modificando a correspondência que havia entre as transições eletrônicas. Como neste processo a molécula perde energia, via de regra o espectro de emissão tende a se deslocar no sentido de comprimentos de onda mais altos.

2.2 Rendimento Quântico e Supressão de Fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência ϕ é definido como a razão entre o número total de fótons emitidos por fluorescência e o total de fótons absorvidos. É determinado pela razão entre as velocidades de decaimento por fluorescência e por todos os demais processos de decaimento. Substâncias que absorvem radiação e não são luminescentes têm rendimento quântico nulo ou tão baixo que sua fluorescência é imperceptível.

$$\phi = \frac{n^\circ \text{ de fótons emitidos}}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos}} = \frac{k_F}{k_F + k_{DC} + k_{CIS} + k_Q[Q]} \quad (2.2)$$

onde:

k_F \equiv taxa de decaimento por emissão de fóton (fluorescência) (s^{-1})

k_{DC} \equiv taxa de decaimento por colisão (s^{-1})

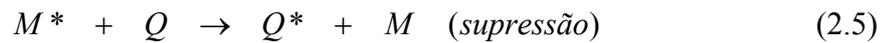
k_{CIS} \equiv taxa de decaimento for conversão intersistema (s^{-1})

k_Q \equiv taxa de decaimento por supressão (*quenching*) ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)

$[Q]$ \equiv concentração molar do supressor ($mol \cdot L^{-1}$)

A velocidade com que um fóton é reemitido depende apenas da molécula no estado excitado e a fluorescência se verificará apenas se as demais formas de decaimento de energia forem lentas o bastante. Desta forma, condições que tornem mais freqüente o choque entre as moléculas, como o aumento da temperatura ou solventes pouco viscosos, ou favoreçam a conversão inter-sistema, como a presença de átomos grandes como bromo ou iodo, farão o rendimento quântico diminuir.

A supressão de sinal de fluorescência (*quenching*) ocorre quando a energia do estado excitado é transferida para outra molécula, chamada supressor, num processo de interação específico. Mesmo concentrações muito pequenas do supressor podem reduzir drasticamente a fluorescência. O mecanismo deste fenômeno pode ser descrito pelas seguintes equações:



onde:

M ≡ molécula fluorescente no estado fundamental (fluoróforo)

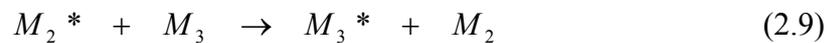
M^* ≡ molécula fluorescente no estado excitado

ν ≡ frequência da radiação ($= 1/\lambda$; $\nu > \nu'$)

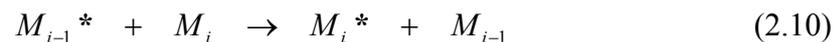
Q ≡ supressor de fluorescência

Q^* ≡ supressor de fluorescência no estado excitado

Um supressor de fluorescência clássico é o oxigênio, que nas concentrações em que normalmente está presente nas soluções, da ordem de 10^{-3} mol.L⁻¹, reduz a fluorescência em cerca de 20%. Em misturas complexas de substâncias poliaromáticas, como por exemplo os asfaltenos, a supressão pode ser causada pelos próprios componentes da amostra pela transferência de energia para moléculas com estado S₁ de menor nível energético:



...



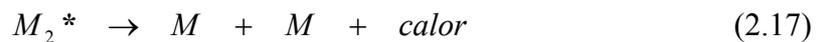
onde M_i 's são moléculas de asfaltenos tais que o S₁ de M_i tem nível energético menor que o S₁ de M_{i-1} . Geralmente o primeiro estado excitado singlete é de menor energia

quanto maior for o número de ligações π conjugadas, ou maior o número de anéis aromáticos do núcleo aromático. Este comportamento faz com que a radiação emitida pelos asfaltenos se estenda por comprimentos de onda bem mais altos que o de excitação ($\nu_i \ll \nu$, $\lambda_i \gg \lambda$), conforme apresentado na Figura 2.3.

Quanto à seqüência de eventos a supressão pode ser considerada estática ou dinâmica. A primeira ocorre com a formação de um complexo não-fluorescente já no estado fundamental:



onde M_2 é não-fluorescente. Na supressão dinâmica o complexo não-luminescente é formado após a excitação da molécula, sendo chamado de excímero:



onde o excímero M_2^* é não fluorescente. As Equações 2.13 a 2.17 exemplificam casos de auto-supressão estática e dinâmica, que tipicamente podem ocorrer em soluções de asfaltenos. Na auto-supressão estática a supressão da fluorescência se dá porque parte de M existe na solução sob a forma não-fluorescente M_2 , ou seja, a concentração nominal de M é menor que a efetiva. No caso da auto-supressão dinâmica, a fluorescência diminui pela redução da concentração efetiva da espécie potencialmente fluorescente M^* , em benefício da formação do excímero não-luminescente.

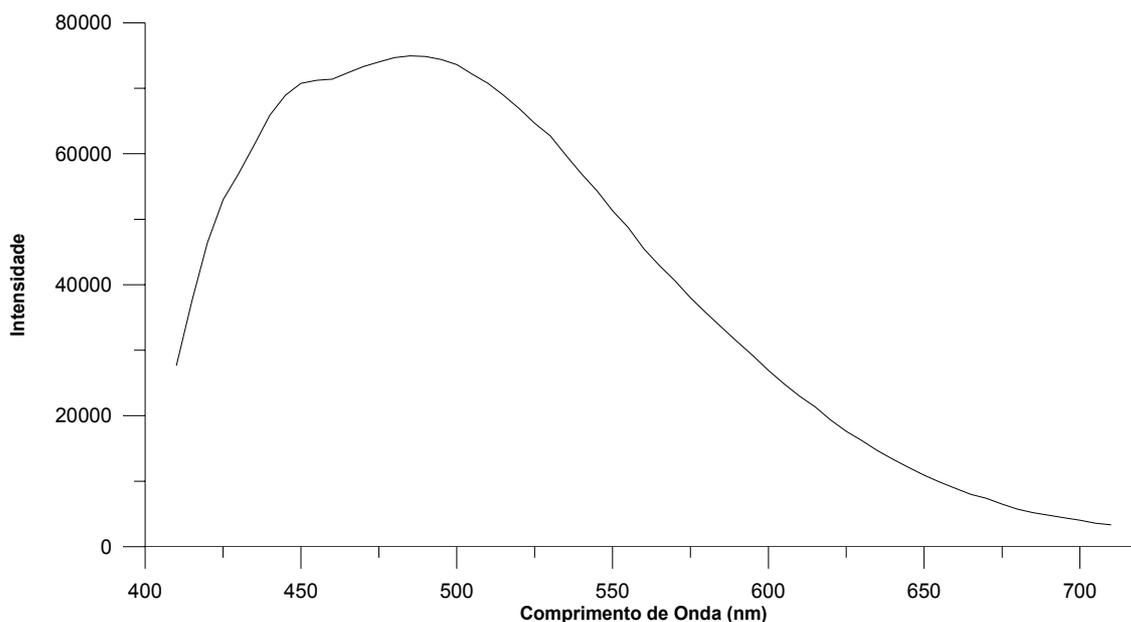


Figura 2.3. Espectro de emissão dos asfaltenos de um petróleo nacional ($\lambda_{EX} = 390 \text{ nm}$, $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ em tolueno).

Outro exemplo típico da formação de excímero é a mudança do espectro de emissão do pireno com o aumento da concentração (Figura 2.4). Em baixas concentrações o espectro tem as transições claramente definidas, mas conforme esta é elevada surge progressivamente uma banda larga em comprimentos de onda bem superiores. Os espectros de absorção e de excitação do pireno nestas concentrações não se altera drasticamente, demonstrando que a transformação ocorre somente a partir do estado excitado. Não há, no entanto, supressão de fluorescência, pois o excímero do pireno é intensamente luminescente.

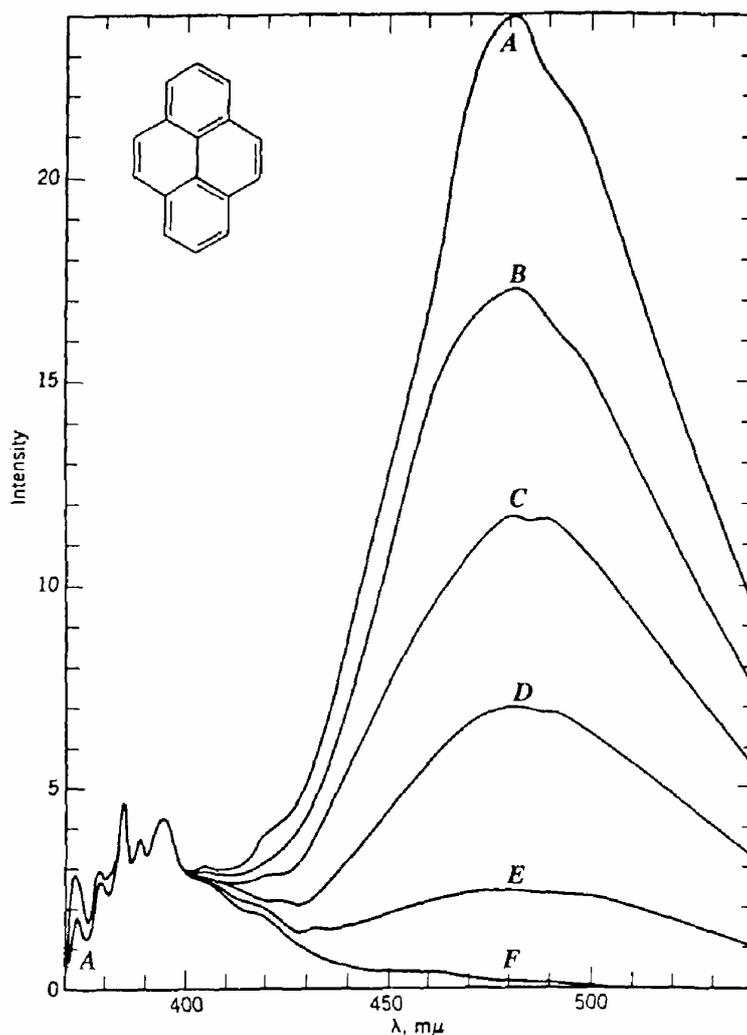


Figura 2.4. Espectros de fluorescência do pireno em função da concentração (mmol.L^{-1}) em ciclohexano: $A \equiv 10$, $B \equiv 7,75$, $C \equiv 5,5$, $D \equiv 3,25$, $E \equiv 1,0$, $F \equiv 0,10$; a banda larga com máximo em 480 nm resulta da emissão do excímero (WEHRY, 1990).

Outra categoria de supressores são aqueles que aceleram a conversão intersistema. Eles tornam a inversão de *spin* e a conseqüente passagem ao estado tripleto ($S_1 \rightarrow T_n$, $n \geq 1$) mais provável, diminuindo o rendimento quântico de fluorescência. A forma de atuação mais comum destes supressores segue o “efeito do átomo pesado”, como é o caso de substâncias contendo bromo e iodo. Substâncias paramagnéticas, como o oxigênio molecular, também são promotoras de conversão intersistema. Assim como os demais tipos de supressão, a conversão intersistema segue uma cinética bimolecular, e será tão mais rápida quanto maior for a concentração do supressor.

2.3 Relação entre Intensidade de Fluorescência e Concentração

A equação que define a relação funcional entre a intensidade de fluorescência (I) e a concentração é a seguinte:

$$I = \phi F \alpha (1 - 10^{-\varepsilon bc}) \quad (2.18)$$

onde:

ϕ \equiv rendimento quântico de fluorescência

F \equiv intensidade da fonte luminosa

α \equiv fator instrumental

ε \equiv absorvidade molar da molécula

b \equiv caminho ótico

c \equiv concentração molar

Em condições bastante diluídas ($\varepsilon bc < 0,05$) a fluorescência tende a depender linearmente da concentração, e a Equação 2.18 se transforma em

$$I = K \phi F \alpha' \varepsilon bc \quad (2.19)$$

Isto significa que, para uma absorvidade $\varepsilon = 10^2$ (L.mol⁻¹.cm⁻¹) e um caminho ótico $b = 1$ cm, a Equação 2.19 é válida até concentrações de, no máximo, 10^{-4} mol.L⁻¹. A espectroscopia de fluorescência é uma técnica extremamente sensível e concentrações tão baixas quanto 10^{-10} mol.L⁻¹ podem ser analisadas, o que significa que a Equação 2.19 mantém sua validade por cerca de seis ordens de grandeza.

Para $\varepsilon bc > 0,05$, a excitação das moléculas fluorescentes (fluoróforos) começa a deixar de ser uniforme ao longo do caminho ótico, pois o gradiente de intensidade do feixe da fonte luminosa passa a se tornar importante. Uma molécula excitada num meio isotrópico emite fluorescência em todas as direções, mas grande parte dos equipamentos detecta a radiação emitida a 90° com relação à fonte. Isto significa que a partir de determinada concentração, a fluorescência percebida em aparelhos com esta configuração começa a diminuir em função deste fenômeno, conhecido por “efeito

filtro”. A Figura 2.5 ilustra este comportamento. Alguns equipamentos têm a capacidade de analisar a radiação emitida pela face frontal em relação ao feixe de excitação. Como apenas a fluorescência proveniente da superfície da célula analítica (cubeta) é detectada, não há o efeito filtro e a Equação 2.18 é atendida num domínio de concentração maior. Na ausência de fenômenos de transferência de energia entre as moléculas a intensidade tende a se estabilizar em ϕF , quando a concentração é tão alta que toda a radiação da fonte é absorvida e emitida a partir da superfície.

2.4 Fluorescência Resolvida em Tempo

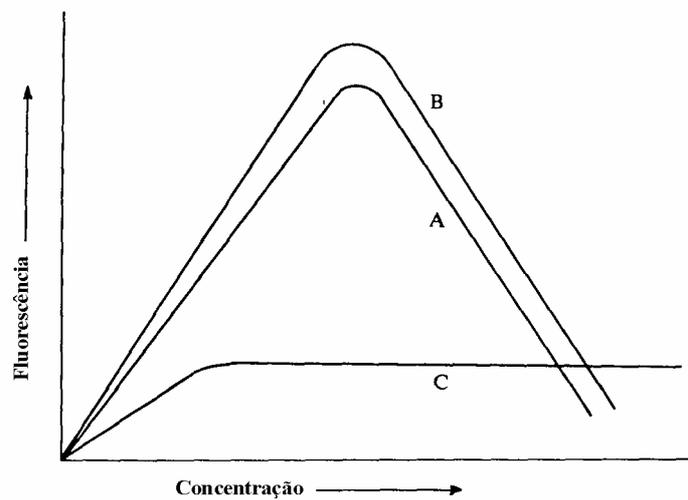
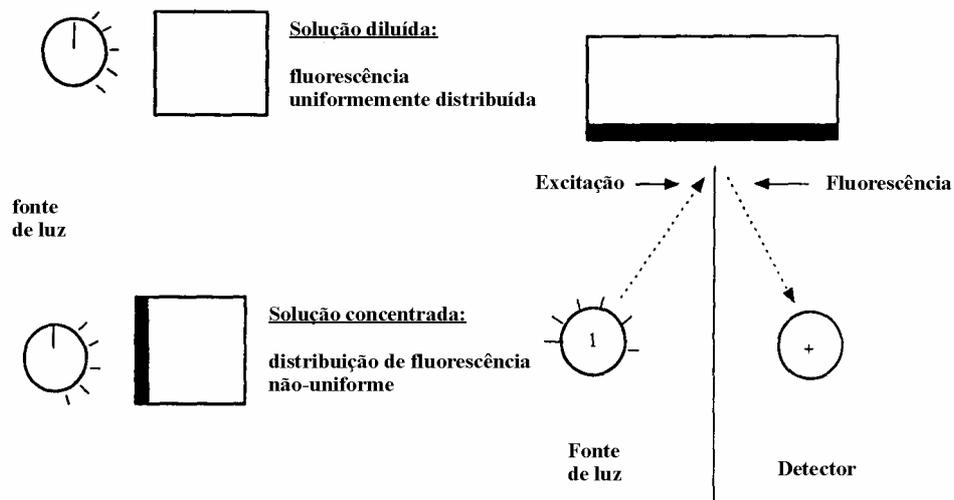
O retorno de um elétron excitado ao estado fundamental por irradiação não é um fenômeno instantâneo, sendo necessário um intervalo de tempo na faixa de nanossegundos para que o decaimento se conclua. As Equações 2.20 e 2.21 descrevem a cinética de decaimento de uma molécula no estado excitado:

$$\frac{dI}{dt} = -kI \quad (2.20)$$

$$I = I_0 \exp(-kt) \quad (2.21a)$$

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.21b)$$

onde I é a intensidade de fluorescência em t (em ns), I_0 é a intensidade com $t = 0$ ns, k é a soma de todas as constantes de velocidade da Equação 2.2 e τ é o tempo de vida do estado excitado. O retorno de um elétron ao estado fundamental é um fenômeno aleatório cuja probabilidade de ocorrer ao longo do tempo é regido pelas Equações 2.21; a probabilidade de encontrar uma molécula excitada (I / I_0) no tempo t é igual a $\exp(-t/\tau)$. Na Tabela 2.1 traz o rendimento quântico e o tempo de vida de alguns hidrocarbonetos aromáticos.



Relação entre intensidade de fluorescência e concentração.
(A) detector em 180° ; (B) detector em ângulo reto; (C) detector em face frontal.

Figura 2.5. Efeito da geometria de irradiação e de detecção sobre os espectros de emissão em função da concentração (GUILBAULT, 1990).

Tabela 2.1Propriedades luminescentes de alguns hidrocarbonetos aromáticos^(*).

Composto	Solvente (**)	Rendimento Quântico	Tempo de Vida (ns)
Benzeno	Ciclohexano	0,07	29
	Etanol	0,04	31
Naftaleno	Ciclohexano	0,19	96
	Etanol	0,21	
Antraceno	Ciclohexano	0,30	5
	Etanol	0,30	
Fenantreno	n-Heptano	0,16	60
	Etanol	0,13	
Pireno	Ciclohexano	0,65	450
	Etanol	0,65	
Benzo[a]antraceno	Ciclohexano	0,19	44
	Etanol	0,22	
Criseno	Ciclohexano	0,12	45
	Etanol	0,17	
Trifenileno	Ciclohexano	0,07	37
	Etanol	0,07	
Perileno	n-Hexano	0,98	
	Ciclohexano	0,78	6

^(*) Fonte: WEHRY (1990)^(**) Temperatura ambiente

A cinética rápida dos fenômenos de fluorescência exige o uso de equipamentos especiais, que usam a técnica de contagem de fótons e acumulação para construção das curvas de decaimento. Estas podem levar de poucos minutos a algumas horas para serem adquiridas, dependendo da concentração da amostras e do rendimento quântico das substâncias luminescentes. O gráfico apresentado na Figura 2.6 mostra a queda da intensidade de fluorescência em função do tempo para uma solução a $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de asfaltenos do petróleo Marlim em tolueno. O experimento foi conduzido num espectrômetro de luminescência resolvida em tempo da Edinburgh Analytical Instruments, modelo FL900CDT.

As Equações 2.21 mostram que a cinética de fluorescência de uma substância pura é de primeira ordem e com esta premissa foi encontrado um τ para os asfaltenos de 4,41 ns. Contudo, na Figura 2.6 percebe-se que a queda da intensidade de fluorescência não é perfeitamente linear como se esperaria neste caso num gráfico em escala semilog.

Pode-se considerar esta curvatura e o tempo de vida relativamente pequeno como características de um sistema complexo como são os asfaltenos, onde existem múltiplos grupos cromóforos e há várias etapas de transferência de energia, representadas pelas Equações 2.7 a 2.12.

Como os asfaltenos são uma mistura de compostos, o gráfico de fluorescência resolvida em tempo da Figura 2.6 é resultado do somatório das contribuições individuais das inúmeras espécies excitadas. Se as concentrações destas espécies são independentes entre si, a diminuição da fluorescência com o tempo pode ser expressa como o somatório de equações exponenciais:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_{0i} \exp(-t / \tau_i) \quad (2.22)$$

onde I_{0i} é a contribuição de cada componente M_i para a fluorescência inicial, e τ_i é o respectivo tempo de vida.

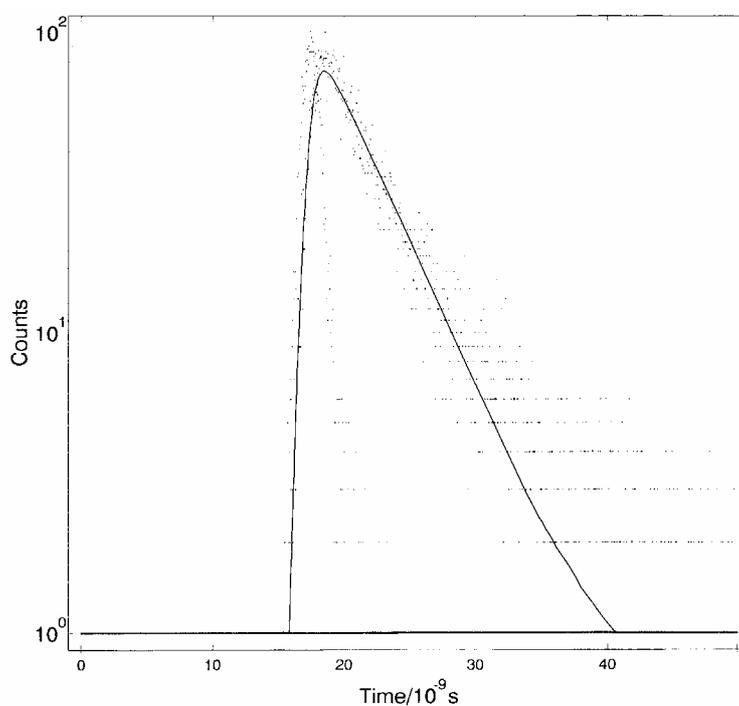


Figura 2.6. Curva de decaimento de fluorescência ($\lambda_{EX} = 300$ nm) de asfaltenos em tolueno ($C = 0,25$ g.L⁻¹).

2.5 Gráficos de Stern-Volmer

Experimentos por fluorescência resolvida em tempo combinados a medidas de intensidade de fluorescência podem dizer se um fenômeno de supressão é estático ou dinâmico, com a construção de gráficos conhecidos por Stern-Volmer. Já foi visto que o tempo de vida τ do estado excitado é o inverso do somatório das constantes de velocidade:

$$k = k_F + k_{DC} + k_{CIS} + k_Q[Q] = \frac{1}{\tau} \quad (2.23)$$

Definindo τ_0 como o tempo de vida na ausência de supressor, a Equação 2.23 torna-se:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q[Q] \quad (2.24)$$

ou seja, num gráfico do recíproco do tempo de vida medido a várias concentrações do supressor Q , o intercepto é igual a $1/\tau_0$ e a inclinação da reta é k_Q . Mas, no caso da supressão estática, a Equação 2.13 mostra que não deve se esperar variação do tempo de vida com a adição de supressor, já que a espécie luminescente é sempre a mesma. Isto significa que um experimento como este somente será conclusivo se apenas supressão estática estiver ocorrendo, com k_Q igual a zero. Se a inclinação for maior que zero saber-se-á somente que há supressão dinâmica (neste caso, k_Q é a constante de velocidade da Equação 2.16), mas não informará nada se há, ou não, supressão estática concomitantemente.

Outro gráfico de Stern-Volmer pode ser obtido a partir de medidas de intensidade de fluorescência. Da Equação 2.2 chega-se a

$$\frac{1}{\phi} = \frac{k_F + k_{DC} + k_{CIS} + k_Q[Q]}{k_F} = \frac{1}{\phi_0} + \frac{k_Q}{k_F}[Q] \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\phi_0} \left(1 + \frac{k_Q \phi_0}{k_F}[Q] \right) \quad \therefore \quad \frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_Q \tau_0 [Q] \quad (2.26)$$

onde ϕ_0 é o rendimento quântico observado sem a presença de Q . Numa solução opticamente diluída, a Equação 2.19 é válida. Então:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_Q \tau_0 [Q] \quad (2.27)$$

A intensidade da fluorescência será reduzida quer a supressão seja estática, quer seja dinâmica. Comparando-se as inclinações das Equações 2.24 e 2.27 (dado que τ_0 foi medido no primeiro experimento), costuma-se aceitar uma diferença máxima de 10% entre as estimativas para a constante de velocidade k_Q para considerar o mecanismo dinâmico como a única forma de supressão.

As medições de intensidade são afetadas em ambos os mecanismos, o que faz com que, caso as supressões estática e dinâmica coexistam, a Equação 2.27 perca a validade. Pode-se demonstrar que nesta situação a razão I_0/I é dada por (DEMAS, 1976):

$$\frac{I_0}{I} - 1 = (k_{Q1} \tau_0 + \beta k_{Q2}) [Q] + \beta k_{Q1} k_{Q2} [Q]^2 \quad (2.28)$$

onde k_{Q1} e k_{Q2} são as constantes de velocidade das Equações 2.13 e 2.17 (estática e dinâmica), respectivamente, e $\beta = 1$ se as soluções de amostra forem opticamente diluídas, ou $\beta = \varepsilon_1/\varepsilon_2$ se a absorção de luz for total. Portanto, se as duas formas de supressão estiverem ocorrendo simultaneamente, o gráfico de I_0/I contra $[Q]$ exibirá um perfil parabólico.

3 ESTRUTURA E TERMODINÂMICA DOS SISTEMAS COLOIDAIIS

Os modelos de formação e a teoria da termodinâmica envolvida nos colóides por associação foram desenvolvidos conforme descrito por HUNTER (1987). Não se pretendeu uma revisão exaustiva do tema, mas apenas ilustrar de que forma esta ferramenta é empregada no estudo de colóides.

3.1 Concentração Micelar Crítica

Algumas moléculas, chamadas anfífilicas, que contêm em sua estrutura partes de caráter hidrofílico e hidrofóbico, são capazes de formar agregados, conhecidos por micelas, desde que sua concentração supere um determinado valor. Esta é a concentração micelar crítica (cmc), que é aquela a partir da qual o solvente não é mais capaz de manter as moléculas isoladas em solução. Estas se juntam em agrupamentos, sem contudo formar, macroscopicamente, uma nova fase. A transição é algo abrupta e se reflete em diversas propriedades da solução, como pressão osmótica, tensão interfacial ou condutividade, propriedades que, por sua vez, são utilizadas na sua determinação. Na verdade, a maneira com que interfere nas propriedades das soluções é que demonstra a importância de conhecê-la.

A estrutura micelar dos surfactantes mais comuns em solução aquosa é bem conhecida. Ao atingir cmc, moléculas de surfactantes começam a se associar de modo que sua parcela hidrofóbica (cauda) se oriente para o interior micela, e sua parcela hidrofílica (cabeça) permaneça voltada para a interface com a água. Novas adições do surfactante ao meio não alteram expressivamente sua concentração livre, sendo suas moléculas destinadas a produzir novas micelas ou incorporadas às já existentes. O interior desta estrutura é tratado normalmente como uma fase líquida microscópica, de caráter apolar. Quando a concentração e o volume das micelas superam novo valor, estas colapsam e dão origem à outra fase macroscópica. Embora os sistemas micelares não-aquosos sejam mais complexos e menos estudados, acredita-se que uma imagem semelhante seja válida, isto é, do interior, que de outra forma seria insolúvel,

transigindo, com maior ou menor rapidez, na direção de uma interface contendo substâncias ou grupamentos com maior afinidade pelo meio solvente.

A forma das micelas tende a ser esférica, sendo esta geometria objeto de grande parte dos cálculos teóricos mais elaborados. Na medida em que sua concentração aumenta, as micelas tendem a adquirir o formato de esferas achatadas, devido ao atrito de umas com as outras e a flutuações causadas pelo seu equilíbrio com a solução.

Do ponto de vista termodinâmico, que será exclusivamente tratado mais adiante, o processo de micelização em meios aquosos é um fenômeno de caráter essencialmente entrópico, resultado do que passou a ser conhecido como efeito hidrofóbico. A presença da cadeia hidrocarbônica do surfactante na água faz com que seja aberta uma cavidade no seio do líquido, quebrando a cadeia de pontes de hidrogênio. Nas paredes desta cavidade as moléculas de água adquirem um arranjo particular, diferente daquele observado no seio do líquido. Isto força um aumento médio do grau de estruturação do meio, o que significa uma redução substancial na entropia parcial molar. Com o processo de micelização a desordem original é substancialmente recuperada, sendo o fator entrópico o principal responsável pelo valor negativo de ΔG . A entalpia (ΔH) tem pequena influência e em geral é ligeiramente positivo.

3.2 Fatores que Afetam a cmc

Efeitos de diversas variáveis sobre micelas em meios aquosos foram contabilizados. Aqui estão alguns deles:

3.2.1 Efeitos do Grupamento “Cabeça” e do Comprimento da Cadeia

Surfactantes com cadeia hidrocarbônica linear têm cmc relacionados com o comprimento da cadeia da seguinte forma:

$$\log_{10} \text{cmc} = b_0 - b_1 m_c \quad (3.1)$$

onde b_0 e b_1 são constantes e m_c é o número de átomos de carbono na cadeia. A natureza do grupamento cabeça afeta tanto b_0 quanto b_1 , e surfactantes não-iônicos geralmente possuem cmc menor que os iônicos, embora b_0 costume ser menor. Modificações na cadeia de hidrocarboneto, como introdução de grupos polares, de ramificações ou de duplas ligações, em geral aumentam cmc, embora a introdução de uma fenila tem efeito inverso.

3.2.2 Efeito da Temperatura e da Pressão

Mesmo sendo um fenômeno associativo, a dependência da cmc em função da temperatura e da pressão é pequena. A temperatura tem efeito antagônico sobre micelização de surfactantes iônicos e não-iônicos. Nos iônicos, existe uma temperatura, denominada ponto de Krafft, a partir da qual subitamente inicia-se a formação das micelas, permitindo o aumento da solubilidade do surfactante. Inversamente, as micelas dos surfactantes não-iônicos desaparecem acima da temperatura chamada ponto de névoa, dando origem a uma nova fase líquida.

3.2.3 Efeito da Adição de Sal

Especialmente no caso de surfactantes iônicos, a adição de um sal tem efeito pronunciado sobre cmc, que se relaciona com a concentração C do sal segundo as equações abaixo:

$$\log \text{cmc} = b_2 + b_3 C \quad (3.2)$$

$$\log \text{cmc} = b_4 + b_5 \log C \quad (3.3)$$

onde os b_i s são constantes que dependem da natureza do eletrólito. A forma de atuação dos eletrólitos sobre sistemas coloidais é diferente se o surfactante é iônico ou não-iônico. Nos iônicos os eletrólitos agem atenuando a repulsão eletrostática entre os grupamentos “cabeça”, o que faz com que as micelas surjam a concentrações menores do surfactante. Nestes casos, b_5 é negativo, e seu valor absoluto cresce quanto maior for a valência do cátion correspondente, ou de acordo com sua posição na série liotrópica. Esta ordena íons de mesma valência segundo sua absorvabilidade pela água, o que é função basicamente do volume do íon e da sua polarizabilidade.

Já nos surfactantes não-iônicos os efeitos ocorrem em concentrações de sal maiores e são melhor explicados pelos conceitos de *salting in* ou *salting out*. Ao se adicionar um sal a um sistema contendo um surfactante não-iônico, eles competirão pela solvatação das moléculas de água. Caso o eletrólito tenha maior afinidade pela água que o surfactante, este último será desestabilizado como espécie isolada na solução e tenderá a integrar micelas, fazendo com que cmc caia. Caso contrário, se o eletrólito contribuir para estabilização do surfactante, cmc crescerá.

3.2.4 Efeitos de Moléculas Orgânicas

Mesmo em pequenas quantidades algumas substâncias orgânicas são capazes de influenciar drasticamente sistemas micelares e, por conseguinte, a cmc. Dependendo do seu modo de ação podem ser divididas em dois grupos: o das que atuam sobre as micelas, e o das que atuam sobre o seio do meio aquoso, perturbando o arranjo das moléculas de água.

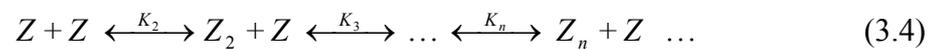
O primeiro grupo engloba substâncias de cadeia hidrocarbônica longa com um grupamento polar numa das extremidades. Acredita-se que se posicionem nas regiões mais externa da micela, formando uma espécie de “cerca”. Além disto, podem também contribuir para uma diminuição da repulsão eletrostática entre os grupamentos “cabeça” de surfactantes iônicos, ou para uma redução no impedimento estérico entre as moléculas de surfactantes não-iônicos. Em todos os casos a tendência é de uma redução ainda maior de ΔG e, portanto, da cmc. Em geral, bastam pequenas quantidades da substância para que os efeitos sobre cmc sejam percebidos.

As substâncias pertencentes ao segundo grupo precisam estar presentes em concentrações bem maiores e se subdividem entre aquelas que contribuem para a “construção” da estrutura da água (*structure maker*), e aquelas que atuam na “destruição” desta estrutura (*structure breaker*). Sacarídeos como xilose e frutose são exemplos de *structure makers*, e uréia e formamida, de *structure breaker*. Estas substâncias fazem aumentar ou diminuir, respectivamente, o grau de estruturação causado pela presença da cadeia hidrocarbônica do surfactante (ver Seção 3.2.1). Assim sendo, no caso de *structure breakers*, não há um ganho tão expressivo de entropia

durante o processo de micelização, o que faz com que cmc aumente. O raciocínio para *structure makers* é inverso, provocando uma redução de cmc. O problema é que nem sempre é simples prever qual será o comportamento da substância com base na sua fórmula.

3.3 Abordagem para a Formação de Micelas por Constante de Equilíbrio

A formação de micelas pode ser tratada pelo equilíbrio de cada molécula de surfactante que a compõe na forma:



com K_n sendo as constantes de equilíbrio, para $n=2 - \infty$. Os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS podem então ser expressos em termos de K_n . Entretanto, como não é possível determinar as constantes de equilíbrio individualmente, são adotadas hipóteses simplificadoras do modelo geral, que são o modelo de associação fechada e o de múltiplos equilíbrios, este último com três alternativas:

- i) dímeros dominantes;
- ii) todos K_n iguais;
- iii) um dos K_n muito maior que os demais.

3.3.1 Modelo de Associação Fechada

Micelas aproximadamente esféricas costumam ter distribuição de tamanho bastante estreita, o que neste caso permite afirmar que apenas uma das constantes é importante, ou



$$K = \frac{C_m}{C_s^n} \quad (3.6)$$

onde C_m é a concentração de micelas e C_s , a de surfactante livre (ou “monômero”). Pode-se perceber que as atividades foram substituídas pelas respectivas concentrações, o que deve ser encarado com reservas devido às várias fontes de não-idealidade num sistema como este. Além de monômeros e micelas diferirem muito de tamanho, e as micelas interagem fortemente entre si em concentrações pouco acima da cmc para surfactantes iônicos. Nestas, o contra-íon tende a permanecer próximo ao grupamento “cabeça”, tornando outra fonte de não-idealidade.

Da Equação 3.6 tem-se que:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln C_m + nRT \ln C_s \quad (3.7)$$

$$\frac{-\Delta G}{n} = -\overline{\Delta G} = \frac{RT}{n} \ln C_m - RT \ln C_s \quad (3.8)$$

Chamando C_s em cmc de C_0 :

$$C_s = C_0 \quad (3.9)$$

a concentração total de surfactante C_T acima deste ponto é dada por:

$$C_T = C_0 + n C_m \quad (3.10)$$

As Equações 3.6 e 3.10 fornecem:

$$K = \frac{C_m}{(C_T - n C_m)^n} \quad (3.11)$$

A taxa de variação da concentração micelar em função da concentração total de surfactante, dC_m/dC_T , é:

$$\frac{d C_m}{d C_T} = \frac{K^{1/n}}{(nK^{1/n} + \frac{1}{n} C_m^{(1-n)/n})} \quad (3.12)$$

A Equação 3.12 mostra que, na medida em que o número de monômeros n da micela cresce, mais abrupta é a transição de um sistema contendo somente o surfactante em solução para outro que já contempla micelas. Todo surfactante adicionado passa a integrar micelas e C_s praticamente não varia. Com n infinito, a partir de cmc dC_m/dC_T é invariante com a concentração total, o que significa o surgimento de uma nova fase líquida.

3.3.2 Modelos de Múltiplo Equilíbrio

Apesar de descrever da maneira esperada o comportamento das moléculas de surfactante em solução com a variação da sua concentração, o modelo de associação fechada não é fisicamente aceitável. Com $n = 50$, dC_m/dC_T cresce repentinamente devido ao surgimento das micelas, contudo não há justificativa plausível para que a adição de apenas uma molécula consiga estabilizar o sistema de alguma forma que $n = 49$ já não o fizesse. É necessário desenvolver o modelo para todos os estados de equilíbrio (qualquer n), para só depois aplicar hipóteses simplificadoras fisicamente razoáveis. Esta abordagem conduz aos conceitos de tamanho das micelas e de distribuição de tamanho.

Considerando o equilíbrio descrito pela Equação 3.4:



A constante de associação global, de $nx_1 \rightleftharpoons x_n$, é:

$$*K_n = \frac{[x_n]}{[x_1]^n} \quad (3.14)$$

$$*K_n = \prod_2^n K_n \quad (3.15)$$

A concentração total S de solutos é:

$$S = \sum [x_n] \quad (3.16)$$

A concentração total de monômeros M_1 é, então:

$$M_1 = \sum n [x_n] \quad (3.17)$$

Definindo o grau de associação médio em número:

$$\overline{N_n} = \frac{\sum n [x_n]}{\sum [x_n]} = \frac{M_1}{S} \quad (3.18)$$

O grau de associação médio em massa é:

$$\overline{N_w} = \frac{\sum n^2 [x_n]}{\sum n [x_n]} = \frac{Z}{M_1} \quad (3.19)$$

$$Z \equiv \sum n^2 [x_n]$$

Excluindo a espécie monomérica:

$$*\overline{N_w} = \frac{\sum_2 n^2 [x_n]}{\sum_2 n [x_n]} = \frac{Z - [x_1]}{M_1 - [x_1]} \quad (3.20)$$

$$*\overline{N_n} = \frac{\sum_2 n [x_n]}{\sum_2 [x_n]} = \frac{M_1 - [x_1]}{S - [x_1]} \quad (3.21)$$

Os graus de associação aumentam quando aumenta a concentração total M_1 , e tendem a 1 quando M_1 é próximo de zero ($M_1 \approx [x_1]$).

O arranjo espacial das espécies associadas define quantas delas são necessárias para que se alcance a situação mais estável, na qual K_n é máximo. A dependência de K_n em função de n determina a que concentração uma micela n -mérica torna-se predominante, passando os valores de $\overline{N_n}$ e $\overline{N_w}$ a ser por ela controlados. Há durante a associação três comportamentos principais:

i) Dimerização. Ocorre em sistemas particulares, como ácidos carboxílicos, cuja estrutura favorece o aparecimento de duplas pontes de hidrogênio, em sistemas cíclicos.

ii) K_n com valores de magnitude similar ($K_2 = K_3 \dots K_n = K$)

Definindo:

$$X = K [x_1] \quad (3.22)$$

A concentração total de monômeros e de micelas S fica:

$$\begin{aligned} S &= [x_1] + [x_2] + \dots + [x_n] \dots \\ S &= [x_1] (1 + K [x_1] + K^2 [x_1]^2 \dots K^{n-1} [x_1]^{n-1}) \\ S &= [x_1] (1 + X + X^2 + X^3 \dots X^{n-1}) \\ S &= \frac{[x_1]}{1 - X} \quad \text{para } n \text{ grande.} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Em termos da concentração total de monômeros, M_1 :

$$M_1 = \frac{[x_1]}{(1 - X)^2}, \quad \text{ou} \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{[x_1]}{m_1}\right)^2 = 1 - K [x_1] \quad (3.25)$$

Os graus médios de associação em número e em massa são, respectivamente:

$$\overline{N}_n = \frac{M_1}{S} = \frac{1}{1 - X} \quad (3.26)$$

$$\overline{N}_w = \frac{Z}{M_1} = \frac{(1 + X)}{1 - X} \quad (3.27)$$

O grau médio de associação em número e em massa, descontado a espécie monomérica, são respectivamente:

$$^* \overline{N}_n = 1 + \frac{1}{1 - X} \quad (3.28)$$

$$\overline{N_w^*} = 1 + \frac{2}{(2-X)(1-X)} \quad (3.29)$$

O índice de polidispersão é, então:

$$\frac{\overline{N_w^*}}{\overline{N_n^*}} = 1 + \frac{X}{(2-X)^2} \quad (3.30)$$

a qual tende a 1 quando a concentração de monômero (ou K) tende a zero, ou a 2, quando X tende a 1. Isto significa que a distribuição de tamanho torna-se mais larga na medida em que cresce o grau de associação.

Este modelo descreve bem o comportamento de moléculas rígidas e achatadas, com aproximadamente a mesma hidrofobicidade em ambas as faces e que se associam por superposição (*simple stacking*). Moléculas de asfaltenos têm estas características, e este é o processo segundo as quais se associam, sendo promissora a sua utilização na descrição do seu comportamento micelar.

iii) Forte dependência de K_n em n . O delicado balanço de forças envolvido na formação das micelas faz com que haja um determinado número n de moléculas associadas que proporciona uma condição de máxima estabilidade. Mesmo com K_{n-1} e K_{n+1} da mesma ordem de grandeza de K_n , é esperada uma distribuição de tamanho micelar estreita.

Como já foi visto anteriormente, na remoção de uma molécula de surfactante do meio aquoso a diminuição da energia livre Gibbs é resultado principalmente do aumento de entropia na água. Por outro lado, a cada novo monômero incorporado na estrutura da micela, cresce a repulsão dos grupamentos “cabeça”, fazendo com que este ΔG negativo do sistema seja gradativamente menor em termos absolutos. Isto não impede, no entanto, que as micelas apresentem distribuições de tamanho bastante estreitas. Dado que a relação entre a variação da energia livre e a constante de equilíbrio para n -meros é:

$$\Delta G_n^P = - RT \ln^* K_n \quad (3.31)$$

onde o expoente P significa um estado padrão, e com a seguinte expressão empírica para $\ln *K_n$:

$$\ln *K_n = 2(n-1) \ln(n-1) - 0,02(n-1)^2 + 2,7896(n-1) \quad (3.32)$$

para uma variação de menos de 2% de $\Delta G_n^P / n$ (ΔG^P) distribuído para cada uma das n moléculas associadas, uma largura a meia altura menor que 10 para n é esperada. Como n é função logaritma de $*K_n$, estimativas acuradas de $*K_n$, ou apenas boas de ΔG_n^P , são necessárias.

3.4 Termodinâmica de Formação das Micelas

No equilíbrio, a temperatura constante, o potencial químico de uma molécula de surfactante será o mesmo não importa se dentro ou fora da micela. Este potencial químico pode ser descrito como a soma de duas contribuições: uma devida à entropia de mistura (contribuição crática), e outra resultante de interações físicas ou químicas locais. A expressão que fornece a parcela crática é

$$RT \ln(\text{fração molar de micelas de tamanho } n),$$

por mol de micelas de tamanho n . Por conveniência, a contribuição crática será expressa em termos da concentração de surfactante, ou

$$RT \ln \left(\frac{X_n}{n} \right) \quad (3.33)$$

onde X_n é fração molar de monômeros presentes em micelas de tamanho n . A contribuição por mol de surfactante é então:

$$\mu_{mic,n} = \mu_{mic,n}^P + \frac{RT}{n} \ln(X_n / n) \quad (3.34)$$

Equacionando este potencial ao do surfactante livre em solução tem-se:

$$\mu_{mic,n}^P - \mu_1^P = RT \ln a_1 - \frac{RT}{n} \ln \frac{X_n}{n} \quad (3.35)$$

$$\ln X_n = \frac{-n(\mu_{mic,n}^P - \mu_1^P)}{RT} + n \ln a_1 + \ln n \quad (3.36)$$

onde a_1 é a atividade do monômero.

O termo $n(\mu_{mic,n}^P - \mu_1^P)$ se refere a função de distribuição de tamanho micelar e equivale ao ΔG_n^P de formação de uma espécie n -mérica a partir dos monômeros. O tamanho ótimo n^* é aquele no qual X_n é máximo, fixada a atividade do surfactante em solução:

$$\left(\frac{\partial \ln X_n}{\partial n} \right)_{a_1} = 0 \quad (n = n^*) \quad (3.37)$$

Para uma distribuição suficientemente estreita, n^* é igual ao tamanho micelar em número ou em massa, medidos experimentalmente, os quais por sua vez podem ser aproximados aos seus respectivos valores médios, nestas condições. Desta forma:

$$\ln X_{mic} = \frac{-\bar{n}(\mu_{mic}^P - \mu_1^P)}{RT} + \bar{n} \ln a_1 + \ln \bar{n} \quad (3.38)$$

onde μ_{mic}^P e μ_1^P correspondem a estados padrões médios.

A atividade do surfactante livre é dada por $\gamma_1 X_1$, onde γ_1 é o coeficiente de atividade. Como X_1 é pequeno mesmo acima de cmc, parece aceitável fazer $\gamma_1 = 1$, embora saiba-se que ainda há efeitos sobre o coeficiente de atividade de surfactantes iônicos produzidos por interações micela-monômero. A intensidade destes efeitos é, no entanto, discutível, em virtude da repulsão eletrostática exercida pelas micelas sobre as

moléculas de surfactante iônico, expulsando-as da região da dupla camada. Já no caso dos não-iônicos a correção de γ_1 pode ser dispensada.

A relação entre cmc e a variação de potencial químico decorrente do processo de micelização é obtida definindo a razão $\sigma = X_{\text{mic}} / X_0$, onde X_0 é a fração molar de surfactante em micelas, quando cmc é atingido, e constatando que $X_1 = X_0 - X_{\text{mic}}$. Tem-se, com o auxílio da Equação 3.38:

$$\frac{(\mu_{\text{mic}}^P - \mu_1^P)}{RT} = \frac{(\bar{n} - 1)}{\bar{n}} \ln X_1 + \ln \gamma_1 + \ln(1 - \sigma) + (1/\bar{n}) \ln(\bar{n}/\sigma) \quad (3.39)$$

Pela Equação 3.39 percebe-se que, para calcular $(\mu_{\text{mic}}^P - \mu_1^P)$ basta conhecer cmc (X_0) e o número de agregação médio, \bar{n} . A razão σ tem pouco efeito sobre o resultado ao longo da faixa em que costuma variar, e pode-se aproximar $\gamma_1 = 1$. Na verdade, quando o número de agregação for grande e σ , pequeno, em muitos casos é aceitável fazer:

$$\mu_{\text{mic}}^P - \mu_1^P = \overline{\Delta G}^P = RT \ln X_0 \quad (3.40)$$

que fornece o mesmo resultado que a Equação 3.8, para n muito grande e a concentração expressa em fração molar. Entretanto, a Equação 3.40 não se aplica a sistemas iônicos.

3.4.1 Estimação de ΔG^P Médio

É razoável admitir que a variação da energia livre de Gibbs de micelização,

$$\frac{\Delta G^P}{n} = \overline{\Delta G}^P = \mu_{\text{mic}}^P - \mu_1^P \quad (3.41)$$

possa ser resultado de várias contribuições:

$$\overline{\Delta G}^P = \overline{\Delta G}^P(\text{CH}_3) + (m - 1)\overline{\Delta G}^P(\text{CH}_2) + \overline{\Delta G}^P(\text{H})$$

$$\overline{\Delta G}^P = \overline{\Delta G}_{hc}^P + \overline{\Delta G}^P(H) \quad (3.42)$$

onde o índice *hc* remete à contribuição da parcela hidrocarbônica do surfactante, e *H*, ao grupamento cabeça. Esta divisão é razoável tendo em vista que propriedades como solubilidade e pressão de vapor variam gradativamente em séries homólogas. ΔG_{hc}^P pode ser estimado através de estudos de adsorção na interface óleo-água ou por meio de relações empíricas, enquanto $\Delta G^P(H)$ é estimado a partir da teoria de Gouy-Chapman para a dupla camada, mas somente para sistemas iônicos. Infelizmente, os potenciais envolvidos em sistemas micelares são geralmente altos demais para permitir um tratamento simplificado na estimação de $\Delta G^P(H)$, exigindo correlações mais complexas.

3.4.2 Entalpia e Entropia de Formação de Micelas

Da Equação 3.40 tem-se que:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G}^P &= \mu_{mic}^P - \mu_l^P = RT \ln a_l - \frac{RT}{n} \ln X_{mic} \\ \overline{\Delta G}^P &\approx RT \ln (cmc) - \frac{RT}{n} \ln X_{mic} \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde o termo $[n^{-1} \ln n]$ foi desprezado. Derivando a Equação 3.42 com a temperatura e a pressão, são obtidas, respectivamente, a variação de entalpia e a variação de volume padrões do processo de micelização, por mol de monômero:

$$\overline{\Delta H}^P = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln (cmc)}{\partial T} \right)_P + \frac{RT^2}{n} \left(\frac{\partial \ln X_{mic}}{\partial T} \right)_P \quad (3.44)$$

$$\overline{\Delta V}^P = -RT \left(\frac{\partial \ln (cmc)}{\partial P} \right)_T + \frac{RT}{n} \left(\frac{\partial \ln X_{mic}}{\partial P} \right)_T \quad (3.45)$$

A variação de entropia é obtida por

$$\overline{\Delta S}^P = \frac{(\overline{\Delta H}^P - \overline{\Delta G}^P)}{T} \quad (3.46)$$

Os termos à direita das Equações 3.44 e 3.45 costumam ser desconsiderados, já que X_{mic} é pequeno nas proximidades de cmc e freqüentemente não se conhece n . Entretanto, o grau de agregação depende fortemente da temperatura, o que torna esta aproximação arriscada.

Estudos mostram que ΔH^p e $T\Delta S^p$ se igualam a temperaturas bastante próximas da ambiente, enfatizando o quanto é delicado o balanço entre energia e entropia no processo de micelização.

4 AUTO-ASSOCIAÇÃO DOS ASFALTENOS

A primeira observação do caráter associativo dos asfaltenos data de 1924 (NOLLENSTEIN, 1924) e foi confirmada ao longo dos anos, sobretudo nos estudos da sua massa molecular. ANDERSEN pesquisou a influência de variáveis como concentração, temperatura e composição de solvente e precipitante sobre a associação, precipitação e dissolução, respectivamente, dos asfaltenos. Acompanhou o crescimento do tamanho dos agregados com o aumento da concentração de asfaltenos por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) (ANDERSEN, 1994a), notando que a região do cromatograma referente às moléculas maiores cresce com a concentração das soluções em tolueno até se estabilizar. As causas desta estabilização serão abordadas mais adiante.

O efeito da temperatura sobre a precipitação dos asfaltenos com heptano foi avaliado na faixa de -2 a 80°C (ANDERSEN, 1994b) e verificou-se que o rendimento do material precipitado cai na medida em que sobe a temperatura. Descobriu-se que a relação atômica H/C dos asfaltenos é menor conforme a temperatura aumenta, o que significa que a aromaticidade do precipitado cresce progressivamente e que moléculas cada vez mais aromáticas permanecem em solução. Novamente por SEC, percebeu-se que os asfaltenos obtidos em temperaturas mais elevadas se associavam mais intensamente.

Para estudar o efeito da composição de solventes sobre a composição dos asfaltenos precipitados, ANDERSEN (1994c) os dissolveu parcialmente com tolueno em heptano, de 10 a 40%, e analisou a parcela insolúvel por osmometria de pressão de vapor (VPO) e por SEC. Analogamente à temperatura, a maior proporção de tolueno faz com a parte insolúvel dos asfaltenos seja progressivamente mais aromática e com maior propensão à associação. Por outro lado, a parcela solúvel, cuja proporção é cada vez maior na medida em que o percentual de tolueno cresce, não apresentou caráter associativo. Estes asfaltenos não-associativos, que corresponderam a até 60% do precipitado original, ao que parece encontravam-se apenas associados (ou complexados) aos 40% restantes. Uma vez que estes últimos apresentam tendência à associação maior

que a dos asfaltenos originais, as espécies não-associativas provavelmente participavam da sua solubilização, solvatando-os.

LOH *et al.* (2001) perceberam que a atividade interfacial dos asfaltenos extraídos por n-heptano é maior que a daqueles extraídos por n-pentano. Ambos os materiais são denominados asfaltenos, ainda que o percentual precipitado com n-pentano seja sempre, até onde se sabe, maior que aquele precipitado com n-heptano. A atividade interfacial caminha junto com o caráter associativo dos asfaltenos, de tal forma que resultados como esses fortalecem a visão de que o material precipitado a mais com n-pentano sejam na verdade resultado de co-precipitação de substâncias sem caráter associativo. Por outro lado, não há dúvidas de que estes “asfaltenos não-associativos” desempenhem um papel primordial na estabilidade da família como um todo. Alguns pesquisadores acreditam que as resinas sejam as substâncias responsáveis por esta estabilização, as quais estariam, pelo menos parcialmente, entre os compostos co-precipitados. Desta forma KILPATRICK *et al.* (2003a), por exemplo, investigaram o efeito das resinas na estabilidade de emulsões entre água e tolueno/n-heptano contendo asfaltenos. Concluíram que as resinas reduzem a atividade interfacial dos asfaltenos ao inibir a agregação entre eles.

Medidas de propriedades coligativas foram novamente empregadas mais recentemente por YARRANTON *et al.* (2000), que também lançou mão de VPO mas tendo agora 1,2-diclorobenzeno como solvente. Este é um solvente denso e de elevado ponto de ebulição, possibilitando medidas de VPO em temperaturas mais elevadas que as usuais. Massas moleculares entre 4000 e 10000 g.mol⁻¹ foram determinadas para os agregados de asfaltenos dos petróleos Athabasca e Cold Lake, dependendo do solvente e da temperatura do ensaio. Pela extrapolação à concentração de asfaltenos nula foram estimadas as massas moleculares dos asfaltenos (não-associados), o que permitiu estimativas para o grau de associação dos asfaltenos entre 2 e 6 moléculas por agregado.

Técnicas de espalhamento de raios-X e de nêutrons em baixo ângulo (do Inglês, SAXS e SANS respectivamente) têm sido muito empregadas nos últimos anos na investigação dos asfaltenos em solução, não apenas para reafirmar o fenômeno da auto-

associação, mas também na proposição de formas dos agregados e de mecanismos de agregação. Foi o que fizeram recentemente GAWRYS e KILPATRICK (2005) ao comparar diversos modelos para os agregados de asfaltenos em mistura entre heptano e tolueno na proporção de 40%v/v / 60%v/v. Foram propostas diversas morfologias com distribuições de tamanho monodispersas ou polidispersas e o modelo que ofereceu o melhor ajuste para os dados de SANS foi o que supõe que os agregados são cilindros achatados polidispersos em tamanho. Os raios de giro obtidos a partir dos modelos para agregados de asfaltenos provenientes de quatro petróleos ficaram entre 40 e 70 Å. SANS já havia sido utilizado por KILPATRICK poucos anos antes no estudo da importância das resinas na associação dos asfaltenos e na estabilidade de emulsões de água em óleo (KILPATRICK *et al.*, 2003a), e na caracterização de frações de asfaltenos obtidas a partir de misturas entre heptano e tolueno (KILPATRICK *et al.*, 2003b). Nestes trabalhos, no entanto, esta modalidade de espalhamento de luz foi usada apenas na obtenção de estimativas para o tamanho dos agregados.

Outros autores que recentemente empregaram SANS e SAXS, além de difração de raios-X (DRX) foram TANAKA *et al.* (2004). O objetivo deles foi verificar como variam o número de moléculas de asfaltenos por agregado e a distância destas entre si com a temperatura. As investigações foram conduzidas em asfaltenos e resíduos de destilação a vácuo de três petróleos. Eles descobriram, também a partir da modelagem dos dados, que entre 30 e 300°C cai de 8 para 5 o número de moléculas de asfaltenos no agregado. No contexto criado por TANAKA, KILPATRICK e outros autores não citados aqui, SIROTA (2005) adverte sobre os exageros cometidos na utilização dos modelos de nano-agregados de asfaltenos na interpretação de dados de SANS e SAXS. Ele afirma que as técnicas de espalhamento de luz só têm aplicação consagrada em sistemas micelares e particulados tradicionais e que a existência de macroestruturas se justifica apenas em condições próximas a transição de fase dos asfaltenos.

O aumento do grau de associação dos asfaltenos com a concentração em tolueno foi estudado por ressonância magnética nuclear (RMN), a partir de medidas de tempo de relaxação T_2 acompanhadas de medidas de viscosidade relativa (EVDOKIMOV *et al.*, 2003a). A faixa de concentração escolhida – de 10 a 300 mg.L⁻¹ de asfaltenos em

tolueno – buscou percorrer a região de menor grau de associação (dímeros, trímeros, etc.). As transformações mais drásticas na solução parecem ocorrer em concentrações abaixo de 150-170 mg.L⁻¹. O mesmo grupo de pesquisadores empregou espectroscopia no ultravioleta-visível no estudo de soluções de asfaltenos em tolueno em concentrações abaixo de 100 mg.L⁻¹ (EVDOKIMOV *et al.*, 2003b). A partir da análise dos espectros e de suas respectivas 1^{as} e 2^{as} derivadas, foi possível aos autores distinguir diversos eventos em solução, como formação de dímeros (espécies predominantes entre 5 e 15 mg.L⁻¹), agregação entre dímeros (predominantes em torno de 90 mg.L⁻¹) e formação do que chamaram nanocristalitos. A utilização de métodos espectroscópicos, em particular de espectroscopia de fluorescência, ao estudo dos asfaltenos e sua auto-associação em solução será tratada num capítulo específico mais adiante.

Os agregados de asfaltenos em solução se assemelham a sistemas coloidais e dois modelos propostos na literatura parecem descrevê-los convenientemente. Em 1940, PFEIFFER e SAAL propuseram a primeira estrutura micelar para os asfaltenos no betume, que pode ser estendida ao petróleo. A Figura 4.1 mostra uma versão pictórica deste modelo. O núcleo das micelas é constituído de uma molécula asfáltica, circundado por moléculas de resinas. Estas últimas, por sua vez, encontram-se rodeadas por moléculas menores, com menos anéis aromáticos e heteroátomos, num gradiente difuso e quase contínuo de aromaticidade e de polaridade até o seio do óleo. Segundo a interpretação dos autores os asfaltenos não são verdadeiramente solúveis no óleo, sendo a estabilidade de fases deste sistema viabilizada pelas resinas. Quando o sistema sofre alguma perturbação, como por exemplo mudança na composição devida à adição de uma parafina leve, a cobertura que garante uma transição suave de tamanho, aromaticidade e polaridade entre a molécula de asfalteno e o meio é removida, levando à nucleação e à formação de precipitado.

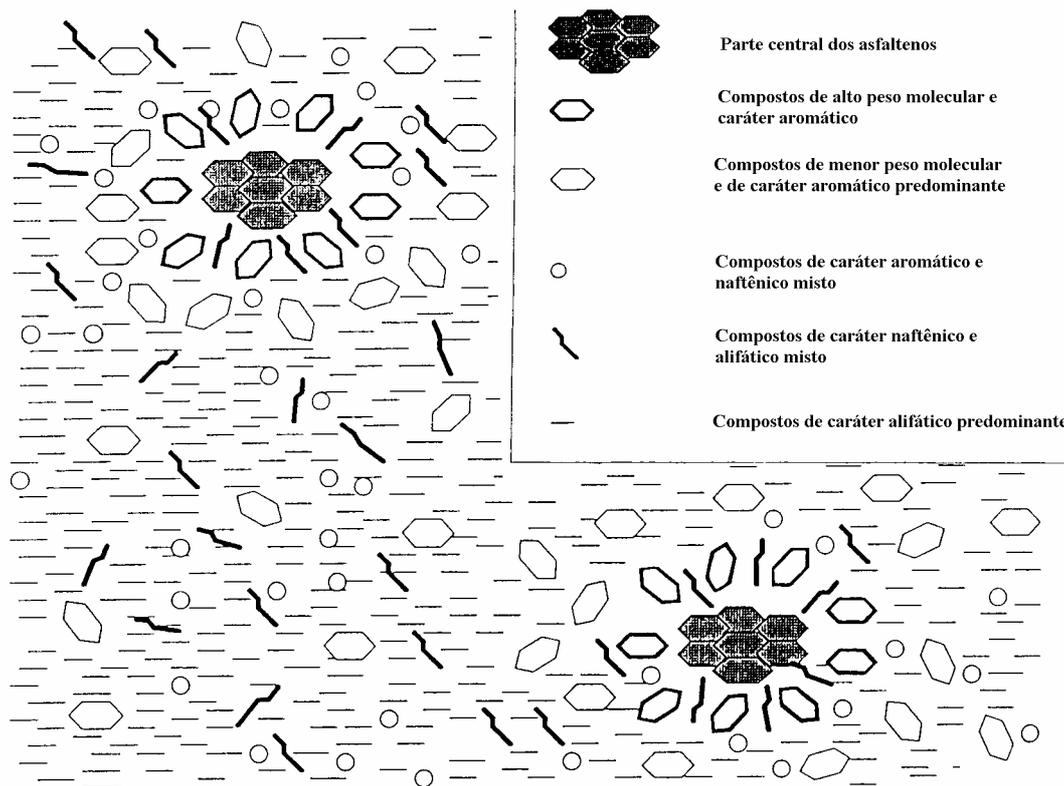


Figura 4.1. Modelo para a macroestrutura dos asfaltenos proposto por PFEIFFER e SAAL (1940).

Um aspecto importante a ser destacado no modelo de PFEIFFER e SAAL (1940) é a inexistência de uma fronteira nítida, fato que não é observado nos sistemas micelares comuns. Os agregados são constituídos de asfaltenos complexados por resinas e, a rigor, não podem ser considerados micelas. Para tanto é preciso que exista certa similaridade entre seus componentes, e alguma distinção entre estes e o meio que os circunda. Em 1961, YEN *et al.* propuseram uma macroestrutura, hoje clássica, para os asfaltenos, a qual cumpre estes requisitos. O modelo, complexo e rico em detalhes, é ilustrado de forma pictórica na Figura 4.2. As nuvens eletrônicas da parcela poliaromática dos asfaltenos se atraem e formam complexos π - π , com emparelhamento de três a cinco moléculas, ao que os autores chamaram de cristalito. A superposição é interrompida em razão dos impedimentos estéricos causados pela porção alifáticas dos asfaltenos (as estruturas em zig-zag na Figura 4.2), impedindo a formação de uma fase

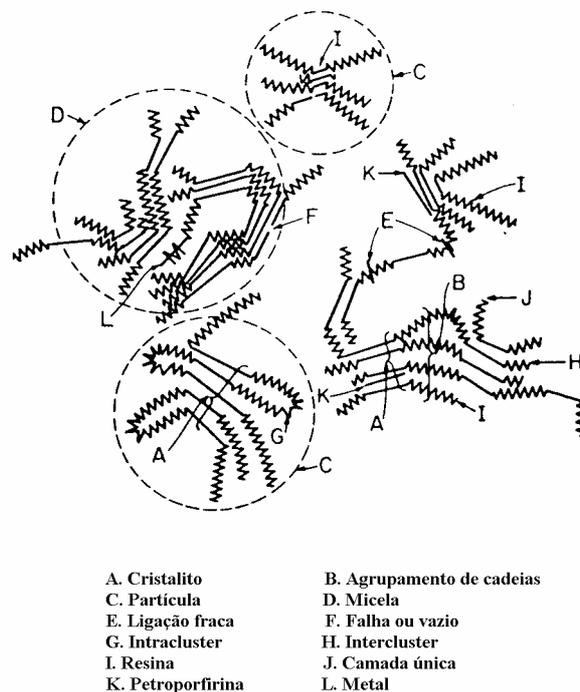


Figura 4.2. Modelo para a macroestrutura dos asfaltenos proposto por DICKIE e YEN (1961).

sólida similar ao grafite. Estas unidades, denominadas partículas, podem formar agregados ainda maiores entre si, ligados por interações dipolo-dipolo ou por pontes de hidrogênio. Tais agrupamentos de partículas foram reconhecidos como micelas. YEN *et al.* (1961) propuseram ainda a existência de vazios nesta estrutura, que conteriam íons metálicos complexados ou seriam centros com elétrons desemparelhados.

No modelo de YEN *et al.* as resinas não desempenham nenhum papel em especial na manutenção dos asfaltenos em solução, ao contrário do proposto por PFEIFFER e SAAL, onde a importância das resinas é decisiva neste sentido. Visto que asfaltenos precipitados, separados das resinas, são solúveis em diversos solventes orgânicos, como tetrahidrofurano, nitrobenzeno ou piridina, o modelo de YEN *et al.* é, em princípio, mais consistente, já que independe da participação das resinas para justificar este fato. Pode-se argumentar, numa ligeira modificação do modelo de

PFEIFFER e SAAL, que o precipitante (heptano, por exemplo) provocaria a coprecipitação de parte das resinas e de outros componentes, que seriam responsáveis pela solubilização dos asfaltenos num solvente mais polar. Isto é coerente com as observações de MOSCHOPEDIS *et al.* (1976), que demonstraram ser a massa molecular de asfaltenos, determinada por osmometria de pressão de vapor (VPO), dependente da constante dielétrica do solvente. Desta forma, quanto maior a polaridade, maior a solubilização de material coprecipitado e menor a massa molecular observada. O diâmetro médio dos agregados se reduziria quanto maior fosse a constante dielétrica do solvente, estando os asfaltenos cada vez mais próximos do meio solúvel.

As várias entidades propostas por YEN *et al.* (1961) serviram de base para que DICKIE e YEN (1967) justificassem a enorme faixa de variação de massa molecular observada quando diferentes técnicas são utilizadas. Assim sendo, as menores massas moleculares foram obtidas por espectrometria de massas, que se por um lado assegura a total dissociação das moléculas, por outro sujeita a amostra à volatilização parcial. Os valores obtidos por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) foram atribuídos à massa molar das moléculas de asfaltenos isoladas, pois segundo os autores esta técnica asseguraria condições para dissociação completa das partículas, como baixa concentração e solvente polar (THF). Contudo, diversos trabalhos posteriores, entre eles o de ALBUQUERQUE e TEIXEIRA (1997), demonstraram que isto não ocorre. Além de existirem indícios de que a auto-associação dos asfaltenos ainda ocorre em THF, hoje sabe-se que existe uma forte interação entre os asfaltenos e a fase estacionária, fazendo com que o mecanismo de separação por tamanho não seja o único (ALBUQUERQUE e TEIXEIRA, 1997).

A massa molar das chamadas partículas é determinada por DICKIE e YEN (1967) por VPO, enquanto microscopia eletrônica foi usada na obtenção da massa molar dos agregados. Embora seja uma tentativa de justificar as diferenças de resultados entre as técnicas, os autores não esclarecem porque elas ocorrem mesmo em condições de associação semelhantes. Os métodos que empregam propriedades coligativas, como crioscopia, osmometria, ebulioscopia e viscosidade normalmente fornecem valores bem menores que a ultracentrifugação e a microscopia eletrônica. Portanto, a diferença

acentuada talvez resulte de uma inadequação destas duas últimas na medição de massa molecular a este sistema.

Com base nos dados gerados por DRK, SAXS e SANS, TANAKA *et al.* (2004) propuseram um modelo hierárquico que guarda muitas semelhanças ao de YEN *et al.* (1961), constituído de i. associação por emparelhamento π - π de nuvens aromáticas dos asfaltenos, formando agregados em torno de 20 Å, ii. agregação secundária entre os agregados primários, com tamanho variando de 50-500 Å dependendo da intensidade das interações por ponte de hidrogênio e dipolo-dipolo entre o meio solvente e os próprios agregados, e iii. agregação por fractal dos agregados secundários. Resultados de modelagem molecular indicam que há um limite, estimado entre 3 e 4, para o número de moléculas de asfaltenos que podem ser emparelhadas nos agregados primários. A obstrução estérica entre as ramificações dos asfaltenos tornaria instáveis associações acima deste número (MURGICH *et al.*, 1996; PACHECO-SÁNCHEZ *et al.*, 2003). Cálculos de mecânica molecular (MURGICH *et al.*, 1996) e de termodinâmica molecular (ROGEL *et al.*, 2002) também apontam como consistente a suposição de que a interação π - π é suficientemente intensa para atuar como força motriz da associação primária dos asfaltenos. Tudo isso demonstra a fantástica capacidade de previsão do modelo de YEN, que se mantém consistente mesmo passados mais de 40 anos.

Numa comparação com os sistemas coloidais típicos, considera-se que os agregados de asfaltenos se parecem com micelas inversas, nas quais seu núcleo é polar e o meio exterior é apolar. Há, no entanto, várias diferenças, como por exemplo a força motriz da micelização. A de micelas inversas é a diferença acentuada de polaridade dentro das moléculas de surfactante, inseridas num meio apolar. Ainda que se considere como porção apolar dos asfaltenos as cadeias alquílicas, o núcleo aromático policondensado, mesmo com a presença de heteroátomos, não propicia um gradiente de polaridade grande o bastante. Ao que tudo indica, a energia livre de micelização provém da formação de complexos de transferência de carga e de pontes de hidrogênio, com ambos agindo simultaneamente. Outra distinção é a fronteira extremamente difusa entre as micelas e o meio solvente, fato que não se observa nos sistemas coloidais típicos. Além disto, os asfaltenos são misturas extremamente complexas de substâncias,

tornando este sistema altamente polidisperso, tanto no que se refere ao tamanho dos agregados quanto à composição de cada uma delas.

A concepção do estado micelar dos asfaltenos conduz à existência de uma concentração micelar crítica (cmc). Alguns trabalhos foram publicados no início da década de 1990 abordando a determinação de cmc de asfaltenos em solventes, dentre os quais se destacam o de ANDERSEN e BIRDI (1991) e o do SHEW *et al.* (1992), tendo sido em ambos empregados técnicas típicas de surfactantes puros. No primeiro foi usado microcalorimetria, pela qual é acompanhada a liberação do calor de diluição quando se aumenta gradativamente a concentração da solução. Na concentração em que a micelização ocorre há uma mudança no padrão do calor liberado, sendo esta tomada como cmc. As medições foram feitas em solventes puros, como 2,4-dimetil-piridina, como também em misturas de tolueno e n-heptano em diferentes proporções. Foi observada a diminuição da cmc conforme o aumento da proporção de n-heptano, que é o comportamento esperado já que o n-heptano favorece a micelização. Os autores encontraram cmc em tolueno variando entre 1 e 10 g.L⁻¹. Segundo os autores, esta faixa de concentração é inferior a comumente usada nos métodos para determinação da massa molecular de asfaltenos, indicando que nenhum deles mede a massa molar do asfalteno “monomérico”, mas somente de agregados. No âmbito do trabalho de ANDERSEN e BIRDI, estas são formadas pela aglutinação de partículas, conforme definidas no modelo de YEN. E demonstraram que, a despeito da polidispersão, a partir de uma determinada concentração outra estrutura, com calor de diluição diferente passa a ser predominante na solução. Alguns anos depois ANDERSEN e CHRISTENSEN (2000) retomaram essa linha de pesquisa ao determinar por microcalorimetria as concentrações críticas de asfaltenos precipitados por misturas de heptano e tolueno. Conforme esperado pelos autores, os valores de cmc encontrados diminuem de acordo com o aumento do percentual de tolueno no precipitante. Isso ocorreria em decorrência da maior propensão à associação daqueles asfaltenos que permanecem insolúveis mesmo num solvente contendo proporções progressivamente maiores de tolueno.

SHEW *et al.* (1992) também determinaram a cmc de asfaltenos extraídos de um resíduo de vácuo com n-heptano, agora pela tensão superficial de soluções em

nitrobenzeno e piridina. O uso desta técnica deriva mais uma vez da analogia com sistemas coloidais comuns. Devido às suas propriedades surfactantes, as moléculas asfaltenos tendem a migrar para a superfície, estabelecendo um equilíbrio com o seio do solvente. Se a concentração de asfaltenos é aumentada, ela cresce tanto na superfície do solvente quanto no seu seio. A partir da cmc ambas as concentrações permanecem, em tese, constantes, pois cada nova molécula adicionada ao meio passa a integrar um agregado (ou uma micela). A isoterma de adsorção de Gibbs fornece a relação entre a tensão superficial e a concentração na superfície:

$$\Gamma_a = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln C_a} \quad (4.1)$$

onde Γ_a é a energia livre de Gibbs de adsorção em excesso, γ a tensão superficial e C_a a concentração de asfaltenos na superfície. Para Γ_a constante, a tensão superficial é inversamente proporcional a $\ln C_a$. Para concentrações acima de cmc γ é constante, uma vez que C_a também o é.

Os valores da cmc de asfaltenos encontrados por SHEW *et al.* concordaram com os de ANDERSEN e BIRDI, embora os princípios nos quais cada determinação se baseou sejam bastante distintos. Mais tarde, SHEW e STORM (1995) defenderam que a atividade tensoativa dos asfaltenos reside nas suas cadeias laterais, que contrastam com o núcleo poliaromático mais polar. No entanto, como a energia de micelização tem origem ainda desconhecida, esta pode não ser hidrofobicidade das cadeias alquílicas e a verdadeira causa pode estar ocorrendo simultaneamente. Desta forma, a estabilização da concentração superficial de C_a não teria relação direta com a micelização, que poderia ter-se iniciado em concentrações menores. ANDERSEN e BIRDI (1991) acreditam que a associação é devida a pontes de hidrogênio, pois este processo é exotérmico como o observado por eles. No entanto, conforme argumentam SHEW e STORM, a formação de complexos π - π pode ser a fonte de energia da micelização, o que poderia comprometer também as observações de ANDERSEN e BIRDI.

Além de asfaltenos, SHEW *et al.* (1992) investigaram também o caráter associativo da fração do resíduo de vácuo solúvel em n-pentano (C5S). Surpreendentemente, os autores notaram associação e existência de cmc também na fração C5S, o que foi contestado por ANDERSEN e SPEIGHT (1993) em função das várias evidências em contrário, além das aqui mencionadas, registradas na literatura. Estes últimos supuseram tratar-se de um caso isolado, resultante talvez do histórico do resíduo de vácuo estudado por SHEW *et al.* (1992).

Embora existam trabalhos anteriores usando tensiômetros para a medição da cmc de asfaltenos (por exemplo, MENON e WASAN, 1986), SHEW *et al.* (1992) ao mesmo tempo investigaram a cinética da micelização, por meio da determinação dinâmica da tensão superficial. Acreditam terem dissociado os agregados aquecendo soluções de asfaltenos em concentração acima da cmc a até 250°C e resfriando-as rapidamente em seguida. Observaram que a reassociação leva cerca de 30 min para se completar, ocorrendo bem mais lentamente que sistemas micelares típicos. Isto mostraria, segundo os autores, que a associação requer arranjos espaciais específicos, ao contrário do que acontece em meios líquidos.

DEO *et al.* (2004) fizeram uma compilação de valores de cmc de asfaltenos encontrados na literatura e compararam aos seus próprios valores, determinados por tensão superficial e por titulação com precipitante (n-heptano ou n-pentano) a partir do limiar de precipitação detectado no infravermelho próximo (NIR). A Tabela 4.1 foi extraída deste trabalho, onde se percebe que quase todos os valores de cmc se situam entre 1,0 e 20 g.L⁻¹. Aparentemente esta concentração crítica marca a transição entre as agregações primária e secundária, ou de cristalitos a micelas, segundo YEN *et al.* (1961).

Tabela 4.1

Valores para a concentração micelar crítica (cmc) de asfaltenos citados na literatura (compilação extraída de DEO *et al.*, 2004).

Referência	Tipo de asfalteno (*)	cmc (g.L ⁻¹)	Solvente	Método (**)
ROGEL <i>et al.</i> (2000)	C7I	1,0-5,9	Ciclohexano	TSP
	C7I	5,2-18,6	Tetracloroeto de carbono	TSP
	C7I	10,5-22,9	Tolueno	TSP
	C7I	1,7-10,8	Tetrahidrofurano	TSP
	C7I	0,9-30,7	Nitrobenzeno	TSP
LOH <i>et al.</i> (2001)	C5I	14,8-15,4	Tolueno	TSP, TIF
	C5I	12,1	Piridina	TSP
	C5I	8,2-9,0	Nitrobenzeno	TSP, TIF
	C7I	6,5	Tolueno	TSP
	C7I	5,6	Piridina	TSP
	C7I	6,1	Nitrobenzeno	TSP
ANDERSEN e BIRDI (1991)	C7I	2,93	n-Decil-benzeno	CAL
	C7I	0,6	Tetracloroeto de carbono	CAL
	C7I	3,24	Tolueno	CAL
	C7I	4,49	Quinolina	CAL
	C7I	3,91	2,4-Dimetil-piridina	CAL
DEO <i>et al.</i> (2004)	Campo	3	Tolueno	Limiar
	Campo	3,7	Tricloroetileno	Limiar
	Campo	5,3	Tricloroetileno	TSP
	Campo	5	Tetrahidrofurano	Limiar
	Campo	8,2	Piridina	Limiar
	Campo	9	Piridina	TSP

(*) C7I ≡ insolúveis em n-heptano, C5I ≡ insolúveis em n-pentano, Campo ≡ depósitos colhidos em coluna de produção

(**) TSP ≡ tensão superficial, TIF ≡ tensão interfacial, CAL ≡ microcalorimetria

5 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS APLICADOS AO ESTUDO DE SISTEMAS MICELARES

Pelo que foi descrito no Capítulo 2 pode-se concluir que o retorno de uma molécula do estado excitado para o estado fundamental é determinado não apenas por sua estrutura molecular, mas também pela forma com que ela interage com o meio onde se encontra. Esta característica torna a espectroscopia de fluorescência uma ferramenta única no estudo de micro-ambientes e suas propriedades. As aplicações de técnicas envolvendo luminescência a meios organizados foram divididas por BRIGHT *et al.* (1997) em dinâmicas e estáticas, dependendo se a fluorescência é resolvida em tempo ou não. São as seguintes:

- **Medidas Estáticas**

- *Intensidade*

- Concentração de espécies
- Supressão (*quenching*) de espécies (acessibilidade, mudanças conformacionais, cinética de mudanças)

- *Espectros*

- Informações sobre o ambiente circundante local do fluoróforo (por exemplo: polaridade, pH)
- Número de componentes emissores
- Distância média entre pontos por transferência de energia

- *Polarização / Anisotropia*

- Tamanho médio de espécies
- Mobilidade ou restrição à movimentação
- Ligação proteína-ligante

- **Medidas Dinâmicas**

- *Decaimento de intensidade do estado excitado*

- Cinéticas de decaimento
- Deconvolução da cinética de fluorescência em contribuições individuais
- Estudo de cinéticas ultra-rápidas (por exemplo: solvatação)
- Elucidação da origem de processos de supressão
- Pesquisa de heterogeneidades

- *Decaimento de anisotropia do estado excitado*
 - Dinâmica de reorientação detalhada de rotores não-esféricos
 - Forma média de rotores
 - Discriminação entre movimentos local e global em sistemas complexos
 - Determinação de como superfícies afetam a mobilidade de solutos e da dinâmica

As primeiras aplicações da espectroscopia de fluorescência no estudo das propriedades das micelas surgiram na década de 1970, com intensa atividade nos 15 anos seguintes. Alguns trabalhos foram selecionados abordando aspectos interessantes e que nunca foram pesquisados ou ainda não foram esclarecidos de forma conclusiva, como o número de agregação médio das micelas de asfaltenos, sua micropolaridade e microviscosidade, além da confirmação do estado micelar em si. Embora se tratem de sistemas infinitamente mais simples, o que impossibilita sua aplicação direta a soluções de asfaltenos, é fundamental conhecer as abordagens mais usadas para, se possível, adaptá-las.

i) Micropolaridade

Seja em soluções aquosas de surfactantes ou em emulsões de água em óleo, espera-se que a polaridade dentro e fora da uma micela seja bastante distinta. Este fato é que permite a elevação abrupta da solubilidade de substâncias apolares, como hidrocarbonetos aromáticos, em soluções aquosas contendo surfactantes em concentrações acima da cmc. Como foi mencionado no Capítulo 2, profundas mudanças ocorrem numa molécula quando um de seus elétrons passa a níveis energéticos mais altos. Hidrocarbonetos poliaromáticos, por exemplo, adquirem alguma polaridade e tendem a alterar sua conformação para assim atingir uma condição mais estável. Esta alteração será tão mais intensa quanto maior for a capacidade de solvatação do meio onde se encontra a molécula, refletindo-se sobre a distribuição dos níveis energéticos do estado excitado e, conseqüentemente, sobre a relação de intensidade das bandas de emissão.

Esta propriedade é particularmente pronunciada no pireno e em seus derivados, sendo a razão entre as intensidades correspondentes à primeira e a terceira bandas do

seu espectro de fluorescência (I_1/I_3) considerada uma medida bastante confiável da polaridade de microambientes. A abordagem de TURRO e KUO (1986) é a mais comum, pela qual pireno é usado como sonda (*probe*) em soluções aquosas do decil 18-coroa-6 ($C_{10}O18C$), um éter de coroa surfactante. Como é apolar no estado fundamental, o pireno dissolve-se quase que exclusivamente no interior das micelas. Nestes casos a concentração de pireno é mantida sempre pequena, de forma que exista no máximo uma molécula por micela para evitar a formação de excímero.

A Figura 5.1 mostra como I_1/I_3 varia com o logaritmo da concentração de $C_{10}O18C$, na presença de variadas concentrações de KCl. A rápida diminuição de I_1/I_3 até alcançar um patamar é típica da transferência do pireno do meio aquoso polar para o interior da micela, que é hidrofóbico. A mudança brusca de comportamento das curvas é típica da cmc, de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para o surfactante puro. Nota-se que inicialmente a cmc cresce com a adição de KCl e depois cai, chegando a $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para KCl a 2 mol.L^{-1} . Os autores defendem que gradualmente os cátions K^+ são complexados pelo éter de coroa (grupo-cabeça) e dão origem a co-micelas, com duas espécies surfactantes. A complexação do cátion de início faz aumentar a repulsão entre os grupamentos-cabeça, até então neutros. Com o aumento da concentração de KCl a micela torna-se predominantemente iônica e os íons excedentes contribuem para a

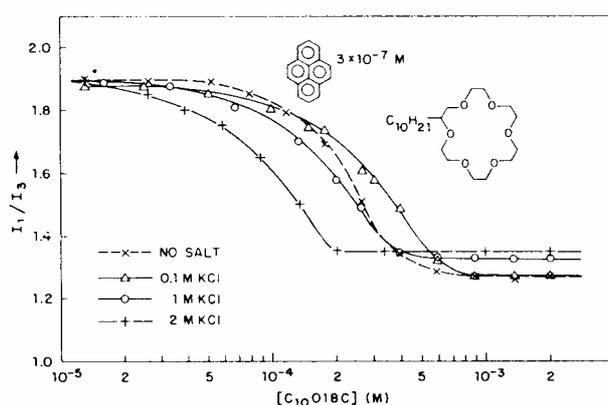


Figura 5.1. Relação I_1/I_3 do pireno (2 mmol.L^{-1}) em função da concentração de $C_{10}O18C$, na presença e na ausência de KCl (TURRO e KUO, 1986).

dispersão de cargas, reduzindo a cmc. Os valores de I_1/I_3 dos patamares são ligeiramente diferentes, já que o aumento gradual da proporção do surfactante iônico nas micelas altera a polaridade sentida pelo pireno.

TURRO e KUO (1986) estudaram também a micropolaridade quando usados diferentes cloretos de metais alcalinos e obtiveram os resultados da Figura 5.2. Para calcular a polaridade π_M do microambiente empregaram a relação abaixo, baseada em medidas de I_1/I_3 em meios homogêneos de solventes com diferentes constantes dielétricas:

$$\pi_M = 86,2(I_1/I_3) - 87,8 \quad (5.1)$$

Os valores de K referem-se à constante de equilíbrio de complexação do íon metálico pelo éter de coroa:

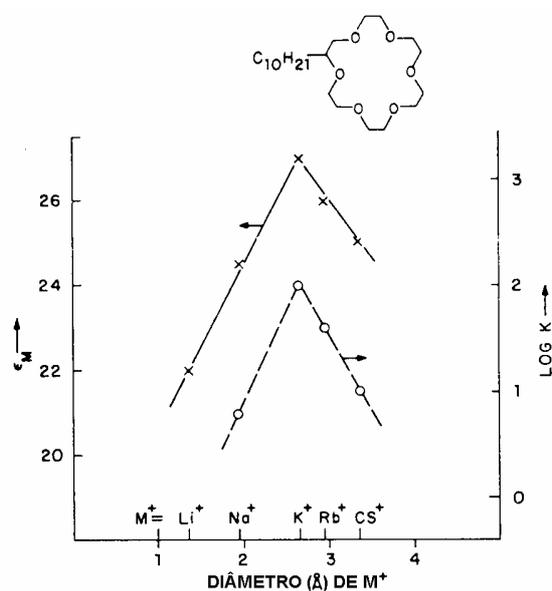


Figura 5.2. Correlação entre a constante dielétrica pela Equação 5.2, o coeficiente de partição do cátion em $C_{10}O18C$ (2 mmol.L^{-1}) e o diâmetro do cátion (sal em 1 mol.L^{-1}) (TURRO e KUO, 1986).

Na Figura 5.2 verifica-se que a polaridade e o K são máximos para o potássio, demonstrando que este cátion é o que tem o volume mais adequado para a cavidade complexante do éter de coroa. Isto resulta no maior percentual de espécies iônicas na co-micela e, portanto, na maior polaridade dentro dela.

A polaridade de microambientes pode ser determinada também pelo deslocamento do comprimento de onda onde há intensidade de fluorescência máxima, como fizeram KALYANASUNDARAM e THOMAS (1977). O objetivo neste caso foi determinar a polaridade da interface micela - fase aquosa e para isso usaram uma sonda também com propriedades anfifílicas – 3-pireno-carboxaldeído – para que este permanecesse próximo da fronteira entre as duas fases. A Figura 5.3 deixa claro o deslocamento do máximo de intensidade (λ_{MAX}) para soluções da sonda em misturas de água e dioxana em proporções diferentes, enquanto a Figura 5.4 mostra que a dependência entre λ_{MAX} e a constante dielétrica ϵ é linear e inversamente proporcional. Como esperado, os autores constataram que a polaridade depende do

grupamento-cabeça, crescendo de aniônico para catiônico e para não-iônico. O mesmo princípio já foi usado por ZANA *et al.* (1982), que usou pireno como *probe* para estudar os efeitos dos aditivos 1-pentanol, dodecano e tolueno sobre as micelas de dodecil-sulfato de sódio, e também por LEVITZ *et al.* (1984) para conhecer a estrutura da camada adsorvida de surfactantes não-iônicos sobre sílica. Este último é especialmente interessante pois mostra que o uso da razão I_1/I_3 não está restrito a meios líquidos, mas pode ser empregada com o pireno adsorvido sobre sólidos. Pela polaridade observada os autores concluíram que a sonda permanece preferencialmente dissolvida na camada de surfactante adsorvida sobre a sílica, e não diretamente sobre o sólido.

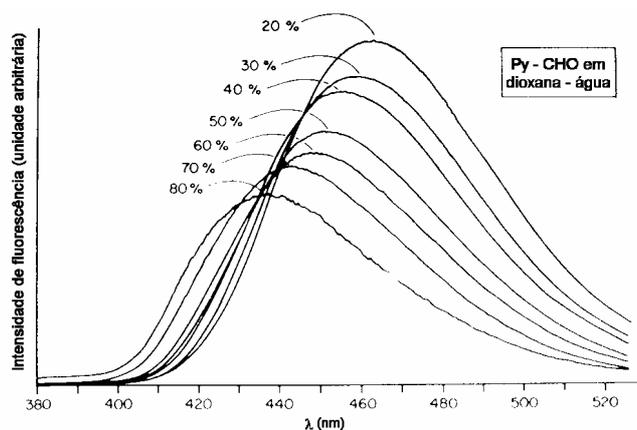


Figura 5.3. Dependência do espectro de emissão ($\lambda_{EX} = 356$ nm) de Py-CHO (10^{-5} mol.L $^{-1}$) em diferentes proporções de dioxana em água (KALYANASUNDARAM e THOMAS, 1977).

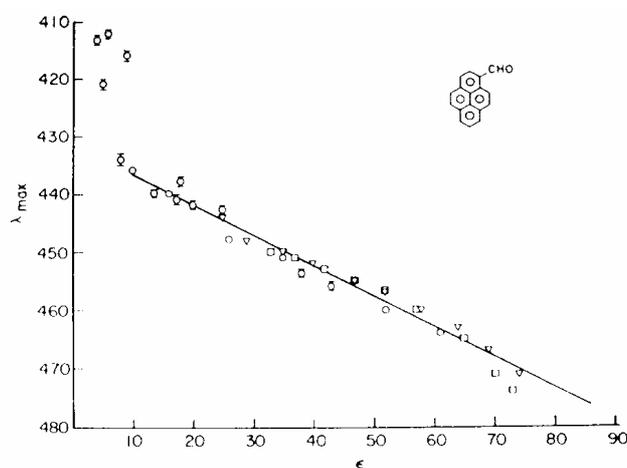


Figura 5.4. Correlação entre o comprimento de onda de máxima intensidade de fluorescência ($\lambda_{EX} = 356$ nm) de Py-CHO e o momento de dipolo do respectivo solvente (KALYANASUNDARAM e THOMAS, 1977).

ii) Microviscosidade

A Figura 2.4 ilustra como o espectro de emissão do pireno se modifica com o aumento da sua concentração devido à formação, e subsequente decaimento, do excímero. Conforme estabelece a Equação 2.5, este é um processo bimolecular e sua velocidade depende não apenas da concentração, mas da velocidade de difusão das espécies no meio solvente. Como os tempos de vida de uma molécula excitada são da ordem de 10^{-9} s, há pouco tempo disponível para que o excímero se forme, o que faz com que mesmo pequenas variações na viscosidade do solvente afetem o espectro de fluorescência.

Medições da viscosidade de microambientes podem ser feitas também com o auxílio de sondas, seguindo a mesma concepção usada para avaliação da micropolaridade, em sistemas aquosos. No entanto, conforme argumenta ZANA *et al.* (1982), fatores que interferem na concentração local do pireno, como sua distribuição estatística nas micelas, a razão entre as concentrações de pireno e o de micelas, e o tamanho das micelas, podem influenciar nas medidas. O problema é resolvido com moléculas-sonda capazes de formar excímeros intramoleculares, como é o caso do

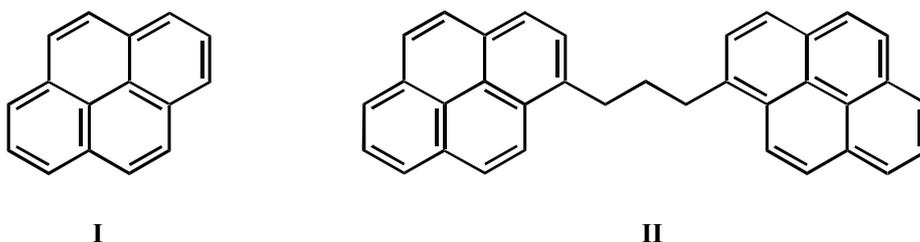


Figura 5.5. Fórmula estrutural do pireno (I) e do dipirenil-propano (II).

1,3-dipirenil-propano (DPyP). A estrutura molecular deste composto é apresentada na Figura 5.5 ao lado da do pireno, onde se percebe que a presença do mesmo grupo fluoróforo assegura ao DPyP características espectroscópicas semelhantes às do pireno. A formação do excímero intramolecular é preferencial, mas para acontecer é preciso que o DPyP adquira determinada conformação, o que lhe confere propriedades de sonda para viscosidade. A razão entre a intensidade de emissão da molécula em conformação

excimérica (I_{IE} em 490 nm) e a livre (não-excimérica; I_M em 372 nm) foi encontrada para várias misturas em diferentes proporções de n-hexadecano e de um óleo parafínico e colocada num gráfico em função da viscosidade (Figura 5.6). Assim é possível determinar a viscosidade dentro de micelas hidrofóbicas, aceitas as limitações da hipótese de considerar o meio intramicelar como perfeitamente representado por uma fase contínua. Embora se saiba que isso não é totalmente verdadeiro, é considerada uma boa aproximação das variações da microviscosidade efetiva a qual a sonda está sujeita.

ZANA *et al.* (1982) estudaram, entre outros aspectos, como a microviscosidade dentro das micelas de dodecil-sulfato de sódio (SDS) é afetada pelos aditivos apolares dodecano e tolueno, e pelo pouco polar 1-pentanol. Descobriram altos valores para viscosidade na ausência de aditivos, tendendo para os valores semelhantes aos do dodecano e do tolueno puros.

Outros *probes* com estrutura análoga a do DPyP têm sido usados. TURRO e OKUBO (1981) empregaram o 1,3-di- α -naftil-propano (DNP) para pesquisar como a viscosidade no interior de micelas de SDS comporta-se em pressões elevadas. Os

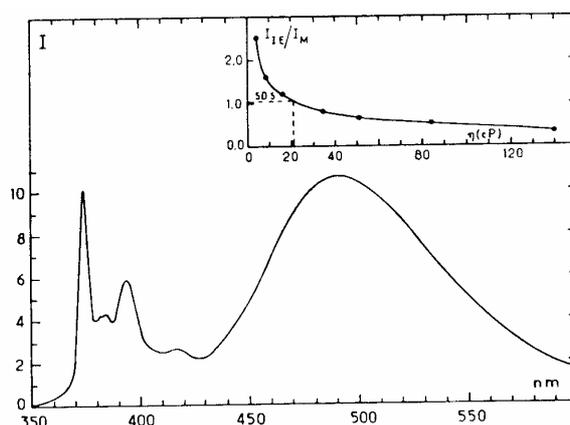


Figura 5.6. Espectro de emissão ($\lambda_{EX} = 340$ nm) do DPyP (2×10^{-6} mol.L $^{-1}$) em solução micelar a 0,2 mol.L $^{-1}$ de SDS; no detalhe: gráfico de I_1/I_3 para DPyP vs. viscosidade de misturas de hexadecano e óleo parafínico (ZANA *et al.*, 1982).

autores afirmam que a viscosidade de hidrocarbonetos puros é bastante sensível à pressão, enquanto a da água é praticamente insensível. Assim, sendo uma micela um agregado de hidrocarbonetos (grupo-cauda) protegido por extremidades polares voltadas para o lado externo (grupo-cabeça) aquoso, deve-se esperar alguma dependência da viscosidade deste microambiente em função da pressão aplicada. A Figura 5.7 mostra espectros de emissão do DNP numa solução coloidal de SDS em água submetida a várias pressões e nota-se que a intensidade relativa entre os máximos (I_{IE} e I_M) varia proporcionalmente. Quanto maior é a pressão, menor é a abundância do excímero e menor I_{IE} , ocorrendo simultaneamente o inverso com I_E . TURRO e OKUBO também estimaram a viscosidade correlacionando I_{IE} / I_M com a de misturas de solventes, neste caso etanol e glicerol. Foram observados valores de viscosidade

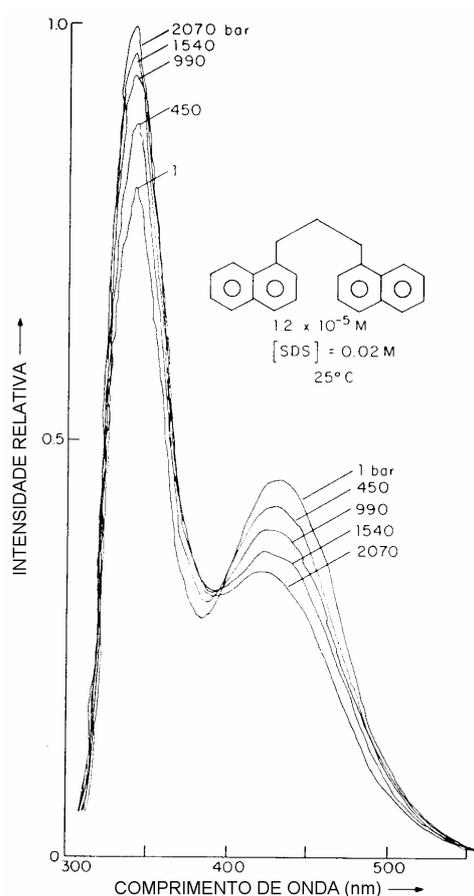


Figura 5.7. Espectro de fluorescência de DNP ($1,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em SDS aquoso ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) sob altas pressões a 25°C (TURRO e OKUBO, 1981).

intermediários aos da água e de hidrocarbonetos puros, sugerindo que o meio hidrocarbônico no interior da micela não se encontra totalmente livre de moléculas de água. A adição de etanol ao sistema faz a viscosidade cair, da mesma forma que a observada por ZANA *et al.* (1982) com 1-pentanol, e a interpretação deste fato foi a que os álcoois situam-se junto aos grupamentos-cabeça e aumentam a polaridade da interface, o que evitaria a penetração de moléculas água.

iii) Número de agregação

Um dos parâmetros mais importantes na caracterização de sistemas coloidais é o número de agregação n , definido como o número de moléculas de surfactante que, em média, compõe uma micela. A partir da Equação 3.10, n pode ser isolado:

$$n = \frac{C_T - C_0}{C_m} \quad (5.3)$$

onde C_T é a concentração total de surfactante, C_0 é concentração de surfactante no limiar da micelização (ou seja, cmc), e C_m é a concentração de micelas. Como foi mencionado a pouco, a cmc é facilmente determinada por fluorescência através do aumento brusco da intensidade emitida por uma sonda, como o pireno, em razão da solubilização no meio intramicelar.

O número de agregação pode ser determinado por métodos de fluorescência resolvida em tempo. Como já foi visto no Capítulo 2, o retorno ao estado fundamental não se dá simultaneamente para todas as moléculas excitadas, e com espectrômetros de fluorescência especiais se observa que a intensidade de radiação emitida cai exponencialmente com o tempo, segundo a lei:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} = I_0 e^{-kt} \quad (5.4)$$

onde I_0 é a intensidade em $t = 0$, e τ é definido como o tempo de vida, igual ao inverso da constante cinética de primeira ordem (k) que representa todos os processos de decaimento. O tempo de vida do pireno é 450 ns (ver Tabela 2.1), bastante elevado se

comparado ao de outros hidrocarbonetos aromáticos, mas seu excímero tem τ da ordem de apenas alguns nanossegundos. Esta peculiaridade permitiu a ZANA *et al.* (1982) e a LEVITZ *et al.* (1984) estudar também o número de agregação n nos respectivos trabalhos, e a Figura 5.8, que mostra o perfil de decaimento da fluorescência do pireno dissolvido em micelas de SDS, é bem ilustrativa de ambos. A curva “1” mostra uma linha reta na escala semi-log, que é o comportamento esperado se a Equação 5.4 for obedecida. Neste caso, a concentração de pireno em relação à de SDS era tão baixa que cada micela encontrava-se ocupada por somente uma molécula da sonda. Já a curva “2” foi obtida numa concentração de pireno cerca de 100 vezes maior, e nestas condições uma parte das micelas continha duas ou mais moléculas de pireno, nas quais há possibilidade de formação do excímero. Durante certo tempo ocorre o decaimento das espécies monomérica e excimérica, e quando esta última se esgota as curva “1” e “2” tornam-se paralelas, embora o tempo de vida observado seja menor. Pode-se demonstrar que os dados da curva “2” seguem a equação abaixo:

$$I(t) = I(0) \exp(-k_F t + R(\exp(-k_E t) - 1)) \quad (5.5)$$

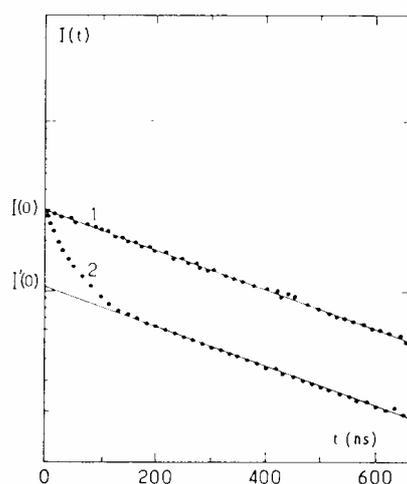


Figura 5.8. Decaimento da intensidade de fluorescência do pireno (Py) de SDS a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: 1 $\equiv 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em Py, 2 $\equiv 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em Py (ZANA *et al.*, 1982).

onde k_F é a constante cinética de decaimento por fluorescência ($= 1/\tau_F$), k_E é a constante cinética da formação do excímero, e R é a razão da concentração de pireno e de micela ($= C_p/C_m$). R é, portanto, o número de moléculas de pireno que, em média, estão contidas num agregado. A Equação 5.5 é válida se a distribuição das moléculas de sonda segue a distribuição de Poisson, o que é razoável se o sistema é monodisperso. Além disso, não pode haver dissociação do excímero durante o tempo de decaimento da sonda. Desta forma, fazendo a substituição na Equação 5.3:

$$n = \frac{R(C_T - C_0)}{C_p} \quad (5.6)$$

pode-se obter n dado que se conheça C_0 . O valor de R pode ser determinado tanto numericamente, através do ajuste dos dados de uma curva como “2”, quanto graficamente, a partir da extrapolação da região linear desta até o eixo das ordenadas e da relação $\ln(I(0)/I'(0))$ (Figura 5.8).

6 ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA EM FACE FRONTAL

6.1 Materiais e Métodos

A fração asfáltica estudada foi gentilmente cedida pela Prof^a. Dr^a Sílvia Maria Cruzeiro da Silva e foi extraída nos laboratórios da Escola de Química da UFRJ a partir do petróleo Marlim, fornecido pela Petrobras. A extração foi realizada segundo o método ASTM D 6560 com uma modificação. Os asfaltenos foram precipitados e lavados com n-heptano a quente até que o solvente não apresentasse vestígios de cor, e depois redissolvidos em tolueno, também a quente. O tolueno foi eliminado em evaporador rotatório sob atmosfera de nitrogênio. A única modificação residiu na redução da proporção volumétrica entre óleo e precipitante, de 1:30 para 1:4. A caracterização dos asfaltenos e do petróleo Marlim encontra-se no Anexo 1. Tanto n-heptano quanto tolueno foram em grau ACS e usados sem qualquer purificação adicional.

Todos os espectros de fluorescência foram obtidos no espectrômetro de luminescência Spex modelo DM3000, analisando a emissão em face frontal (na verdade, 22° em relação ao feixe de radiação incidente) em cubetas de quartzo de 10 x 10 mm. Este espectrômetro foi modificado de forma a permitir que toda a radiação emitida pela face irradiada pudesse ser analisada. A peça que dá sustentação à cubeta foi montada sobre um dispositivo que permite a movimentação da cubeta na direção do feixe de excitação. Na Figura 6.1 é apresentado em vista de topo, à esquerda, o posicionamento original da cubeta em relação aos feixes de excitação e de emissão e, à direita, o posicionamento da cubeta após a movimentação. Percebe-se na figura que a cubeta foi afastada do feixe de radiação incidente até que a face frontal irradiada fosse totalmente analisada. Esta posição foi determinada movendo a cubeta até que a intensidade de fluorescência de uma solução de asfaltenos em 10,0 g.L⁻¹ em tolueno fosse máxima.

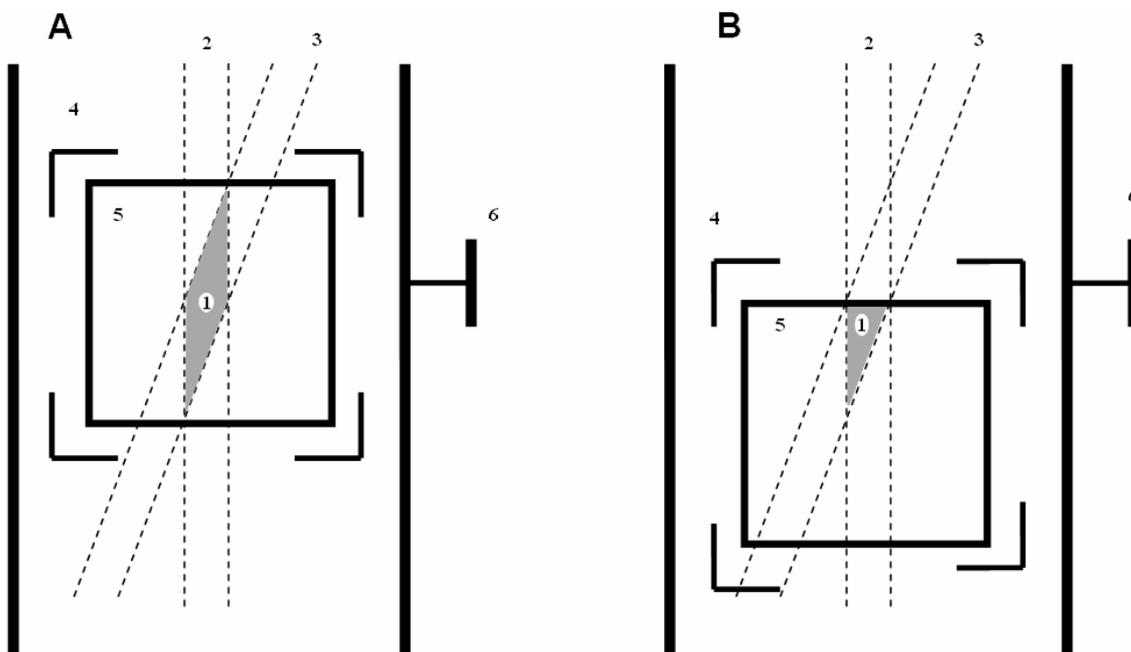


Figura 6.1. Vista de topo do sistema óptico modificado do espectrômetro de luminescência Spex DM3000 na posição original (A) e depois de movido (B). Legendas: 1. volume analisado (em cinza), 2. feixe de excitação, 3. feixe de emissão, 4. dispositivo de movimentação, 5. cubeta, 6. parafuso de posicionamento.

Esta solução foi a mais concentrada dentre todas as analisadas e aquela em que se espera que a absorção de luz se concentre na face frontal. O caminho óptico médio foi estimado em 0,04 cm.

Os espectros foram adquiridos em passos de 5 nm, com a radiação em cada comprimento de onda computada por 5 s. Desta forma conseguia-se maior precisão sem prejuízo do perfil espectral. Outros parâmetros mantidos constantes ao longo de todos os experimentos foram:

- abertura de fendas: 0,3 mm (todas)
- filtro de aquisição: S/R (sinal / referência)
- voltagem da lâmpada: 950 V
- voltagem da referência: 220 V

Foram obtidos espectros de emissão com excitação de 300 a 500 nm, com varredura de emissão de 310 a 850 nm, conforme a Tabela 6.1. Espectros de absorção de asfaltenos foram obtidos num espectrofotômetro Hach DR/4000, em cubeta de quartzo de 1 mm de caminho ótico. Todas as medidas foram conduzidas à temperatura ambiente. Nestas condições a incerteza na medição da intensidade de fluorescência é, tipicamente, de 5%.

Tabela 6.1

Comprimentos de onda de excitação e respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão empregados no estudo da fluorescência de soluções de asfaltenos em tolueno.

Experimento	λ_{Ex} (nm)	λ_{Em} inicial (nm)	λ_{Em} final (nm)
1	300	310	710
2	350	360	700
3	400	410	710
4	450	460	760
5	500	510	810

6.2 Resultados e Discussão

Os espectros de emissão de asfaltenos dissolvidos em tolueno a diferentes concentrações são apresentados nas Figuras 6.2 a 6.6. As concentrações foram escolhidas de forma a cobrir desde a dimerização, estimada por GROENZIN e MULLINS (1999) em $0,06 \text{ g.L}^{-1}$ de asfaltenos em tolueno, até as concentrações de agregação crítica observadas por SIUNIAYEV (1992), ANDERSEN e BIRDI (1991) e SHEW e colaboradores (1992). Os espectros têm em comum a total ausência de resolução espectral, resultado da sobreposição da fluorescência dos inúmeros grupos cromóforos presentes nestas moléculas. Entretanto, percebe-se que, num dado comprimento de onda de excitação, para concentrações em torno de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ a intensidade do espectro é máxima. De acordo com a Equação 2.18, o aumento da

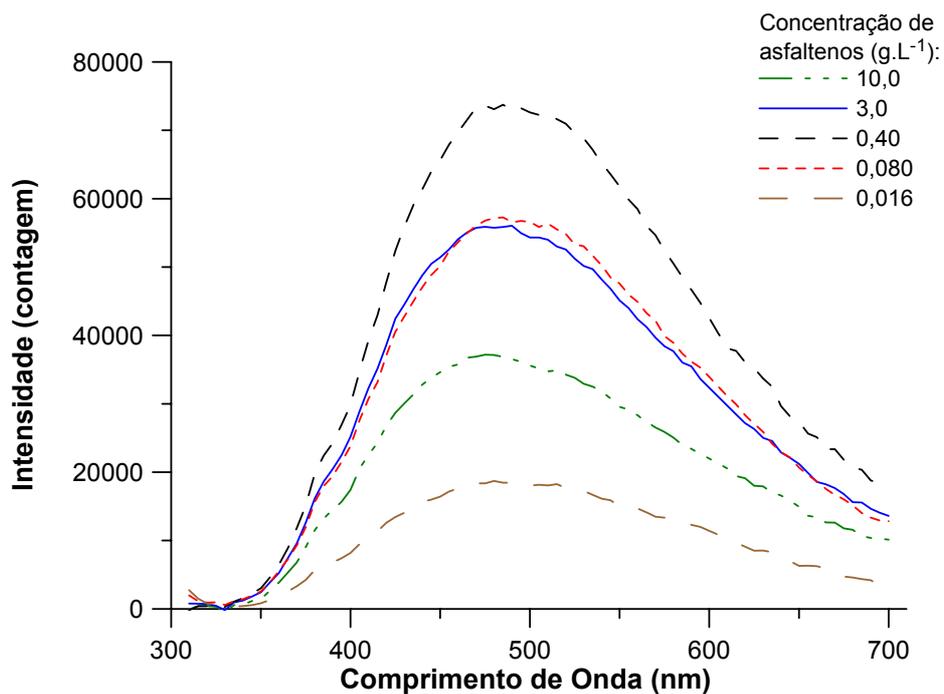


Figura 6.2. Espectros de emissão (excitação a 300 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 1).

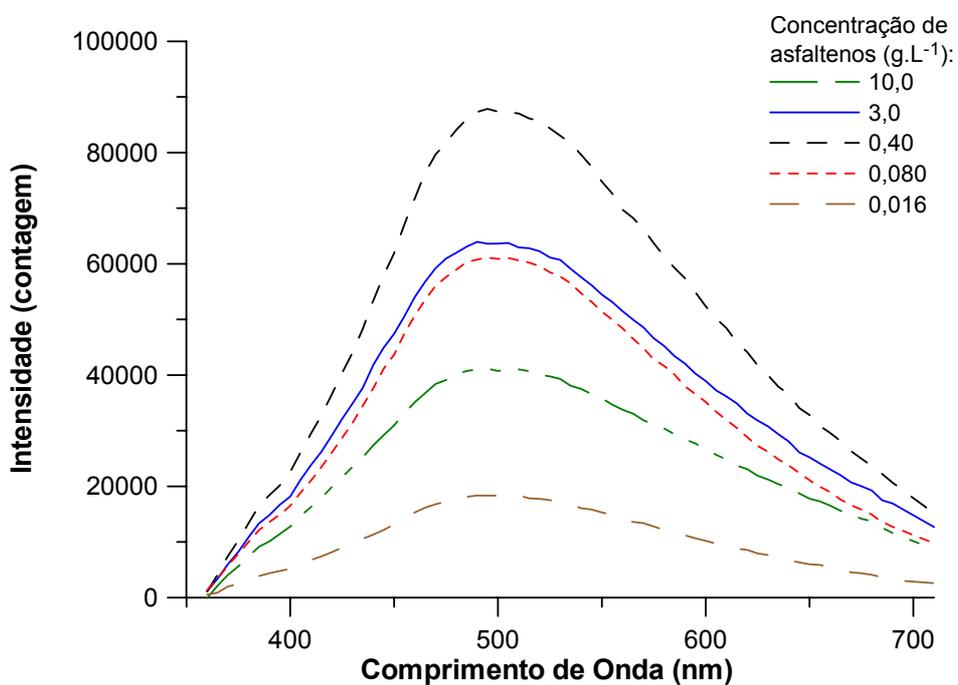


Figura 6.3. Espectros de emissão (excitação a 350 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 2).

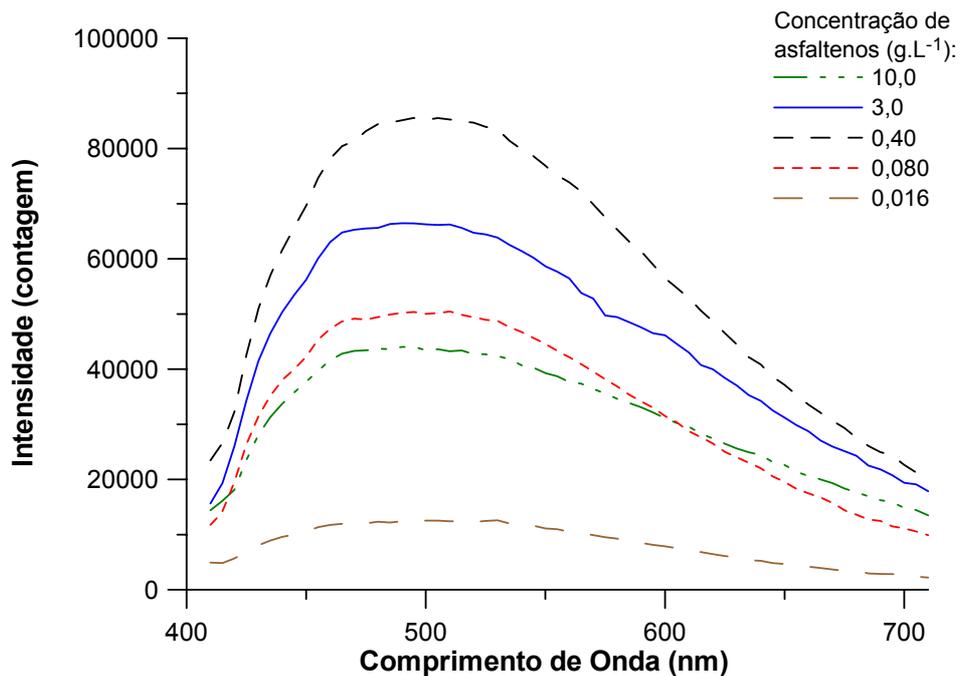


Figura 6.4. Espectros de emissão (excitação a 400 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 3).

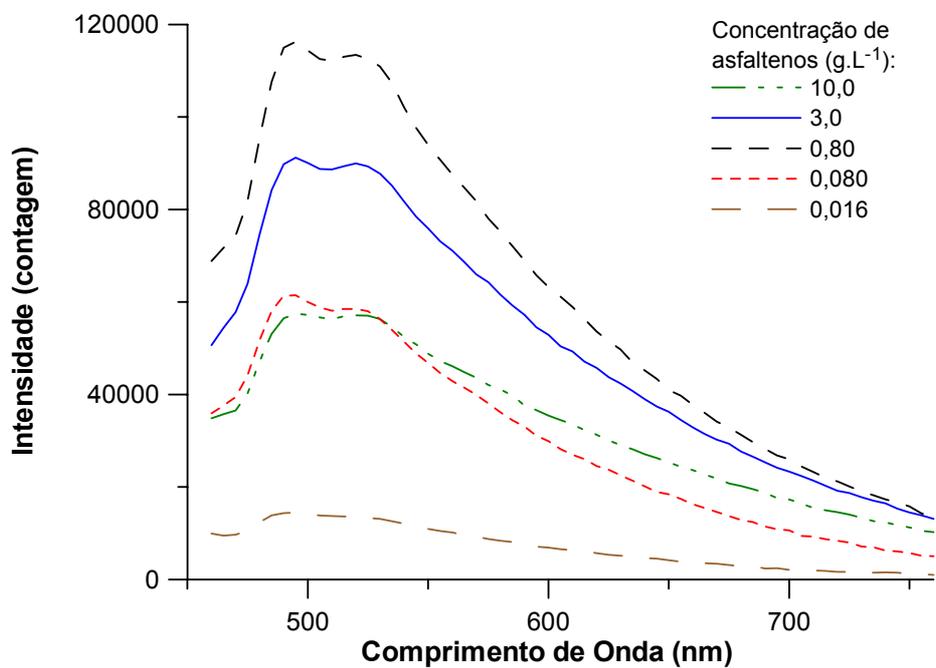


Figura 6.5. Espectros de emissão (excitação a 450 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 4).

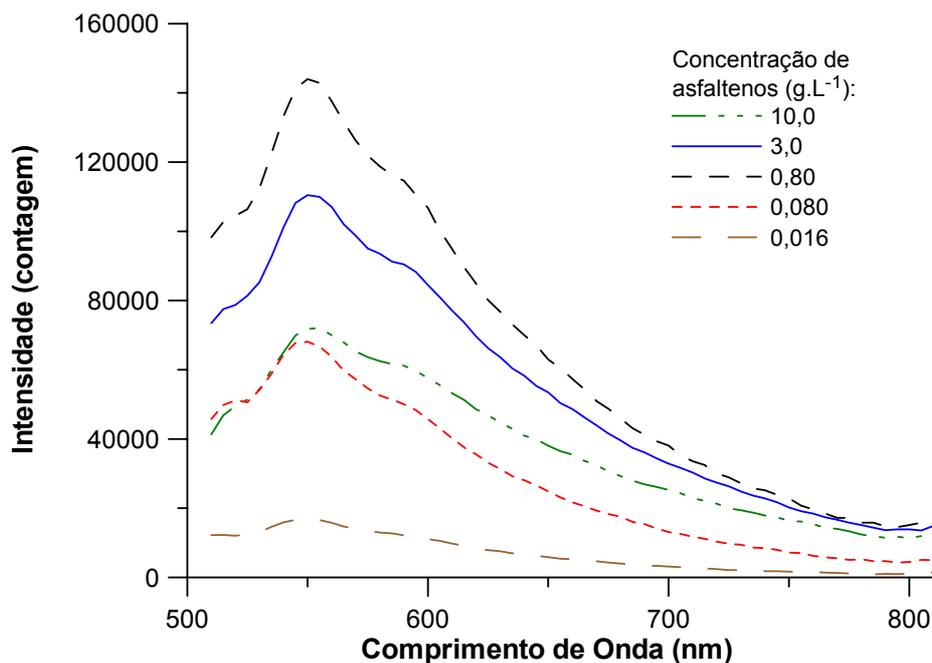


Figura 6.6. Espectros de emissão (excitação a 500 nm) de asfaltenos em várias concentrações em tolueno (Experimento 5).

concentração de um fluoróforo deveria fazer com que a intensidade de fluorescência se aproximasse assintoticamente de um valor máximo ($= I_0 \cdot \phi$). Os experimentos foram sempre conduzidos analisando a radiação emitida na face frontal da cubeta, o que elimina a possibilidade de estar ocorrendo efeito filtro interno. Isto indica que este comportamento é consequência dos fenômenos de transferência de energia entre as moléculas de asfaltenos. A auto-supressão de fluorescência ou a formação de excímeros de menor rendimento quântico que as moléculas dissociadas são eventos que tendem a se acelerar com o crescimento da concentração, oferecendo caminhos alternativos à fluorescência para o decaimento do estado excitado. A partir de $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ o retorno ao estado fundamental das moléculas de asfaltenos excitadas passa a ocorrer preferencialmente por transferência de energia, em detrimento da emissão de radiação.

Espectros de absorção no ultravioleta / visível de soluções de asfaltenos de $0,004 \text{ g.L}^{-1}$ a 10 g.L^{-1} em tolueno foram obtidos e se encontram na Figura 6.7. A região estudada foi de 290 nm (comprimento de onda no qual o solvente já não mais absorve

radiação) a 800 nm. Como esperado, os espectros de absorção igualmente não apresentam nenhuma estrutura que possa ser atribuída a um grupo cromóforo isolado ou transição eletrônica em particular. A absorção de radiação cresce monotonamente com a diminuição do comprimento de onda, fazendo com que a capacidade de detecção do espectrofotômetro se esgotasse para valores acima de 290 nm. Este foi o caso das soluções a 1,0 g.L⁻¹ a 10 g.L⁻¹, cujos respectivos espectros começam em 430 nm e 600 nm.

A partir dos dados de absorção no ultravioleta / visível foram construídas curvas de calibração nos comprimentos de onda correspondentes aos de excitação selecionados para os Experimentos de 1 a 5 (Tabela 6.1). Os pontos experimentais mostrados para cada comprimento de onda são aqueles em que a relação entre concentração mássica e absorbância mantém-se linear. Adaptando a Lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon b C \quad (6.1)$$

onde A é a absorbância de solução, ϵ é a absorvidade mássica dos asfaltenos (em L.g⁻¹.cm⁻¹), b é o caminho óptico (no caso, 0,1 cm), e C é a concentração mássica dos

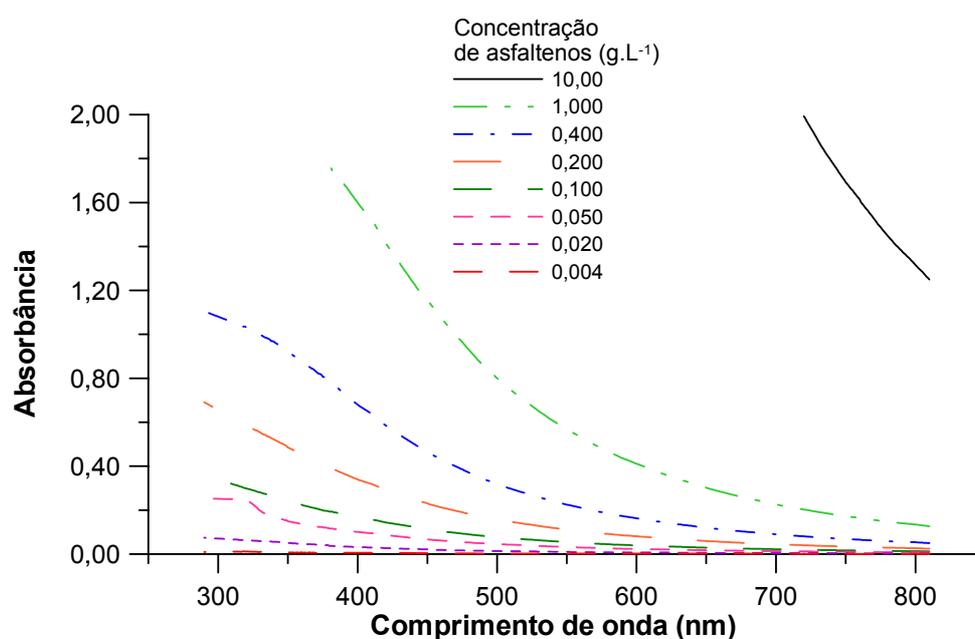


Figura 6.7. Espectros de absorção no ultravioleta / visível de asfaltenos em várias concentrações em tolueno.

asfaltenos na solução. As absorptividades mássicas puderam então ser estimadas com o auxílio da Equação 6.1 e das equações de ajuste pelo método dos mínimos quadrados presentes nas legendas da Figura 6.8 (Tabela 6.2). A passagem pela origem das retas da Figura 6.8 foi forçada de forma a satisfazer a Equação 6.1.

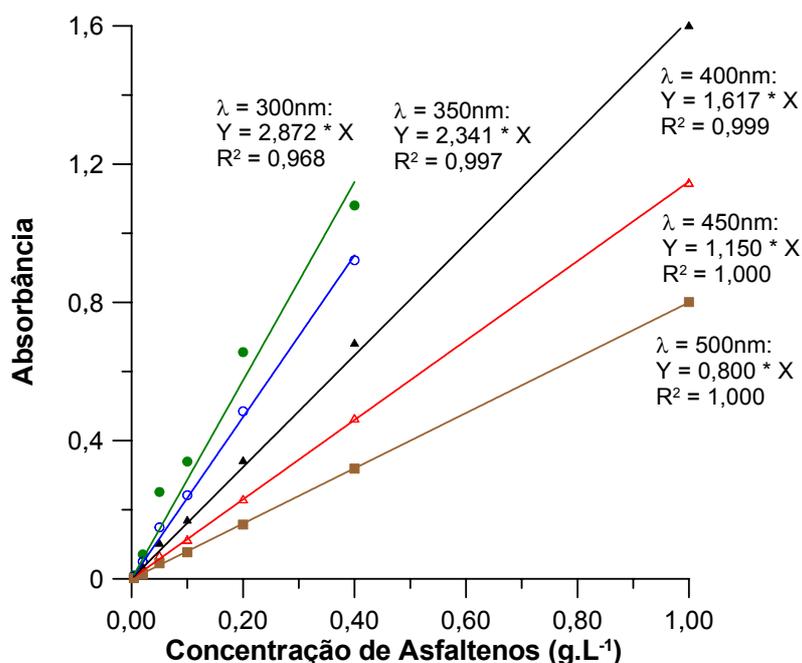


Figura 6.8. Curvas de calibração para absorção no ultravioleta em função da concentração de asfaltenos referentes a cada um dos comprimentos de onda de excitação usados nos Experimentos 1 a 5.

Tabela 6.2

Absortividade mássica de asfaltenos em tolueno em função do comprimento de onda.

λ (nm)	ε ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$) (*)
300	28,72
350	23,41
400	16,17
450	11,50
500	7,999

(*) $b = 0,1$ cm

O processo de supressão de fluorescência em função da concentração do supressor é convenientemente estudado por meio de gráficos de Stern-Volmer, conforme mostrado na Seção 2.5. As soluções de asfaltenos em estudo não são, evidentemente, opticamente diluídas como requer a Equação 2.27, mas o rendimento quântico ϕ pode ser obtido da Equação 2.18. Relembrando:

$$I = \phi F \alpha (1 - 10^{-\varepsilon b C}) \quad (2.18)$$

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_Q \tau_0 [A] = 1 + K_{SV} [A] \quad (2.26)$$

onde K_{SV} é a constante de Stern-Volmer. Isolando ϕ na Equação 2.18 e substituindo na Equação 2.26, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\phi} &= \frac{1}{\phi_0} + \frac{K_{SV}}{\phi_0} [A] \quad \therefore \quad \frac{F \alpha (1 - 10^{-\varepsilon b C})}{I} = \frac{1}{\phi_0} + \frac{K_{SV}}{\phi_0} [A] \\ \frac{1 - 10^{-\varepsilon b C}}{I} &= \frac{1}{F \alpha \phi_0} + \frac{K_{SV}}{F \alpha \phi_0} [A] = \frac{1}{F \alpha \phi_0} + \frac{K_{SV}}{F \alpha \phi_0 \bar{M}} C \end{aligned}$$

onde \bar{M} é a massa molecular média dos asfaltenos. Definindo o rendimento quântico relativo em diluição infinita como $\phi_{r0} = F \alpha \phi_0$, tem-se

$$\frac{1 - 10^{-\varepsilon b C}}{I} = \frac{1}{\phi_r} = \frac{1}{\phi_{r0}} + \frac{K_{SV}}{\phi_{r0} \bar{M}} C \quad (6.2)$$

A integração dos espectros de fluorescência com excitação a 300 nm a 500 nm (Figuras 6.2 a 6.6) fornece áreas proporcionais à quantidade de fótons emitidos em cada um destes experimentos. Com os dados da Tabela 6.2 é possível construir gráficos de Stern-Volmer e, desta forma, compreender melhor como se comporta a diminuição da fluorescência com o aumento da concentração de asfaltenos. Os cinco gráficos se encontram superpostos na Figura 6.9 e percebe-se que os pontos experimentais nem de longe exibem um comportamento linear ao longo de todas as concentrações

investigadas. Existe linearidade somente considerando concentrações de no máximo 0,4 g.L⁻¹ de asfaltenos em tolueno, acima da qual foram observadas curvas de concavidade para baixo em todos os comprimentos de onda de excitação. Levando-se em conta somente o trecho linear entre o inverso do comprimento de onda relativo (ϕ_r^{-1}) e a concentração, os pontos foram ajustados por uma reta pelo método dos mínimos quadrados com coeficientes de determinação (R^2) próximos de 1.

Através dos coeficientes linear e angular das retas de ajuste os valores de ϕ_{r0} e K_{SV} / \bar{M} foram estimados e encontram-se na Tabela 6.3. Nota-se que K_{SV} / \bar{M} cai quase à metade de 300 nm a 500 nm, aparentemente tendendo a se estabilizar para comprimentos de onda de excitação superiores. Este comportamento pode ser explicado tanto pela diminuição de K_{SV} quanto pelo aumento de \bar{M} . Quanto maior o comprimento de onda, menor é a energia do fóton, e portanto menor deve ser a diferença de energia entre os orbitais HOMO da LUMO da molécula para que esta absorva a radiação. Esta

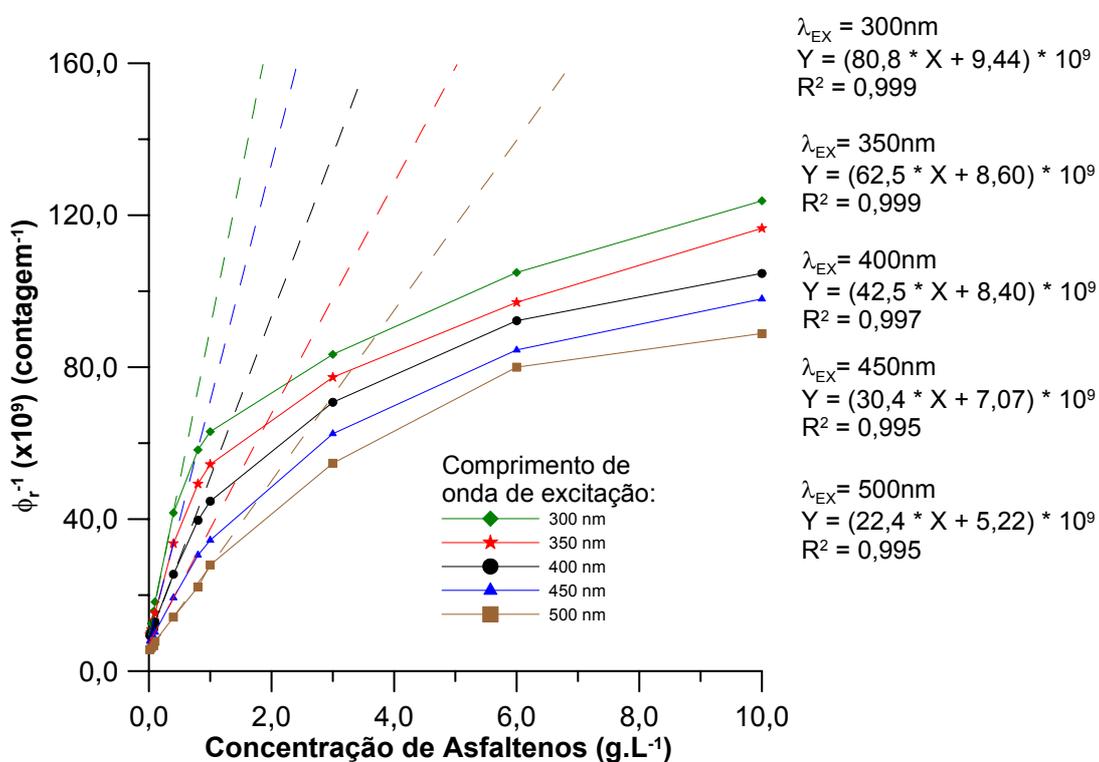


Figura 6.9. Gráficos de Stern-Volmer nos cinco comprimentos de onda de excitação investigados.

diferença de energia é tão menor quanto maior for o grau de policondensação do grupo cromóforo. Em outras palavras, radiações de comprimento de onda maiores excitarão seletivamente grupos cromóforos mais policondensados. Pelo mesmo raciocínio, existirão cada vez menos alternativas para a liberação da energia absorvida por transferência de energia, já que esta precisa ocorrer para moléculas com diferença HOMO – LUMO ainda menor. Isto favorece o caminho de retorno ao estado fundamental por fluorescência, o que se revela na forma de constantes de Stern-Volmer progressivamente menores. Como moléculas de asfaltenos maiores são capazes de acomodar sistemas poliaromáticos cada vez mais conjugados, a massa molecular média dos asfaltenos que absorvem energia cresce junto com o comprimento de onda da radiação. Desta forma, tanto a diminuição do numerador, quanto o aumento do denominador de K_{SV} / \bar{M} , com o aumento do comprimento de onda de excitação são observações esperadas.

No Capítulo 2, Seção 2.5 foi comentado que, com gráficos de Stern-Volmer entre o inverso da intensidade (I^{-1}) e a concentração do supressor, não é possível assegurar se a linearidade indica supressão estática ou dinâmica. Sabendo que a constante de velocidade dos processos de supressão de fluorescência (k_Q) é igual a

$$k_Q = \frac{K_{SV}}{\tau} = \frac{(K_{SV} / \bar{M}) \bar{M}}{\tau} \quad (6.3)$$

e empregando estimativas bastante conservadoras para a massa molecular média e para o tempo de vida da fluorescência dos asfaltenos ($\bar{M} = 500$ Da, $\tau = 2 \times 10^{-9}$ s), os k_Q 's foram estimados e listados na Tabela 6.3. Os valores de k_Q são duas ordens de magnitude maiores que difusividades em meio líquido típicas. Como a supressão dinâmica é um processo difusivamente controlado, então valores da ordem de 10^{12} L.mol⁻¹.s⁻¹ só serão encontrados se a supressão estática for predominante.

Como já foi citado, GROENZIN e MULLINS (1999, 2000) relataram que na concentração de 0,06 g.L⁻¹ de asfaltenos em tolueno já existem sinais do aparecimento de dímeros em solução. Na verdade, em se tratando de um equilíbrio químico, deve-se

supor que existirão associações de asfaltenos em qualquer concentração, por menor que ela seja. Por outro lado, a concentração em torno de 0,4-0,8 g.L⁻¹ de asfaltenos em tolueno parece representar uma concentração crítica, acima da qual os coeficientes angulares K_{SV} / \overline{M} são progressivamente menores. Isto significa que em concentrações superiores a esta a diminuição da fluorescência passa a ocorrer num ritmo menor que o esperado com base nos valores iniciais de K_{SV} / \overline{M} . A relação entre este comportamento e o fenômeno da agregação dos asfaltenos em solução precisa ser melhor investigada, a partir de um olhar mais profundo nos dados experimentais já obtidos.

Tabela 6.3

Comprimentos de onda de excitação e respectivos intervalos de comprimento de onda de emissão empregados no estudo da fluorescência de soluções de asfaltenos em tolueno.

λ_{Ex} (nm)	ϕ_{r0} (contagem)	K_{SV} / \overline{M} (L.g ⁻¹)	k_Q (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
300	1,06×10 ⁸	8,56	2,14×10 ¹²
350	1,16×10 ⁸	7,27	1,82×10 ¹²
400	1,19×10 ⁸	5,06	1,26×10 ¹²
450	1,41×10 ⁸	4,30	1,07×10 ¹²
500	1,92×10 ⁸	4,67	1,07×10 ¹²

7 ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA EM FACE FRONTAL

7.1 Materiais e Métodos

Foram preparadas soluções dos mesmos asfaltenos do petróleo Marlim, todas a $0,10 \text{ g.L}^{-1}$, em tolueno e ciclohexano e em misturas destes dois solventes nas proporções de 80%v/v, 60%v/v e 40%v/v e 20%v/v de tolueno. Em razão da dificuldade em se dissolver asfaltenos em ciclohexano as soluções em misturas de tolueno e ciclohexano foram preparadas a partir da mesma solução de $0,10 \text{ g.L}^{-1}$ de asfaltenos em tolueno, através da evaporação deste solvente por um fluxo suave de nitrogênio a temperatura ambiente. Quando se atingia o volume desejado adicionava-se ciclohexano até restituir à solução o seu volume inicial. No caso da solução em ciclohexano a solução em tolueno era concentrada até o limiar de precipitação dos asfaltenos, quando então o volume original era reconstituído com ciclohexano. Todas as soluções eram agitadas antes da leitura dos respectivos espectros de fluorescência.

O espectrômetro de luminescência Spex DM3000 foi novamente empregado, com a mesma configuração para o sistema ótico e os mesmos parâmetros para aquisição de espectros dos experimentos descritos no Capítulo 6. Os espectros de emissão das soluções foram adquiridos com excitação em 290 e 390 nm e varreduras da fluorescência de 310 a 610 nm, e 410 a 710 nm, respectivamente.

7.2 Resultados e Discussão

Os resultados e as hipóteses traçadas no estudo anterior demonstraram a necessidade de pesquisar outras formas de evidenciar, via fluorescência, o fenômeno da micelização dos asfaltenos. MOSCHOPEDIS *et al.* (1976) mostraram que a massa molecular de asfaltenos medida por VPO diminui com o aumento da constante dielétrica do solvente. Quanto maior a polaridade do solvente, maior seria a capacidade deste

solvatar as moléculas cada vez maiores e mais polares de asfaltenos, conforme se caminha na direção do centro do agregado. O problema de aplicar esta abordagem reside na dificuldade em isolar o fenômeno das associações, ou seja, garantir que somente a capacidade de solvatação do meio está sendo alterada e que a troca do solvente interferirá o menos possível (ou, pelo menos, no mesmo grau) nos fenômenos de transferência de energia e no decaimento e na estabilização da molécula excitada. Solventes empregados por MOSCHOPEDIS *et al.*, como piridina ou nitrobenzeno, foram descartados para evitar que interações específicas, como pontes de hidrogênio, que introduzissem efeitos indesejáveis nos espectros de emissão.

Assim sendo, tolueno e ciclohexano, e misturas binárias entre eles, foram escolhidos como meio ideal para assegurar uma transição suave e quase linear da constante dielétrica. A concentração dos asfaltenos escolhida foi igual a $0,10 \text{ g.L}^{-1}$, na qual a micelização ainda não se consumou (ANDERSEN e BIRDI, 1991). Foram obtidos espectros de emissão nas mesmas condições que os anteriores, com excitação em 290 nm e 390 nm, que são apresentados nas Figuras 7.1 e 7.2, respectivamente. Em ambos percebe-se uma queda substancial da fluorescência quando se parte de tolueno para ciclohexano, que se manifesta continuamente quando a excitação ocorre em 390 nm, e somente a partir 40% de ciclohexano com excitação em 290 nm. Na Tabela 7.1, onde se encontram listadas várias propriedades físicas dos dois solventes em questão, percebe-se que a constante dielétrica do tolueno é maior que a do ciclohexano, o que, além da aromaticidade, tornaria o primeiro mais apto a solvatar moléculas de asfaltenos e inibir associações entre eles. Com o aumento da proporção de ciclohexano na mistura os asfaltenos tendem a preferencialmente se associar e, quando excitados, transferir a energia adquirida para os sistemas aromáticos mais policondensados. Da mesma maneira que no experimento anterior, isto se reflete na queda do rendimento quântico médio. Também concordando com as observações anteriores, esta diminuição da intensidade de fluorescência é mais intensa e bem definida com a excitação em 390 nm, pois asfaltenos mais policondensados são mais difíceis de solubilizar e têm maior propensão a se associar que os asfaltenos menores, excitados em 290 nm. Logo, a queda do rendimento quântico não é observada nos espectros das soluções com menor

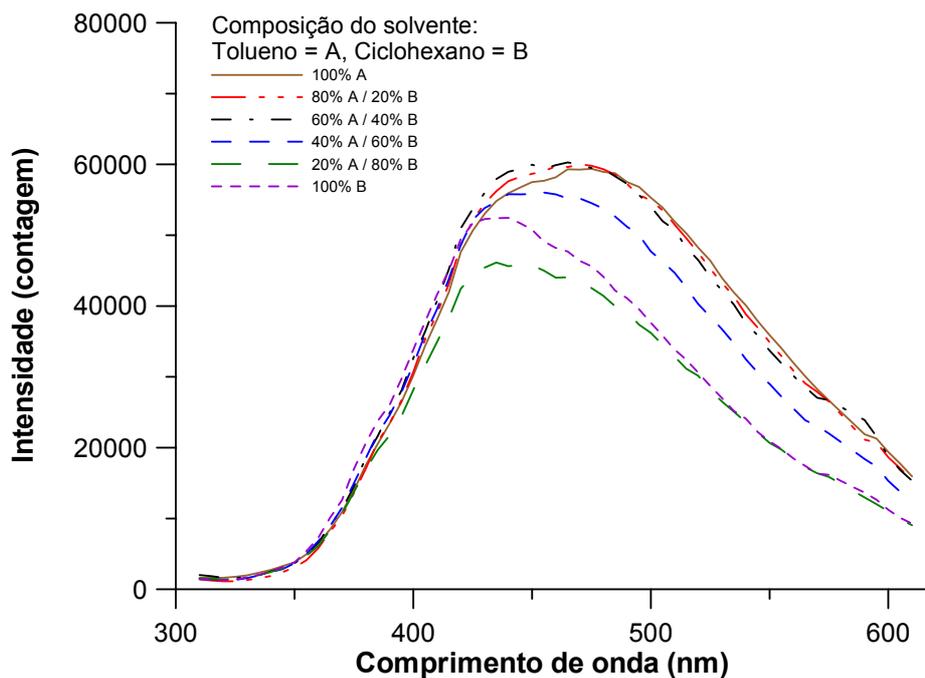


Figura 7.1. Espectros de emissão (excitação a 290 nm) de asfaltenos ($0,10 \text{ g.L}^{-1}$) em misturas de tolueno (A) e ciclohexano (B) em várias proporções.

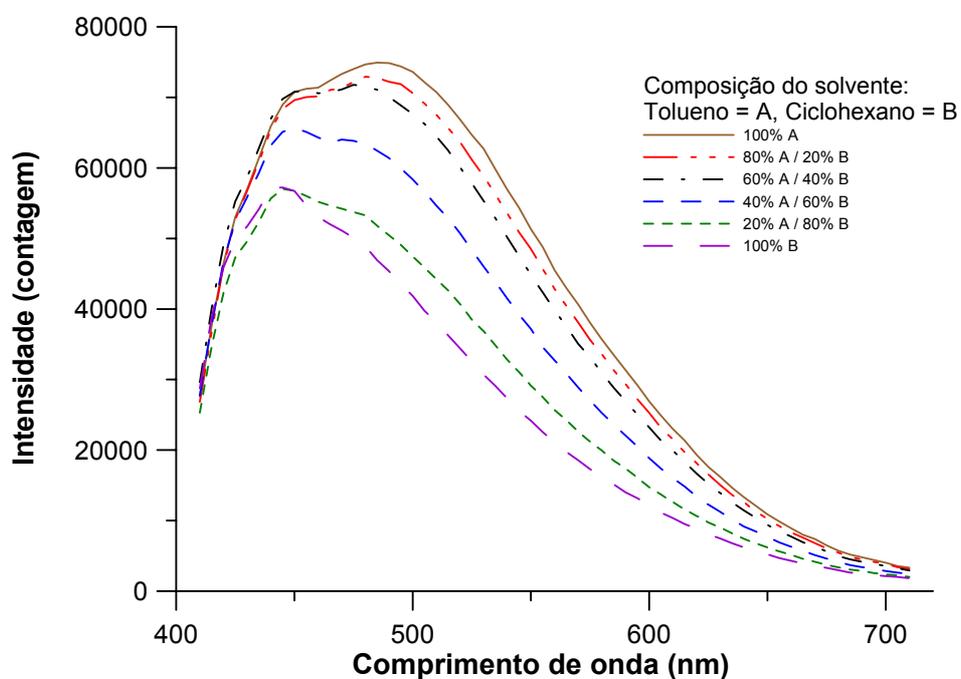


Figura 7.2. Espectros de emissão (excitação a 390 nm) de asfaltenos ($0,10 \text{ g.L}^{-1}$) em misturas de tolueno (A) e ciclohexano (B) em várias proporções.

Tabela 7.1

Diversas constantes físicas do tolueno e do ciclohexano.

Propriedade	Tolueno	Ciclohexano
Massa molecular	92,14	84,16
Densidade a 25°C	0,8623	0,7739
Índice de refração a 25°C	1,4941	1,4235
Ponto de fusão (°C)	-94,9	6,6
Ponto de ebulição (°C)	110,6	80,7
Constante dielétrica a 25°C	2,379	2,015
Viscosidade a 17°C (cp)	0,61	1,02

proporção de ciclohexano da Figura 7.1. Há apenas um ligeiro deslocamento ipsocrômico, decorrente provavelmente do fato do ciclohexano estabilizar com menor eficiência as moléculas no estado excitado.

Os resultados obtidos neste experimento serviram também como uma primeira evidência de que a redução do rendimento quântico devido ao aumento da proporção de ciclohexano na mistura se dá por supressão estática, ou seja, através de complexos ou aglomerados formados no estado fundamental, e não por supressão dinâmica, via formação de excímeros fluorescentes. Na supressão dinâmica é necessário que a molécula depois de excitada se encontre com outra, tornando este fenômeno dependente da viscosidade do solvente. Caso a perda de fluorescência se devesse a um processo predominantemente dinâmico, ela ocorreria principalmente nas concentrações de tolueno mais altas, já que este é menos viscoso que o ciclohexano (ver Tabela 7.1). Só se verifica inversão na tendência geral nos espectros das soluções em 80% e 100% de ciclohexano excitados em 290 nm (Figura 7.1), quando é provável que o efeito da viscosidade e da supressão dinâmica se tornem preponderantes.

8 SELEÇÃO DE MODELOS DE AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO A PARTIR DE DADOS DE FLUORESCÊNCIA

Os resultados dos experimentos descritos nos Capítulos 6 e 7 permitem atribuir às associações um papel de destaque no retorno ao estado fundamental das moléculas de asfaltenos excitadas. Foi demonstrado que a espectroscopia de fluorescência é uma ferramenta interessante para o estudo do fenômeno de agregação, o qual pode ser descrito por um modelo que una intensidade de emissão, concentração e associação. No Capítulo 2 foi apresentada a equação que determina a intensidade de fluorescência em função da concentração de um fluoróforo:

$$I = \phi_r \left(1 - 10^{-\varepsilon b[A]} \right) \quad (2.18)$$

onde ϕ_r é o rendimento quântico relativo ($= \phi F \alpha$), ε é a absorvidade molar no comprimento de onda de excitação e $[A]$ é a concentração molar de um fluoróforo A qualquer. A Equação 2.18 é válida somente na presença de um único fluoróforo. Na presença de outras substâncias fluorescentes a intensidade total será dada pelo somatório das contribuições de cada espécie fluorescente:

$$I = I_1 + I_2 + \dots \quad (8.1)$$

$$I = \phi_{r1} f_1 \left(1 - 10^{-\varepsilon_1 b [Asf_1]} \right) + \phi_{r2} f_2 \left(1 - 10^{-\varepsilon_2 b [Asf_2]} \right) + \dots \quad (8.2)$$

Na Equação 8.2, f_1, f_2, \dots são as frações da radiação absorvida por Asf_1, Asf_2, \dots , respectivamente, sendo Asf_i s as moléculas de asfaltenos. Como primeira hipótese simplificadora adota-se que as propriedades espectroscópicas da fração são bem descritas por uma única molécula média A_1 . Como já se sabe que as associações suprimem a fluorescência dos asfaltenos, pode-se supor que elas dão origem a espécies de menor rendimento quântico. As diversas espécies presentes em solução estão ligadas entre si por equilíbrios de associação, na forma:



onde A_2, A_3, \dots são dímeros, trímeros, etc., ou seja, agregados de asfaltenos, e os K_i s são as constantes de equilíbrio de cada uma das etapas de agregação. Como segunda hipótese simplificadora supõe-se agora que as propriedades espectroscópicas são as mesmas para todos os agregados. Desta forma a Equação 8.2 torna-se em

$$I = \phi_{r1} f_1 \left(1 - 10^{-\varepsilon_1 b [A_1]}\right) + \phi_{rS} f_S \left(1 - 10^{-\varepsilon_S b [A_S]}\right) \quad (8.6)$$

Na equação acima o índice S faz referência às espécies agregadas. Colocando em termos de concentração mássica (ver Anexo 2):

$$I = \frac{C_1}{C_T} \phi_{r1} \left(1 - 10^{-\varepsilon_M b C_1}\right) + \left(1 - \frac{C_1}{C_T}\right) \phi_{rS} \left(1 - 10^{-\varepsilon_M b (C_T - C_1)}\right) \quad (8.7)$$

onde C_1 é a concentração mássica dos asfaltenos não-associados, ϕ_{r1} e ϕ_{rS} são os rendimentos quânticos de fluorescência dos asfaltenos não-associados e associados, respectivamente, e ε_M é a absorvidade mássica dos asfaltenos no comprimento de onda de excitação ($= \varepsilon / \bar{M}$, onde \bar{M} é a massa molecular média dos asfaltenos). Os termos $[C_1/C_T]$ e $[1 - C_1/C_T]$ representam as frações de radiação incidente absorvida pelos asfaltenos não-associados e associados, respectivamente. Caso os agregados não sejam fluorescentes a Equação 8.7 reduz-se a

$$I = \frac{C_1}{C_T} \phi_{r1} \left(1 - 10^{-\varepsilon_M b C_1}\right) \quad (8.8)$$

A concentração de asfaltenos “monoméricos” (C_1) não é conhecida de antemão, mas pode ser estimada a partir de modelos de associação. No Capítulo 3 foram abordados os modelos de formação de agregados por constantes de equilíbrio, segundo as Equações 8.3 a 8.5, que parecem descrever adequadamente as associações dos asfaltenos por empilhamento (*stacking*). O modelo de múltiplos equilíbrios com

constantes de equilíbrio similares (ver Seção 3.3.2) possibilita a obtenção de estimativas para diversas propriedades importantes de sistemas associativos, como a concentração total de agregados (S), os graus de agregação médios em número (\overline{N}_n) e em massa (\overline{N}_w). A concentração de espécies não-associadas é determinada pela seguinte equação (ver Anexo 2).

$$C_1 = \frac{1}{K/\overline{M}} + \frac{1 - \sqrt{1 + 4(K/\overline{M})C_T}}{2(K/\overline{M})^2 C_T} \quad (8.9)$$

onde $K = K_1 = K_2 = K_3 = \dots$

No caso particular da associação dos asfaltenos ocorrer predominantemente até os dímeros ($n = 2$) vale a Equação 8.10 (ver Anexo 2).

$$C_1 = \frac{\sqrt{1 + 8(K/\overline{M})C_T} - 1}{4(K/\overline{M})} \quad (8.10)$$

Foram testados quatro modelos para descrever a relação entre intensidade de fluorescência e concentração mássica de asfaltenos em tolueno. A denominação deles se encontra na Tabela 8.1 e cada um resulta de determinada combinação de hipóteses quanto ao grau máximo de associação dos asfaltenos (valor de n) e quanto às propriedades luminescentes dos agregados de asfaltenos (valore de ϕ_{rS}):

NiFi1 \equiv agregados de asfaltenos fluorescentes ($\phi_{rS} \neq 0$) com associação infinita ($n = \infty$;
Equações 8.7 e 8.9, três constantes ajustáveis);

N2Fi1 \equiv agregados de asfaltenos fluorescentes ($\phi_{rS} \neq 0$) com formação de dímeros
($n = 2$; Equações 8.7 e 8.10, três constantes ajustáveis);

NiFi0 \equiv agregados de asfaltenos não-fluorescentes ($\phi_{rS} = 0$) com associação infinita
($n = \infty$; Equações 8.8 e 8.9, duas constantes ajustáveis);

N2Fi0 \equiv agregados de asfaltenos não-fluorescentes ($\phi_{rS} = 0$) com formação de dímeros
($n = 2$; Equações 8.8 e 8.10, duas constantes ajustáveis).

Tabela 8.1

Características dos modelos testados para descrição da intensidade de fluorescência em função da concentração mássica de asfaltenos.

Denominação do modelo	Hipóteses		Equações usadas	Constantes ajustáveis
	Quanto às propriedades fluorescentes dos agregados	Quanto ao grau máximo de agregação		
NiFi1	$\phi_{rS} \neq 0$	$n = \infty$	8.7 e 8.9	$\phi_{r1}, \phi_{rS}, K/\overline{M}$
N2Fi1	$\phi_{rS} \neq 0$	$n = 2$	8.7 e 8.10	$\phi_{r1}, \phi_{rS}, K/\overline{M}$
NiFi0	$\phi_{rS} = 0$	$n = \infty$	8.8 e 8.9	$\phi_{r1}, K/\overline{M}$
N2Fi0	$\phi_{rS} = 0$	$n = 2$	8.8 e 8.19	$\phi_{r1}, K/\overline{M}$

Os modelos foram selecionados de acordo com a variância dos resíduos. Uma rotina de máxima verossimilhança foi implementada em Matlab e utilizada para a estimação dos parâmetros ótimos e dos respectivos intervalos de confiança a 95%, além do cálculo de propriedades (ver Anexo 3).

Intensidades totais de fluorescência em função da concentração foram estimadas pelos quatro modelos testados: NiFi1, N2Fi1, NiFi0 e N2Fi0. As estimativas proporcionadas por cada modelo são confrontadas com as intensidades de fluorescência experimentais na Figura 8.1. Observa-se que nos dois modelos com duas constantes ajustáveis (NiFi0 e N2Fi0) o ajuste é pobre, muito embora ambos sejam capazes de prever a queda na intensidade de fluorescência emite por soluções de concentração de asfaltenos a partir de 0,40 g.L⁻¹. Os dois modelos com três constantes ajustáveis (NiFi1 e N2Fi1) permitiram ajustes sensivelmente superiores, tendo sido obtidos resultados semelhantes para todos os demais comprimentos de onda de excitação. Isto indica que os asfaltenos permanecem fluorescentes mesmo após a agregação, ainda que com um rendimento quântico diferente.

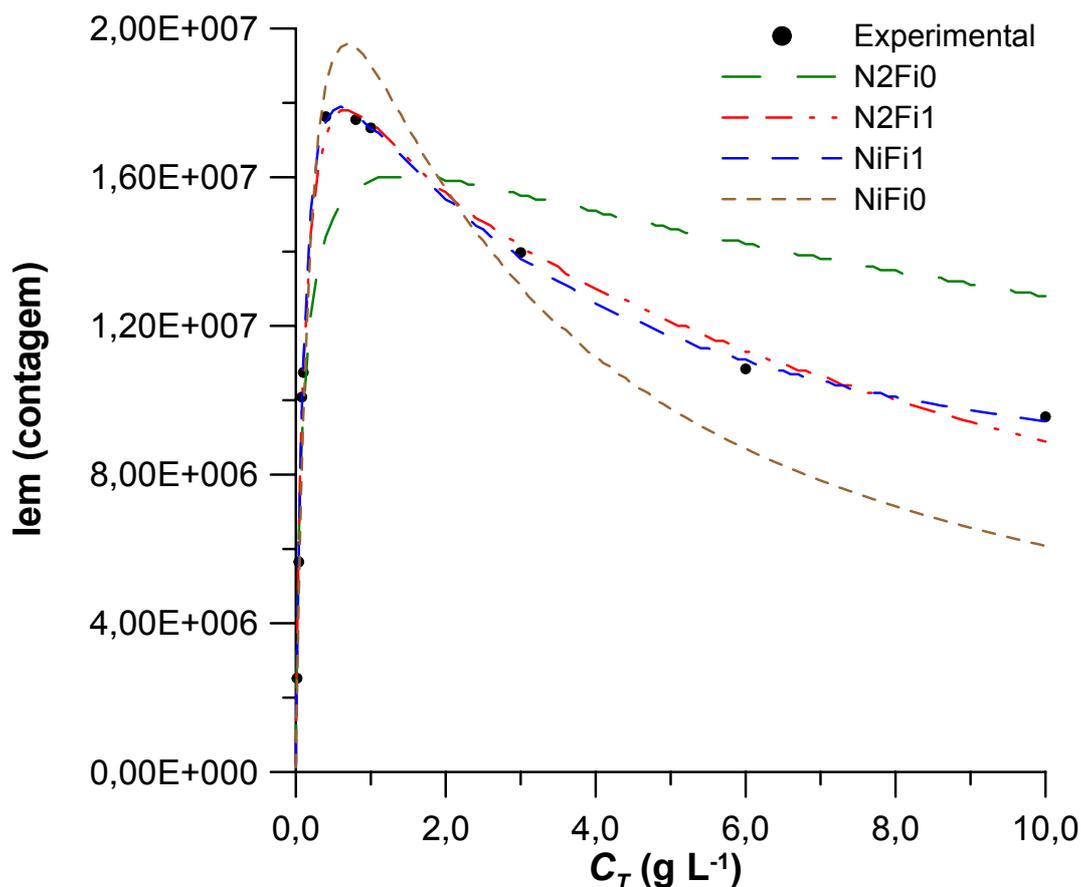


Figura 8.1. Intensidade total de fluorescência experimental (pontos em preto) e estimada pelos modelos testados (excitação a 400 nm) em função da concentração mássica de asfaltenos em tolueno (linhas).

A variância dos resíduos resultante do ajuste com os quatro modelos para a intensidade de fluorescência dos asfaltenos em função da concentração pode ser encontrada da Tabela 8.2. O modelo NiFi1, que pressupõe que tanto asfaltenos não-associados quanto associados são fluorescentes e que a associação se dá por meio de múltiplos equilíbrios, é aquele que ofereceu a menor variância dos resíduos. Mesmo em relação ao modelo N2Fi1, que supõe que os asfaltenos formam dímeros fluorescentes e que oferece o segundo melhor ajuste, a variância dos resíduos de NiFi1 é de 52% a 302% menor. Assim sendo, não se pode ignorar a existência de graus de associação de asfaltenos maiores que 2.

Com o auxílio da rotina em Matlab foram determinados os rendimentos quânticos relativos dos asfaltenos não-associados (ϕ_{r1}), dos agregados de asfaltenos (ϕ_{rS}) e as razões entre constante de equilíbrio de associação e massa molecular média dos asfaltenos (K / \overline{M}), bem como os respectivos intervalos de confiança a 95%, para o modelo NiFi1 e os cinco comprimentos de onda de excitação estudados. Os valores foram listados na Tabela 8.3. Os intervalos de confiança representam entre 6% e 26% do valor do respectivo parâmetro, com uma média de 11%. O rendimento quântico dos agregados é de 17 a 36 vezes menor que o das espécies isoladas, tendo o primeiro a tendência de crescer com o aumento do comprimento de onda de excitação e o segundo, a tendência de diminuir.

A razão K / \overline{M} também tende a diminuir com o aumento do comprimento de onda de excitação, mas este comportamento merece uma reflexão maior. A constante de equilíbrio e a massa molecular média em questão se restringem àquelas moléculas de asfaltenos que são excitadas naquele comprimento de onda e que têm sua fluorescência suprimida. Há uma tendência de que sistemas aromáticos cada vez mais policondensados sejam seletivamente excitados na medida em que cresce o comprimento de onda excitação, logo se deve esperar que a massa molecular média destes compostos seja cada vez maior. Por sua vez a constante de equilíbrio é tal que reflete não simplesmente a associação, mas a supressão por associação. Existem alguns

Tabela 8.2

Variância dos resíduos de intensidade total de fluorescência em função do modelo e do comprimento de onda de excitação.

Modelo	Variância dos Resíduos (contagem ²)				
	$\lambda_{\text{Ex}} = 300 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{Ex}} = 350 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{Ex}} = 400 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{Ex}} = 450 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{Ex}} = 500 \text{ nm}$
NiFi1	0,125	0,0665	0,0657	0,0748	0,270
NiFi0	7,11	5,93	3,92	2,51	2,40
N2Fi1	0,217	0,173	0,264	0,170	0,412
N2Fi0	2,46	3,97	5,48	8,23	10,3

Tabela 8.3.

Parâmetros otimizados e respectivos intervalos de confiança a 95% estimados para o modelo NiFil nos comprimentos de onda de excitação estudados: rendimentos quânticos relativos dos asfaltenos não-associados (ϕ_{r1}), dos agregados de asfaltenos (ϕ_{rS}) e razões [constante de equilíbrio de associação / massa molecular média dos asfaltenos] (K/\overline{M}).

λ_{Ex} (nm)	$\phi_{r1} (\times 10^9)$ (contagem)	$\phi_{rS} (\times 10^9)$ (contagem)	K/\overline{M} (L.g ⁻¹)
300	0,115 ± 0,011	0,00678 ± 0,00070	2,63 ± 0,34
350	0,121 ± 0,007	0,00651 ± 0,00054	2,04 ± 0,17
400	0,124 ± 0,007	0,00591 ± 0,00059	1,38 ± 0,11
450	0,144 ± 0,009	0,00528 ± 0,00069	1,07 ± 0,09
500	0,189 ± 0,022	0,00527 ± 0,00139	0,978 ± 0,147

mecanismos para a formação de complexos no estado fundamental, sendo a transferência de carga aquele que se acredita que seja o principal na associação dos asfaltenos. Para que um elétron se transfira de um orbital molecular para outro é preciso que o orbital LUMO de uma molécula seja de menor energia que o orbital HOMO da outra, o que neste caso pode representar moléculas, respectivamente, com menor e maior grau de aromaticidade. Por razões estéricas, é de se esperar que os complexos mais estáveis sejam aqueles formados entre moléculas de asfaltenos com sistemas aromáticos grandes e pequenos. Como há um limite para o tamanho do sistema poliaromático dos asfaltenos, conforme a aromaticidade cresce é progressivamente mais difícil uma molécula asfaltênica encontrar outra capaz de suprimir sua fluorescência essa diferença. Isto faz com que a estabilidade de um complexo formado entre uma molécula asfaltênica grande e outra pequena seja maior que a estabilidade entre uma molécula grande e outra não tão grande assim. Isso constitui um outro fator para a queda do parâmetro K/\overline{M} .

A qualidade do ajuste dos dados de intensidade de emissão total contra a concentração é ilustrada na Figura 8.2. Pode-se perceber que as estimativas de intensidade de emissão são melhores para os comprimentos de onda de excitação de 350, 400 e 450 nm, conforme já traduzia as variâncias de resíduos menores (Tabela 8.1).

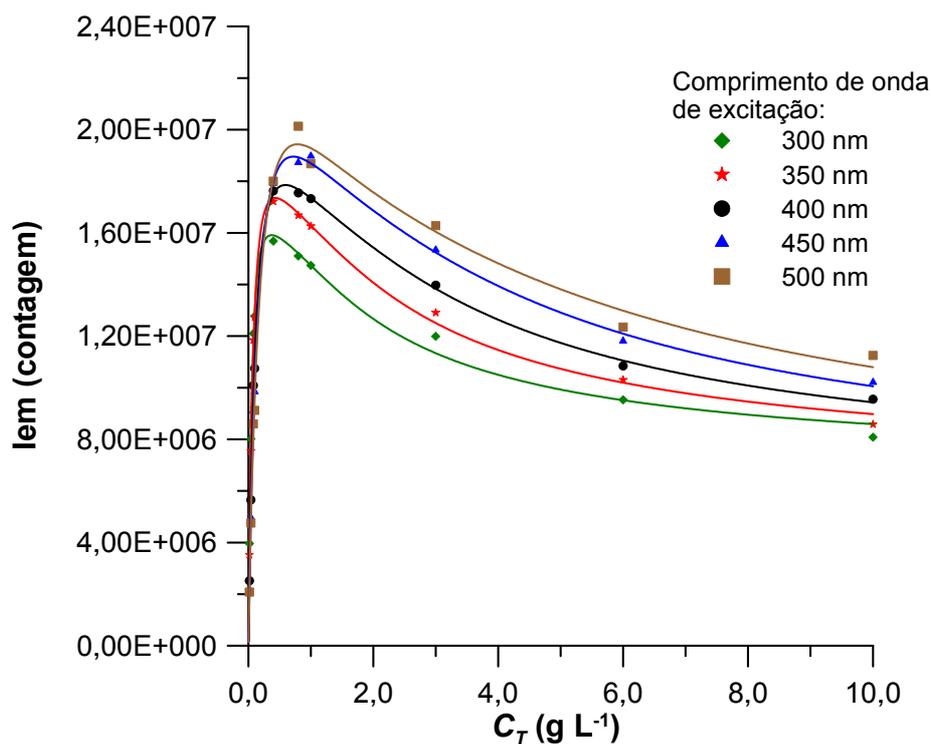


Figura 8.2. Intensidades totais de fluorescência experimentais (pontos) com vários comprimentos de onda de excitação e respectivos resultados de simulação com modelo NiFi1 (linhas) em função da concentração mássica de asfaltenos.

Como a concentração das espécies não-associadas varia de acordo com a concentração de asfaltenos, segundo a Equação 8.9, o rendimento quântico observado é aparente. Ele pode ser estimado dividindo-se a intensidade de fluorescência, determinada pela Equação 8.7, pela energia total absorvida:

$$\phi_r = \frac{\frac{C_1}{C_T} \phi_{r1} (1 - 10^{-\varepsilon_M b C_1}) + \left(1 - \frac{C_1}{C_T}\right) \phi_{rS} (1 - 10^{-\varepsilon_M b (C_T - C_1)})}{1 - 10^{-\varepsilon_M b C_T}} \quad (8.11)$$

O inverso do rendimento quântico relativo aparente (ϕ_r) experimental e simulado pela Equação 8.11 foram colocados novamente contra a concentração total de asfaltenos, em diagramas de Stern-Volmer (Figura 8.3). Os pontos, que antes só eram bem ajustados para concentrações de asfaltenos até 0,40 g.L⁻¹, agora o são para toda a faixa de concentração investigada.

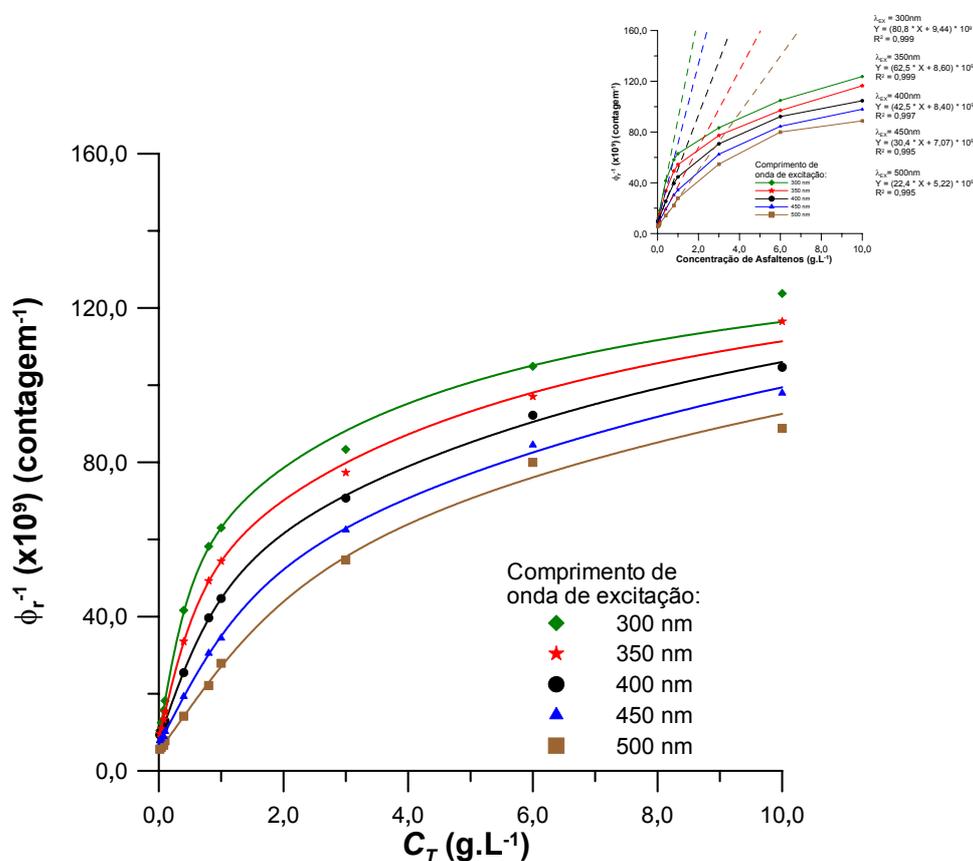


Figura 8.3. Gráficos de Stern-Volmer nos cinco comprimentos de onda de excitação investigados; pontos: dados experimentais, linhas: valores calculados a partir da Equação 8.11, modelo NiFi1. Acima dos gráficos, no detalhe, a Figura 6.9.

Como resultado da aplicação da Equação 8.9 ao longo da faixa de concentração de asfaltenos investigada, a concentração mássica dos asfaltenos “monoméricos” (C_1) foi colocada em função da concentração mássica total (Figura 8.4). Não se observa interrupção abrupta no crescimento da concentração de espécies não-associadas com a adição de asfaltenos à solução. Não se percebe, portanto, a existência de uma cmc de asfaltenos, mas sim uma diminuição suave na taxa de crescimento de C_1 contra a concentração total. Esta transição é, no entanto, mais marcante quanto menor o comprimento de onda de excitação, como efeito da elevação de K/\overline{M} . Por seu turno, a concentração mássica de asfaltenos não-associados aumenta junto com o comprimento de onda de excitação ou, em outras palavras, com o tamanho médio do sistema aromático. Isto é resultado tanto do aumento da massa molecular média dos asfaltenos excitados quanto do fato de que moléculas de asfaltenos de menor tamanho têm fluorescência suprimida ao se associarem a moléculas de maior tamanho, mas não o contrário, conforme discutido anteriormente.

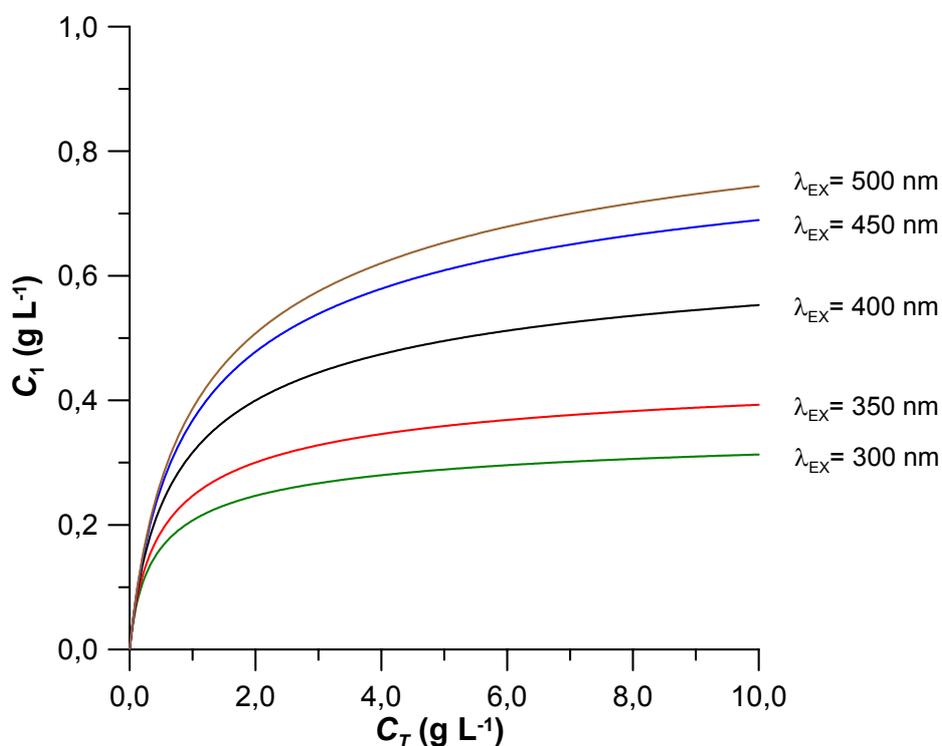


Figura 8.4. Variação da concentração mássica de asfaltenos não-associados com a concentração mássica total em vários comprimentos de onda de excitação, conforme estimado pela Equação 8.9 (modelo NiFi1).

O grau de agregação \overline{N}_n define quantas moléculas asfálticas estão presentes, em média, em cada agregado. Pode ser demonstrado que, num sistema associativo de múltiplos equilíbrios, \overline{N}_n está relacionado com a concentração total mássica de asfaltenos pela seguinte equação (ver Anexo 1):

$$\overline{N}_n = \frac{2 (K/\overline{M}) C_T}{\sqrt{1+4(K/\overline{M}) C_T} - 1} \quad (8.12)$$

A Equação 8.12 foi empregada na simulação do grau de agregação médio em número na faixa de concentração de asfaltenos estudada, com os parâmetros obtidos para o modelo NiFi1 (Figura 8.5). Os asfaltenos com sistemas aromáticos de menor tamanho (aqueles que, na média, representariam as moléculas excitadas por radiação em

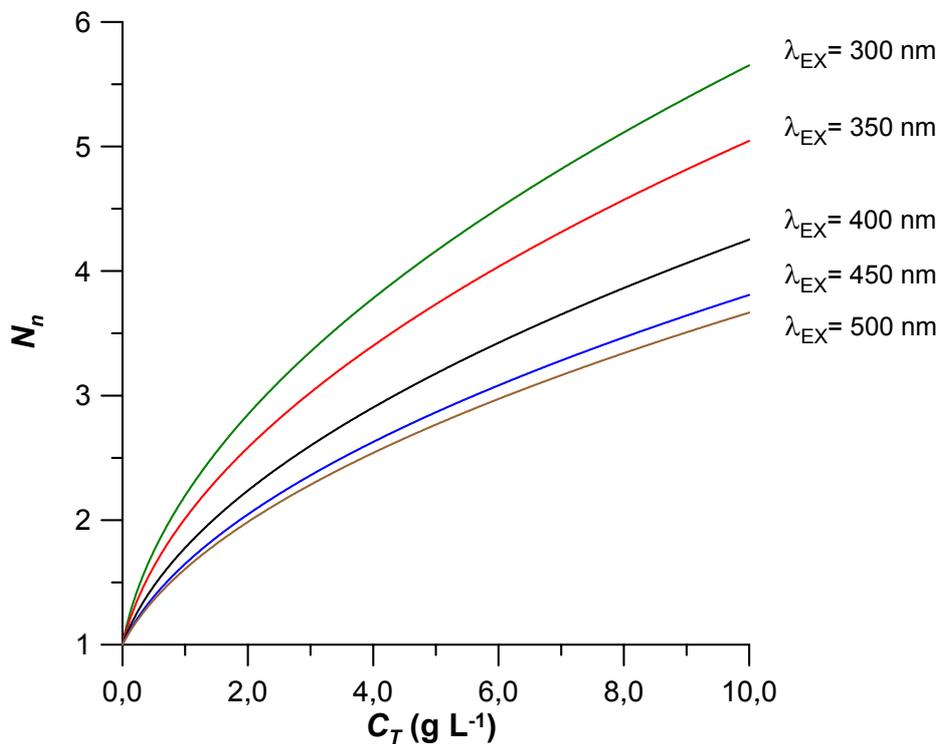


Figura 8.5. Variação da concentração mássica de asfaltenos não-associados com a concentração mássica total em vários comprimentos de onda de excitação, conforme estimado pela Equação 8.9 (modelo NiFi1).

menores comprimentos de onda) apresentam um grau de agregação maior que os asfaltenos de maior tamanho, em virtude de K / \overline{M} ser maior. Na concentração de asfaltenos de $10,0 \text{ g.L}^{-1}$ em tolueno se encontram de 3 a 6 moléculas por agregado, valores semelhantes aos encontrados em diversos trabalhos recentes da literatura (TANAKA *et al.*, 2004, EVDOKIMOV *et al.*, 2003, PACHECO-SÁNCHEZ *et al.*, 2003, YARRANTON *et al.*, 2000, NOMURA *et al.*, 1999). Novamente não há uma elevação repentina do grau de agregação numa determinada concentração, confirmando a inexistência de cmc. A agregação ocorre continuamente desde as concentrações mais baixas, como se deve esperar num sistema como esse.

O fato de não ter sido observada concentração micelar crítica revela antes de tudo a inadequação do termo “micela” ao contexto da agregação dos asfaltenos. De fato, a expressão “nano-agregado” tem sido sugerida em substituição a micela devido às diferenças existentes entre estes sistemas (MULLINS *et al.*, 2005). Em todo caso, existem poucas dúvidas quanto à existência de uma concentração crítica para os asfaltenos, na qual há uma mudança no estado de agregação. Como esta não foi percebida por fluorescência, é provável que tal mudança não envolva a formação de complexos π - π , já que o padrão de supressão não sofre nenhuma perturbação na região de $0,1\text{-}1 \text{ g.L}^{-1}$ de asfaltenos. É provável, portanto, que este novo estado na macroestrutura dos asfaltenos represente a associação entre os nano-agregados, usando o termo proposto por MULLINS, ou dos agregados primários, conforme a terminologia de TANAKA *et al.* (2004), ou ainda entre os cristalitos de DICKIE e YEN (1961).

9 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fluorescência de soluções de asfaltenos do petróleo Marlim em tolueno é menor do que a que se esperaria com base na equação clássica de relaciona intensidade fluorescente e concentração (Equação 2.18). Esse comportamento foi atribuído à supressão da fluorescência pelos próprios asfaltenos, comprovada a partir de espectros de emissão em diferentes concentrações em tolueno, e em diferentes proporções de tolueno e ciclohexano no solvente. Diagramas de Stern-Volmer (emissão total de fluorescência \times concentração mássica de asfaltenos) foram lineares para concentrações de asfaltenos em tolueno até $0,40 \text{ g.L}^{-1}$. Nesta faixa de concentração, admitindo que estivesse ocorrendo supressão dinâmica, as taxas de desativação estimadas seriam cerca de 100 maiores que taxas observadas em processos difusionais. Excímeros não podem se formar com taxas superiores às taxas de difusão. Logo, por exclusão, concluiu-se que o mecanismo associativo (estático) é preponderante na supressão da fluorescência dos asfaltenos. Resultado semelhante foi obtido nos experimentos em composição variável de solvente.

Embora tenha-se comprovado que a perda de eficiência quântica dos asfaltenos é regida principalmente por um mecanismo que se passa no estado fundamental, esta não é bem descrita pelo modelo de supressão estática clássico. Descobriu-se que a contribuição da fluorescência dos agregados de asfaltenos não pode ser ignorada, muito embora o rendimento quântico destes seja mais de 10 vezes menor que o dos asfaltenos não-associados. A teoria de colóides por associação foi empregada com sucesso na previsão da concentração de espécies associadas e não-associadas. A agregação dos asfaltenos não se interrompe em dímeros, mas prossegue em múltiplas etapas de equilíbrio.

O modelo de múltiplos equilíbrios de associação traz duas conseqüências importantes. A primeira é a inexistência de concentração micelar crítica para os asfaltenos, algo plausível na medida em que até hoje não se identificou uma força motriz capaz de justificar a alegada micelização. A segunda é a prevalência da agregação do tipo passo-a-passo, que ocorre desde as menores concentrações. Desde

que não foi observada concentração crítica para os asfaltenos, é razoável supor, do ponto de vista termodinâmico, que a agregação seja regida segundo equilíbrios químicos entre espécies associadas e não-associadas. A agregação dos asfaltenos prossegue com o aumento da concentração total, tendo sido estimada a presença de 3 a 6 moléculas de asfaltenos, em média, em cada agregado.

Das várias possibilidades para o prosseguimento dessa linha de investigação, destacam-se i. a extensão deste estudo a asfaltenos de outros petróleos, que permitiria comparar eventuais diferenças na propensão à agregação; ii. a investigação de outras composições de solventes, por exemplo, misturas entre tolueno, ciclohexano e n-heptano, com o objetivo de chegar a uma escala de instabilidade de asfaltenos em função do caráter alifático-naftênico-aromático do meio; e iii. a realização de estudos fluorescência resolvida no tempo em soluções de asfaltenos em diferentes concentrações; iv. a investigação das propriedades fluorescentes dos asfaltenos associativos e não-associativos e a respectiva dependência com a concentração; e v. a investigação da ocorrência de mecanismo de auto-supressão Förster para os asfaltenos.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, F. C., NICODEM, D. E., RAJAGOPAL, K. (2003). Investigation of asphaltene association by front-face fluorescence spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n. 7, p. 805-810.
- ALBUQUERQUE, F. L., TEIXEIRA, M. A. G. (1997). Determinação da distribuição de peso molecular de asfaltenos por cromatografia de exclusão de tamanho e osmometria de pressão de vapor. Rio de Janeiro : PETROBRAS. CENPES. DIQUIM. Comunicação técnica DIQUIM 010/97.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products. 2000. (ASTM D 6560-00, IP 143-01)
- ANDERSEN, S. I. (1994a). Concentration effects in HPLC-SEC analysis of petroleum asphaltenes. **Journal of Liquid Chromatography**, v. 17, n. 19, p. 4065-4079.
- ANDERSEN, S. I. (1994b). Effect of precipitation temperature on the composition of n-heptane asphaltenes. **Fuel Science and Technology International**, v. 12, n. 1, p. 51-74.
- ANDERSEN, S. I. (1994c). Dissolution of solid Boscan asphaltenes in mixed solvent TSP. **Fuel Science and Technology International**, v. 12, n. 11-12, p. 51-74.
- ANDERSEN, S. I., BIRDI, K. S. (1991). Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 142, n. 2, p. 497-502.
- ANDERSEN, S. I., CHRISTENSEN, S. D. (2000). The critical micelle concentration of asphaltenes as measured by calorimetry. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 1, p. 38-42.

- ANDERSEN, S. I., SPEIGHT, J. G. (1993). Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes. **Fuel**, v. 72, n. 9, p. 1343-1344.
- ANDERSEN, S. I., STENBY, E. H. (1996). Thermodynamics of asphaltene precipitation and dissolution investigation of temperature and solvent effects. **Fuel Science and Technology International**, v. 14, n. 1-2, p. 261-287.
- ANISIMOV, M. A., YUDIN, I. K., NIKITIN, V., NIKOLAENKO, G., CHERNOUITSAN, A., TOULHOAT, H., FROT, D., BRIOLANT, Y. (1995). Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 23, p. 9576-9580.
- BARDON, C., BARRÉ, L., ESPINAT, D., GUILLE, V., LI, M. H., LAMBARD, J., RAVEY, J. C., ROSEMBERG, E., ZEMB, T. (1996). The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins. **Fuel Science and Technology International**, v. 14, n. 1-2, p. 203-242.
- BARTEAU, M. A., WATSON, B. A. (1994). Imaging of petroleum asphaltenes using scanning tunneling microscopy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 10, p. 2358-2363.
- BODUSZINSKI, M. M. (1988). Composition of heavy petroleums. 2. Molecular characterization. **Energy and Fuels**, v. 2, n. 5, 597-613.
- BRIGHT, F. V., WANG, R., LUNDGREN, J. S. (1997). Nanosecond and sub-nanosecond time-resolved spectroscopy at interfaces. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 32, n. 1-2, p. 1-43.
- CALDAS, J. N. **Estudo experimental e modelagem termodinâmica de floculação dos asfaltenos**. 1997. 202 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE - Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- DEMAS, J. N. (1976). Luminescence decay times and bimolecular quenching – an ultrafast kinetics experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 53, n. 10, p. 657-663.
- DEO, M. D., OH, K., RING, T. A. (2004). Asphaltene aggregation in organic solvents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 212-219.
- DICKIE, J. P., YEN, T. F. (1967). Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. **Analytical Chemistry**, v. 39, n. 14, p. 1847-1852.
- ESPINAT, D., RAVEY, J. C. (1993). Colloidal structure of asphaltene solutions and heavy-oil fractions studied by small-angle neutron and X-ray scattering. In : SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. New Orleans. **Proceedings...** p. 365-373 (SPE paper n. 25187).
- EVDOKIMOV, I. N., ELISEEV, N. Y., AKHMETOV, B. R. (2003a). Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of viscosity and NMR relaxation. **Fuel**, v. 82, p. 817-823.
- EVDOKIMOV, I. N., ELISEEV, N. Y., AKHMETOV, B. R. (2003b). Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy I. Structure of the absorbance spectrum. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 37, p. 135-143.
- FINGAS, M., FIELDHOUSE, B. (2003). Studies of the Formation Process of Water-in-Oil Emulsions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 369-396.
- GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. (2005). Asphaltenic aggregates are polydisperse oblate cylinders. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 325-334.
- GROENZIN, H., MULLINS, O. C. (1999). Asphaltene Molecular Size and Structure. **J. Phys. Chem. A.**, v. 103, n. 50, 11237-11245.

- GROENZIN, H., MULLINS, O. C. (2000). Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. **Energy and Fuels**, v. 14, n. 3, 677-684.
- GUILBAULT, G. G. (1990). General aspects of luminescence spectroscopy. In : GUILBAULT, G. G. (Ed.). **Practical fluorescence**. New York : Marcel Dekker, p. 1-40.
- HUNTER, R. J. (1987). **Foundations of colloid science**. v. 1, Belfast : The University Press, 673 p.
- KALYANASUNDARAM, K., THOMAS, J. K. (1977). Solvent-dependent fluorescence of pyrene-3-carbozaldehyde and its applications in the estimation of polarity at micelle-water interfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 23, p. 2176-2180.
- KILPATRICK, P. K., SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., TRAIL, C. B. (2003a). Effect of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 220, p. 9-27.
- KILPATRICK, P. K., SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., TRAIL, C. B. (2003b). Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 178-193.
- LEVITZ, P., VAN DAMME, H., KERAVIS, D. (1984). Fluorescence decay study of the adsorption of nonionic surfactants at the solid-liquid interface. 1. Structure of the adsorption layer on a hydrophilic solid. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 11, p. 2228-2235.
- LOH, W., RAMOS, A. C. S., HARAGUCHI, L., NOTRISPE, F. R., MOHAMED, R. S. (2001). Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p. 201-216.

- McKAY, J. F., AMEND, P. J., COGSWELL, T. E., HARNSBERGER, P. M., ERIKSON, R. B., LATHAN, D. R. (1978). Petroleum asphaltenes: chemistry and composition. In : **Advanced Chemistry Series**, n. 170. Washington, D. C., p. 129-142.
- MENON, V. B., WASAN, D. T. (1986). **Colloids and Surfaces**, v. 19, p. 89-?.
- MILLER, J. T., FISHER, R. B., THIYAGARAJAN, P., WINANS, R. E., HUNT, J. E. (1998). Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene. **Energy and Fuels**, v. 12, n. 6, p. 1290-1298.
- MONTEAGUDO, J. E. P. **Simulação do escoamento de petróleo em meios porosos sob deposição de sólidos**. 2001. 208 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE - Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MOSCHOPEDIS, S. E., FRYER, J. F., SPEIGHT, J. G. (1976). Investigation of asphaltene molecular weights. **Fuel**, v. 55, p. 227-232.
- MULLINS, O. C., ZHU, Y. (1992a). Temperature dependence of fluorescence of crude oils and related compounds. **Energy & Fuels**, v. 6, p. 545-552.
- MULLINS, O. C., ZHU, Y. (1992b). First observation of the Urbach tail in a multicomponent organic system. **Applied Spectroscopy**, v. 46, n. 2, p. 354-356.
- MULLINS, O. C., WANG, X. (1994). Fluorescent lifetime studies of crude oils. **Applied Spectroscopy**, v. 48, n. 8, p. 977-984.
- MULLINS, O. C., DOWNARE, T. D. (1995). Visible and near-infrared fluorescence of crude oils. **Applied Spectroscopy**, v. 49, n. 6, p. 754-764.

- MULLINS, O. C., ANDREATTA, G., GONCALVES, C. C., BUFFIN, G., BOSTROM, N., QUINTELLA, C. M., ARTEAGA-LARIOS, F., PÉREZ, E. (2005). Nanoaggregates and structure-function relations in asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p.1282-1289.
- MURGICH, J., RODRÍGUEZ J. M., ARAY, Y. (1996). Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 1, p. 68-76.
- NOLLENSTEIN, F. J. (1924). **Journal of the Institute of Petroleum Technology**, v. 10, p. 311-?.
- NOMURA, M., ARTOK, L., SU, Y., HIROSE, Y., HOSOKAWA, M., MURATA, S. (1999). Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 287-296.
- PACHECO-SÁNCHEZ, J. H., ZARAGOZA, I. P., MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M. (2003). Asphaltene aggregation under vacuum at different temperatures by molecular dynamics. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 5, p. 1346-1355.
- PFEIFFER, J. P., SAAL, N. R. J. (1940). **Journal of Physical Chemistry**, v. 44, p. 139-149.
- PIETRARU, G.-M., CRAMB, D. T. (2003). Changes in asphaltene microenvironments evidenced by fluorescence solvatochromism. **Langmuir**, v. 19, n. 4, p. 1026-1035.
- ROGEL, E. (2002). Asphaltene aggregation: a molecular thermodynamic approach. **Langmuir**, v. 18, n. 5, p. 1928-1937.
- ROGEL, E., LEON, O., TORRES, G., ESPIDEL, J. (2000). **Fuel**, v. 79, p. 1389-?.
- SHEW, E. Y., DE TAR, M. M., STORM, D. A., DECANNIO, S. J. (1992). Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. **Fuel**, v. 71, p. 299-302.

- SHEW, E. Y., STORM, D. A. (1995). Colloidal properties of asphaltenes in organic solvent. In : SHEW, E. Y., MULLINS, O. C. (Ed.). **Asphaltenes: fundamentals and applications**. New York: Plenum Press, p. 1-52.
- SILVA, S. M. C. **Estudo experimental do tamanho de asfaltenos dispersos em meios solventes e petróleo**. 2003. 123 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SIROTA, E. B. (2005). Physical structure of asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1290-1296.
- SIUNIAYEV, R. (1992). Sizes of the structural units in oil colloids determined by luminescence method. In : TOULHOAT, H., LECOURTIER, J. (Ed.). **Physical chemistry of colloids and interfaces in oil production**. Paris: Editions Technip, p. 271-272.
- SPEIGHT, J. G. (1994). Asphaltene characterization and use in understanding processes. In : Symposium on the Role of Asphaltenes in Petroleum Exploration, Production and Refining. San Diego. **Preprints...** American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, v. 39, n. 2, p. 200-203.
- STORM, D. A., SHEW, E. Y. (1995). Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil. **Fuel**, v. 74, n. 8, p. 1140-1145.
- TANAKA, R., SATO, E., HUNT, J. H., WINANS, R. E., SATO, S., TAKANOHASHI, T. (2004). Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 4, p. 1118-1125.
- THYRION, F. C. (1981). Mise au point. Les asphaltenes: composition et propriétés. **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 9-10, p. 393-408.
- TISSOT, B. (1984). Géochimie des résines et asphaltenes. **Revue de L'Institut Français du Pétrole**, v. 39, n. 5, p. 561-572.

- TURRO, N. J., OKUBO, T. (1981). Micellar microviscosity of ionic surfactants under high pressure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 103, n. 24, p. 7224-7228.
- TURRO, N. J., KUO, P.-L. (1986). A fluorescence investigation of the effect of alkali metal ions on the micellar properties of a crown ether surfactant. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 5, p. 837-841.
- VAZQUEZ-DUHALT, R., TORRES, E., VALDERRAMA, B., LE BORGNE, S. (2002). Will Biochemical Catalysis Impact the Petroleum Refining Industry? **Energy and Fuels**, v. 16, n. 5, p. 1239-1250.
- WEHRY, E. L. (1990). Effects of molecular structure on fluorescence and phosphorescence. In : GUILBAULT, G. G. (Ed.). **Practical fluorescence**. New York : Marcel Dekker, p. 75-125.
- YARRANTON, H. W. ALBOUDWAREJ, H., JAKHER, R. (2000). Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 8, p. 2916-2924.
- YEN, T. F. (1974). Structure of petroleum asphaltene and its significance. **Energy Sources**, v. 1, n. 4, p. 447-463.
- YEN, T. F., ERDMAN, J. G., POLLACK, S. S. (1961). Investigation of the structure of petroleum by X-ray diffraction. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 11, p. 1587-1594.
- ZANA, R., LANG, J. (1990). Recent developments in fluorescent probing of micellar solutions and microemulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 48, p. 153-171.

ZANA, R., LIANOS, P., LANG, J., STRAZIELLE, C. (1992). Fluorescence probe study of oil-in-water microemulsions. 1. Effect of pentanol, and dodecane or toluene on some properties of sodium dodecyl sulfate micelles. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 6, p. 1019-1025.

ANEXO 1

**CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO MARLIM E DOS
ASFALTENOS DO PETRÓLEO MARLIM**

Tabela A1.1

Caracterização do petróleo Marlim.

PROPRIEDADE	VALOR
API	20,2°
% Resinas (m/m)	25,1
% Asfaltenos (m/m)	3,1
Razão mássica Saturados / Aromáticos	1,6
Razão mássica Resinas / Asfaltenos	8,1

Tabela A1.2

Caracterização dos asfaltenos do petróleo Marlim.

PARÂMETROS MOLECULARES (*)	VALOR (mol/mol)
% C aromático	24,0
% C saturado	76,0
% C aromático ligado a alquila	10,2
% C aromático ligado a H	13,2
% H ligado a C aromático	7,5
% H ligado a C saturado	92,5
% H ligado a C alfa ao anel aromático	17,3
% H ligado a C beta ao anel aromático	59,4
% H ligado a C gama ao anel aromático	19,9
Fator de aromaticidade, fa	0,240
Tamanho médio de cadeia alifática	19

(*) por ressonância magnética nuclear

ANÁLISE ELEMENTAR	VALOR (m/m)
% C	86,1
% H	8,6
% N	1,4
Razão C / H	0,840

Tabela A1.2

Caracterização dos asfaltenos do petróleo Marlim (continuação).

Massa molecular média (Da) (*)	5000
Concentração micelar crítica a 25°C (g.L ⁻¹) (**)	2,13

(*) por osmometria de pressão de vapor em tolueno;

(**) por medidas de tensão superficial em tolueno.

ANEXO 2**DEMONSTRAÇÃO DAS EQUAÇÕES RESULTANTES DOS
MODELOS NiFi1 E N2Fi1**

A2.1 DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO 8.7

Recordando a Equação 8.6,

$$I = \phi_{r1} f_1 (1 - 10^{-\varepsilon_1 b [A_1]}) + \phi_{rS} f_S (1 - 10^{-\varepsilon_S b [A_S]})$$

onde os f 's são as frações de luz absorvidas, os ε 's são as absorvidades molares e os $[A]$'s são as concentrações molares, enquanto os índices 1 e S fazem referência aos asfaltenos não-associados e aos agregados, respectivamente. Os rendimentos quânticos relativos dos asfaltenos não-associados e de agregados, ϕ_{r1} e ϕ_{rS} , são constantes ajustáveis do modelo.

A fração de radiação absorvida pela espécie A_i pode ser estimada a partir da razão entre a absorbância de A_i e a absorbância total:

$$f_i = \frac{a_i}{a_T}$$

Admitindo que a Lei de Beer é obedecida no intervalo de concentração em questão:

$$f_i = \frac{\varepsilon_i b [A_i]}{\varepsilon_1 b [A_1] + \varepsilon_2 b [A_2] + \dots + \varepsilon_i b [A_i] + \dots + \varepsilon_n b [A_n]}$$

$$f_i = \frac{\varepsilon_i [A_i]}{\varepsilon_1 [A_1] + \varepsilon_2 [A_2] + \dots + \varepsilon_i [A_i] + \dots + \varepsilon_n [A_n]}$$

onde b é o caminho ótico. Em termos de concentração mássica:

$$f_i = \frac{\varepsilon_i \frac{C_i}{M_i}}{\varepsilon_1 \frac{C_1}{M_1} + \varepsilon_2 \frac{C_2}{M_2} + \dots + \varepsilon_i \frac{C_i}{M_i} + \dots + \varepsilon_n \frac{C_n}{M_n}}$$

onde os \overline{M}_i são massas moleculares médias de agregados formados por i moléculas de asfaltenos. Em se tratando de dímeros, trímeros, etc. são válidas as expressões

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}_1}{1} = \frac{\bar{M}_2}{2} = \frac{\bar{M}_3}{3} = \dots = \frac{\bar{M}_i}{i} = \dots = \frac{\bar{M}_n}{n}$$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1}{1} = \frac{\varepsilon_2}{2} = \frac{\varepsilon_3}{3} = \dots = \frac{\varepsilon_i}{i} = \dots = \frac{\varepsilon_n}{n}$$

$$f_i = \frac{\varepsilon \frac{C_i}{M}}{\varepsilon \frac{C_1}{M} + \varepsilon \frac{C_2}{M} + \dots + \varepsilon \frac{C_i}{M} + \dots + \varepsilon \frac{C_n}{M}} = \frac{C_i}{C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_i + \dots + C_n}$$

$$f_i = \frac{C_i}{C_T}$$

Logo, a fração de luz absorvida por asfaltenos não-associados é

$$f_1 = \frac{C_1}{C_T}$$

e por agregados é

$$f_S = \frac{C_S}{C_T} = \frac{C_T - C_1}{C_T} = 1 - \frac{C_1}{C_T}$$

onde C1 é determinada a partir da modelagem de agregação do asfaltenos.

Quanto aos expoentes $-\varepsilon_1 b [A_1]$ e $-\varepsilon_S b [A_S]$:

$$-\varepsilon_1 b [A_1] = -\frac{\varepsilon_1}{M_1} b C_1 = -\varepsilon_M b C_1$$

$$-\varepsilon_S b [A_S] = -\varepsilon_2 b [A_2] - \varepsilon_3 b [A_3] - \dots - \varepsilon_n b [A_n]$$

$$-\varepsilon_S b [A_S] = -\varepsilon_2 b \frac{C_2}{M_2} - \varepsilon_3 b \frac{C_3}{M_3} - \dots - \varepsilon_n b \frac{C_n}{M_n}$$

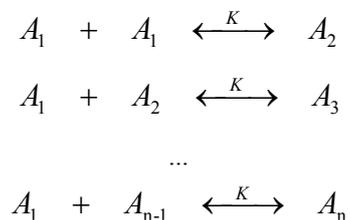
$$-\varepsilon_S b [A_S] = -\frac{\varepsilon_2}{2} b \frac{C_2}{M} - \frac{\varepsilon_3}{3} b \frac{C_3}{M} - \dots - \frac{\varepsilon_n}{n} b \frac{C_n}{M}$$

$$-\varepsilon_S b [A_S] = -\varepsilon_M b (C_2 + C_3 + \dots + C_n) = -\varepsilon_M b (C_T - C_1)$$

que, substituídos na Equação 8.6, resultam na Equação 8.7.

A2.2 DEMONSTRAÇÃO DAS EQUAÇÕES 8.9 E 8.12

Relembrando os múltiplos equilíbrios de associação dos asfaltenos:



Inicialmente define-se

$$X = K[A_1] = (K/\bar{M})C_1$$

A concentração total, em mol.L⁻¹, de espécies S é igual a

$$S = [A_1] + [A_2] + [A_3] + \dots + [A_n]$$

Das relações de equilíbrio, tem-se:

$$K = \frac{[A_2]}{[A_1]^2} \therefore [A_2] = K [A_1]^2$$

$$K = \frac{[A_3]}{[A_2][A_1]} \therefore [A_3] = K^2 [A_1]^3$$

$$K = \frac{[A_n]}{[A_{n-1}][A_1]} \therefore [A_n] = K^{n-1} [A_1]^n$$

$$S = [A_1] \left(1 + K[A_1] + K^2[A_1]^2 + \dots + K^{n-1}[A_1]^{n-1} \right)$$

$$S = [A_1] \left(1 + X + X^2 + \dots + X^{n-1} \right)$$

$$S = \frac{[A_1]}{1 - X} \quad , \text{ para } n \text{ elevado e } X < 1.$$

$$S\bar{M} = \frac{C_1}{1 - X}$$

que é a concentração total de espécies, agregadas ou não, em g.L⁻¹.

De forma equivalente, a concentração total de asfaltenos não-associados, em mol.L⁻¹, pode ser assim expressa:

$$\begin{aligned}
 [A_T] &= [A_1] + 2[A_2] + 3[A_3] + \dots + n[A_n] \\
 [A_T] &= [A_1] \left(1 + 2K[A_1] + 3K^2[A_1]^2 + \dots + nK^{n-1}[A_1]^{n-1} \right) \\
 [A_T] &= [A_1] \left(1 + 2X + 3X^2 + \dots + nX^{n-1} \right) \\
 [A_T] &= \frac{[A_1]}{(1-X)^2} \quad , \text{ para } n \text{ elevado e } X < 1. \\
 (K/\bar{M})C_T &= \frac{X}{(1-X)^2} \\
 (K/\bar{M})C_T &= \frac{X}{1-2X+X^2} \\
 (K/\bar{M})C_T X^2 - (1+2(K/\bar{M})C_T)X + (K/\bar{M})C_T &= 0 \\
 X &= \frac{1+2(K/\bar{M})C_T - \sqrt{(1+2(K/\bar{M})C_T)^2 - 4(K/\bar{M})^2 C_T^2}}{2(K/\bar{M})C_T}
 \end{aligned}$$

onde só a raiz negativa produz resultados com significado físico. Por fim:

$$X = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4(K/\bar{M})C_T}}{2(K/\bar{M})C_T}$$

Da definição de X :

$$C_1 = \frac{1}{(K/\bar{M})} + \frac{1 - \sqrt{1 + 4(K/\bar{M})C_T}}{2(K/\bar{M})^2 C_T}$$

que vem a ser a Equação 8.9.

O grau de agregação médio em número, \bar{N}_n , é definido como

$$\bar{N}_n = \frac{[A_T]}{S}$$

Dividindo a expressão de $[A_T]$ pela de S , tem-se:

$$\overline{N}_n = \frac{1}{1-X}$$

Substituindo com a expressão de X chega-se a Equação 8.12:

$$\overline{N}_n = \frac{2(K/\overline{M})C_T}{\sqrt{1+4(K/\overline{M})C_T} - 1}$$

Derivam ainda de X as seguintes propriedades:

- Grau de agregação médio em massa, \overline{N}_w

$$\overline{N}_w = \frac{1+X}{1-X}$$

- Grau de agregação médio em número, excluídas as espécies não-associadas, $^*\overline{N}_n$

$$^*\overline{N}_n = 1 + \frac{1}{1-X}$$

- Grau de agregação médio em massa, excluídas as espécies não-associadas, $^*\overline{N}_w$

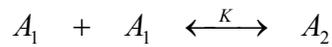
$$^*\overline{N}_w = 1 + \frac{2}{(2-X)(1-X)}$$

- Índice de polidispersão, $^*\overline{N}_w / ^*\overline{N}_n$

$$\frac{^*\overline{N}_w}{^*\overline{N}_n} = 1 + \frac{X}{(2-X)^2}$$

A2.3 DEMONSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO 8.10

Seja o equilíbrio de dimerização:



Da equação de equilíbrio:

$$K = \frac{[A_2]}{[A_1]^2} = \frac{[A_2]}{([A_T] - 2[A_2])^2} = \frac{C_2 / 2\bar{M}}{\left(C_T / \bar{M} - 2C_2 / 2\bar{M}\right)^2}$$

$$(K/\bar{M}) = \frac{C_2}{2(C_T - 2C_2)^2} = \frac{C_2}{2(C_T^2 - 2C_T C_2 + C_2^2)}$$

$$2(K/\bar{M})C_2^2 - (1 + 4(K/\bar{M})C_T)C_2 + 2(K/\bar{M})C_T^2 = 0$$

$$C_2 = \frac{1 + 4(K/\bar{M})C_T - \sqrt{(1 + 4(K/\bar{M})C_T)^2 - 16(K/\bar{M})^2 C_T^2}}{4(K/\bar{M})}$$

onde só a raiz negativa produz resultados com significado físico. Por fim:

$$C_2 = \frac{1 + 4(K/\bar{M})C_T - \sqrt{1 + 8(K/\bar{M})C_T}}{4(K/\bar{M})} = C_T + \frac{1 - \sqrt{1 + 8(K/\bar{M})C_T}}{4(K/\bar{M})}$$

$$C_1 = C_T - C_2 = \frac{\sqrt{1 + 8(K/\bar{M})C_T} - 1}{4(K/\bar{M})}$$

que é a Equação 8.10.

ANEXO 3**ROTINA DE MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA EM MATLAB 5.0**

```

% Rotina para estimacao de parametros por maxima verossimilhanca
% Definicoes:
% Dados:
% . Dados = [Ct Iexp], matriz dos dados, dim = nz x 7
% . Ct = vetor da concentracao massica total de asfaltenos, dim = nz
% . Iexp = vetor da intensidade de fluorescencia, dim = nz
% . Absor = vetor da absorvidade massica dos asfaltenos, dim = 6
% . a = absorvidade massica dos asfaltenos
% . b = caminho optico
% . Prm0 = [fi10; fii0; KM0], matriz da estimativa inicial dos parametros, np x 6
% Parametros do modelo:
% . Prm = [fi1; fii; KM], matriz dos parametros, dim = np x 6
% . fi1 = vetor do rendimento quantico relativo dos asfaltenos nao-associados, dim = 6
% . fii = vetor do rendimento quantico relativo dos asfaltenos associados, dim = 6
% . KM = K/M, vetor da constante de equilibrio de associacao dividido pela
% massa molecular media, dim = 6
% Propriedades estimadas:
% . Iest = vetor da intensidade de fluorescencia estimada, dim = nz
% . C1 = matriz da concentracao massica dos asfaltenos nao-associados, dim = nz x 6
% . SM = S*M, matriz da concentracao massica de asfaltenos associados, dim = nz x 6
% . Nn = matriz do grau medio de associacao em numero, dim = nz x 6

global Ct Iexp Iest
global Model a b
global fi1
%Prm0 = load('Parm0.dat');
Prm0 = load('Parm00.dat');
%Prm0 = Prm;
Dados = load('Data.dat');
Absor = load('Absort.dat');
fi = [0.1060 0.1162 0.1190 0.1415 0.1916 0.1605];
b = 0.04;
Ie = Dados(:,2:7);
Is = [];
Prm = [];
S = [];
Sr2 = [];
CovP = [];
CovI = [];
dpP = [];
dpI = [];
IC95 = [];
Ct = Dados(:,1);
np = size(Prm0,1);
nz = size(Ie,1);
Ctt = [0.001:0.001:0.01 0.01:0.01:0.1 0.1:0.1:10];
nc = length(Ctt);

% Definicao do modelo:
% . Multiplas associacoes, asfaltenos associados fluorescentes
Model = '1.0E9*((1/KM+(1-sqrt(1+4*KM*C)))/(2*KM*KM*C))*fi1*(1-10^(-a*b*(1/KM+(1-
sqrt(1+4*KM*C)))/(2*KM*KM*C))))+(C-(1/KM+(1-sqrt(1+4*KM*C)))/(2*KM*KM*C))*fii*(1-
10^(-a*b*(C-(1/KM+(1-sqrt(1+4*KM*C)))/(2*KM*KM*C)))))/C';
% . Multiplas associacoes, asfaltenos associados nao-fluorescentes
%Model = '1.0E9*((1/KM+(1-sqrt(1+4*KM*C)))/(2*KM*KM*C))*fi1*(1-10^(-a*b*(1/KM+(1-
sqrt(1+4*KM*C)))/(2*KM*KM*C))))/C';
% . Dimerizacao, asfaltenos associados fluorescentes

```

```

%Model = '1.0E9*(((sqrt(1+8*KM*C)-1)/(4*KM))*fi1*(1-10^(-a*b*((sqrt(1+8*KM*C)-1)/(4*KM))))+(C-((sqrt(1+8*KM*C)-1)/(4*KM))*fii*(1-10^(-a*b*(C-((sqrt(1+8*KM*C)-1)/(4*KM))))))/C';
% . Dimerizacao, asfaltenos associados nao-fluorescentes
%Model = '1.0E9*(((sqrt(1+8*KM*C)-1)/(4*KM))*fi1*(1-10^(-a*b*((sqrt(1+8*KM*C)-1)/(4*KM)))))/C';

for i=1:6
    i
    fi1 = fi(i);
    Iexp = Ie(:,i);
    a = Absor(i);
    [PrmAux, SAux] = fminsearch('Desvio', Prm0(:,i), OPTIONS);
%    fi1 = PrmAux(1);
%    fii = PrmAux(2);
%    KM = PrmAux(3);
    fii = PrmAux(1);
    KM = PrmAux(2);
    Prm = [Prm PrmAux];
    Is = [Is Iest];
    S = [S SAux];
    Sr2Aux = SAux/(nz-np);
    Sr2 = [Sr2 Sr2Aux];
    Jac = [];
    for j=1:nz
        C = Ct(j);
%        Jac = [Jac; eval(jacobian(Model, '[fi1; fii; KM]'))];
        Jac = [Jac; eval(jacobian(Model, '[fi1; KM]'))];
    end
    CovPAux = Sr2Aux*inv(Jac'*Jac);
    CovIAux = Sr2Aux*(Jac*inv(Jac'*Jac)*Jac');
    CovP = [CovP CovPAux];
    CovI = [CovI CovIAux];
    dpPAux = sqrt(diag(CovPAux));
    dpIAux = sqrt(diag(CovIAux));
    dpP = [dpP dpPAux];
    dpI = [dpI dpIAux];
    IC95Aux = dpPAux*tinv(0.975,nz-np);
    IC95 = [IC95 IC95Aux];
    Int = [];
    for j=1:nc
        C = Ctt(j);
        Int = [Int eval(Model)];
    end
    figure(i)
    plot(Ct, Iexp, 'xb', Ctt, Int, '-b')
    xlabel('Ct, g.L-1')
    ylabel('Int, contagem')
    Title('AJUSTE')
end
dpP100 = 100*dpP./abs(Prm);
dpI100 = 100*dpI./abs(Is);
save Prm.txt Prm -ASCII -TABS;
save Is.txt Is -ASCII -TABS;
save S.txt S -ASCII -TABS;
save Sr2.txt Sr2 -ASCII -TABS;
save CovP.txt CovP -ASCII -TABS;
save CovI.txt CovI -ASCII -TABS;

```

```
save dpP.txt dpP -ASCII -TABS;  
save dpI.txt dpI -ASCII -TABS;  
save dpP100.txt dpP100 -ASCII -TABS;  
save dpI100.txt dpI100 -ASCII -TABS;  
save IC95.txt IC95 -ASCII -TABS;
```

```
function S=Desvio(k)  
global Ct Iexp Iest  
Iest = Modelo(k, Ct);  
S=(Iexp-Iest)*(Iexp-Iest);
```

```
function [Iest]=Modelo(k,Ct);  
global Model a b  
global fi1  
Iest = [];  
%fi1 = k(1);  
%fii = k(2);  
%KM = k(3);  
fii = k(1);  
KM = k(2);  
nz = length(Ct);  
for i=1:nz  
    C = Ct(i);  
    Iest = [Iest; eval(Model)];  
end
```

ANEXO 4**PROPRIEDADES CALCULADAS A PARTIR DO MODELO NiFi1**

Tabela A4.1

Intensidade total de emissão experimental em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	Intensidade total de emissão ($\times 10^6$) (contagem)				
	$\lambda_{Ex} = 300$ nm	$\lambda_{Ex} = 350$ nm	$\lambda_{Ex} = 400$ nm	$\lambda_{Ex} = 450$ nm	$\lambda_{Ex} = 500$ nm
0,016	3,96	3,52	2,52	2,13	2,08
0,040	8,02	7,55	5,65	4,97	4,75
0,080	12,1	11,8	10,1	9,11	8,60
0,10	12,8	12,7	10,7	9,84	9,12
0,40	15,7	17,2	17,6	17,9	18,0
0,80	15,1	16,7	17,6	18,7	20,1
1,0	14,7	16,3	17,3	19,0	18,7
3,0	12,0	12,9	14,0	15,3	16,3
6,0	9,53	10,3	10,8	11,8	12,4
10,0	8,08	8,58	9,56	10,2	11,2

Tabela A4.2

Intensidade total de emissão estimada \pm desvio-padrão estimado em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	Intensidade total de emissão \pm desvio-padrão ($\times 10^6$) (contagem)				
	$\lambda_{Ex} = 300$ nm	$\lambda_{Ex} = 350$ nm	$\lambda_{Ex} = 400$ nm	$\lambda_{Ex} = 450$ nm	$\lambda_{Ex} = 500$ nm
0,016	4,06 \pm 0,13	3,64 \pm 0,08	2,69 \pm 0,06	2,26 \pm 0,06	2,08 \pm 0,10
0,040	8,07 \pm 0,19	7,54 \pm 0,13	5,87 \pm 0,11	5,08 \pm 0,11	4,74 \pm 0,20
0,080	11,8 \pm 0,2	11,6 \pm 0,1	9,63 \pm 0,15	8,67 \pm 0,16	8,19 \pm 0,29
0,10	12,9 \pm 0,2	12,9 \pm 0,1	11,0 \pm 0,2	10,1 \pm 0,2	9,58 \pm 0,31
0,40	15,9 \pm 0,2	17,3 \pm 0,2	17,5 \pm 0,1	18,0 \pm 0,2	18,1 \pm 0,3
0,80	15,2 \pm 0,2	16,8 \pm 0,1	17,7 \pm 0,2	18,9 \pm 0,2	19,4 \pm 0,3
1,0	14,7 \pm 0,2	16,3 \pm 0,1	17,3 \pm 0,1	18,7 \pm 0,2	19,3 \pm 0,3
3,0	11,3 \pm 0,2	12,5 \pm 0,1	13,8 \pm 0,1	15,2 \pm 0,1	16,0 \pm 0,3
6,0	9,52 \pm 0,20	10,2 \pm 0,1	11,1 \pm 0,2	12,1 \pm 0,2	13,0 \pm 0,3
10,0	8,59 \pm 0,23	8,98 \pm 0,2	9,43 \pm 0,17	10,1 \pm 0,2	10,8 \pm 0,4

Tabela A4.3

Desvio-padrão relativo estimado para as intensidades totais estimadas em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	Desvio-padrão (%)				
	$\lambda_{\text{Ex}} = 300$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 350$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 400$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 450$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 500$ nm
0,016	3,2	2,2	2,3	2,4	4,6
0,040	2,4	1,7	1,9	2,2	4,1
0,080	1,7	1,3	1,5	1,8	3,5
0,10	1,5	1,1	1,4	1,6	3,2
0,40	1,4	0,92	0,84	0,83	1,6
0,80	1,3	0,87	0,86	0,87	1,6
1,0	1,2	0,84	0,84	0,88	1,7
3,0	1,5	1,0	0,95	0,93	1,7
6,0	2,1	1,5	1,4	1,4	2,4
10,0	2,7	1,9	1,8	1,9	3,4

Tabela A4.4

Rendimento quântico relativo estimado em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	ϕ_r ($\times 10^9$) (contagem)				
	$\lambda_{\text{Ex}} = 300$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 350$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 400$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 450$ nm	$\lambda_{\text{Ex}} = 500$ nm
0,016	0,0956	0,104	0,107	0,127	0,178
0,040	0,0799	0,0913	0,0977	0,120	0,164
0,080	0,0634	0,0747	0,0898	0,112	0,150
0,10	0,0550	0,0656	0,0777	0,0980	0,128
0,40	0,0240	0,0298	0,0393	0,0519	0,0705
0,80	0,0172	0,0203	0,0252	0,0328	0,0452
1,0	0,0159	0,0184	0,0224	0,0290	0,0358
3,0	0,0120	0,0129	0,0141	0,0160	0,0183
6,0	0,00953	0,0103	0,0108	0,0118	0,0125
10,0	0,00808	0,00858	0,00956	0,0102	0,0112

Tabela A4.5

Concentração mássica de asfaltenos não-associados estimada em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	C_1 (g L ⁻¹)				
	$\lambda_{EX} = 300$ nm	$\lambda_{EX} = 350$ nm	$\lambda_{EX} = 400$ nm	$\lambda_{EX} = 450$ nm	$\lambda_{EX} = 500$ nm
0,016	0,0147	0,0149	0,0153	0,0154	0,0155
0,040	0,0333	0,0346	0,0361	0,0369	0,0371
0,080	0,0576	0,0612	0,0661	0,0687	0,0695
0,10	0,0676	0,0726	0,0793	0,083	0,0842
0,40	0,149	0,170	0,205	0,228	0,236
0,80	0,193	0,228	0,289	0,332	0,348
1,0	0,207	0,247	0,316	0,368	0,387
3,0	0,267	0,328	0,445	0,539	0,575
6,0	0,296	0,369	0,512	0,632	0,679
10,0	0,313	0,393	0,553	0,690	0,744

Tabela A4.6

Produto da concentração de asfaltenos associados e não-associados pela respectiva massa molecular média estimado em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	\overline{SM} (g L ⁻¹)				
	$\lambda_{EX} = 300$ nm	$\lambda_{EX} = 350$ nm	$\lambda_{EX} = 400$ nm	$\lambda_{EX} = 450$ nm	$\lambda_{EX} = 500$ nm
0,016	0,0386	0,0305	0,0211	0,0165	0,0151
0,040	0,0876	0,0705	0,0499	0,0395	0,0363
0,080	0,151	0,125	0,0913	0,0735	0,0679
0,10	0,178	0,148	0,110	0,0888	0,0823
0,40	0,391	0,348	0,284	0,244	0,231
0,80	0,508	0,466	0,399	0,355	0,340
1,0	0,545	0,503	0,438	0,393	0,378
3,0	0,702	0,669	0,615	0,576	0,562
6,0	0,778	0,752	0,708	0,676	0,664
10,0	0,823	0,802	0,765	0,737	0,727

Tabela A4.7

Grau de agregação médio em número dos asfaltenos estimado em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	\bar{N}_n				
	$\lambda_{EX} = 300$ nm	$\lambda_{EX} = 350$ nm	$\lambda_{EX} = 400$ nm	$\lambda_{EX} = 450$ nm	$\lambda_{EX} = 500$ nm
0,016	1,04	1,03	1,02	1,02	1,02
0,040	1,10	1,08	1,05	1,04	1,04
0,080	1,18	1,14	1,10	1,08	1,07
0,10	1,22	1,17	1,12	1,10	1,09
0,40	1,64	1,53	1,40	1,32	1,30
0,80	2,03	1,87	1,66	1,55	1,52
1,0	2,20	2,01	1,78	1,65	1,61
3,0	3,35	3,02	2,60	2,36	2,28
6,0	4,50	4,03	3,42	3,08	2,97
10,0	5,65	5,05	4,25	3,81	3,67

Tabela A4.8

Grau de agregação médio em massa dos asfaltenos estimado em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	\bar{N}_w				
	$\lambda_{EX} = 300$ nm	$\lambda_{EX} = 350$ nm	$\lambda_{EX} = 400$ nm	$\lambda_{EX} = 450$ nm	$\lambda_{EX} = 500$ nm
0,016	1,08	1,06	1,04	1,03	1,03
0,040	1,19	1,15	1,11	1,08	1,08
0,080	1,36	1,29	1,20	1,16	1,15
0,10	1,43	1,35	1,25	1,19	1,18
0,40	2,28	2,07	1,79	1,65	1,60
0,80	3,07	2,74	2,33	2,10	2,03
1,0	3,39	3,03	2,56	2,30	2,22
3,0	5,71	5,05	4,19	3,72	3,57
6,0	8,01	7,07	5,85	5,16	4,95
10,0	10,3	9,09	7,50	6,62	6,33

Tabela A4.9

Polidispersão dos asfaltenos estimada em função da concentração mássica total de asfaltenos e do comprimento de onda de excitação.

C_T (g L ⁻¹)	$\frac{\overline{N}_w}{\overline{N}_n}$				
	$\lambda_{Ex} = 300$ nm	$\lambda_{Ex} = 350$ nm	$\lambda_{Ex} = 400$ nm	$\lambda_{Ex} = 450$ nm	$\lambda_{Ex} = 500$ nm
0,016	1,04	1,03	1,02	1,02	1,02
0,040	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04
0,080	1,15	1,13	1,09	1,07	1,07
0,10	1,18	1,15	1,11	1,09	1,08
0,40	1,39	1,35	1,28	1,24	1,23
0,8	1,51	1,47	1,40	1,36	1,34
1,0	1,54	1,50	1,44	1,39	1,38
3,0	1,70	1,67	1,61	1,58	1,56
6,0	1,78	1,75	1,71	1,68	1,66
10,0	1,82	1,80	1,76	1,74	1,73

Tabela A4.10

Desvio-padrão relativo estimado dos parâmetros estimados.

λ_{Ex} (nm)	ϕ_{r0} (%)	ϕ_{rAs} (%)	K / \overline{M} (%)
300	3,9	4,4	5,5
350	2,5	3,5	3,5
400	2,5	4,2	3,5
450	2,7	5,5	3,6
500	5,0	11,1	6,4

Tabela A4.11

Matriz de covariância dos parâmetros.

λ_{Ex} (nm)	ϕ_{r0} (%)	ϕ_{rAs} (%)	K/\overline{M} (%)
300	$2,01 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-7}$	$6,01 \times 10^{-4}$
	$6,70 \times 10^{-7}$	$8,85 \times 10^{-8}$	$2,94 \times 10^{-5}$
	$6,01 \times 10^{-4}$	$2,94 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-2}$
350	$9,48 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-7}$	$2,05 \times 10^{-4}$
	$3,35 \times 10^{-7}$	$5,19 \times 10^{-8}$	$1,10 \times 10^{-5}$
	$2,05 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$5,16 \times 10^{-3}$
400	$9,81 \times 10^{-6}$	$3,77 \times 10^{-7}$	$1,39 \times 10^{-4}$
	$3,77 \times 10^{-7}$	$6,21 \times 10^{-8}$	$8,00 \times 10^{-6}$
	$1,39 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-3}$
450	$1,45 \times 10^{-5}$	$5,84 \times 10^{-7}$	$1,36 \times 10^{-4}$
	$5,84 \times 10^{-7}$	$8,57 \times 10^{-8}$	$7,72 \times 10^{-6}$
	$1,36 \times 10^{-4}$	$7,72 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-3}$
500	$8,81 \times 10^{-5}$	$3,01 \times 10^{-6}$	$5,54 \times 10^{-4}$
	$3,01 \times 10^{-6}$	$3,45 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-5}$
	$5,54 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-5}$	$3,89 \times 10^{-3}$