



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Estudo da estrutura de asfaltenos utilizando
espectroscopia de emissão de fluorescência na região do
UV-VIS**

LORENA CLAIR CUNHA FERREIRA

Rio de janeiro

2017

ESTUDO DA ESTRUTURA DE ASFALTENOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA
DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DO UV-VIS

Lorena Clair Cunha Ferreira

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de
Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de
Químico com Atribuições tecnológicas.

Orientador: Dr. Rodrigo José Corrêa

RIO DE JANEIRO

Setembro 2017

Dedicatória

Aos meus pais, Lucia Fátima da Silva Cunha Ferreira e Antônio José Barreto Ramos Ferreira, por sempre me incentivarem a estudar, pelo amor, pelos esforços para que não me faltasse nada, pela compreensão e por me permitirem fazer tudo ao meu tempo.

Agradecimentos

A Deus, pelas bênçãos em minha vida, por me dar forças pra me levantar nos momentos difíceis, e por me conduzir até aqui.

Aos meus pais, por ficarem do meu lado sempre e por colocarem minha felicidade acima de tudo.

A minha irmã, Larissa Clair, que não sabe, mas foi minha inspiração e exemplo de força em muitos momentos. Por sempre ter acreditado em mim, pelo amor, por me fazer rir em qualquer hora, por estar perto mesmo quando está longe, por ser irmã.

Ao meu namorado, Thiago Lima, pelo amor, pelo abraço nos momentos difíceis, por me fazer sorrir em meio às crises de fim de período e pela compreensão com a pouca atenção que lhe foi dada nestas últimas etapas, me tratando sempre com o mesmo carinho.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo José Corrêa, por me ajudar quando precisei, pelos ensinamentos e pela paciência em me explicar dez vezes a mesma coisa quando tive dificuldade.

Aos membros da banca, por disponibilizarem seu tempo e atenção para este trabalho.

Aos amigos do IQ, que compartilharam comigo momentos de aflição e de alegria, em especial:

- Renan Muniz, por não hesitar em me ajudar sempre que pôde, por responder todas as mil perguntas que fiz, pela companhia, por ter sido de enorme importância pra que eu chegasse aqui.

- Rodrigo Gomes, por me ensinar os primeiros passos em fotoquímica, por ter sido o responsável pelo empurrãozinho, anos atrás, que me trouxe aqui hoje.

- Guilherme Priori e Bruna agonigi, pelos cafés e conversas que melhoraram muitos dias meus, pelas palavras que me fizeram acreditar que tudo ia dar certo.

- Alex Monteiro, por ajudar a montar minhas grades horárias, pelas vezes que me avisou daquela vaga naquela turma que a gente queria, entre outras coisas, que me ajudaram a adiantar o que foi possível.

Aos amigos do laboratório de fotoquímica, que foram importantes pra mim em algum momento, seja passando algum conhecimento ou salvando um pen drive meu.

*"Um passo de cada vez,
não consigo imaginar nenhuma outra maneira de realizar algo"*

(Michael Jordan)

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DA ESTRUTURA DE ASFALTENOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DO UV-VIS.

ALUNO: Lorena Clair Cunha Ferreira

ORIENTADORES: Rodrigo José Corrêa, DQO – Instituto de Química – UFRJ

Os asfaltenos constituem uma fração de alta complexidade do petróleo. Por este motivo, a química destes compostos vem sendo constantemente estudada. Por serem responsáveis por complicações em diversas etapas, da extração ao refino do petróleo, seu estudo tem valor tanto científico quanto econômico, uma vez que o esclarecimento de suas propriedades pode auxiliar no desenvolvimento de novas tecnologias, para contornar os problemas causados.

Dentre os diversos aspectos estudados com relação aos asfaltenos, um deles é o tamanho das estruturas de suas moléculas. Na literatura, existem resultados divergentes sobre o tamanho das moléculas presentes no asfalto, no que diz respeito ao número de anéis condensados em sua estrutura. O presente trabalho visa investigar a presença de compostos com número de anéis fundidos superior a quatro. Aproveitando-se da capacidade de compostos aromáticos de emitir fluorescência, e da alta aromaticidade dos asfaltenos, as análises foram feitas utilizando-se a técnica de espectroscopia de emissão de fluorescência no estado estacionário. Analisando as emissões de fluorescência, utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação, e variando os parâmetros de concentração, solvente e temperatura, foi possível obter indícios da presença de compostos poliaromáticos com mais de quatro anéis fundidos.

Lista de figuras

Figura 1: Representação da estrutura dos alsfaltenos no modelo ilha (a) e modelo arquipélago (b). (Tukhvatullina, et al., 2013)	3
Figura 2: Tubulações com asfalto precipitado	4
Figura 3: Modelo Yen-Mullins para a molécula de asfalto e seus agregados (adaptado de MULLINS, 2010).....	5
Figura 4: Relação entre o número de anéis e a região de emissão de compostos aromáticos (adaptado de ALVARENGA, 2016).....	9
Figura 5: Espectros de emissão de fluorescência obtidos por excitação em 330 nm, com intensidades relativas (a) e normalizadas (b).	10
Figura 6: Espectros de emissão de fluorescência obtidos por excitação em 450 nm, com intensidades relativas (a) e normalizadas (b).	12
Figura 7: Espectros de emissão da solução 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano com excitação em 330 nm (a) e 450 nm (b)	13
Figura 8: Espectros de emissão com variação de temperatura, excitados em 330 nm (a) e 410 nm (b).....	15
Figura 9: Razão entre as intensidades de fluorescência em 25° e 70°C, da solução 0,01 g/L, para vários comprimentos de onda de excitação.	16
Figura 10: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm	21
Figura 11: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm	21
Figura 12: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm	22
Figura 13: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm	22
Figura 14: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 330 nm	23
Figura 15: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 330 nm	23
Figura 16: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm	24

Figura 17: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm	24
Figura 18: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 450 nm	25
Figura 19: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 450 nm	25
Figura 20: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm	26
Figura 21: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm	26
Figura 22: Espectros de emissão normalizados, da solução 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano, com excitação em 410 nm.....	27
Figura 23: Espectros de emissão normalizados, da solução 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano, com excitação em 520 nm.....	27
Figura 24: Espectros de emissão, com variação de temperatura, excitados em 370 nm	28
Figura 25: Espectros de emissão, com variação de temperatura, excitados em 450 nm	28
Figura 26: Espectros de emissão, com variação de temperatura, excitados em 520 nm	29

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Composição dos asfaltenos:	2
1.2. Massa molecular dos asfaltenos:	2
1.3. Estrutura dos asfaltenos:	3
1.4. Agregação dos asfaltenos.....	4
1.5. Tamanho do núcleo poliaromático das moléculas de asfalto	6
2. Objetivos:	7
2.1. Objetivo geral:	7
2.2. Objetivos específicos:	7
3. Metodologia.....	8
3.1. Preparo de soluções:	8
3.2. Análise por emissão de fluorescência no estado estacionário:.....	8
4. Resultados e discussão.....	9
4.1. Análise da emissão de fluorescência, de soluções de asfalto em tolueno, em diferentes concentrações:	9
4.2. Análise da emissão de fluorescência, de soluções de asfalto, em diferentes solventes.....	12
4.3. Análise do efeito da temperatura em soluções de asfalto em tolueno	14
5. Conclusão:	17
6. Referências	18
APÊNDICE A – Espectros de emissão de fluorescência para soluções de asfalto em tolueno.....	21
APÊNDICE B - Espectros de emissão de fluorescência para soluções de asfalto em hexadecano/diclorometano (9:1).	23
APÊNDICE C – Comparação entre espectros de emissão normalizados das soluções 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano (9:1).	27
APÊNDICE D - Espectros de emissão de fluorescência para soluções de asfalto em tolueno, com variação de temperatura.	28

1. Introdução

A produção de energia no mundo, atualmente, depende totalmente dos derivados de petróleo (Agência nacional do petróleo). Dados de 2013 da IEA (International Energy Agency) apontam o petróleo como responsável por 31,4% do consumo total de energia primária e mais de 90% da demanda energética no transporte rodoviário (YANG et al., 2015). Com o aumento da demanda energética e o esgotamento dos óleos leves, a exploração e utilização dos petróleos mais pesados se fez necessário (CORRÊA, et al., 2009; LUO, et al., 2010).

O petróleo é uma das misturas mais complexas existentes, podendo conter mais de 100000 espécies químicas diferentes (Schuler et al., 2015). Devido a esta alta complexidade, sua caracterização é feita pelo chamado método de fracionamento SARA, que se baseia na polaridade e solubilidade dos componentes. Este método classifica os asfaltenos como a fração do petróleo insolúvel em alcanos lineares leves e solúvel em tolueno ou benzeno (SANTOS et al., 2014). Já é conhecido que os asfaltenos são a fração de maior massa molar e de maior polaridade do petróleo. Sua concentração e características, porém, variam de acordo com a fonte de petróleo (SPEIGHT, 2004).

Os óleos pesados possuem alta concentração de asfaltenos em sua composição, o que afeta suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, os processos de recuperação, transporte e refino (SANTOS et al., 2014). Na literatura são relatados diversos impactos negativos da presença destes compostos. O aumento da concentração de asfaleno está relacionado a um grande aumento na viscosidade (MULLINS, 2008), mudanças de temperatura e pressão têm influência sobre propriedades físicas destes compostos que, conseqüentemente, podem formar aglomerados, causando entupimento de poços e tubulações (ANDREWS et al., 2006), a presença de metais em sua composição leva à formação de coque e desativação dos catalisadores (ALBUQUERQUE et al., 2003), entre diversos outros problemas, grande parte deles em conseqüência da capacidade de auto-agregação dos asfaltenos (GONCALVES et al., 2004; Ghosh, et al., 2016). Visto isso, é de grande importância a compreensão da química destes compostos.

1.1. Composição dos asfaltenos:

Os asfaltenos possuem uma razão carbono/hidrogênio entre 1 e 1,2, sendo aproximadamente 40% dos carbonos aromáticos (CORRÊA, et al., 2009). Esta pouca variação observada nos valores para a razão carbono/hidrogênio é o fator principal que leva a acreditar que os asfaltenos de petróleo tenham uma composição definida.

Por outro lado, os heteroátomos apresentam teores muito variáveis. Asfaltenos possuem em sua composição entre 0,3 a 4,9% em oxigênio, 0,3 a 10,3% em enxofre e 0,6 a 3,3% em nitrogênio. O oxigênio pode estar presente sob a forma carboxílica, fenólica ou cetônica; o enxofre ocorre na forma de tióis ou tiofenos; já o nitrogênio, pode ser encontrado em várias formas heterocíclicas. Os teores de oxigênio e enxofre apresentam maior variação, uma vez que podem sofrer alteração pelo contato do óleo bruto com oxigênio atmosférico e minerais contendo enxofre. Podem ser encontrados ainda, no sistema, metais como níquel e vanádio, que estão presentes sob a forma de porfirinas (SPEIGHT, 2004; 1994).

A composição dos asfaltenos, considerando as contribuições de aromáticos, heteroátomos e polaridade, está bem definida. Por outro lado, outras propriedades moleculares importantes ainda não foram definitivamente estabelecidas, e continuam em constante debate (CORRÊA, et al., 2009; GHOSH, et al., 2007).

1.2. Massa molecular dos asfaltenos:

Muitos estudos foram feitos para elucidar esta questão. Como dito anteriormente, variações de temperatura e pressão têm influência sobre propriedades físicas do asfalteno e, por este motivo, eles podem estar presentes em diferentes estados de agregação, dependendo do meio em que se encontram (MULLINS et al., 2014). Devido a estas características de auto-agregação dos asfaltenos, sua massa molecular não pôde ser estabelecida como um valor absoluto (SPEIGHT, 2004).

Apesar disso, diferentes métodos, empregando espectrometria de massas e medidas de difusão, chegaram a valores equivalentes. Foi obtido um valor, para

massa molecular média, de aproximadamente 750 Da, com extremos entre 500 e 1000 Da (GHOSH, et al., 2016; MULLINS, 2008).

1.3. Estrutura dos asfaltenos:

Na literatura, dois modelos têm sido amplamente discutidos, com relação à estrutura dos asfaltenos. São os chamados modelo ilha e modelo arquipélago.

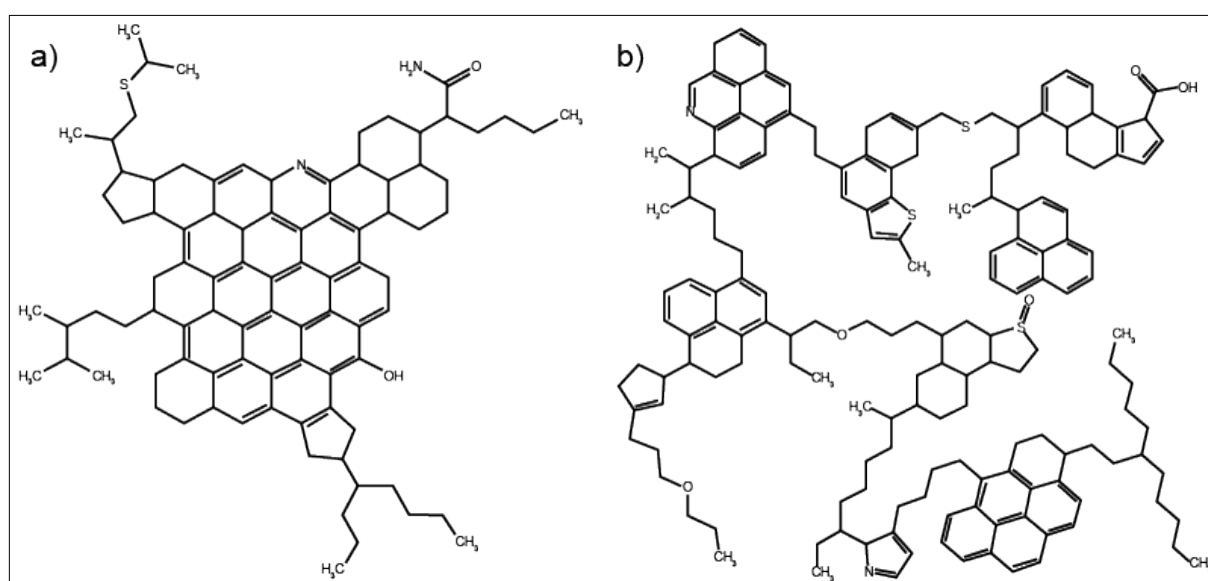


Figura 1: Representação da estrutura dos asfaltenos no modelo ilha (a) e modelo arquipélago (b). (Tukhvatullina, et al., 2013)

O modelo ilha, defendido por Mullins e coautores, propõe uma estrutura com um único núcleo poliaromático condensado, de tamanho moderado com, pelo menos, 7 anéis aromáticos fundidos. Neste núcleo, há ainda, ramificações de cadeias alifáticas periféricas (MULLINS, 2010; 2011). Este modelo, baseado em resultados obtidos por fluorescência despolarizada, diz que o núcleo poliaromático é o principal sítio de atração intermolecular, enquanto que as cadeias alifáticas são responsáveis por repulsões estéricas. Desta forma, seriam estas cadeias as responsáveis pela estabilidade dos asfaltenos, uma vez que, sem elas, as forças atrativas não seriam equilibradas, formando um sólido insolúvel (MULLINS, 2010).

Por outro lado, estudos realizados por Strausz e colaboradores propuseram outra estrutura, chamada de arquipélago. As análises mostraram a presença de cadeias de metileno e pontes de sulfeto interligando estruturas bicromofóricas, que eles consideraram as principais estruturas existentes nos asfaltenos. Destes resultados foi sugerido então este segundo modelo, que diz que os asfaltenos são formados por porções aromáticas, contendo de 2 a 3 anéis fundidos, interligadas por cadeias de alcanos contendo, provavelmente, grupos sulfeto e carbonilo. (SPIECKER et al., 2003).

1.4. Agregação dos asfaltenos

Os asfaltenos são vistos com importância pela indústria do petróleo, uma vez que são responsáveis por dificultar e prejudicar operações de produção, transporte e refino. Mudanças de temperatura, pressão e composição podem causar a precipitação dos asfaltenos (FOGLER et al., 2013) que, por sua vez, acaba por obstruir instalações e tubulações (**figura 2**), formar depósitos durante o armazenamento e desativar catalisadores. Grande parte destes problemas tem relação com a capacidade de agregação destes compostos e, por esse motivo, diversas pesquisas têm sido feitas, a fim de entender melhor esse processo (GONCALVES et al., 2004).



Figura 2: Tubulações com asfaleno precipitado

Diferentes estudos estabeleceram os asfaltenos como sendo nanopartículas coloidais. O modelo Yen-Mullins reuniu os avanços na ciência dos asfaltenos para explicar a estrutura molecular e coloidal dos asfaltenos (MULLINS, 2011).

Segundo o modelo de Mullins, os asfaltenos possuem, em sua estrutura, um centro poliaromático condensado, contendo pelo menos 7 anéis aromáticos condensados, envolto por cadeias alifáticas. Sua massa molecular seria de aproximadamente 750 Da. Os asfaltenos são considerados partículas coloidais, capazes de formar nanoagregados e, desta forma, foi estabelecido um parâmetro, chamado concentração crítica de nanoagregados de asfaltenos (CNAC). Este parâmetro define a concentração mínima em que começam a se formar os nanoagregados (MULLINS, 2011).

Medidas feitas utilizando métodos de fluorescência obtiveram a concentração de 0,05 g/L como sendo o início da agregação de moléculas de asfalto, enquanto que para o CNAC obteve-se a concentração de 0,1 g/L. Os estudos mostraram que a agregação ocorre pelo empilhamento desordenado dos núcleos poliaromáticos, formando os nanoagregados, com um número de agregação igual a seis (MULLINS, 2011). Em concentrações significativamente maiores que a CNAC, como ocorre nos óleos mais pesados, pode ocorrer um processo secundário de agregação, gerando partículas ainda maiores, resultantes da associação entre os nanoagregados. Essas partículas, chamadas *clusters*, possuem número de agregação de aproximadamente oito (**figura 3**) (MULLINS et al., 2014).

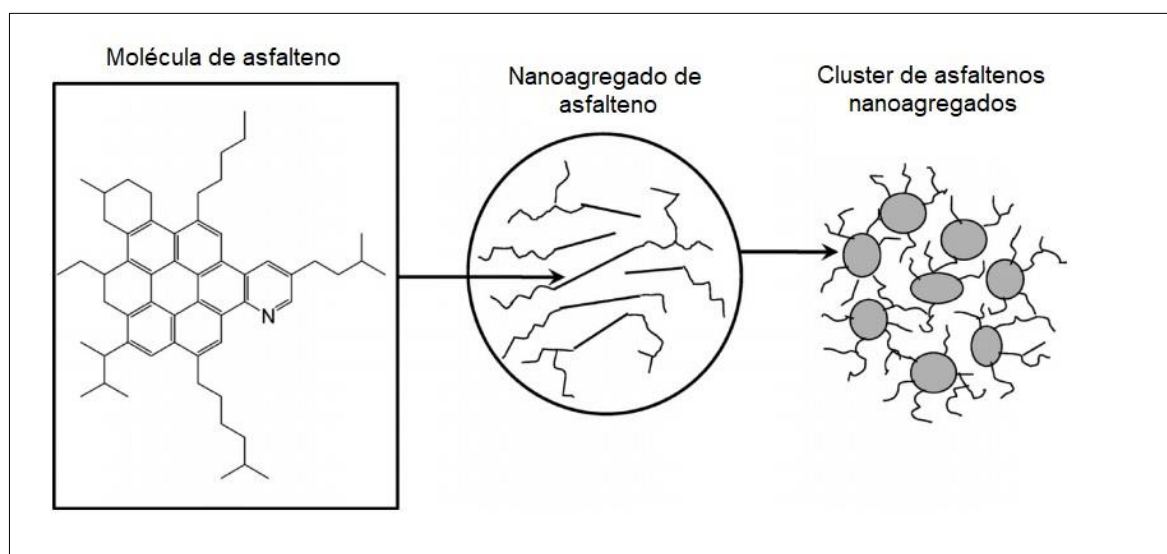


Figura 3: Modelo Yen-Mullins para a molécula de asfalto e seus agregados (adaptado de MULLINS, 2010).

Estudos realizados utilizando as técnicas SANS E SAXS, verificaram os efeitos do solvente e da temperatura no tamanho dos agregados de asfalto. O que se observou foi que à temperatura ambiente os agregados apresentavam tamanho maior do que o obtido em temperaturas acima de 70°C. Quanto ao efeito do solvente, ambos comparados à temperatura ambiente, os de alta polaridade apresentaram agregados menores em comparação ao observado em solventes apolares. Em misturas de heptano/tolueno a agregação dos asfaltos era crescente conforme se aumentava a fração de heptano (SPIECKER, et al., 2003).

Na literatura, já foi dito que a agregação nos asfaltos ocorre, principalmente, por interações π -stacking entre os núcleos aromáticos e/ou por ligações de hidrogênio entre grupos funcionais (MERDRIGNAC et al, 2007). A questão sobre o mecanismo de agregação, porém, ainda não está totalmente esclarecido, uma vez que estes compostos apresentam tendência a se agregar mesmo em solventes como tolueno, considerado bom para asfaltos.

1.5. Tamanho do núcleo poliaromático das moléculas de asfalto

Como dito anteriormente, o modelo mais discutido atualmente, o modelo Yen-Mullins, diz que a molécula de asfalto possui um núcleo de hidrocarboneto poliaromático, contendo aproximadamente sete anéis aromáticos (com um valor máximo de dez). Pesquisas recentes, porém, utilizando a técnica de emissão de fluorescência em estado estacionário, obtiveram como resultado que asfaltos não agregados são bem menores, contendo no máximo quatro anéis aromáticos (EVDOKIMOV, 2016). Segundo Evdokimov, para se observar os asfaltos não agregados é necessário trabalhar com concentrações abaixo de 0,0006 g/L. Dessa forma, ele observou uma predominância de espécies contendo entre um e três anéis, emitindo entre 280 e 330 nm. Em concentrações maiores, seus resultados mostraram picos de emissão entre 450 e 500 nm, que foram atribuídos à emissão de espécies já agregadas.

2. Objetivos:

2.1. Objetivo geral:

Levando em consideração os resultados da pesquisa de Evdokimov, 2016, de que existem nos asfaltenos compostos com no máximo quatro anéis condensados, e que estes são conflitantes com resultados anteriormente obtidos em nosso laboratório, este trabalho busca esclarecer esta questão, através da avaliação da fluorescência dos asfaltenos com variação de três parâmetros: concentração, solvente e temperatura.

2.2. Objetivos específicos:

- Preparar soluções de asfaleno em quatro diferentes concentrações, e em dois solventes diferentes.
- Avaliar a fluorescência dos asfaltenos com a mudança da concentração, do solvente e da temperatura.
- Relacionar o observado com o tamanho das moléculas presentes no asfaleno.

3. Metodologia

3.1. Preparo de soluções:

Foram preparadas quatro soluções de asfalto em tolueno, nas concentrações: 0,1 g/L; 0,01 g/L; 0,001 g/L e 0,0004 g/L. Foram preparadas também quatro soluções em uma mistura 9:1 de hexadecano/diclorometano, nas mesmas concentrações citadas. Para todas as soluções foi utilizada a mesma amostra de asfalto da Bacia de Campos.

3.2. Análise por emissão de fluorescência no estado estacionário:

As análises foram feitas utilizando o espectrofluorímetro FLS 980 da Edinburgh Instruments em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Para as soluções com concentração de 0,1 g/L, as análises foram feitas com orientação do porta-amostra, entre os monocromadores de excitação e emissão, no modo front-face, minimizando possíveis problemas de supressão da emissão de fluorescência por efeito filtro, devido ao aumento na concentração. Para as demais concentrações foi utilizada a orientação em ângulo reto.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando cinco comprimentos de onda de excitação diferentes: 330 nm; 370 nm; 410 nm; 450 nm e 520 nm. Para a análise dos efeitos de temperatura foi utilizado o controlador TC 26 125 TEMPERATURE CONTROL da QUANTUM NORTHWEST, afim de manter as soluções nas temperaturas de 25°C e 70°C.

4. Resultados e discussão

4.1. Análise da emissão de fluorescência, de soluções de asfalto em tolueno, em diferentes concentrações:

Em sua pesquisa, Evdokimov (2016) afirma que a emissão observada em faixas que compreendem de 275 a 380 nm, para concentrações abaixo de 0,0006 g/L, são provenientes de compostos contendo de 1 a 3 anéis, e uma pequena contribuição de espécies com 4 anéis aromáticos. Por outro lado, as emissões acima de 400 nm são atribuídas apenas aos agregados destes compostos.

A emissão dos compostos aromáticos tem grande dependência com o número de anéis da molécula. Quanto maior o número de conjugações presentes, maior será a aproximação homo-lumo, diminuindo a quantidade de energia que a molécula absorve e, conseqüentemente, a região em que ela emite (**figura 4**). Visto isso, soluções de asfaltos em tolueno em quatro diferentes concentrações (0,0004 g/L; 0,001 g/L; 0,01 g/L e 0,1 g/L) foram analisadas por espectroscopia de emissão de fluorescência no estado estacionário, utilizando comprimentos de onda de excitação variados. Neste tipo de análise, um comprimento de onda de excitação é fixado, enquanto a intensidade da fluorescência emitida é lida para uma faixa ampla de comprimentos de onda, permitindo acompanhar a emissão de todos os compostos que absorveram o feixe de excitação.

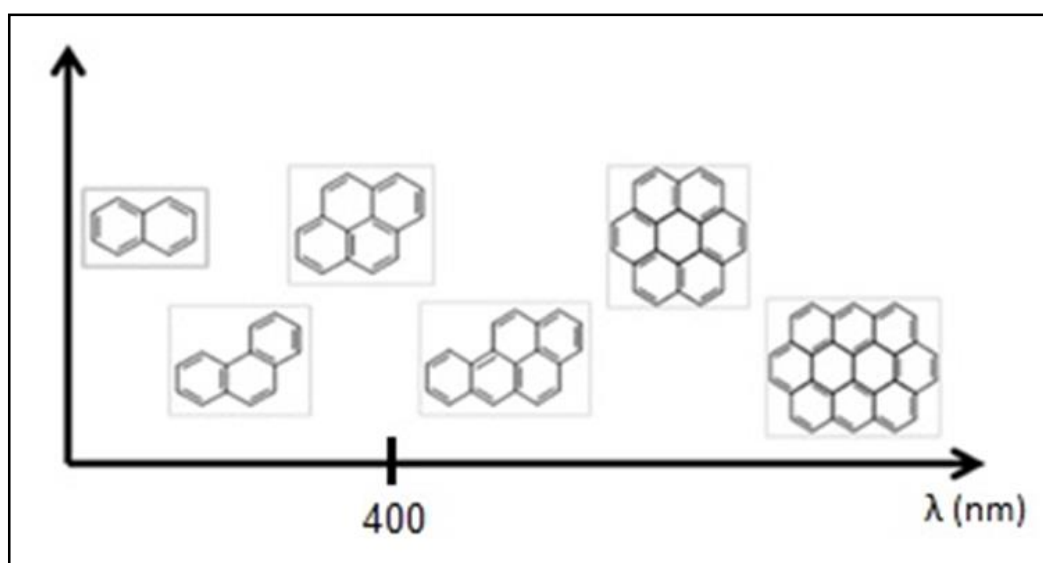


Figura 4: Relação entre o número de anéis e a região de emissão de compostos aromáticos (adaptado de ALVARENGA, 2016).

Compostos como pireno (que contém quatro anéis aromáticos) absorvem em até aproximadamente 340 nm, emitindo até 400 nm. Apenas se observa emissão acima de 400 nm quando há a formação de dímero, porém isto apenas ocorre em soluções a partir de 10^{-4} mol/L. As **figuras 5a e 5b** mostram os espectros obtidos para quatro concentrações de asfalto, com excitação em 330 nm, com intensidades de fluorescência relativas e normalizadas, respectivamente. Se for verdade a ausência de compostos com mais de quatro anéis, espera-se que a partir de 400 nm só haja emissão para as concentrações maiores, onde já existem espécies agregadas.

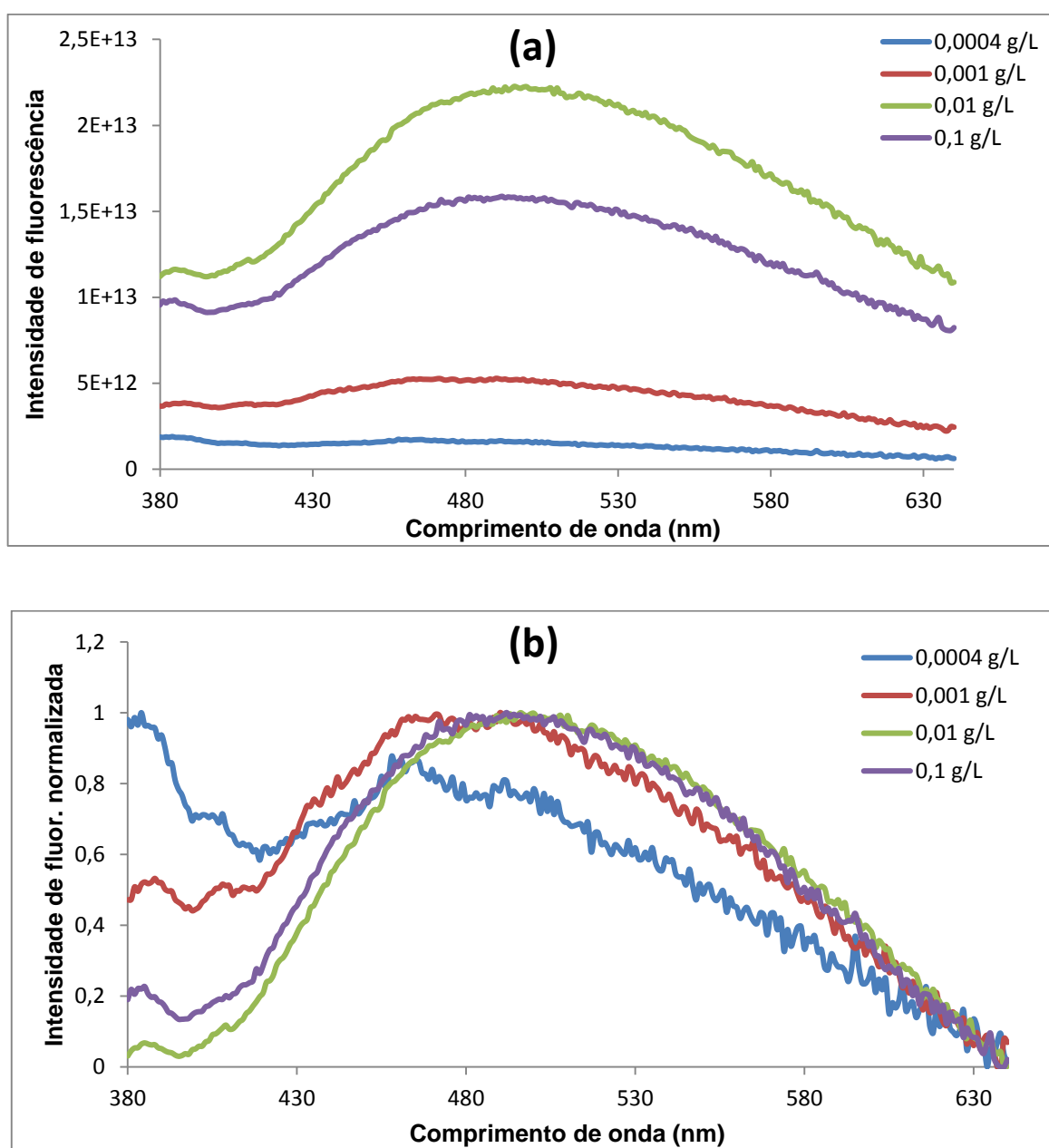
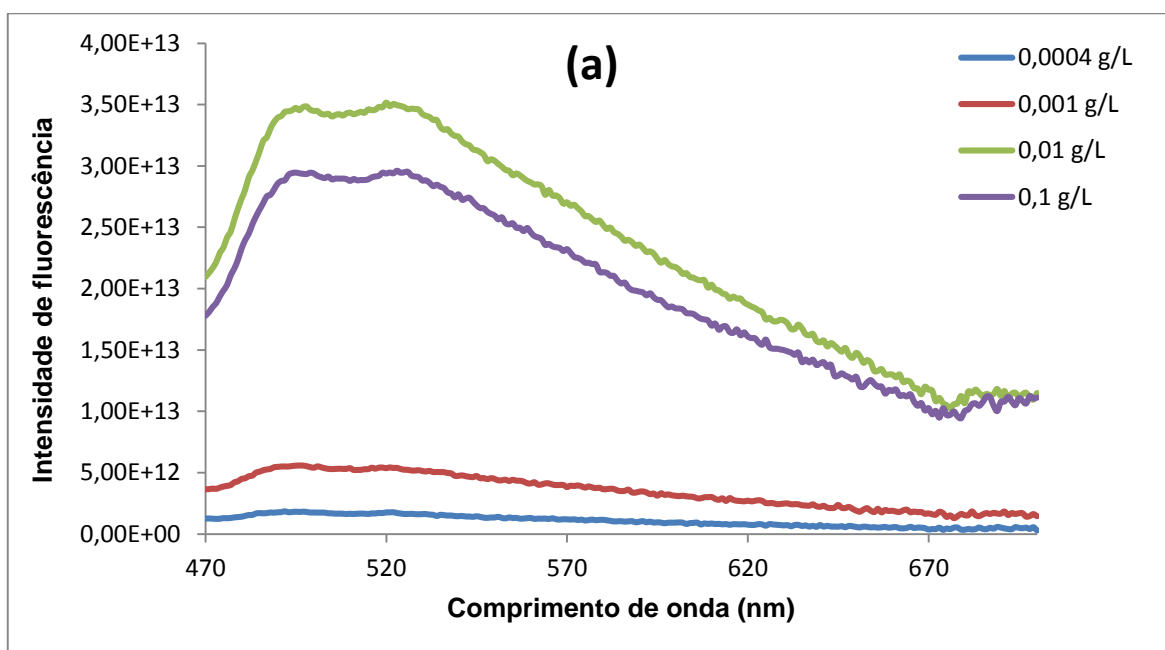


Figura 5: Espectros de emissão de fluorescência obtidos por excitação em 330 nm, com intensidades relativas (a) e normalizadas (b).

Analisando então os resultados, observa-se que, das soluções de 0,001 g/L a 0,1 g/L, ocorre um aumento na emissão para comprimentos de onda longos, enquanto a emissão abaixo de 400 nm sofre uma diminuição, mostrando assim, indícios do consumo destas espécies e dando origem às formas agregadas. Para a solução mais diluída, porém, o que se observa, é que também há emissão depois de 400 nm, inclusive com um máximo em aproximadamente 460 nm.

Visto a contradição, foi feito então o mesmo experimento, com outros comprimentos de onda de excitação. Nas **figuras 6a e 6b** são exibidos os resultados obtidos para excitação em 450 nm. Como pode ser observado, para todas as concentrações houve emissão, com máximos entre 490 e 520 nm. Sabendo que compostos de 4 anéis absorvem por volta de 340 nm, pode-se dizer que como o comprimento de onda aqui utilizado foi maior do que onde estes absorvem, portanto deve haver alguma espécie maior (número de anéis condensados acima de 4) do que estas presente; caso contrário, não deveria haver emissão para a solução 0,0004 g/L. No apêndice A são mostradas as emissões para as excitações em 410 nm e 520 nm. Todos os espectros apresentaram, também, emissão acima de 400 nm, inclusive para a solução de 0,0004 g/L onde se espera ainda não haver agregados.



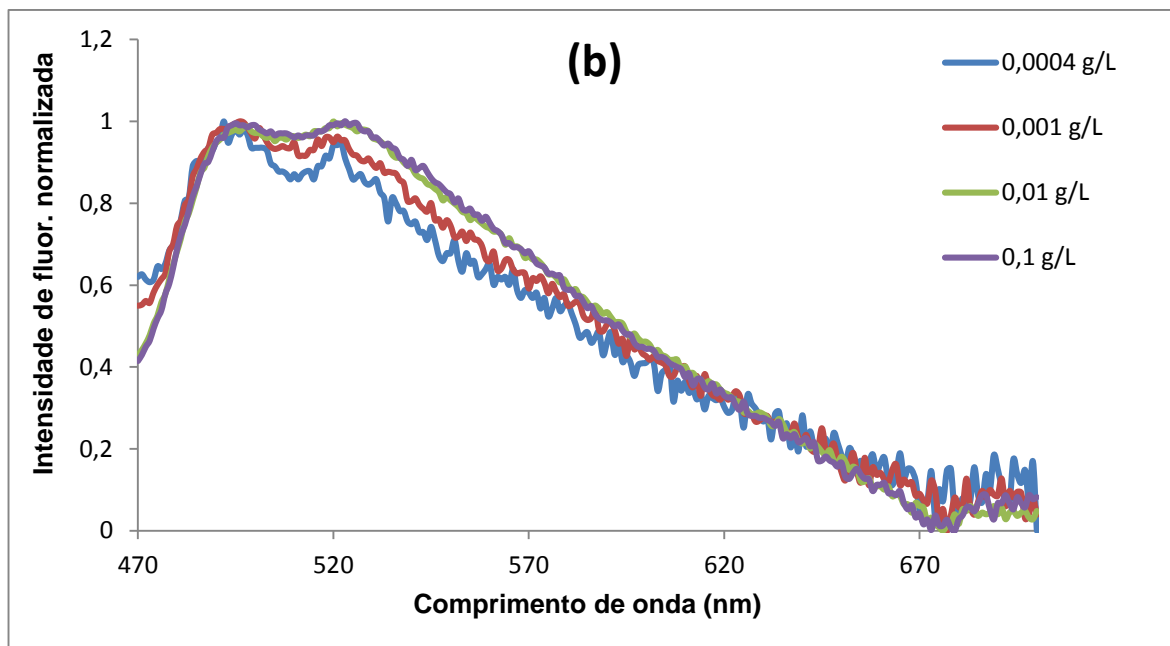


Figura 6: Espectros de emissão de fluorescência obtidos por excitação em 450 nm, com intensidades relativas (a) e normalizadas (b).

4.2. Análise da emissão de fluorescência, de soluções de asfalto, em diferentes solventes.

Visto o comportamento da emissão de fluorescência em tolueno, foram obtidos então os espectros utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação, para soluções em um solvente que fosse ruim em solubilizar asfaltenos. Para tanto, foi utilizada uma mistura 9:1 de hexadecano/diclorometano. Sendo o hexadecano um solvente incapaz de solubilizar totalmente os asfaltenos, espera-se que ele induza à agregação.

As **figuras 7a e 7b** mostram uma comparação entre o perfil da fluorescência para soluções 0,0004 g/L de asfalto em tolueno e na mistura hexadecano/diclorometano, utilizando excitação em 330 nm e 450 nm, respectivamente. O perfil da curva é o mesmo para ambos os solventes (desconsiderando o pico em aproximadamente 518 nm, na figura 7b que, devido à alta sensibilidade do equipamento, mostra um pico de Raman do solvente). O que mostra que, mesmo induzindo a agregação, nesta concentração ela não está ocorrendo. Pode-se, conseqüentemente, observar ainda, que há emissão para comprimentos de onda longos, para os espectros em ambas as excitações.

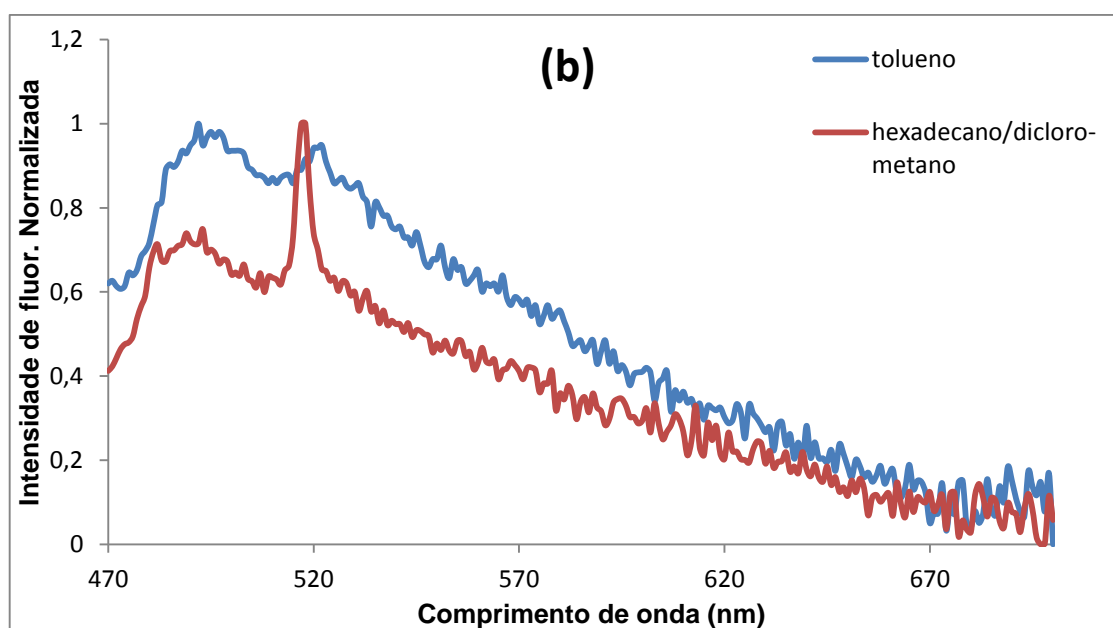
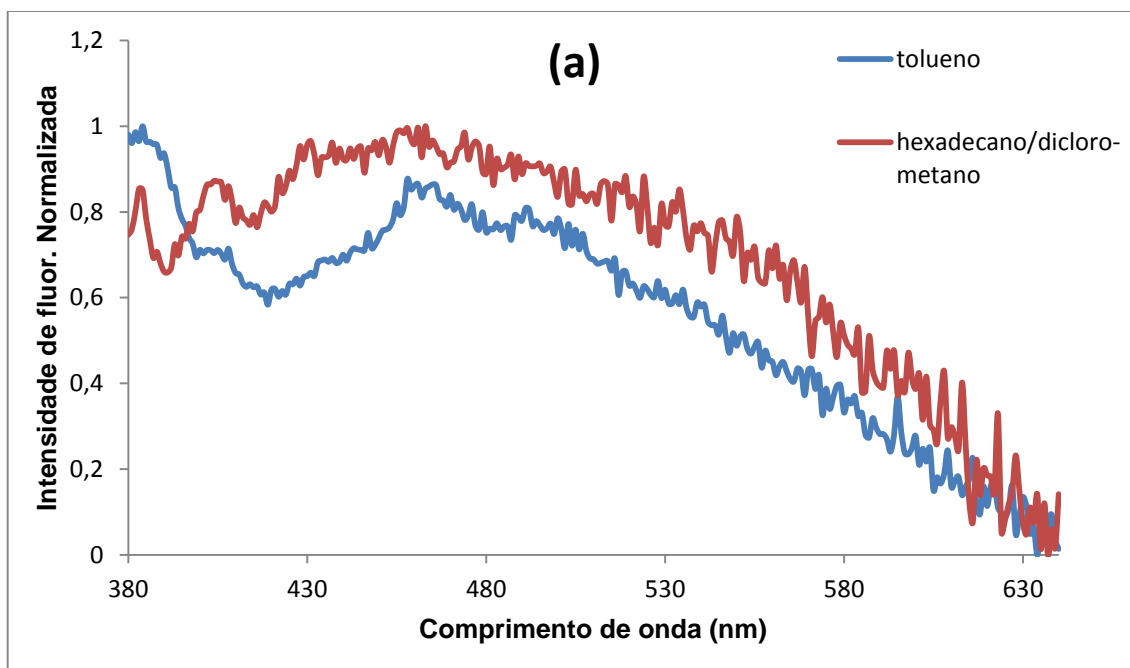


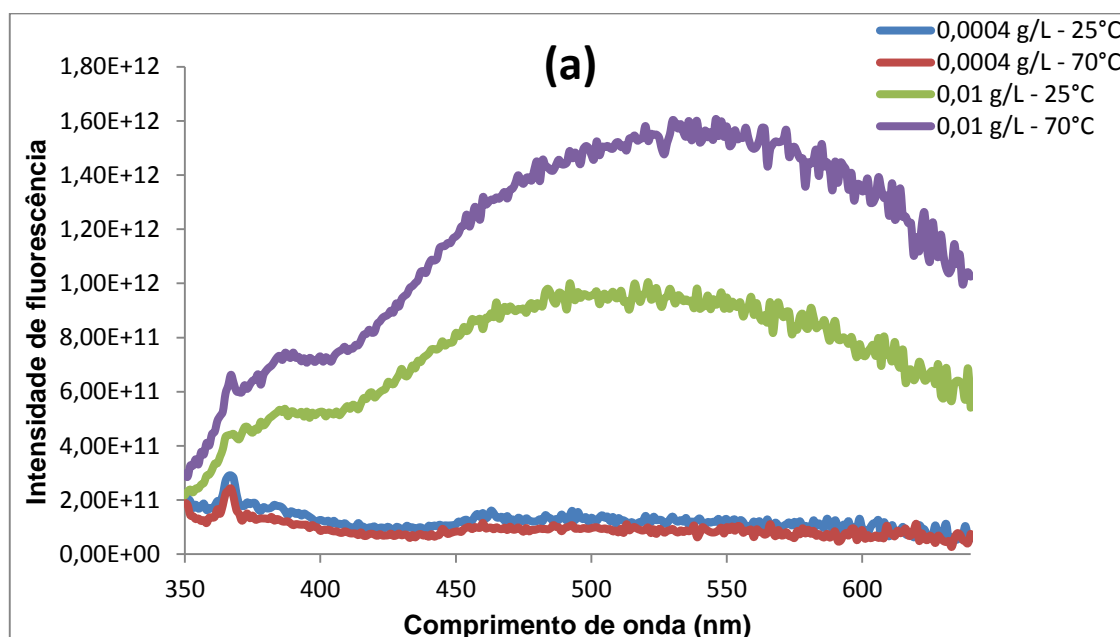
Figura 7: Espectros de emissão da solução 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano com excitação em 330 nm (a) e 450 nm (b)

No Apêndice B são mostrados os espectros de emissão de fluorescência para todas as concentrações e comprimentos de onda de excitações utilizados, para as soluções em hexadecano/diclorometano, enquanto no apêndice C podem ser vistas as demais comparações entre as soluções em tolueno e hexadecano/diclorometano,

em outros comprimentos de onda de excitação. Os resultados apresentados estão de acordo com as conclusões feitas acima.

4.3. Análise do efeito da temperatura em soluções de asfalto em tolueno

Como dito anteriormente, a capacidade de agregação dos asfaltenos pode ser um obstáculo na determinação de suas propriedades. Sabendo que agregados diméricos podem ser dissociados através do aumento da temperatura, foi feito um experimento para avaliar o comportamento da emissão de fluorescência frente à variação da temperatura. Para tal, foram utilizadas soluções de asfalto em tolueno nas concentrações de 0,0004 g/L e 0,01 g/L, das quais foram obtidos os espectros de emissão à 25° e 70°C.



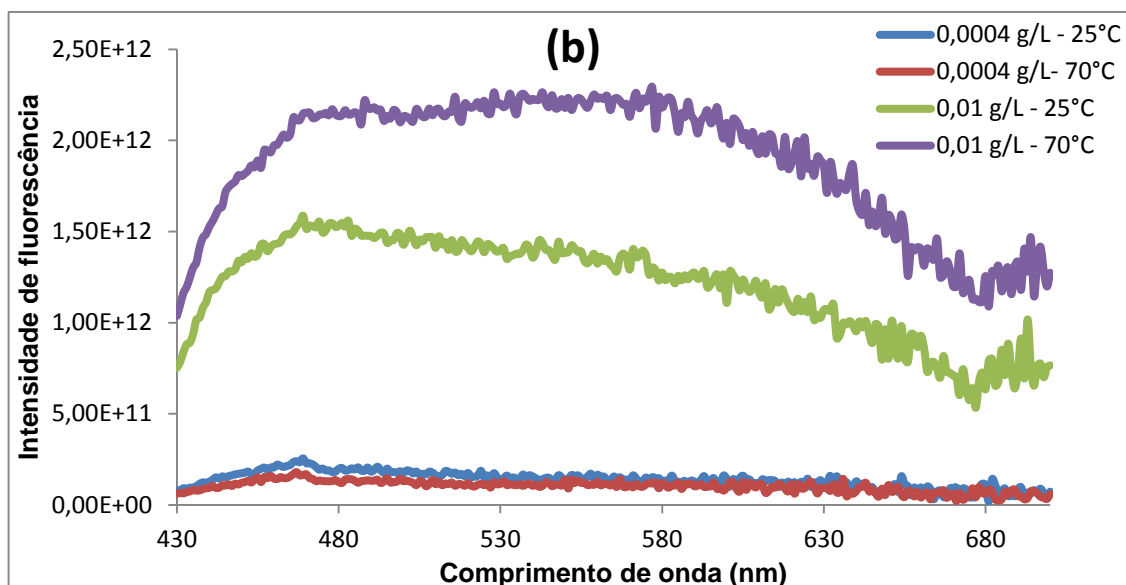


Figura 8: Espectros de emissão com variação de temperatura, excitados em 330 nm (a) e 410 nm (b)

As **figuras 8a e 8b** mostram os resultados obtidos utilizando o comprimento de onda de excitação de 330 nm e 410 nm, respectivamente. O que se observa, em ambos, é que para a solução mais diluída, não há uma variação considerável na intensidade de fluorescência, enquanto para a solução mais concentrada há um evidente aumento na emissão em 70°C (os demais resultados obtidos para outras excitações podem ser visto no apêndice D). A **figura 9** exibe gráficos da razão entre as intensidades de fluorescência das soluções 0,01 g/L nas duas temperaturas, em função dos comprimentos de onda de emissão, em todos os comprimentos de excitação utilizados. Para melhor visualização da figura, as curvas foram multiplicadas em um fator de 5 (330 nm), 4 (370 nm), 3 (410 nm) e 2 (450 nm). Esta figura evidencia a presença de áreas de fluorescência aumentadas, com o aumento da temperatura, que é o esperado na dissociação de agregados. Se não houvesse formas agregadas, o perfil da fluorescência não mudaria com o aumento da temperatura, e a razão entre as intensidades seria aproximadamente constante, formando uma curva quase horizontal. Das curvas mostradas na figura, apenas a de excitação em 520 nm apresenta este comportamento, o que provavelmente significa que existem poucas espécies que absorvem neste comprimento de onda, de forma que elas não chegam a formar agregados. Para os demais comprimentos de onda de excitação, as curvas apresentaram um crescimento, comprovando a mudança nos perfis de fluorescência e a presença de espécies agregadas, que se dissociaram

ao aumentar a temperatura. Outra observação que pode ser feita desta figura é que quanto maior o comprimento de onda de excitação utilizado, menor é o crescimento das curvas, ou seja, menor é a mudança nos perfis de fluorescência. Isto poderia ser um indício de que, provavelmente, moléculas maiores presentes nos asfaltenos, agregam menos.

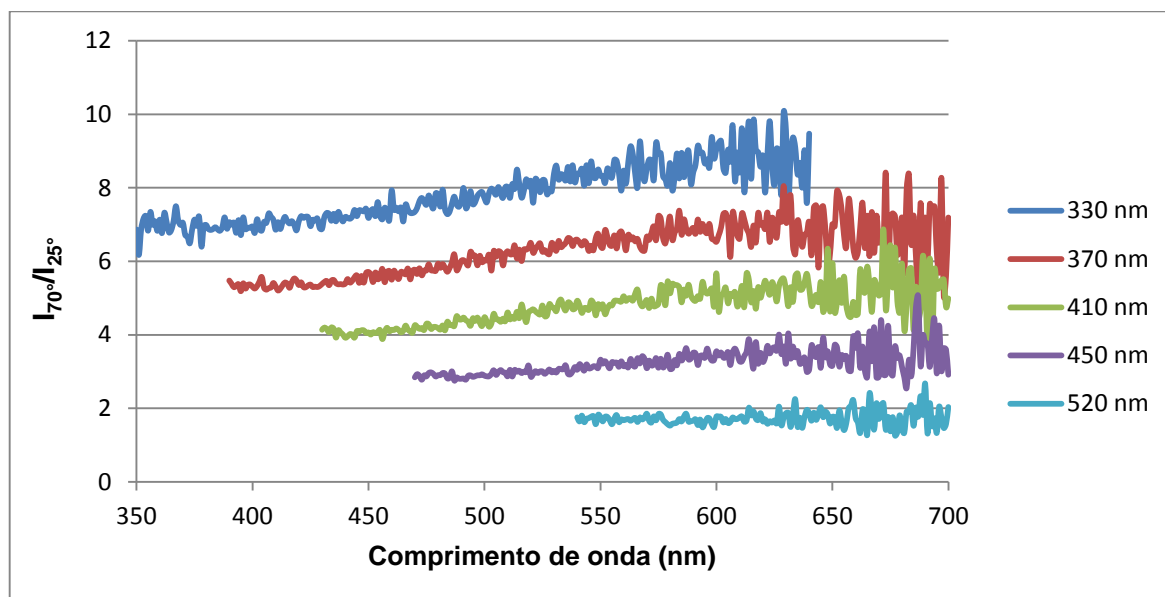


Figura 9: Razão entre as intensidades de fluorescência em 25° e 70°C, da solução 0,01 g/L, para vários comprimentos de onda de excitação.

Uma vez que a temperatura deve afetar a fluorescência apenas onde existem formas agregadas, pode-se concluir que na concentração de 0,0004 g/L não se deu início à agregação, reforçando assim os resultados anteriores. Apesar de não sofrer efeito de temperatura, as soluções nesta concentração também fluorescem acima de 400 nm, mostrando novamente a presença de moléculas grandes, com mais de quatro anéis aromáticos, nos asfaltenos.

5. Conclusão:

As análises mostraram que os asfaltenos são capazes tanto de emitir fluorescência como também de absorver em comprimentos de onda acima de 400 nm. Estas características foram observadas mesmo com a variação de três diferentes parâmetros:

- Ao variar a concentração, mesmo em soluções de concentração extremamente baixa, 0,0004 g/L, as emissões acima de 400 nm foram observadas, evidenciando a presença de compostos com mais de quatro anéis aromáticos fundidos;
- Nesta concentração mais diluída, tanto em um solvente bom quanto um solvente ruim para asfaltenos, não foram observados indícios de formação de agregados, e os perfis de emissão não se alteraram;
- A mudança de temperatura afetou de forma significativa espécies agregadas, causando, na maioria das vezes sua dissociação. A temperatura não afetou a emissão de fluorescência na concentração mais baixa, comprovando a ausência de agregados e presença de compostos livres que emitem e absorvem acima de 400 nm. Ademais, a intensidade de emissão acima de 400 nm, de modo geral, é superior quando os espectros de fluorescência são medidos a 70 °C do que a 25 °C. Tal resultado mostra que parte dos compostos poliaromáticos estavam agregados e se dissociaram sob aquecimento.

Essas conclusões mostram que existem, nos asfaltenos, compostos com número de anéis aromáticos condensados acima de 4 em sua estrutura. Sendo assim, os resultados apresentados por Evdokimov se mostram incorretos.

6. Referências

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Produção de derivados de petróleo e processamento de gás natural. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natutal/petroleo/refino>. Acessado em 22/05/2017

ALBUQUERQUE, F. C.; NICODEM, D. E. ; RAJAGOPAL, K. **Investigation of asphaltene association by front-face fluorescence spectroscopy**. Applied Spectroscopy, v. 57, n. 7, p. 805 – 810, 2003.

ALVARENGA, S. D. S. **Estudo da estrutura de asfaltenos utilizando a espectroscopia de fluorescência na região do UV-VIS**. Tese (Doutorado em Ciências em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ANDREWS, A. B.; GUERRA, R. E.; MULLINS, O. C.; SEN, P. N. **Diffusivity of asphaltene molecules by fluorescence correlation spectroscopy**. The Journal of Physical Chemistry A, v. 110, n. 26, p. 8093-8097, 2006.

CORRÊA, R.J.; SOUZA, R. S.; NICODEM, D.E.; GARDEN, S.J. **Study of the asphaltene aggregation structure by time-resolved fluorescence spectroscopy**, Energy& Fuels, v. 24, p. 1135 – 1138, 2009.

EVDOKIMOV, I.N.; FESAN, A.A.; LOSEV, A.P. **New Answers to the Optical Interrogation of Asphaltenes. Complex States of Primary Aggregates from Steady State Fluorescence Studies**. Energy Fuels, v. 30, n. 10, p. 8226 - 8235, 2016.

FOGLER, H. S.; HAJI-AKBARI, N.; MASIRISUK, P.; HOEPFNER, M. P. **A Unified Model for Aggregation of Asphaltenes**. Energy& Fuels, v. 27, p. 2497 – 2505, 2013.

GHOSH, A. K.; CHAUDHURI, P.; KUMAR, B.; PANJA, S. S. **Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies**. Fuel, v. 185, p. 541-554, 2016.

GHOSH, A. K.; SRIVASTAVA, S. K.; BAGCHI, S. **Study of self-aggregation of coal derived asphaltene in organic solvents: a fluorescence approach**. Fuel, v. 86, n. 16, p. 2528-2534, 2007.

GONCALVES, S.; CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A.; HUNG, J. **Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene–toluene solutions**. Fuel, v. 83, p.1823-1828, 2004.

LUO, P.; WANG, X.; GU, Y. **Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions**. Fluid Phase, v. 291, p. 103-110, 2010.

MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. **Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art**. Oil & Gas Science and Technology, v. 62, n. 1, p. 7 – 32, 2007.

MULLINS, O. C. **The Modified Yen Model**. Energy Fuels, v. 24, p. 2179–2207, 2010.

MULLINS, O. C. **The asphaltenes**. Annual Review of Analytical Chemistry, v. 4, p. 393-418, 2011.

MULLINS, O. C. **Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics**, Society of Petroleum Engineers Journal, p. 48-57, 2008.

MULLINS, O. C.; POMERANTZ, A. E.; ZUO, J. Y.; DONG, C. **Downhole fluid analysis and asphaltene science for petroleum reservoir evaluation**. Annual review of chemical and biomolecular engineering, v. 5, p. 325-345, 2014.

SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C.; TREVISAN, O. V. **An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 3, p. 571-590, 2014.

SCHULER, B; MEYER, G. PENA; D. MULLINS, O.C.; GROSS, L. **Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy.** Journal of the American Chemical Society, v. 137, p. 9870 – 9876, 2015.

SPEIGHT, J. G. **Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum.** v.59, n. 5, p. 467-477, 2004.

SPEIGHT, J. G. **Chemical and physical studies of petroleum asphaltenes.** Developments in petroleum science, v. 40, p. 7-65, 1994.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. **Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation.** Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, v. 220, n. 1, p. 9-27, 2003.

TUKHVATULLINA, A. Z.; BARSKAYA, E. E.; KOURYAKOV, V. N.; GANEEVA, Y. M.; YUSUPOVA, T. N.; ROMANOV, G. V. **Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior.** Petroleum & Environmental Biotechnology, v. 4, n.4, p. 1-8, 2013.

YANG, G.; LI, X.; WANG, J.; LIAN, L.; MA, T. **Modeling oil production based on symbolic regression.** Energy Policy, v. 82, p. 48-61, 2015.

Apêndices

APÊNDICE A – Espectros de emissão de fluorescência para soluções de asfalto em tolueno.

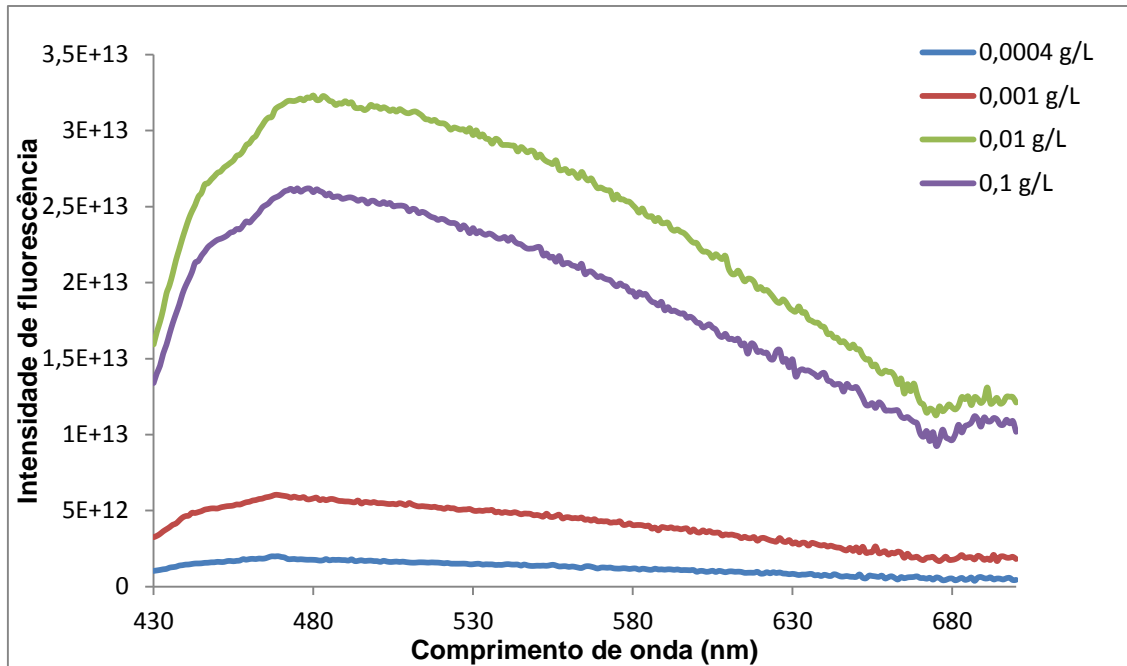


Figura 10: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm

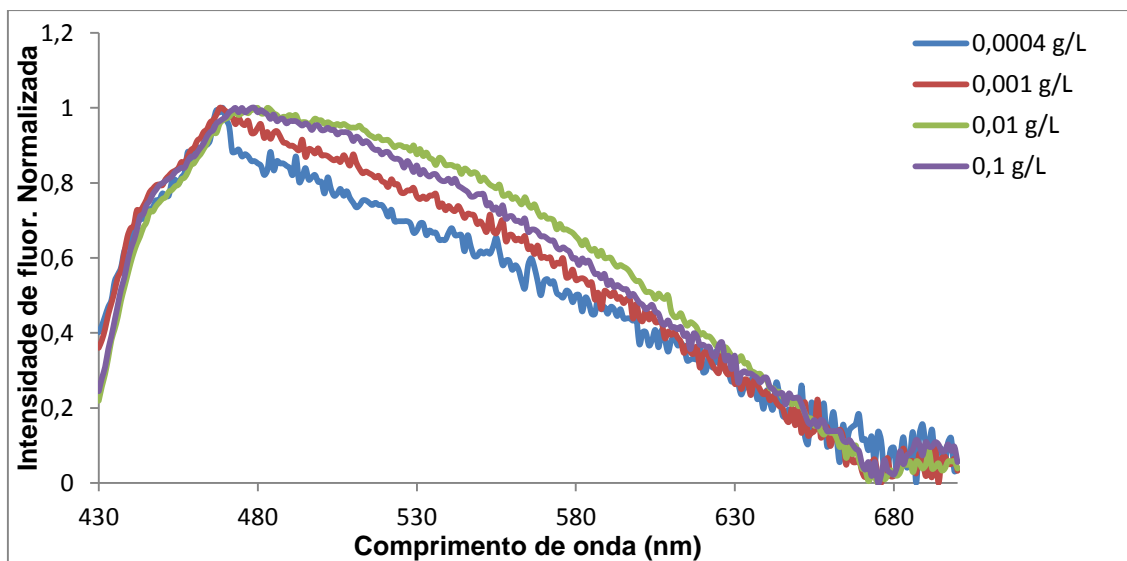


Figura 11: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm

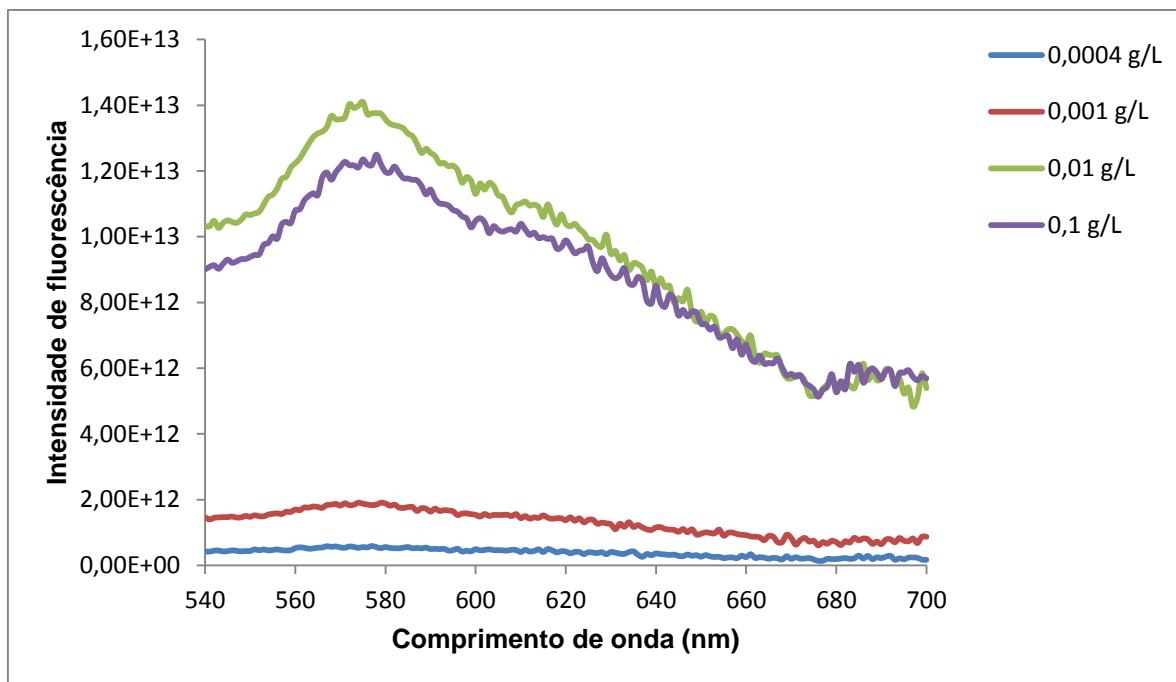


Figura 12: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm

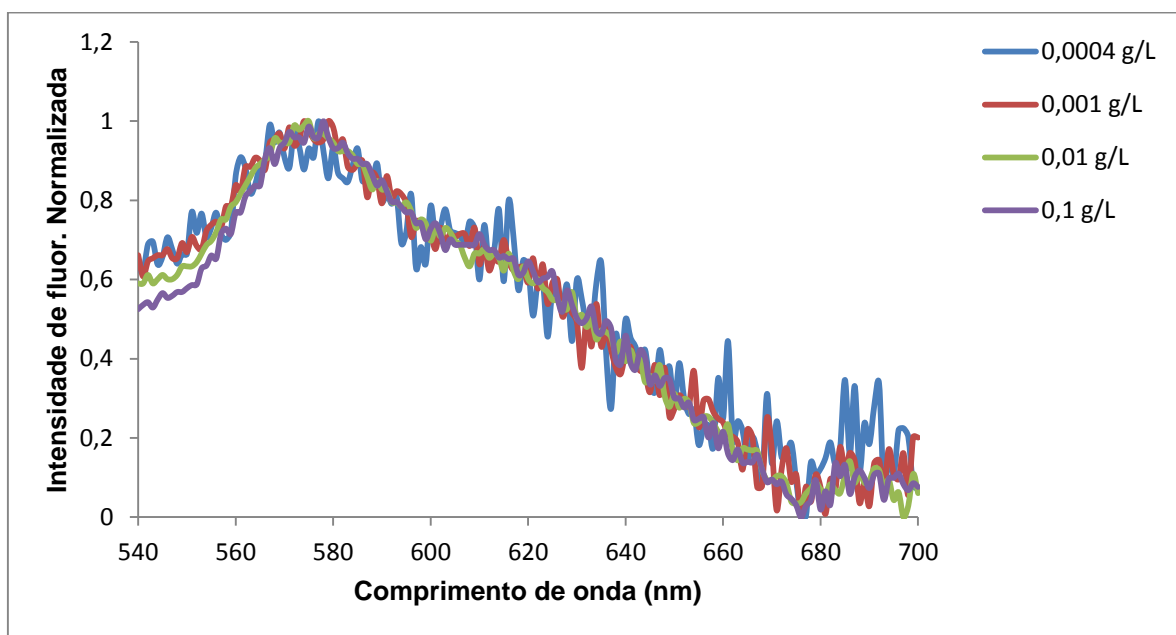


Figura 13: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm

APÊNDICE B - Espectros de emissão de fluorescência para soluções de asfalto em hexadecano/diclorometano (9:1).

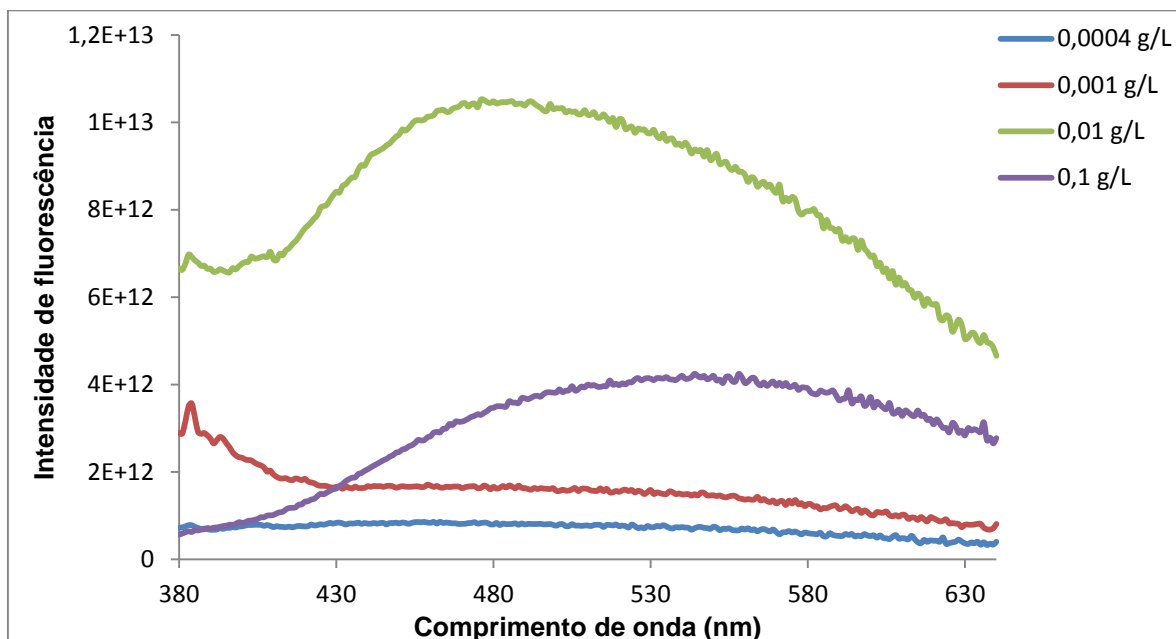


Figura 14: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 330 nm

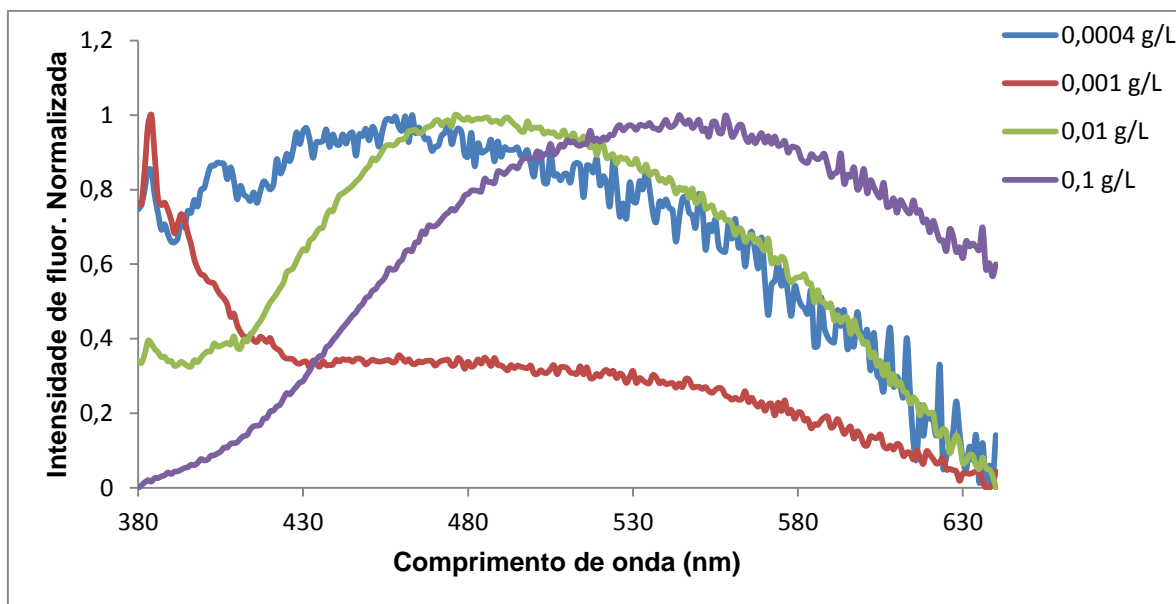


Figura 15: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 330 nm

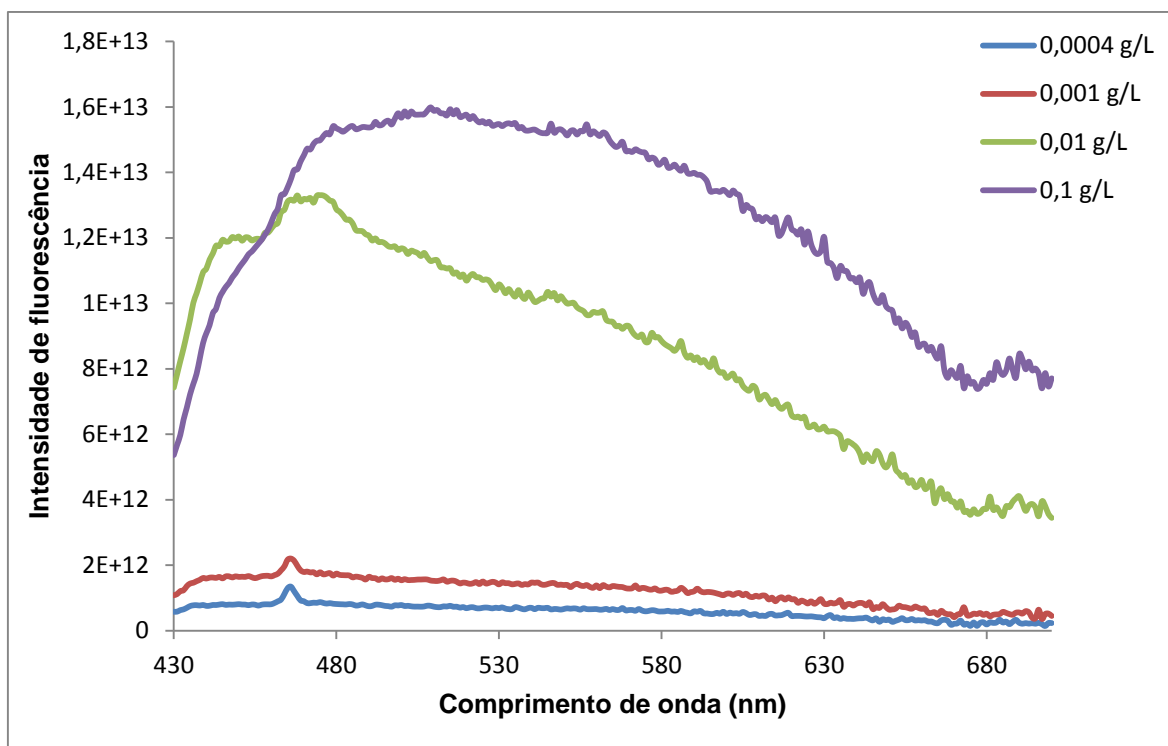


Figura 16: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm

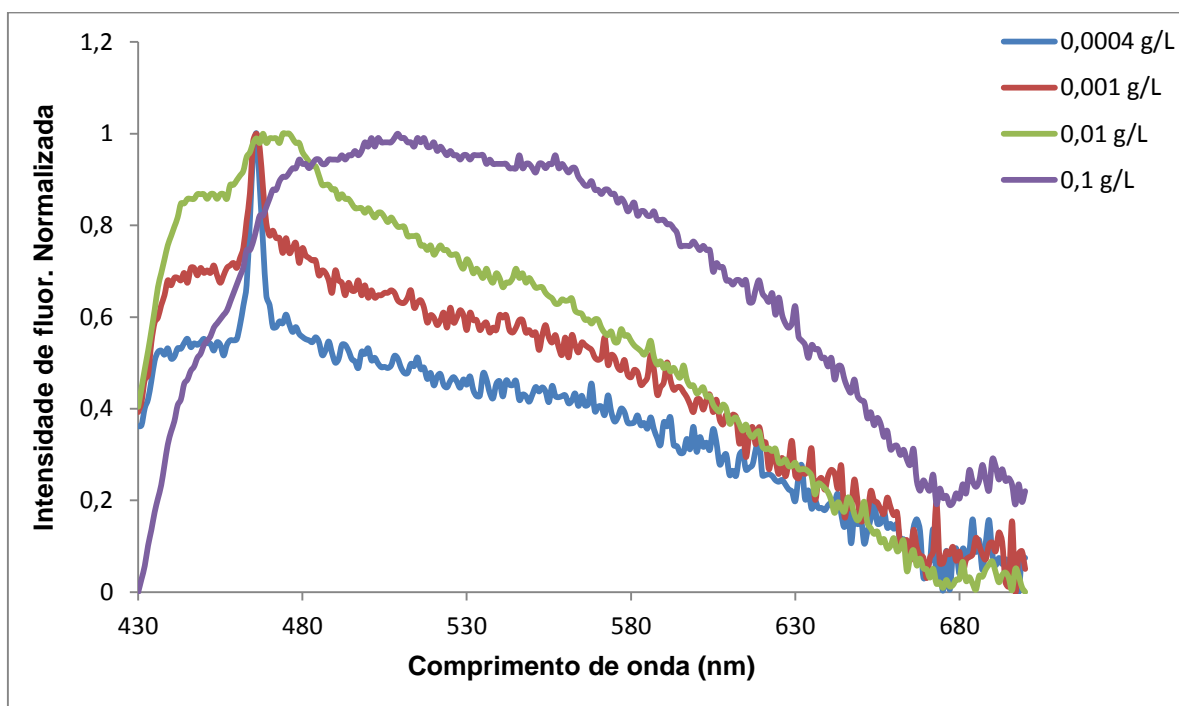


Figura 17: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 410 nm

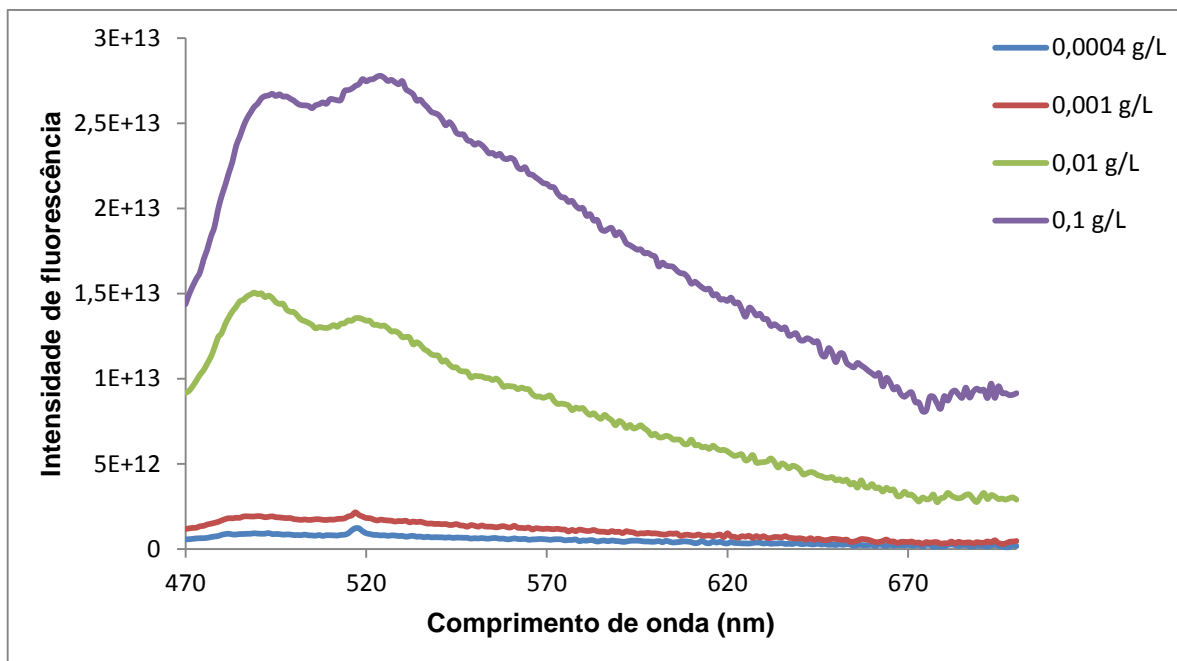


Figura 18: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 450 nm

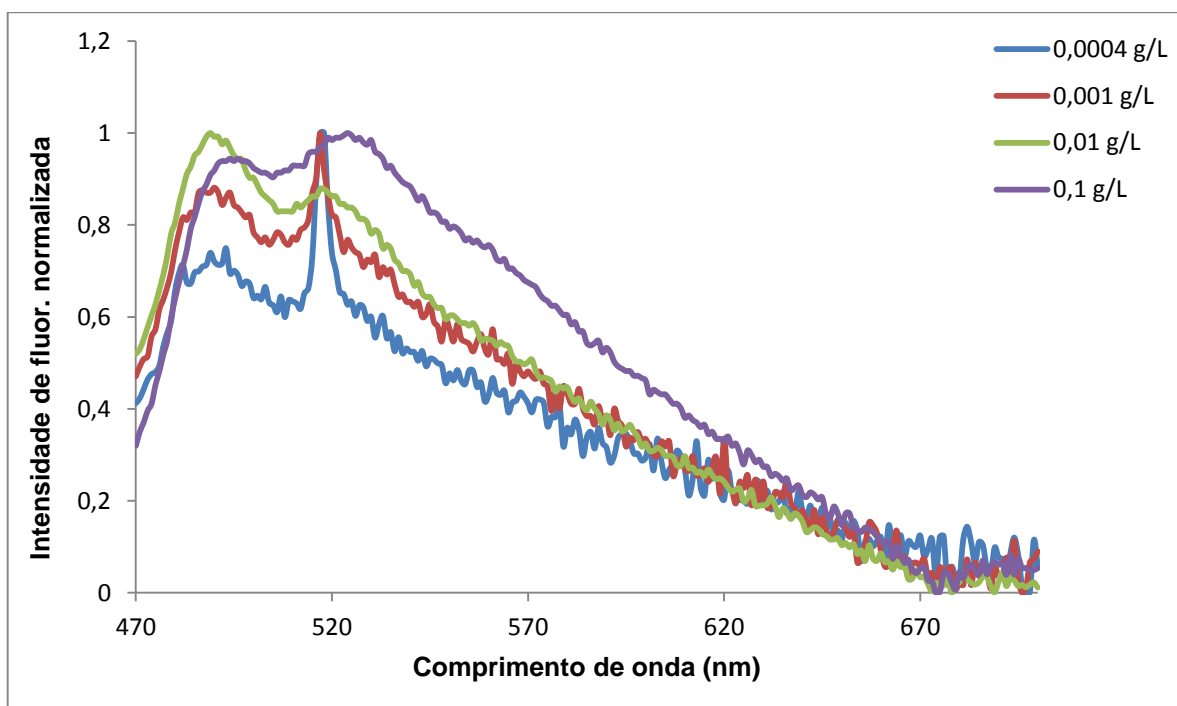


Figura 19: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 450 nm

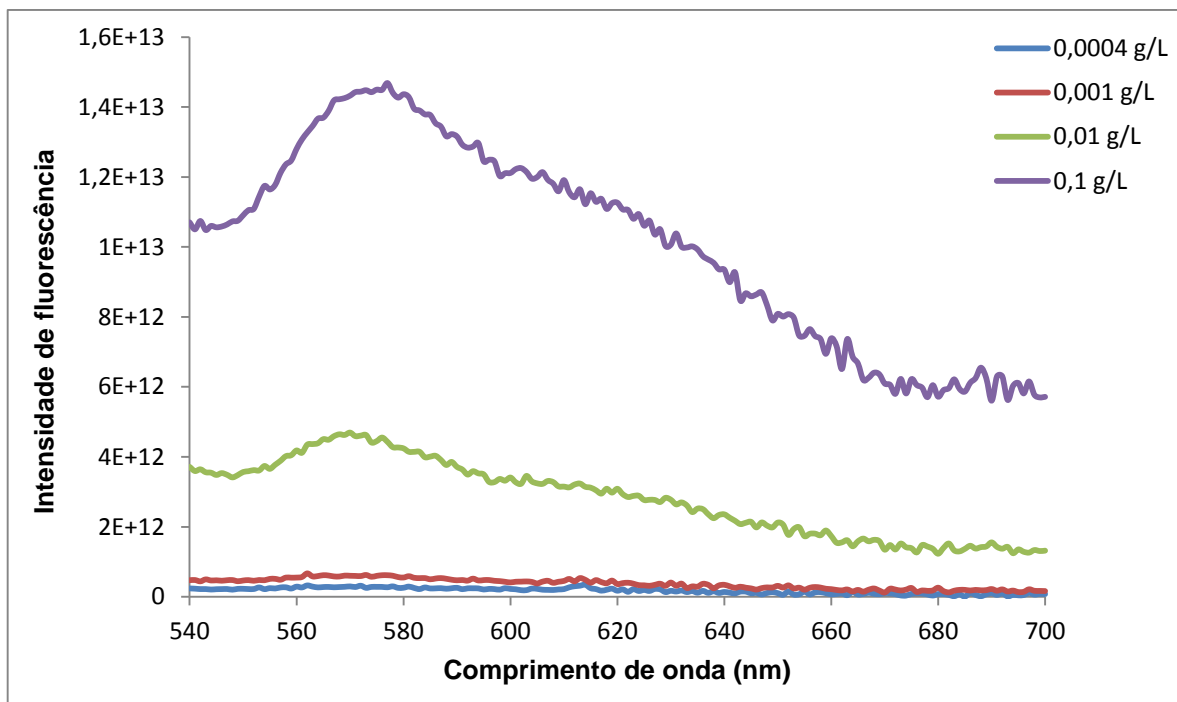


Figura 20: Espectros de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm

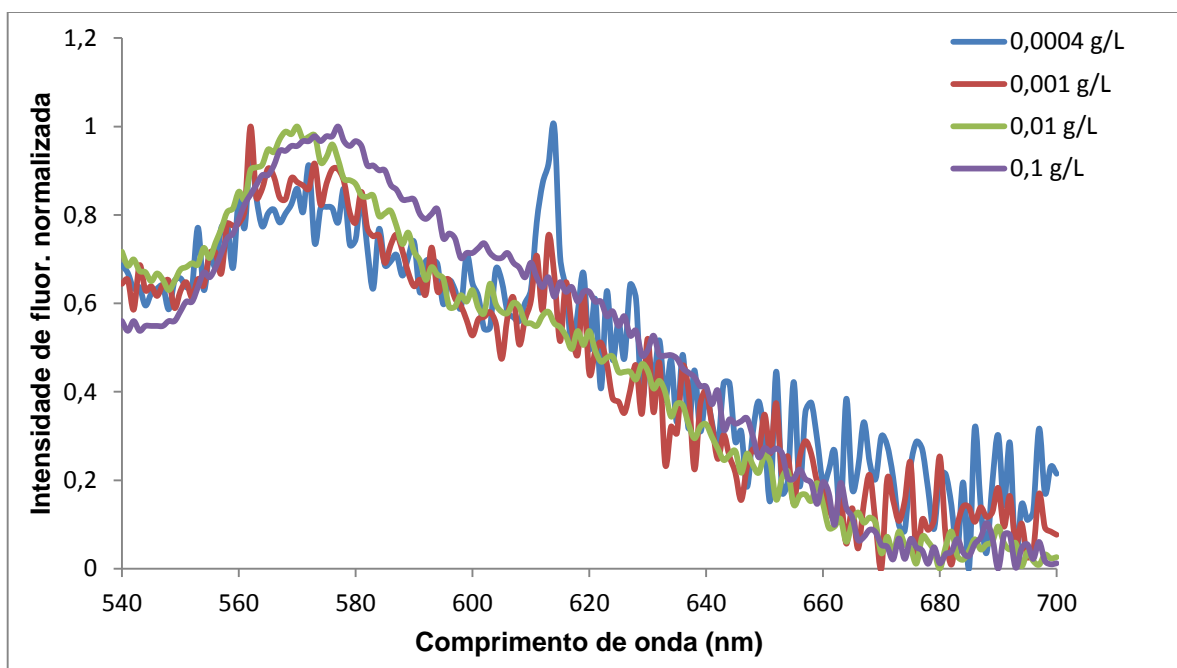


Figura 21: Espectros normalizados de emissão de asfalto em diferentes concentrações, excitados em 520 nm

APÊNDICE C – Comparação entre espectros de emissão normalizados das soluções 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano (9:1).

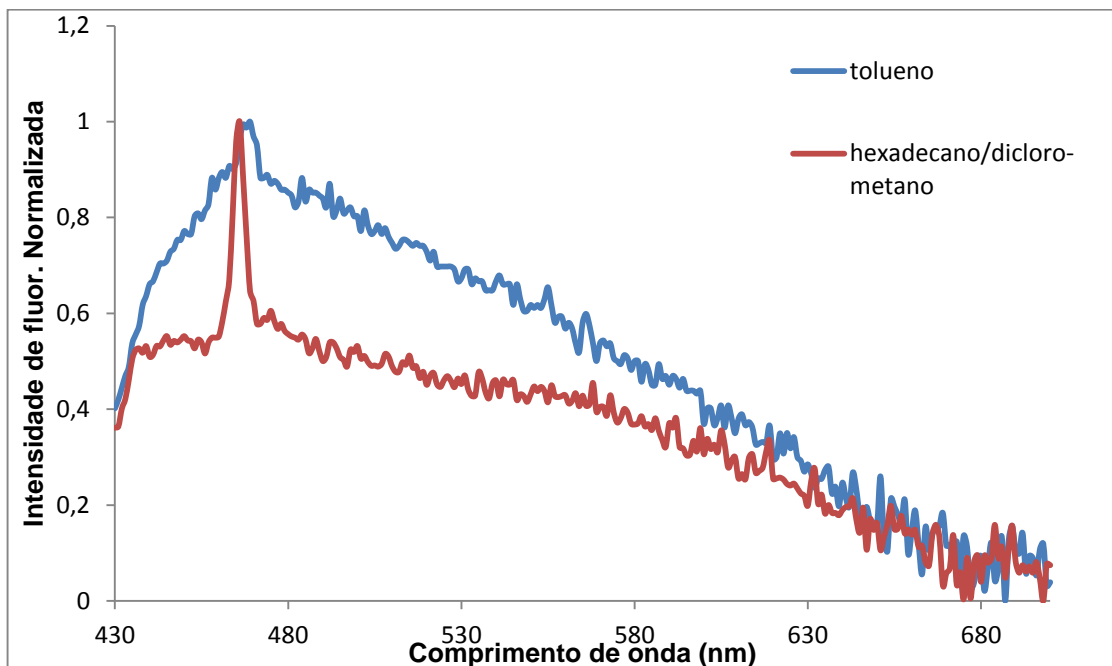


Figura 22: Espectros de emissão normalizados, da solução 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano, com excitação em 410 nm

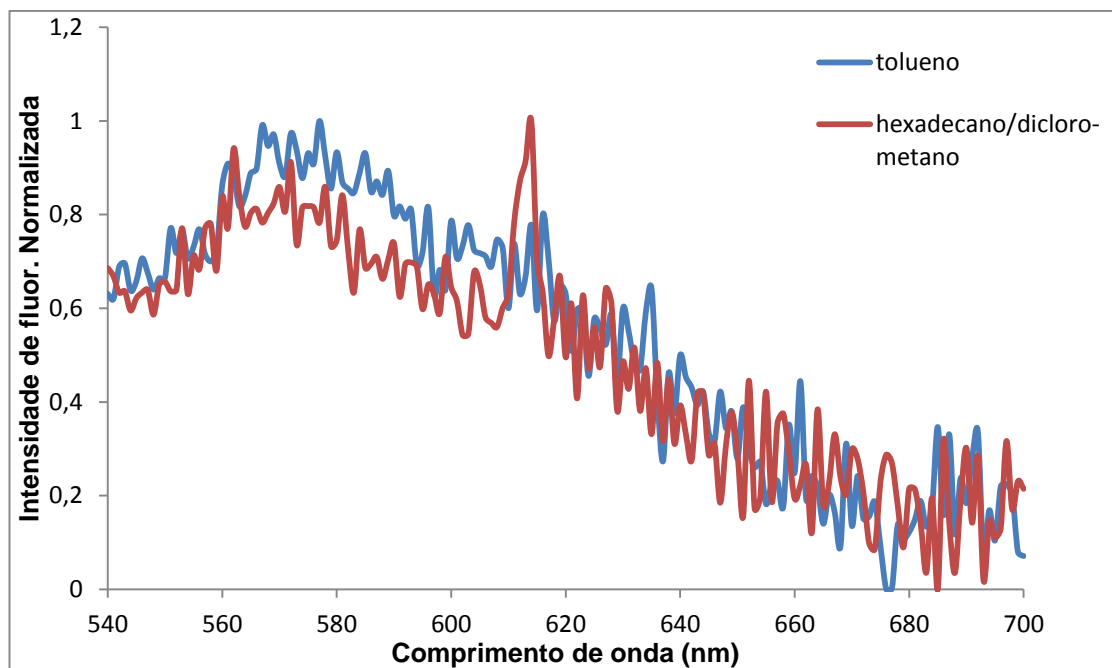


Figura 23: Espectros de emissão normalizados, da solução 0,0004 g/L em tolueno e hexadecano/diclorometano, com excitação em 520 nm

APÊNDICE D - Espectros de emissão de fluorescência para soluções de asfalto em tolueno, com variação de temperatura.

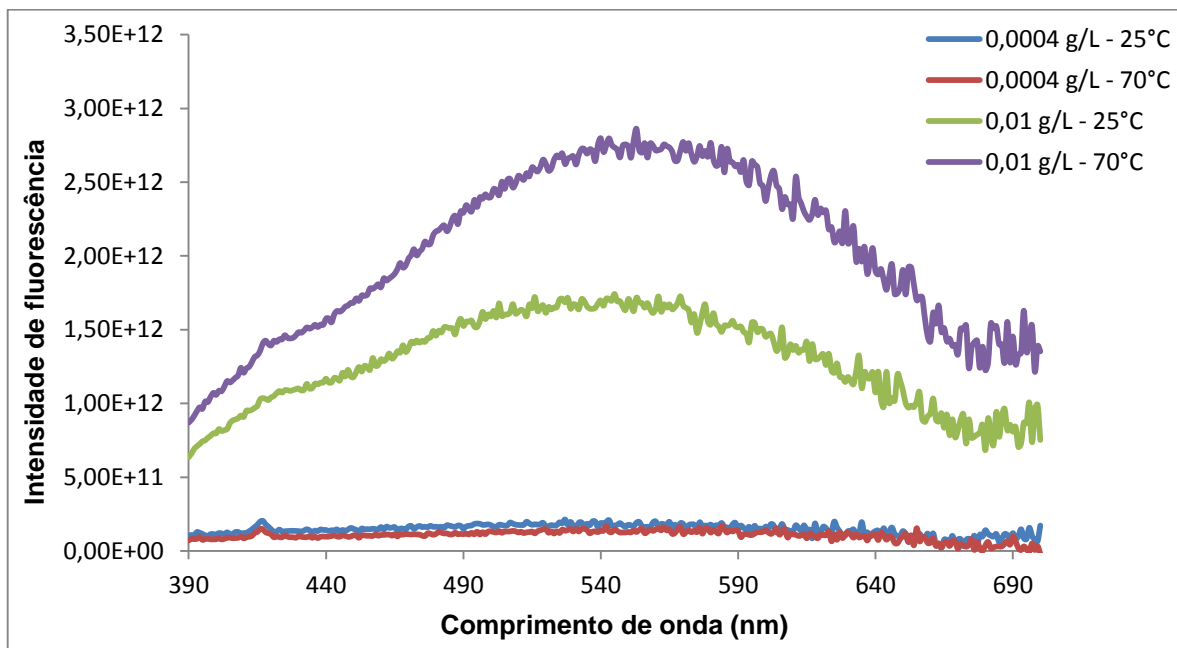


Figura 24: Espectros de emissão, com variação de temperatura, excitados em 370 nm

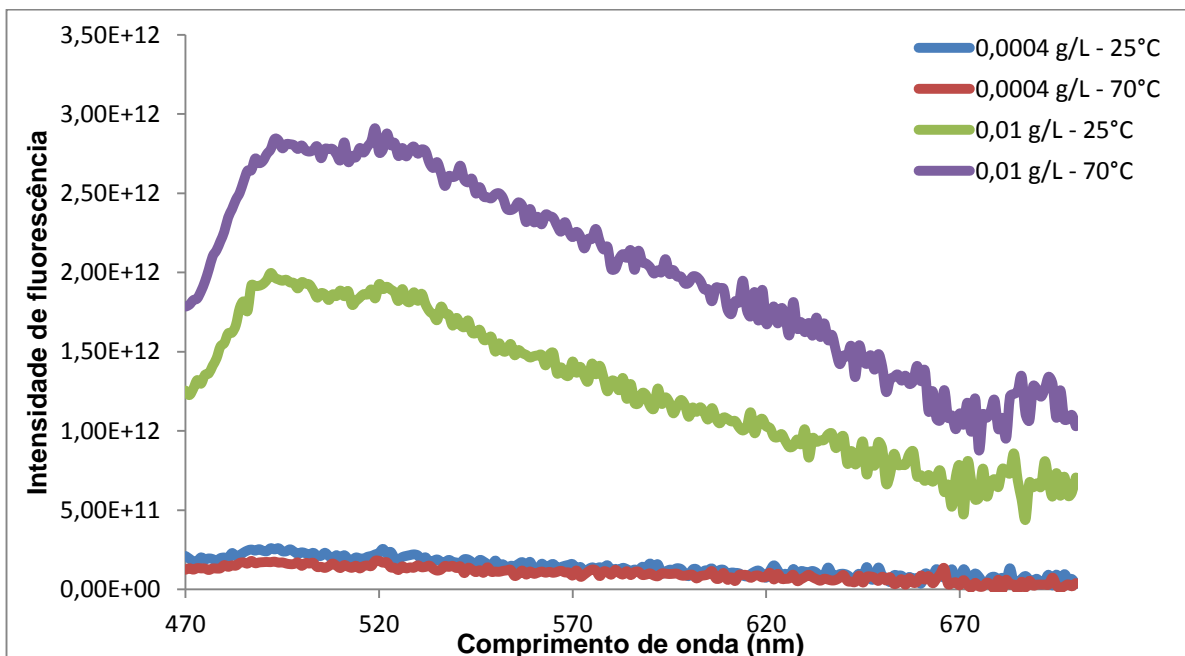


Figura 25: Espectros de emissão, com variação de temperatura, excitados em 450 nm

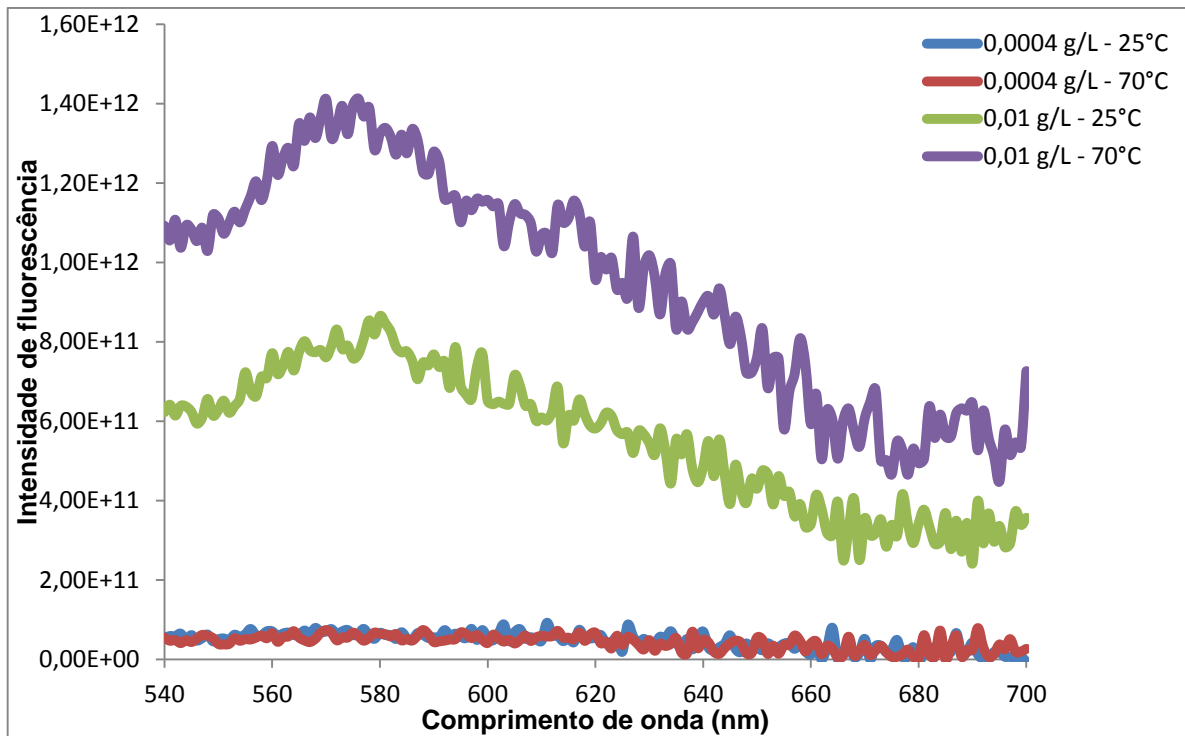


Figura 26: Espectros de emissão, com variação de temperatura, excitados em 520 nm