



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO



VIVIANE CRISTINA PEREIRA DE AZEVEDO

ESTUDO DA AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS POR FLUORESCÊNCIA
RESOLVIDA NO TEMPO

RIO DE JANEIRO

2017

ESTUDO DA AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS POR FLUORESCÊNCIA
RESOLVIDA NO TEMPO

Viviane Cristina Pereira de Azevedo

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
Co-Orientador: Dr. Rodrigo da Silva Souza

RIO DE JANEIRO

Julho 2017

Dedico este trabalho aos meus pais,
Solange Cristina Dantas Pereira de Azevedo e
Osmar Rizik de Azevedo.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela minha vida e por me dar força para superar todas as dificuldades ao longo desse caminho até aqui.

Ao meu orientador Dr. Rodrigo José Corrêa, pela oportunidade, pela orientação, pela confiança e por todo o suporte durante todo o projeto, principalmente nesse final mais corrido.

Ao meu co-orientador Rodrigo da Silva Souza, por todos os conhecimentos passados, pela sua paciência e boa vontade em contribuir com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e atenção destinadas a esse trabalho.

A todos do Laboratório de Fotoquímica, que fizeram com que os dias de trabalho na bancada fossem leves e divertidos.

A minha orientadora de estágio, Professora Lúcia Moreira Campos Paiva, por todas as nossas conversas que não só me orientaram em relação ao estágio, mas me deram forças para seguir em frente em busca dos meus objetivos profissionais.

A meus amigos do IQ-UFRJ, Cyrus Andriolo, José Raphael, Lucas Martins, Marcus Mattos, Matheus Sá, Reinaldo Rodrigues, Tiago Rittmeyer, Vinicius Grilo, e Yasmin Laranjeiras, que me proporcionaram momentos de descontração e alegria em meio a tantas provas e correria. Obrigada por tornarem a faculdade o meu segundo lar, e vocês minha segunda família. Em especial:

- A Nathália Pontes, que de concorrente virou melhor amiga, obrigada por sua gigantesca paciência comigo e minhas brincadeiras, pelas conversas e por todo apoio principalmente nos períodos em que mais precisei.

- Ao Thayon Tayson, por ser um amigo tão especial, sempre preocupado, atencioso e sempre disposto a me ouvir. Obrigada por estar sempre presente e ter se tornado um irmão para mim.

- A Paula Azevedo, que ao arrumar minha primeira iniciação científica acabou me dando uma amiga para a vida inteira, e que mesmo de longe está sempre me apoiando.

- A Thamiris Pontes e Jessica Milagre, por todos os momentos de estudo juntas que além de produtivos eram divertidos e por todas as saídas de meninas (junto com a Nath).

As minhas amigas de longa data, Isabela Docek e Mayara Maia, que estavam sempre dispostas a ouvir minhas reclamações e principalmente por todas as saídas para esquecer os momentos mais difíceis da faculdade.

A minha linda e amada Família, que tanto torceram para que este dia chegasse. Vocês são essenciais para a minha vida!

Ao meu namorado, Thomaz Moreira, pelas longas conversas de incentivo nos momentos de dúvidas, pelos esporros nos momentos em que eu vacilei e pelas comemorações nos momentos de vitória. Obrigada por todo o carinho e apoio.

A minha irmã, Tatiana Azevedo, a quem eu amo infinitamente, mesmo com as nossas briguinhas. Obrigada por dormir de luz acesa nos dias de estudo até tarde e por desligar a tv nos dias pré-prova para que eu pudesse dormir mais cedo.

Aos meus pais, Solange e Osmar, por sempre acreditarem em mim e por não medirem esforços para que eu pudesse levar meus estudos adiante. Obrigada por todo cuidado e dedicação, e por sempre estarem presentes, me dando a segurança de que nunca estive e que nunca estarei sozinha nessa caminhada.

“Que todos os nossos esforços estejam sempre focados no desafio à impossibilidade. Todas as grandes conquistas humanas vieram daquilo que parecia impossível”

Charles Chaplin

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DA AGREGAÇÃO DE ASFALTENOS POR FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

ALUNO: Viviane Cristina Pereira de Azevedo

ORIENTADORES: Rodrigo José Corrêa, DQO – Instituto de Química – UFRJ; Rodrigo da Silva Souza, DQO – Instituto de Química – UFRJ.

Com o intuito de avaliar a possível presença de compostos poliaromáticos contendo mais de quatro anéis aromáticos fundidos, efetuou-se análises em três tipos de asfaltenos diferentes (Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano) por fluorescência resolvida no tempo e estado estacionário. As análises de fluorescência resolvida no tempo foram realizadas excitando as amostras em 475 nm e monitorando a emissão em dois comprimentos de onda, 487 e 650 nm. A partir de soluções dos asfaltenos em tolueno nas concentrações de 10 g/L, 3 g/L, 0,4 g/L, 0,08 g/L, 0,016 g/L e 16×10^{-6} g/L, foi possível constatar uma correlação entre os valores do tempo de vida e o comprimento de onda de emissão. As análises de distribuição do decaimento do tempo de vida, de soluções mais diluídas, nos sugeriu que as amostras de asfaltenos possuem moléculas de estruturas aromáticas complexas contendo mais de quatro anéis fundidos.

Lista de Figuras

Figura 1 - Modelo de Yen-Mullins para estrutura de asfaltenos e seus agregados (Adaptado de MULLINS, 2014)	15
Figura 2 - Asfatenos precipitados em tubos	16
Figura 3 - Estruturas de agregados de asfaltenos (Adaptado de HOEPFNER, 2013)	17
Figura 4 - Espectro de Emissão de Fluorescência, com excitação em 265nm (EVDOKIMOV, 2016)	18
Figura 5 - Aumento do número de anéis aromáticos com o aumento do comprimento de onda de emissão.	21
Figura 6 - Asfateno Bacia de Campos análise por fluorescência sincronizada no estado estacionário para diferentes concentrações.	22
Figura 7 - Asfateno Árabe análise por fluorescência sincronizada no estado estacionário para diferentes concentrações	32
Figura 8 - Asfateno Árabe 10g/L, emissão em 487nm	34
Figura 9 - Asfateno Árabe 10g/L, emissão em 650nm.	34
Figura 10 - Asfateno Árabe 3g/L, emissão em 487nm	35
Figura 11 - Asfateno Árabe 3g/L, emissão em 650nm	35
Figura 12 - Asfateno Árabe 0,4g/L, emissão em 487nm	36
Figura 13 - Asfateno Árabe 0,4g/L, emissão em 650nm	36
Figura 14 - Asfateno Árabe 0,08g/L, emissão em 487nm	37
Figura 15 - Asfateno Árabe 0,08g/L, emissão em 650nm	37
Figura 16 - Asfateno Árabe 0,016g/L, emissão em 487nm	38
Figura 17 - Asfateno Árabe 0,016g/L, emissão em 650nm.	38
Figura 18 - Asfateno Árabe 16×10^{-6} g/L, emissão em 487nm	39
Figura 19 - Asfateno Árabe 16×10^{-6} g/L, emissão em 650nm	40
Figura 20 - Asfateno Bacia de Campos 10g/L, emissão em 487nm.....	43
Figura 21 - Asfateno Bacia de Campos 10g/L, emissão em 650nm.....	43
Figura 22 - Asfateno Bacia de Campos 3g/L, emissão em 487nm.....	44
Figura 23 - Asfateno Bacia de Campos 3g/L, emissão em 650nm.....	44
Figura 24 - Asfateno Bacia de Campos 0,4g/L, emissão em 487nm.....	45
Figura 25 - Asfateno Bacia de Campos 0,4g/L, emissão em 650nm.....	45
Figura 26 - Asfateno Bacia de Campos 0,08g/L, emissão em 487nm.....	46

Figura 27 - Asfateno Bacia de Campos 0,08g/L, emissão em 650nm.....	46
Figura 28 - Asfateno Bacia de Campos 0,016g/L, emissão em 487nm.....	47
Figura 29 - Asfateno Bacia de Campos 0,016g/L, emissão em 650nm.....	47
Figura 30 - Asfateno Venezuelano 10g/L, emissão em 487nm.....	50
Figura 31 - Asfateno Venezuelano 10g/L, emissão em 650nm.....	50
Figura 32 - Asfateno Venezuelano 3g/L, emissão em 487nm.....	51
Figura 33 - Asfateno Venezuelano 3g/L, emissão em 650nm.....	51
Figura 34 - Asfateno Venezuelano 0,4g/L, emissão em 487nm.....	52
Figura 35 - Asfateno Venezuelano 0,4g/L, emissão em 650nm.....	52
Figura 36 - Asfateno Venezuelano 0,08g/L, emissão em 487nm.....	53
Figura 37 - Asfateno Venezuelano 0,08g/L, emissão em 650nm.....	53
Figura 38 - Asfateno Venezuelano 0,016g/L, emissão em 487nm.....	54
Figura 39 - Asfateno Venezuelano 0,016g/L, emissão em 650nm.....	54

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Árabe em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm.....	24
Tabela 2 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Bacia de Campos em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm	25
Tabela 3 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Venezuelano em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm	26
Tabela 4 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Árabe em todas as concentrações analisadas, emissão em 487 e 650nm	32
Tabela 5 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Bacia de Campos em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm	42
Tabela 6 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Venezuelano em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm	49

Sumário

1	Introdução.....	13
1.1	Asfaltenos	13
1.1.1	Composição e Massa Molecular Média dos Asfaltenos.....	14
1.1.2	Estrutura dos Asfaltenos.....	15
1.1.3	Agregação dos Asfaltenos.....	16
2	Objetivo.....	19
3	Parte Experimental	20
3.1	Preparo de Soluções.....	20
3.2	Análise por Fluorescência Resolvida no Tempo e Estado Estacionário	20
4	Resultados e Discussões.....	21
4.1	Análise do Asfalteno Bacia de Campos em Diferentes Concentrações por Fluorescência Sincronizada no Estado Estacionário	21
4.2.1	Análise de Decaimentos por Distribuição dos Tempos de Vida	22
4.2.2	Análise do Asfalteno Árabe por Distribuição dos Tempos de Vida.....	23
4.2.3	Análise do Asfalteno Bacia de Campos por Distribuição dos Tempos de Vida	24
4.2.4	Análise do Asfalteno Venezuelano por Distribuição dos Tempos de Vida	25
4.3	Comparação dos resultados dos três tipos de asfalteno (Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano).....	26
5	Conclusões.....	28
6	Referências.....	29
	APÊNDICE A – Análise de Distribuição de Tempos de Vida para o Asfalteno Árabe	31
	APÊNDICE B – Análise de Distribuição de Tempos de Vida para o Asfalteno bacia de campos.....	41

APÊNDICE C – Análise de Distribuição de Tempos de Vida para o Asfalto venezuelano	48
---	----

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de geração de energia é um problema a ser enfrentado hoje em dia. Apesar de atualmente utilizarem-se fontes alternativas de energia, o petróleo e carvão ainda se destacam como principais matrizes energéticas no cenário mundial. (MEDEIROS, E. 2015)

O petróleo é uma mistura complexa de alto valor agregado e a base da sociedade atualmente, portanto, necessita um entendimento mais profundo de sua composição química.

Com o esgotamento dos óleos leves, tornou-se inevitável o uso de óleos mais pesados. O refino desses óleos mais pesados com a finalidade de torná-los produtos mais leves e com maior valor agregado é um desafio hoje para a indústria do petróleo. Uma das frações importantes do óleo é chamada de asfaltenos. Esta fração é de grande interesse científico, pois representa um desafio excepcional quanto a sua análise estrutural (CORRÊA et al, 2009; SOUZA, 2010; SCHULER et al, 2015).

Os asfaltenos possuem capacidade de autoagregação, e como consequência causa problemas tanto no reservatório quanto no transporte e no processamento do óleo. O custo associado com a deposição de asfaleno em todo o mundo, durante as operações de produção e de processamento, é na ordem de bilhões de dólares por ano. Devido a esses problemas ainda em discussão, compreender a sua estrutura e suas características de agregação são tão importantes. (ASOMANING, 2000; SHEU, 2002).

1.1 Asfaltenos

Os asfaltenos são a fração com maior massa molecular e maior polaridade encontrada no petróleo. A quantidade e característica dos asfaltenos dependem amplamente da fonte de petróleo utilizada na obtenção destes compostos. Essa variação nas características da fração asfaltênica, faz com que esta apresente comportamento distinto, frente a outras frações não asfaltênicas. (SPEIGHT, J.; 2004).

Os asfaltenos possuem um papel chave no tratamento dos óleos pesados. A precipitação desses compostos traz uma série de efeitos negativos sobre a produção, transformação e processamento de óleos pesado. Esta fração tem características polares, o que lhe confere estabilidade coloidal, capacidade de

emulsificação dos tipos água em óleo e óleo em água, o que pode resultar na precipitação de sólidos em tubos através dos quais o óleo é bombeado. (STORM *et al*, 1995). Devido à presença de metais como vanádio, níquel e cobalto, a presença de asfaltenos em pequenas quantidades leva ao envenenamento de catalisadores na etapa de craqueamento de óleos. (TJESSEM *et al*, 1983).

É natural atribuir esses impactos negativos principalmente as propriedades estruturais e termodinâmicas. Tais propriedades podem incluir peso molecular, estruturas tridimensionais, interações de curto alcance incomum e forte propensão à auto-agregação. Estes problemas levaram pesquisadores há mais de um século tentar entender o asfalteno molecular e coloidal e suas propriedades.

1.1.1 Composição e Massa Molecular Média dos Asfaltenos

Os asfaltenos apresentam uma razão carbono/hidrogênio entre 1,0 e 1,2, onde cerca de 40% dos átomos de carbono estão presentes em estruturas poliaromáticas (MILLER *et al*, 1998). Os heteroátomos presentes em sua estrutura estão, no caso do nitrogênio, em cadeias heterocíclicas; o oxigênio pode ser identificado sob a forma carboxílica, fenólica e cetônica; enquanto que o enxofre pode ser identificado sob a forma de tióis e tiofenos (SPEIGHT *et al*, 1994; 1992).

Outro estudo mostrou que as unidades estruturais se encontram sob a forma de grupamentos aromáticos interligados através de pontes de: $-(CH_2)_n-$, $-S-$, $-O-$, $-C(O)-O-$ e os heteroátomos estariam conectando estas unidades aromáticas. Além de heteroátomos presentes em suas estruturas, metais como níquel e vanádio, também estão no sistema. Estes metais ocorrem nos asfaltenos em estruturas de porfirinas (STRAUSZ *et al*, 2008).

A presença de heteroátomos e outros elementos afetam as propriedades relacionadas com a polaridade e aromaticidade dos asfaltenos. Tendo em vista sua polaridade, associada ao fato de constituírem 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. Diversos estudos revelam que a agregação ocorre através das interações π -stacking entre as camadas aromáticas e/ou ligações hidrogênio entre os grupos funcionais e/ou forças de Van der Waals entre heteroátomos. (MERDRIGNAC *et al*, 2007).

A capacidade de agregação dos asfaltenos compromete a medida de sua massa molecular, sendo assim, diversas técnicas têm sido utilizadas para determinação desta propriedade. Além das limitações dessas técnicas empregadas, o fato das estruturas de asfaltenos não serem medidas no mesmo estado de agregação, pois os tamanhos de agregados de asfaltenos podem variar de acordo com o meio que se encontram (pressão, temperatura, solvente), contribuem para uma faixa de valores e não um valor fixo para a massa molecular (MULLINS, 2014).

1.1.2 Estrutura dos Asfaltenos

Atualmente existem dois modelos sendo discutidos na literatura, nos quais estão sendo propostas duas estruturas para asfaltenos denominados como modelo ilha e o modelo arquipélago. Vale ressaltar que apesar das diferenças estruturais existentes, os dois modelos apresentam uma característica em comum, estruturas planares como modelos bidimensionais.

O modelo ilha, também chamado de modelo de Yen – Mullins (figura 1), cuja hipótese, proposta por fluorescência depolarizada, consiste de um núcleo poliaromático condensado de aproximadamente sete anéis fundidos e uma camada externa de cadeias alifáticas. Esse modelo mostra as estruturas moleculares predominantes dos asfaltenos em soluções diluídas e no óleo cru. As baixas concentrações, os asfaltenos estariam dispersos como se fossem uma única molécula (unidade) e, a elevadas concentrações, estariam dispersos como nanoagregados formados por seis unidades de asfaltenos. Nos óleos mais pesados, os asfaltenos se encontrariam sob a forma de “clusters” que possuem cerca de oito estruturas de nanoagregados (MULLINS, 2014).

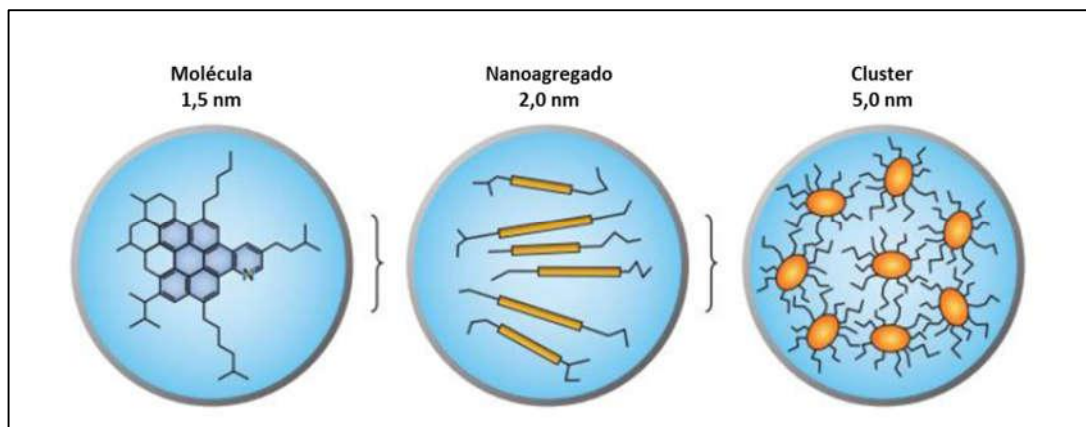


Figura 1 - Modelo de Yen-Mullins para estrutura de asfaltenos e seus agregados (Adaptado de MULLINS, 2014)

No entanto, estudos promovidos por Strauz e colaboradores (2008) foi sugerido o modelo arquipélago, no qual propõe-se a existência de diversos núcleos aromáticos interligados por cadeias alquila. As análises químicas mostraram a existência de pontes de metileno e pontes de sulfeto interligando estruturas bicromofóricas que seriam as principais estruturas presentes nos asfaltenos. Além deste resultado, os autores sugerem também a existência de outras cadeias laterais alquila, éter e éster contendo no máximo 30 carbonos (SPIECKER et al, 2003).

1.1.3 Agregação dos Asfaltenos

O comportamento físico dos asfaltenos muda de acordo com a temperatura e pressão, sendo assim, nestas condições pode-se observar a formação de aglomerados (figura 2), que podem bloquear os tubos, diminuindo, assim, a permeabilidade do óleo. Por fim, com a diminuição da pressão, os asfaltenos podem começar a flocular e formar depósitos nos tubos (MULLINS, 2008).



Figura 2 - Asfatenos precipitados em tubos

Grande parte dos estudos sugerem que asfaltenos são nanopartículas coloidais, e que após colisão estas nanopartículas se transformam em nanoagregados (MULLINS, 2011).

Como foi mencionado anteriormente, de acordo com Mullins (2011), a estrutura dos asfaltenos é o modelo Ilha, esta estrutura teria massa molecular em torno de 750 Da. Os asfaltenos, neste modelo, são tratados como partículas coloidais, apresentando um parâmetro determinado de CNAC, concentração crítica de nanoagregados de asfaltenos. Este parâmetro se refere à menor concentração onde ocorre a formação de nanoagregados.

Os resultados obtidos por fluorescência indicam que a agregação inicial ocorre em concentração igual 0,05 g/L, enquanto que o valor obtido para CNAC estaria em torno de 0,1 g/L. O mecanismo de agregação para o modelo de Yen - Mullins afirma que a agregação começa através de um empilhamento desordenado entre as unidades de hidrocarbonetos poliaromáticos (aproximadamente sete anéis fundidos e uma camada externa de cadeias alifáticas) formando os nanoagregados com número de agregação igual a seis. Estes nanoagregados podem formar clusters com número de agregação aproximadamente oito (figura 3). (MULLINS, 2011)



Figura 3 - Estruturas de agregados de asfaltenos (Adaptado de HOEPFNER, 2013)

Estudos, envolvendo temperatura e polaridade dos solventes, utilizando a técnica de SANS mostraram que há uma formação de agregados de asfaltenos maiores à temperatura ambiente do que a 76°C. Por outro lado, em solventes polares o tamanho dos agregados é menor comparado ao tamanho em solventes apolares, ambos em temperatura ambiente.

As resinas são as espécies mais polares e aromáticas do óleo, e a sua presença no óleo é outro fator importante a ser considerado para agregação dos asfaltenos. Alguns estudos propõem que as resinas seriam responsáveis por um tamanho menor do agregado de asfaltenos, por promoverem a solubilidade dos asfaltenos no óleo cru, através da solvatação das partes polares e aromáticas dos asfaltenos e seus agregados (SPIECKER *et al*, 2002).

Com isso, para evitar ou minimizar os problemas causados por esta fração na indústria petrolífera é necessário elucidar completamente a maneira como ocorre a agregação dos asfaltenos. Como foi discutido anteriormente, os dois principais mecanismos para agregação ocorrem via interação π -stacking entre as camadas aromáticas e/ou ligações hidrogênio das partes polares. Porém, o que ainda causa incerteza sobre a agregação dos asfaltenos é o fato deles apresentarem tendência para associação mesmo quando estão solubilizados em tolueno (bom solvente para asfaltenos).

Estudos mais recentes, utilizando Emissão de Fluorescência no Estado Estacionário, mostraram que a agregação de “monômeros” de asfaltenos ocorre com espécies moleculares bem menores (aproximadamente moléculas contendo de 1-3 anéis aromáticos), do que os modelos anteriormente discutidos na literatura, onde a molécula de asfalto é composta de aproximadamente sete anéis fundidos e uma camada externa de cadeias alifáticas (EVDOKIMOV, 2016). De acordo com Evdokimov (2016), as moléculas de asfalto estavam aparentemente inativas no processo de agregação, em concentrações menores (0,05 – 0,5mg/L).

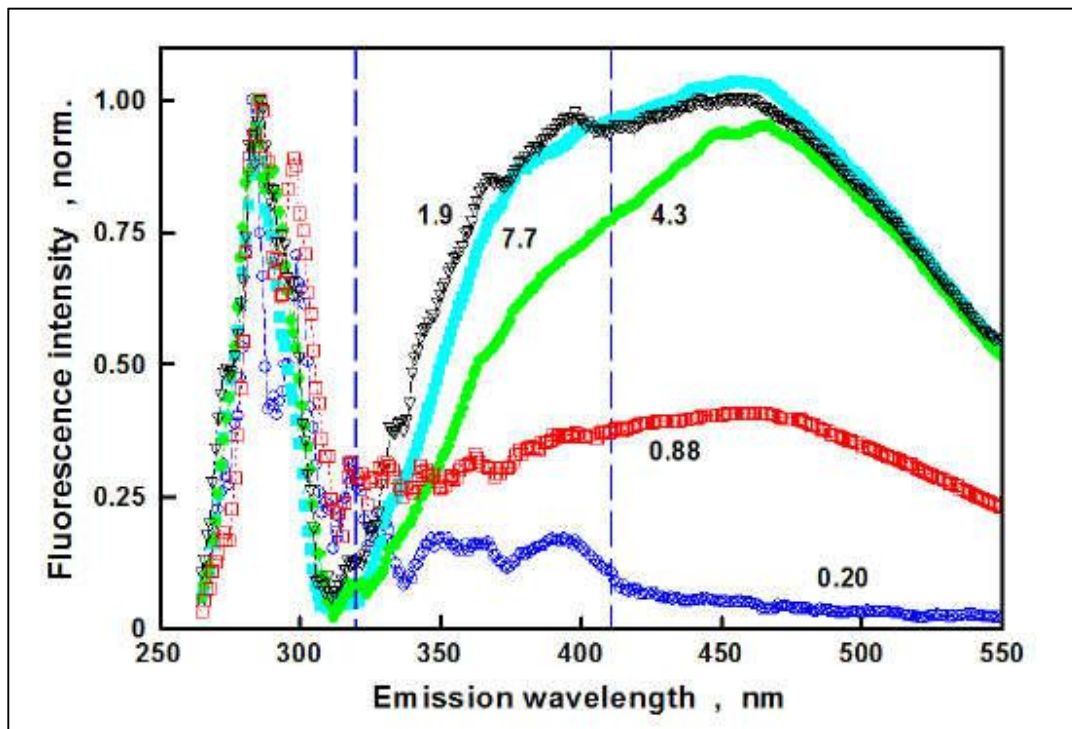


Figura 4 - Espectro de Emissão de Fluorescência, com excitação em 265nm (EVDOKIMOV, 2016)

2 OBJETIVO

Tendo em vista os resultados dos estudos recentes de Evdokimov, a partir de um petróleo russo, que os asfaltenos não apresentam compostos poliaromáticos contendo mais de quatro anéis aromáticos fundidos, e o fato de resultados prévios de nosso laboratório indicarem o contrário, este estudo visa avaliar três amostras de asfaltenos obtidos de petróleos diferentes (Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano) de modo a elucidar a presença ou não de tais compostos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparo de Soluções

Foram preparadas soluções em tolueno das amostras de asfaltenos (Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano) nas concentrações, 10g/L, 3g/L, 0,4g/L, 0,08g/L e 0,016g/L, e 16µg/L apenas para o asfalteno Árabe. As amostras nessas concentrações foram submetidas à análises por fluorescência resolvida no tempo.

Foram preparadas soluções em tolueno das amostras de asfaltenos (Árabe e Bacia de Campos) nas concentrações, 200mg/L, 100mg/L, 50mg/L, 5mg/L e 0,005mg/L. As amostras nessas concentrações foram submetidas à análises por fluorescência sincronizada em estado estacionário.

3.2 Análise por Fluorescência Resolvida no Tempo e Estado Estacionário

As análises por fluorescência resolvida no tempo foram efetuadas em um fluorímetro modelo FL900 CD, TIME RESOLVED FLUOROMETER, EDINBURGH ANALYTICAL INSTRUMENTS. Os decaimentos obtidos foram efetuados no modo front face (exceto para a concentração de 16µg/L no modo ângulo reto), excitando-se as amostras com um laser em 475 nm, e monitorando a emissão nos seguintes comprimentos de onda 487 e 650 nm. O laser usado para excitação foi um EPL 475, PICOSECOND PULSED DIODE LASER, EDINBURGH INSTRUMENTS. Posteriormente os decaimentos obtidos foram submetidos à análise de distribuição de tempos de vida, utilizando o programa F900 EDINBURGH INSTRUMENTS v.6.8.12.

As análises por fluorescência em estado estacionário foram efetuadas em um fluorímetro modelo FL900 CD, TIME RESOLVED FLUOROMETER, EDINBURGH ANALYTICAL INSTRUMENTS, empregando o modo sincronizado (varia-se os monocromadores de excitação e emissão simultaneamente) em face frontal.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise do Asfalto de Bacia de Campos em Diferentes Concentrações por Fluorescência Sincronizada no Estado Estacionário

Segundo Evdokimov (2016), para as concentrações de asfalto inferiores a 50 mg/L a emissão de fluorescência entre 270 - 320 nm é originária das moléculas “livres”, não agregadas. Em soluções mais concentradas os asfaltos passam a ser formados por agregados de moléculas contendo de 1-3 anéis aromáticos e, então, emitem na faixa de 320 - 410 nm.

Entretanto, estruturas com maior número de anéis aromáticos condensados emitem em regiões de comprimento de onda acima de 410nm, pois absorvem em comprimentos de onda maior do que 400 nm (figura 5). Desta forma, existe um entrave a se resolver, pois os asfaltos emitem acima de 400 nm e absorvem também acima de 400nm.

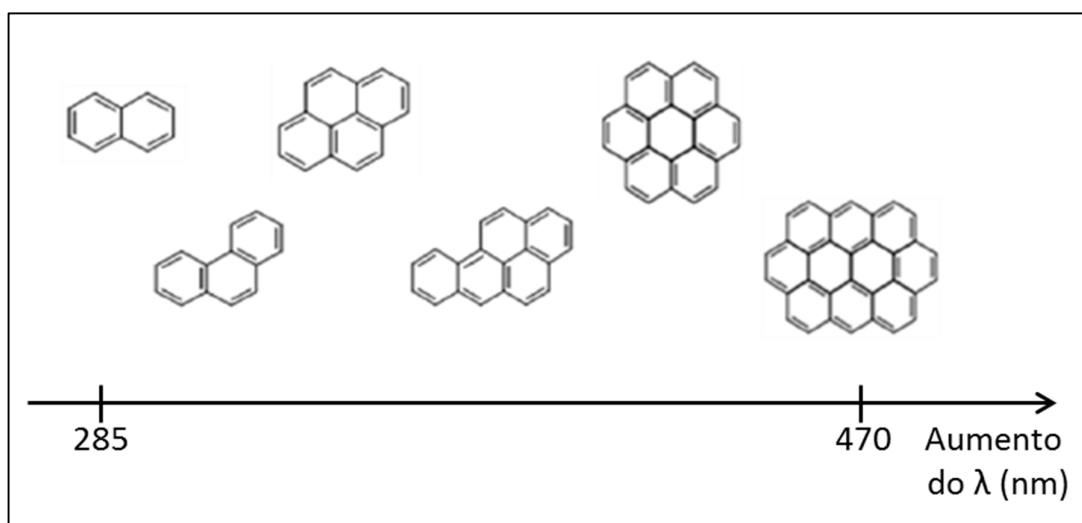


Figura 5 - Aumento do número de anéis aromáticos com o aumento do comprimento de onda de emissão.

O primeiro experimento realizado neste estudo foi obter os espectros de fluorescência em diferentes concentrações. Foram analisadas soluções de asfaltos Árabe e Bacia de Campos em tolueno, com concentrações na faixa de 0,005 – 200 mg/L. Analisando-se o espectro de fluorescência sincronizada do asfalto de Bacia de Campos (figura 6), observou-se que em soluções mais concentradas o máximo de emissão deslocou-se para comprimentos de onda maiores (efeito batocrômico). Todas as soluções analisadas nesse estudo

apresentaram espectros de emissão acima de 400 nm, ou seja, na região do visível. Mesmo as soluções cujas concentrações são inferiores a 50 mg/L (faixa de não agregação) apresentam emissão acima de 450 nm. O espectro de fluorescência sincronizada do asfalto Árabe encontra-se no Apêndice A e apresenta o mesmo comportamento.

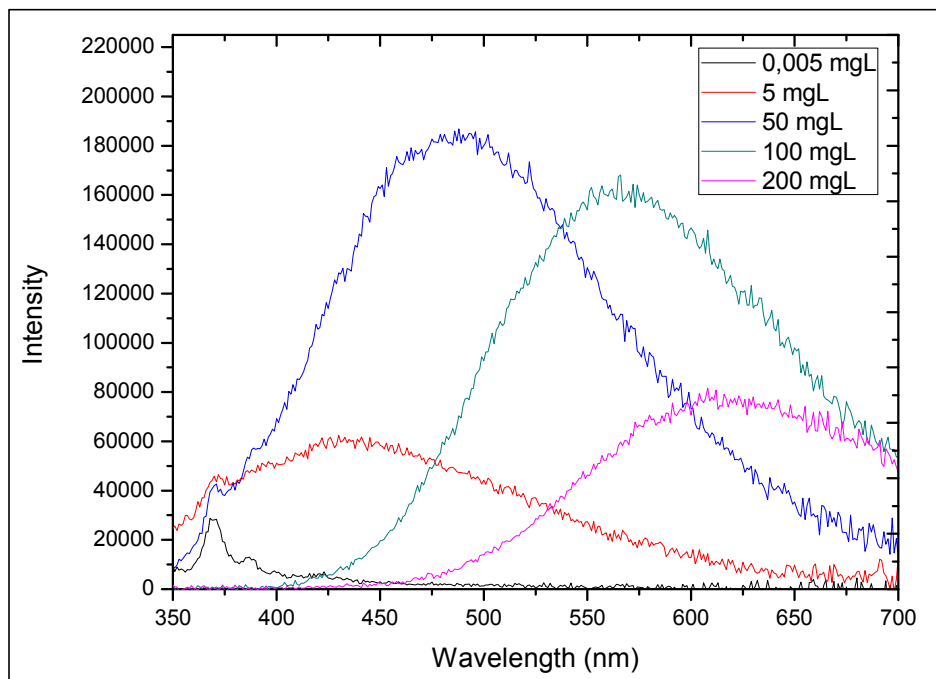


Figura 6 - Asfalto Baía de Campos análise por fluorescência sincronizada no estado estacionário para diferentes concentrações.

4.2 Fluorescência Resolvida no Tempo

4.2.1 Análise de Decaimentos por Distribuição dos Tempos de Vida

Os asfaltos constituem uma mistura muito complexa, e com isso é observada uma curvatura ao longo do decaimento de tempo de vida. Uma amostra dessa natureza não se comporta como uma mono-exponencial, pois os inúmeros constituintes presentes na fração asfáltica geram uma combinação de decaimentos.

Sendo assim fez-se necessário um ajuste multi-exponencial (Equação 1) dos decaimentos de misturas complexas para obter-se os tempos de vida mais importantes (maior contribuição), a partir do traço cinético. Este tratamento é realizado pelo programa para tratamento dos dados, e este nos permite tratar um

decaimento em até quatro exponenciais. Todos os traços cinéticos foram caracterizados com valor de χ^2 próximo a 1.

$$Y = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t} + C_3 e^{-k_3 t} \quad (1)$$

4.2.2 Análise do Asfalteno Árabe por Distribuição dos Tempos de Vida

Submeteu-se os decaimentos obtidos por fluorescência resolvida no tempo, à análise de distribuição empregando o software F900 EDINBURGH INSTRUMENTS. A faixa de concentrações usada nesse estudo foi de 16×10^{-6} – 10 g/L, porém foram apresentados nesta seção, apenas os resultados referentes à quatro concentrações (16×10^{-6} g/L, 0,016g/L, 0,4g/L e 10g/L). As figuras do tratamento de distribuição e a tabela referente às outras concentrações encontram-se no apêndice A.

Constatou-se a presença de três distribuições no intervalo entre 0,1 e 12 ns na faixa de concentrações estudadas, a tabela 1 mostra o perfil de decaimento para os dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

Analisando-se os decaimentos em 487 nm, ve-se que os tempos de vida encontrados nas concentrações estudadas podem ser divididos em três grupos: faixa de 0,5-1,3 ns (8-12%), 1,9-3,1 ns (60-64%) e 4,4-9,3 ns (27-34%). Por outro lado, os decaimentos em 650 nm apresentam as seguintes faixas: 1,2-1,5 ns (9%), 3,8-4,2 (57-62%) e 9,2-10,1 ns (28-34%).

A primeira observação a ser feita com este asfalteno é relacionada com as faixas de tempo de vida. Pode-se observar que, de modo geral, os decaimentos em 650 nm, independente da concentração, apresentam tempos de vida superiores às respectivas concentrações quando analisadas as emissões em 487 nm. De fato, podemos dizer que as emissões em 650 nm apresentam, aproximadamente, o dobro dos tempos de vida das emissões em 487 nm. Todavia, os tempos de vida do asfalteno Árabe, em função da concentração, não apresentam nenhuma mudança significativa na composição, quando analisamos as duas emissões (487 e 650 nm), ou seja, as faixas estão compreendidas em 10%, 60% e 30%, aproximadamente.

Se considerarmos os componentes dos tempos de vida apenas em dois grupos denominados de tempos curto e longo, da seguinte maneira: curto todos os tempos abaixo de 3,5 ns e longo como tudo acima de 3,5 ns, podemos ter um novo parâmetro de análise. Ao acompanharmos a composição do tempo de vida acima de 3,5 ns (componentes longo), percebemos que este componente diminui sua

participação conforme aumentamos a concentração de asfaltenos. Esta diminuição totaliza cerca de 7% em 487 nm e 4% em 650 nm. Além disso, em média, os componentes longo somam 25% do decaimento em 487 nm e 30% em 650 nm.

Tabela 1 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Árabe em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm

g/L	487 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
16×10^{-6}	8	0,478	60	1,922	34	4,414
0,016	12	1,351	65	3,249	21	9,302
0,4	13	1,292	66	3,117	21	8,592
10	5	0,707	68	2,372	27	6,283
g/L	650 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
16×10^{-6}	9	1,522	57	3,907	34	9,223
0,016	9	1,487	63	4,22	28	10,093
0,4	8	1,44	62	4,247	30	10,108
10	8	1,268	61	3,862	30	9,2

4.2.3 Análise do Asfalteno Bacia de Campos por Distribuição dos Tempos de Vida

Utilizando o software F900 EDINBURGH INSTRUMENTS foi realizada a análise de distribuição dos decaimentos obtidos por fluorescência resolvida no tempo. A faixa de concentrações usada nesse estudo foi de 0,016 – 10 g/L, e nesta seção estão apresentados os resultados três concentrações (0,016g/L, 0,4g/L e 10g/L). Os demais resultados referentes às outras concentrações se encontram no apêndice B.

Na tabela abaixo (tabela 2), é possível observar a presença de três distribuições de decaimento para os dois comprimentos de onda de emissão utilizados neste trabalho. Analisando os dados da tabela 2, notamos o mesmo perfil de decaimento do asfalteno Árabe, onde há um aumento no tempo de vida para comprimentos de onda maiores.

Analisando-se os decaimentos em 487 nm, vê-se que os tempos de vida encontrados nas concentrações estudadas podem ser divididos em três grupos: faixa de 0,7-1,1 ns (6-11%), 2,4-3,2 ns (61-72%) e 6,5-8,4 ns (19-22%). Por outro

lado, os decaimentos em 650 nm apresentam as seguintes faixas: 1,2-1,4 ns (9%), 3,8-4,2 (63%) e 6,5-8,5 ns (27-28%).

A primeira observação a ser feita com este asfalteno é relacionada com as faixas de tempo de vida. Pode-se observar que, de modo geral, os decaimentos em 650 nm, independente da concentração, apresentam tempos de vida superiores às respectivas concentrações quando analisadas as emissões em 487 nm. Por outro lado, os tempos de vida deste asfalteno, em função da concentração, apresentam mudança significativa na composição, quando analisamos as duas emissões (487 e 650 nm); as emissões em 650 nm apresentam participação do componente de tempo de vida mais longo (6,5-8,5 ns) chegando a 30%. Em 487 nm este valor componente chega a cerca de 20%.

Ao acompanharmos a composição do tempo de vida acima de 3,5 ns (componentes longo), percebemos que este componente não varia sua participação conforme aumentamos a concentração de asfaltenos.

Tabela 2 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalteno Bacia de Campos em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm

g/L	487 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	11	1,104	70	2,945	19	8,388
0,4	21	1,513	61	3,213	18	8,583
10	6	0,696	72	2,38	22	6,547
g/L	650 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	9	1,478	64	4,127	27	9,975
0,4	9	1,531	62	4,258	29	10,138
10	9	1,265	63	3,899	28	9,487

4.2.4 Análise do Asfalteno Venezuelano por Distribuição dos Tempos de Vida

Em uma faixa de concentrações de 0,016 – 10 g/L, analisou-se a distribuição dos decaimentos obtidos por fluorescência resolvida no tempo utilizando o software F900 EDINBURGH INSTRUMENTS.

Na tabela 3 estão demonstrados os valores de tempo de vida e composição para três concentrações (0,016g/L, 0,4g/L e 10g/L). Os resultados das demais

concentrações assim como as figuras do tratamento de distribuição, estão disponíveis no apêndice C.

De acordo com os dados da tabela 3, observamos valores de tempo de vida maiores quando utilizado um comprimento de onda de emissão maior (650 nm). Também é possível observar que não há relação entre a composição dos tempos de vida e o aumento da concentração das amostras de asfalto.

Pode-se observar que, de modo geral, os decaimentos em 650 nm, independente da concentração, apresentam tempos de vida similares quando analisadas as emissões em 487nm e em 650nm. Se considerarmos os componentes dos tempos de vida dos dois grupos denominados de tempos curto e longo temos que os componentes longo não variam sua participação conforme aumentamos a concentração de asfaltos. Este componente totaliza cerca de 25% em 487 nm e 32% em 650 nm.

Tabela 3 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalto Venezuelano em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm

g/L	487 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	17	1,875	60	3,789	23	9,431
0,4	4	1	67	3,247	29	8,595
10	5	0,882	67	2,836	28	7,477
g/L	650 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	7	1,648	63	4,676	30	11,32
0,4	4	1,415	61	4,678	35	11,2
10	5	1,322	60	4,436	35	11,168

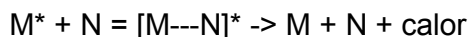
4.3 Comparação dos resultados dos três tipos de asfalto (Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano)

Em todas as amostras dos três asfaltos (Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano) os resultados apresentam emissão nos dois comprimentos de onda (487 e 650 nm), mostrando que há absorção quando o asfalto é excitado em 475 nm e que os componentes que absorvem são fluorescentes. Nos três asfaltos

todas as amostras, inclusive nas amostras com concentração inferiores a 50 mg/L (onde não há formação de dímeros), apresentaram emissão em 650nm, emissão em comprimento de onda grande é característico de moléculas mais complexas. Esses resultados vão de encontro com os resultados obtidos por Evdokimov, onde ele afirma que em soluções mais diluídas não há formação de agregado de asfalteno.

Os perfis de decaimento dos três tipos de asfaltenos foram bastante similares e podem ser descritos como:

1. A emissão acima de 400 nm está presente em todas as concentrações;
2. A composição dos decaimentos de fluorescência para os asfaltenos do petróleo Árabe apresenta menor participação da emissão de componentes com tempo de vida do tipo longo, totalizando cerca de 10%;
3. Nos três asfaltenos podemos notar que a variação na concentração não alterou significativamente a participação dos componentes do decaimento, indicando que as espécies fluorescentes não sofreram processos de supressão do estado excitado, conforme Esquema 1.



Esquema 1 - Supressão de estado excitado levando a ausência de fluorescência

5 CONCLUSÕES

Os valores de tempo de vida dos três asfaltenos analisados aumentam conforme aumentamos o comprimento de onda de emissão. Além disso, mesmo com a variação da concentração os tempos de vida do componente longo não mudaram, mostrando que estes compostos não são formados a partir dos componentes de tempo de vida curto.

Os asfaltenos Árabe, Bacia de Campos e Venezuelano possuem moléculas mais complexas mesmo em soluções diluídas, visto que, as amostras apresentaram emissão em comprimento de onda grande (650 nm), característico de moléculas de estruturas maiores que três anéis aromáticos condensados. E assim, com os resultados obtidos nesse trabalho foi possível concluir que os resultados apresentados por Evdokimov estão errados.

6 REFERÊNCIAS

ASOMANING, S. **Methods for Determining Asphaltene Stability in Oils and Selecting Asphaltene Inhibitors**, S. Second International Conference on Petroleum and Gas Phase Behavior and Fouling, Copenhagen, Denmark, 2000.

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, 24, 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, 30 (10), 8226 - 8235, 2016.

HOEPFNER, M. P. **Investigations into Asphaltene Deposition, Stability, and Structure**. Tese de Doutorado do Programa de Engenharia Química da Universidade de Michigan, 2013.

MEDEIROS, E. A. **Determinação da Energia do Estado Tripleto de Dienos Conjugados não fosforescentes por Supressão da Fosforescência da Biacetila**. Tese do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

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

MILLER, J.; FISHER, R.; THIYAGARAJAN, P.; WINANS, R.; HUNT, J. **Subfractionation and characterization of mayan asphaltenes**. Energy Fuels, 12, 1290 - 1298, 1998.

MULLINS, O. C. **Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics**. Society of Petroleum Engineers Journal, 48 - 57, 2008.

MULLINS, O. C. **The Asphaltenes**, Annu. Rev. Anal. Chem., 4, 393 - 418, 2011.

MULLINS, O. C.; POMERANTZ, A. E.; ZUO, J. Y.; DONG, C. **Downhole Fluid Analysis and Asphaltene Science for Petroleum Reservoir Evaluation**. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., 325 - 345, 2014.

SCHULER, B; MEYER, G. PENA; D. MULLINS, O.C.; GROSS, L. **Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy**. JACS, 137, 9870 - 9876, 2015.

SHEU, E; **Petroleum Asphaltenes - Properties, Characterization and Issues**. Energy & Fuels, 16, 74 - 82, 2002.

SPEIGHT, J. **Molecular Models of Petroleum Asphaltenes and Implications for Processing**. Kentucky University e U.S DOE FAST oil shale symposium proceedings, 177, 1992.

SPEIGHT, J.; YEN, T. F.; CHINLIGARIAN, G. V. **Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes and Asphalts**. *Developments in Petroleum Science*, 40, 7 – 61, 1994.

SPEIGHT, J.G. **Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum**. *Oil & Gas Science and Technology*, 59, N°5, 467 - 477, 2004.

SPIECKER, P.M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. **Effects of Petroleum Resins on Asphaltenes Aggregation and Water-in-oil Emulsion Formation**. *Colloids and surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220, 9 – 27, 2002.

SPIECKER, P.M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. **Aggregation and Solubility Behavior of Asphaltenes and Their Subfractions**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 178 – 193, 2003.

STRAUSZ, O. P.; SAFARIK, I.; LOWN, E. M.; MORALES- IZQUIERDO, A. **A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture**. *Energy & Fuels*, 22, 1156 – 1166, 2008.

TJESSEM, K.; AABERG, A. **Photochemical Transformation and Degradation of Petroleum Residues in the Marine Environment**. *Chemosphere*, Vol.12, N°II/12, 1373 - 1394, 1983.

APÊNDICE A – ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE VIDA PARA O
ASFALTENO ÁRABE

Espectro de fluorescência sincronizada do asfaltoeno Árabe.

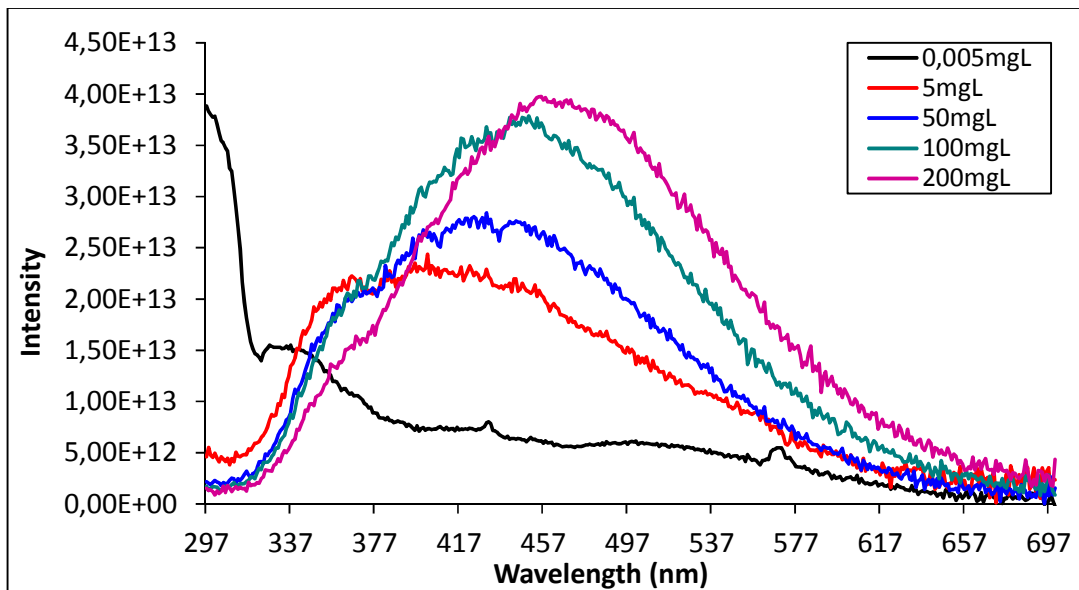


Figura 7 - Asfaltoeno Árabe análise por fluorescência sincronizada no estado estacionário para diferentes concentrações

Os valores obtidos para tempos de vida em todas as concentrações analisadas para as amostras de asfaltoeno Árabe encontram-se na tabela abaixo (tabela 4).

Tabela 4 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfaltoeno Árabe em todas as concentrações analisadas, emissão em 487 e 650nm

g/L	487 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
16×10^{-6}	8	0,478	60	1,922	34	4,414
0,016	12	1,351	65	3,249	21	9,302
0,08	14	1,483	63	3,255	23	8,88
0,4	13	1,292	66	3,117	21	8,592
3	11	1	68	2,087	21	8,053
10	5	0,707	68	2,372	27	6,283
g/L	650 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
16×10^{-6}	9	1,522	57	3,907	34	9,223
0,016	9	1,487	63	4,22	28	10,093
0,08	6	1,358	61	4,167	33	9,965
0,4	8	1,44	62	4,247	30	10,108
3	7	1,317	60	4,07	33	9,701
10	8	1,268	61	3,862	30	9,2

ASFALTENO ÁRABE 10g/L

Nas figuras 8 e 9, são mostrados os decaimentos para a concentração de 10g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

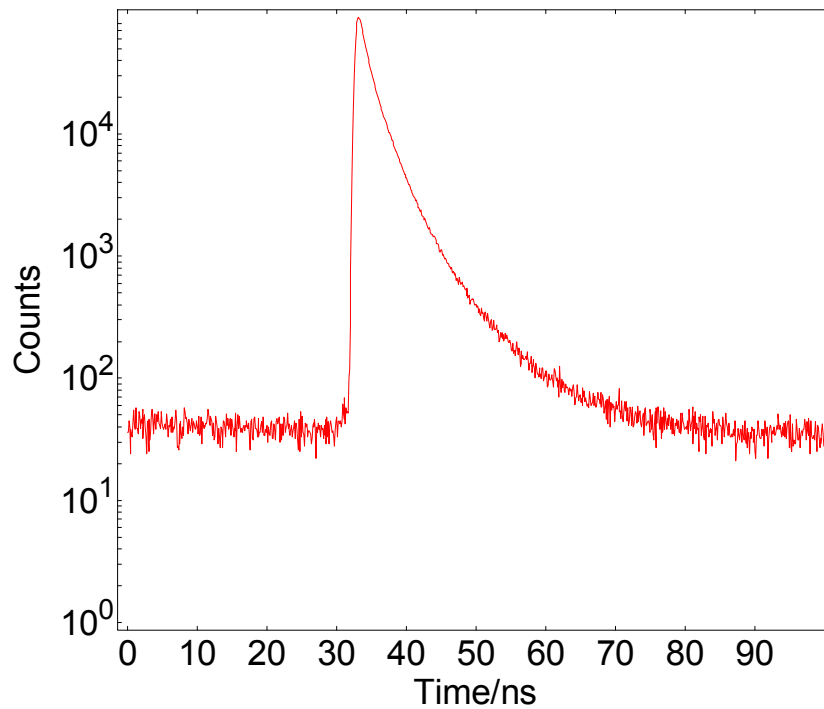


Figura 8 - Asfateno Árabe 10g/L, emissão em 487nm

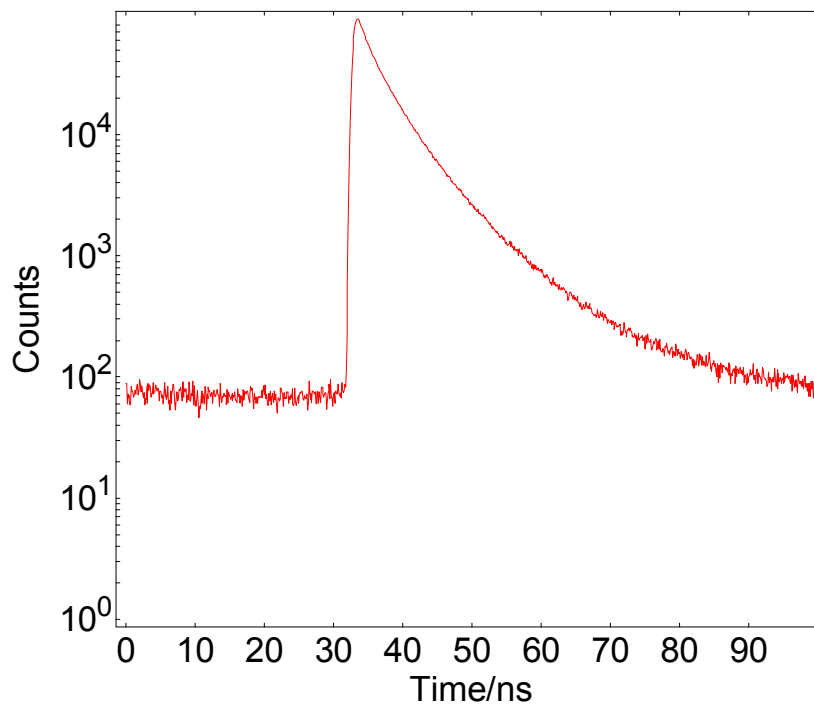


Figura 9 - Asfateno Árabe 10g/L, emissão em 650nm.

ASFALTENO ÁRABE 3g/L

Nas figuras 10 e 11, são mostrados os decaimentos para a concentração de 3g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

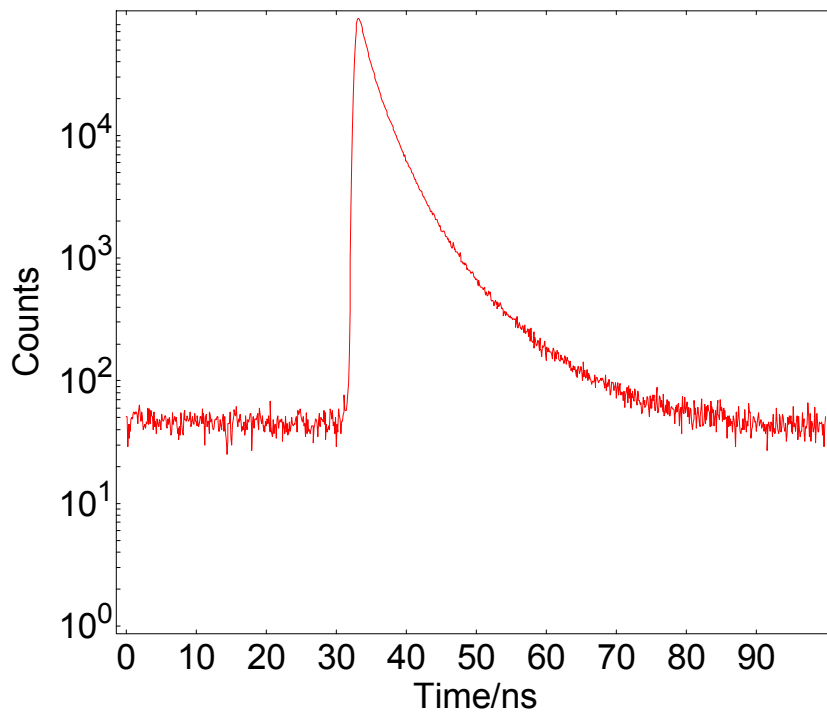


Figura 10 - Asfatenó Árabe 3g/L, emissão em 487nm

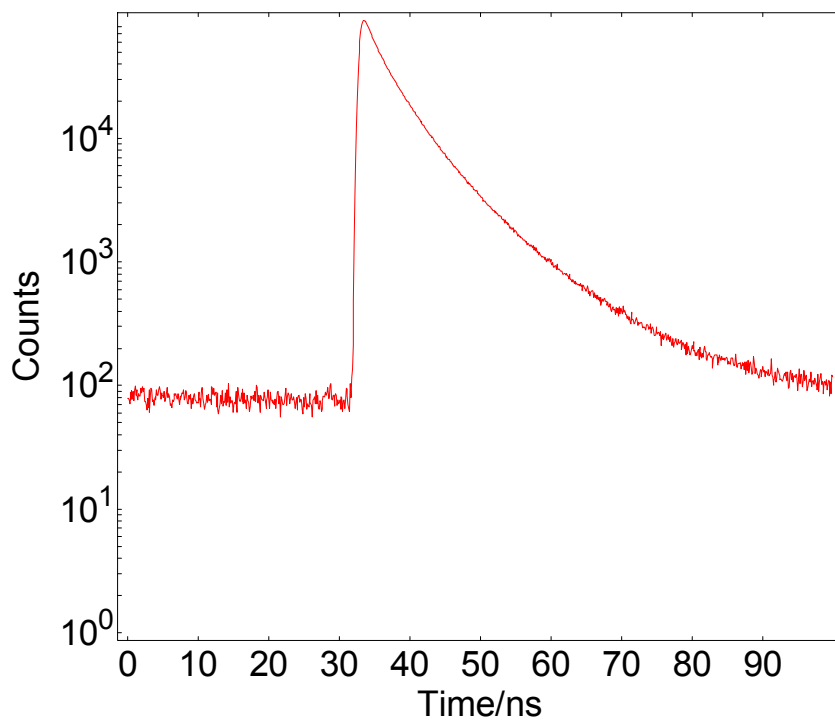


Figura 11 - Asfatenó Árabe 3g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO ÁRABE 0,4g/L

Nas figuras 12 e 13, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,4 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

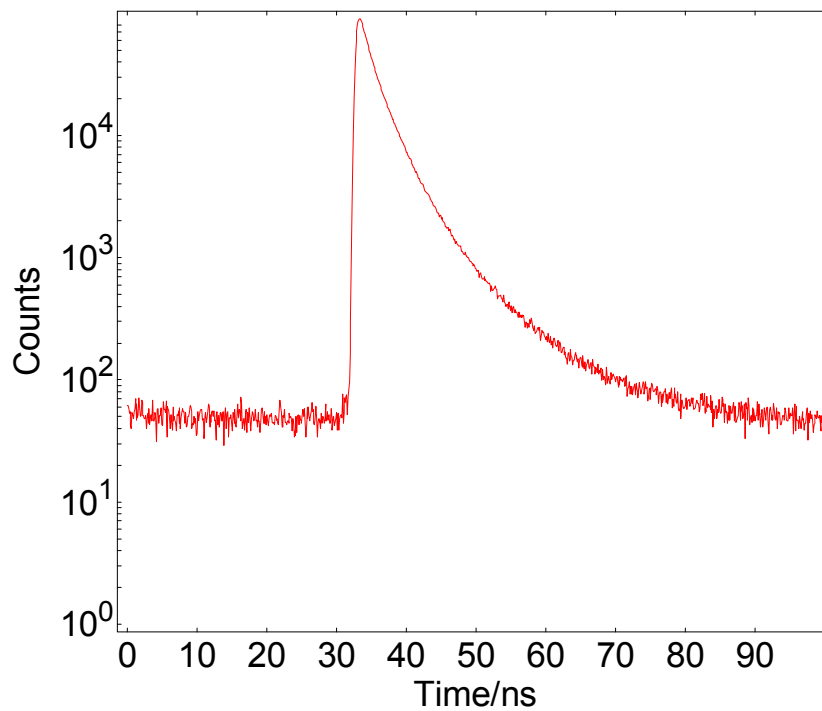


Figura 12 - Asfateno Árabe 0,4g/L, emissão em 487nm

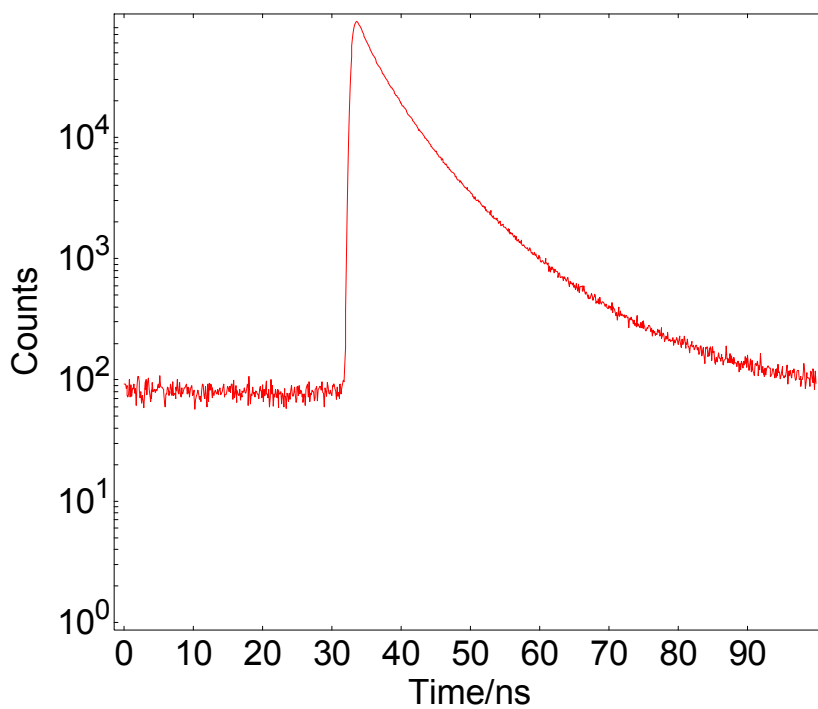


Figura 13 - Asfateno Árabe 0,4g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO ÁRABE 0,08g/L

Nas figuras 14 e 15, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,08 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

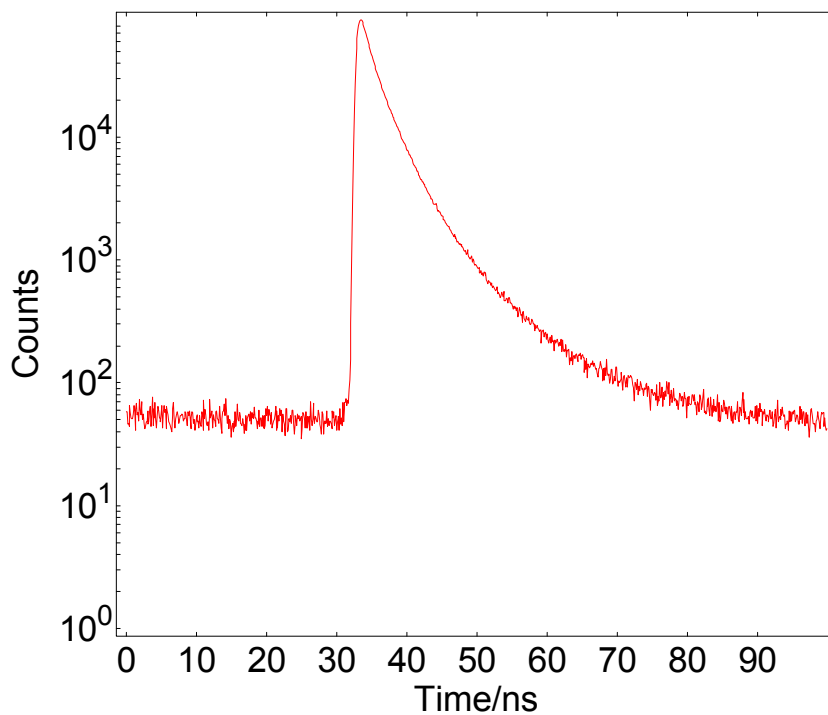


Figura 14 - Asfateno Árabe 0,08g/L, emissão em 487nm

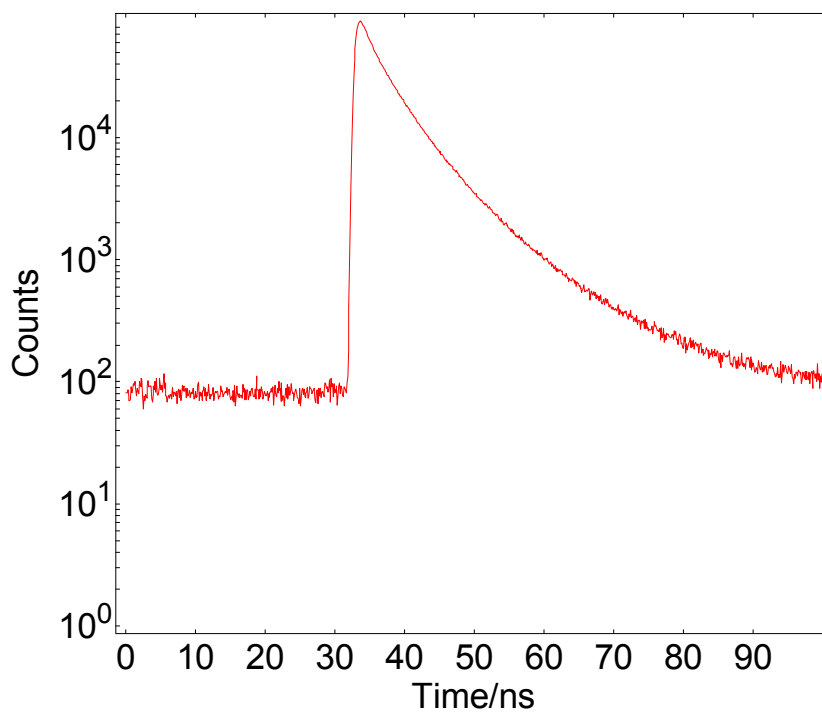


Figura 15 - Asfateno Árabe 0,08g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO ÁRABE 0,016g/L

Nas figuras 16 e 17, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,016 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

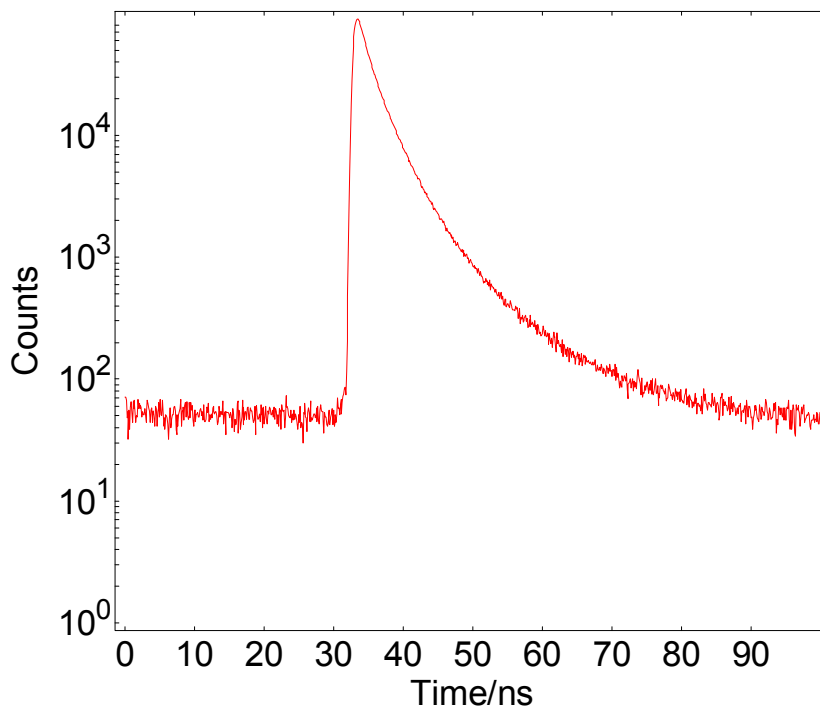


Figura 16 - Asfateno Árabe 0,016g/L, emissão em 487nm

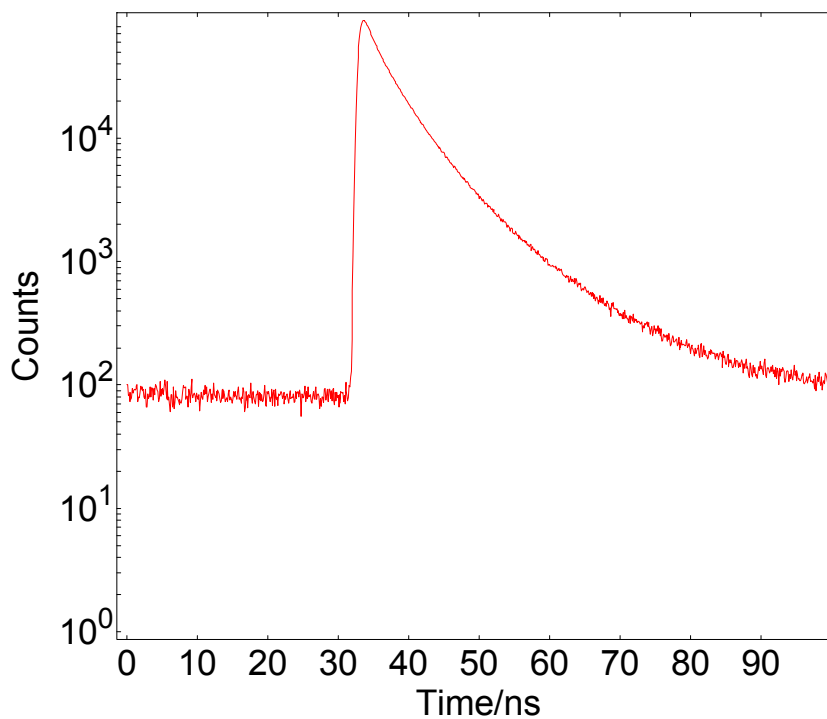


Figura 17 - Asfateno Árabe 0,016g/L, emissão em 650nm.

ASFALTENO ÁRABE 16×10^{-6} g/L

Em soluções diluídas ($0,05 - 0,5 \text{ mg/L}$), a agregação das moléculas de asfaltenos ocorrem com espécies moleculares menores contendo de 1 – 3 anéis aromáticos. Essas moléculas menores emitem na faixa de 320 - 410 nm. (EVDOKIMOV, 2016)

Nas figuras 18 e 19, são mostrados os decaimentos para a concentração de 16×10^{-6} g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm. Sabendo-se que moléculas com estruturas com maior número de anéis aromáticos condensados emitem em regiões de comprimento de onda maiores, e que há emissão em 650 nm para a solução de asfalteno mais diluída ($0,016 \text{ mg/L}$), pode-se dizer que há moléculas mais complexas nesse tipo de amostra também.

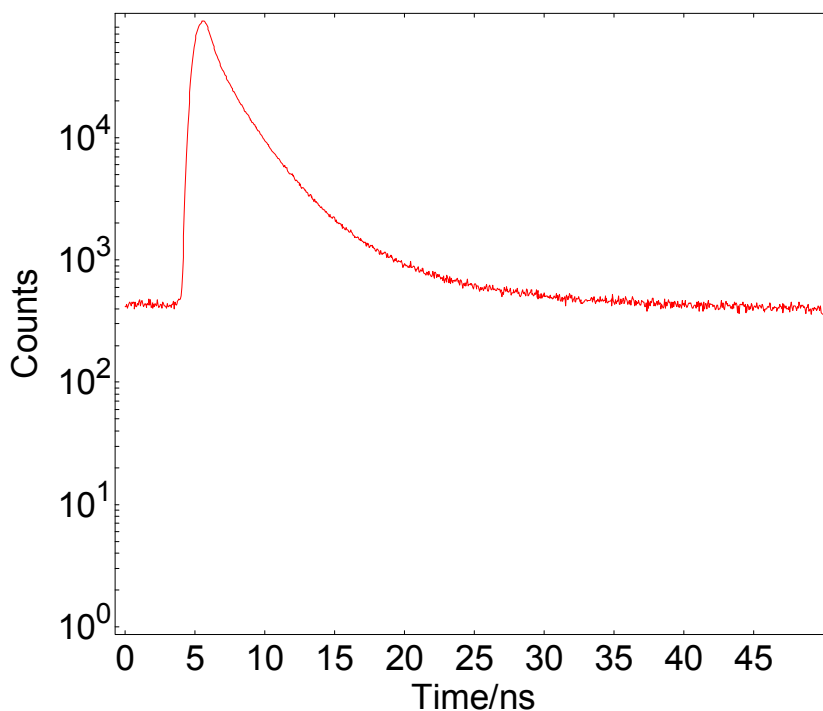


Figura 18 - Asfalteno Árabe 16×10^{-6} g/L, emissão em 487nm

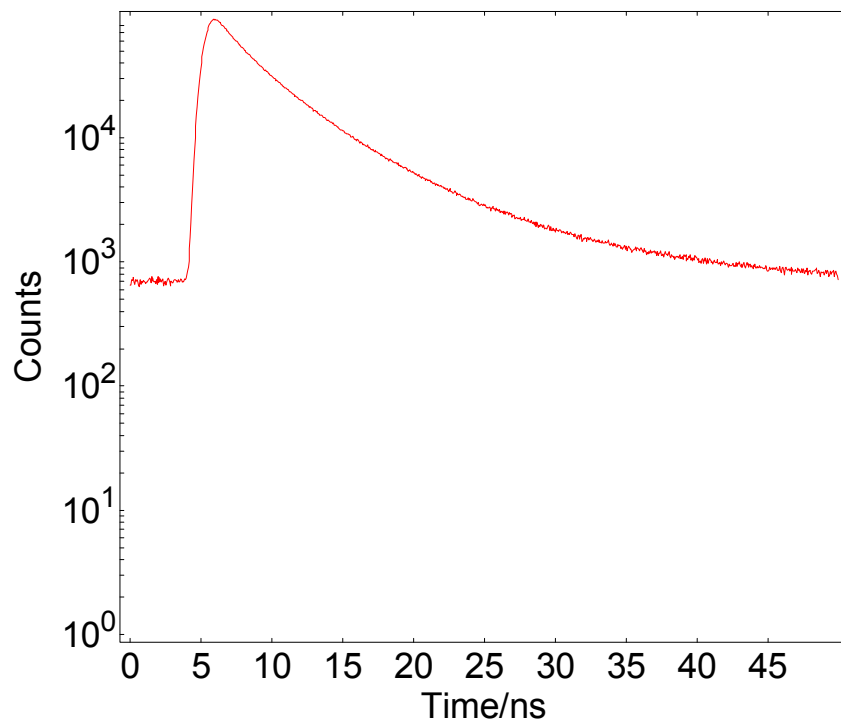


Figura 19 - Asfateno Árabe 16×10^{-6} g/L, emissão em 650nm

APÊNDICE B – ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE VIDA PARA O
ASFALTENO BACIA DE CAMPOS

Para as amostras de asfalto Bacia de Campos, os valores obtidos para tempos de vida em todas as concentrações estão demonstrados na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalto Bacia de Campos em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm

g/L	487 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	11	1,104	70	2,945	19	8,388
0,08	13	1,238	67	2,973	20	8,23
0,4	21	1,513	61	3,213	18	8,583
3	12	1	70	2,779	18	7,783
10	6	0,696	72	2,38	22	6,547
g/L	650 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	9	1,478	64	4,127	27	9,975
0,08	9	1,425	62	4,125	29	9,863
0,4	9	1,531	62	4,258	29	10,138
3	6	1,269	61	4	33	9,639
10	9	1,265	63	3,899	28	9,487

ASFALTENO BACIA DE CAMPOS 10g/L

Nas figuras 20 e 21, são mostrados os decaimentos para a concentração de 10 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

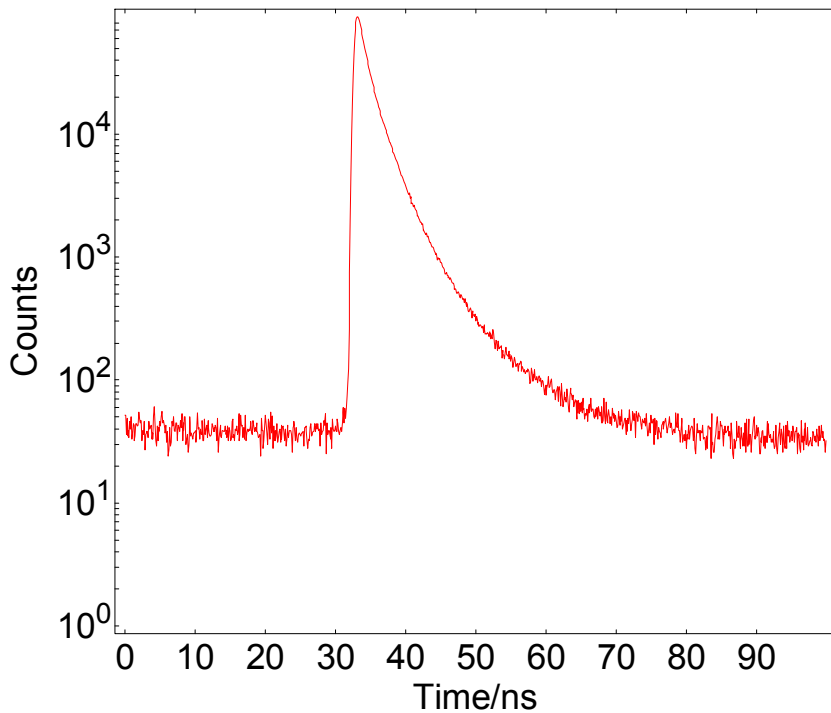


Figura 20 - Asfateno Bacia de Campos 10g/L, emissão em 487nm

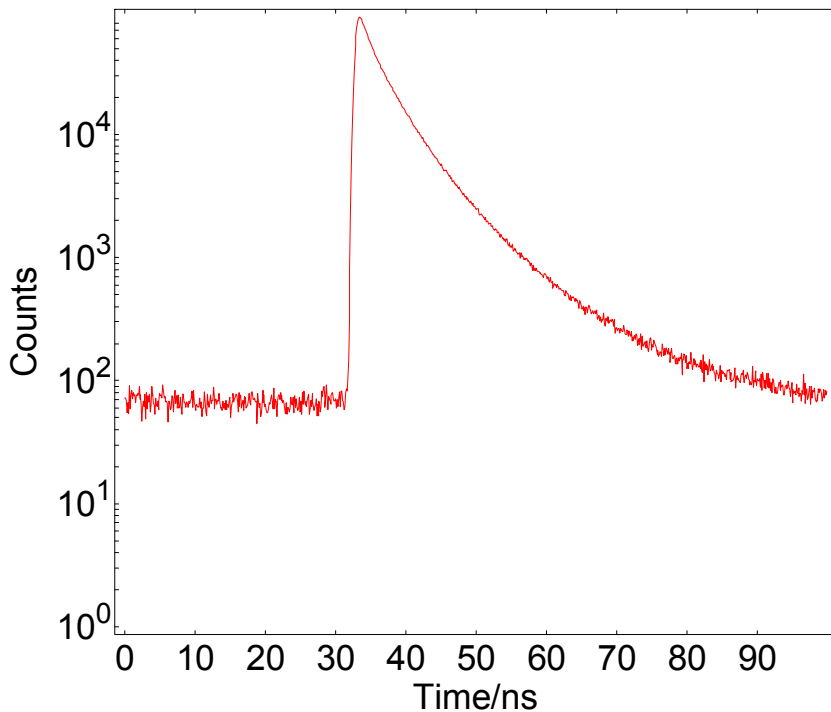


Figura 21 - Asfateno Bacia de Campos 10g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO BACIA DE CAMPOS 3g/L

Nas figuras 22 e 23, são mostrados os decaimentos para a concentração de 3g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

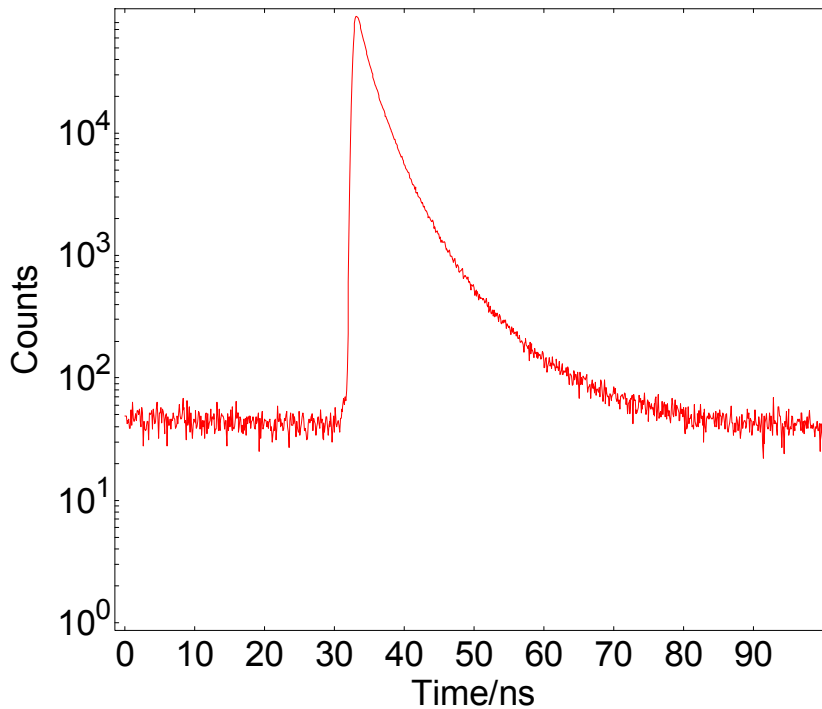


Figura 22 - Asfalto Bacia de Campos 3g/L, emissão em 487nm

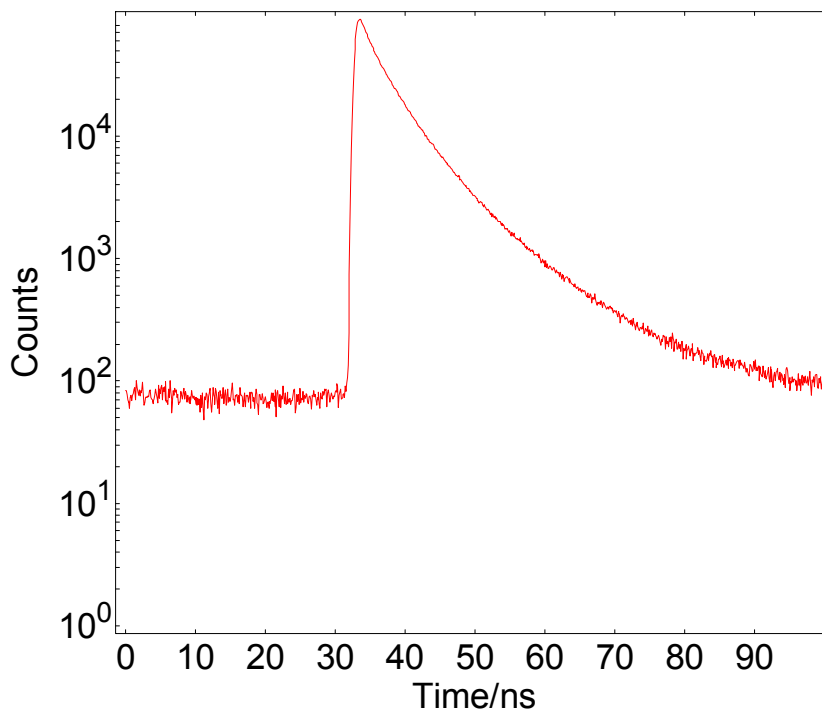


Figura 23 - Asfalto Bacia de Campos 3g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO BACIA DE CAMPOS 0,4g/L

Nas figuras 24 e 25, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,4 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

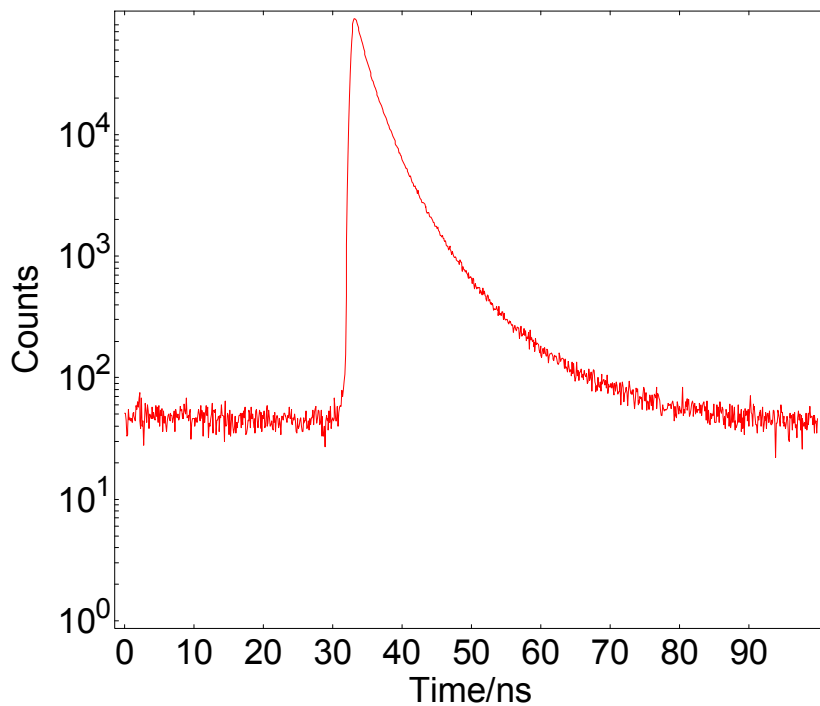


Figura 24 - Asfalto Bacia de Campos 0,4g/L, emissão em 487nm

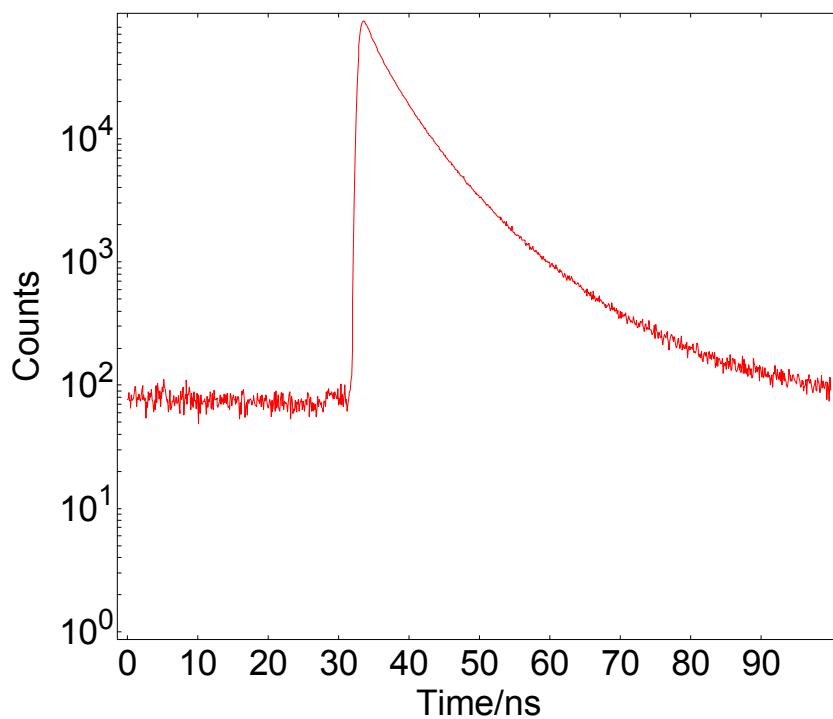


Figura 25 - Asfalto Bacia de Campos 0,4g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO BACIA DE CAMPOS 0,08g/L

Nas figuras 26 e 27, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,08 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

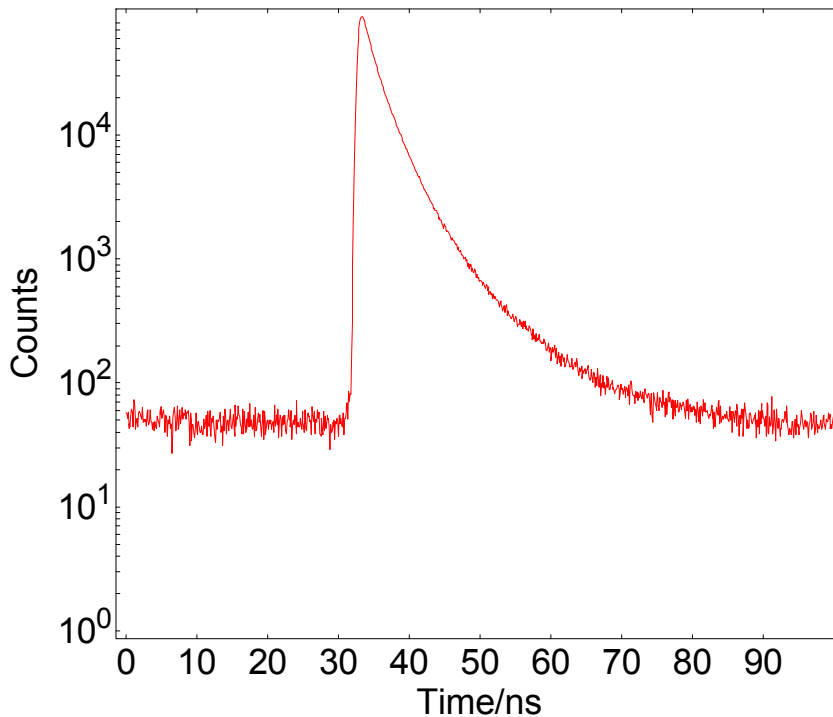


Figura 26 - Asfateno Bacia de Campos 0,08g/L, emissão em 487nm

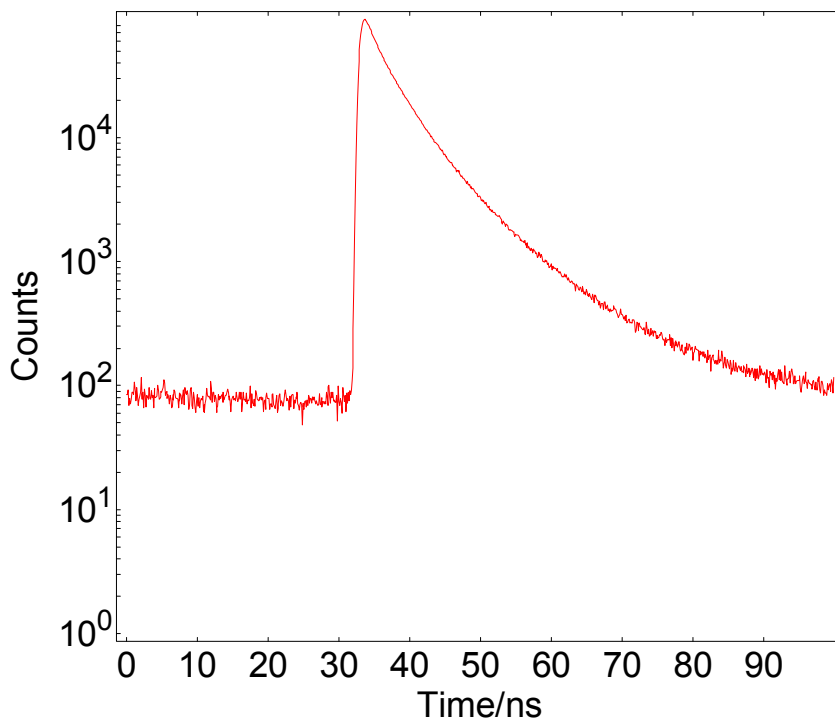


Figura 27 - Asfateno Bacia de Campos 0,08g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO BACIA DE CAMPOS 0,016g/L

Os decaimentos para a concentração de 0,016 g/L, são mostrados nas figuras 28 e 29, nos comprimentos de onda de emissão 487 e 650 nm.

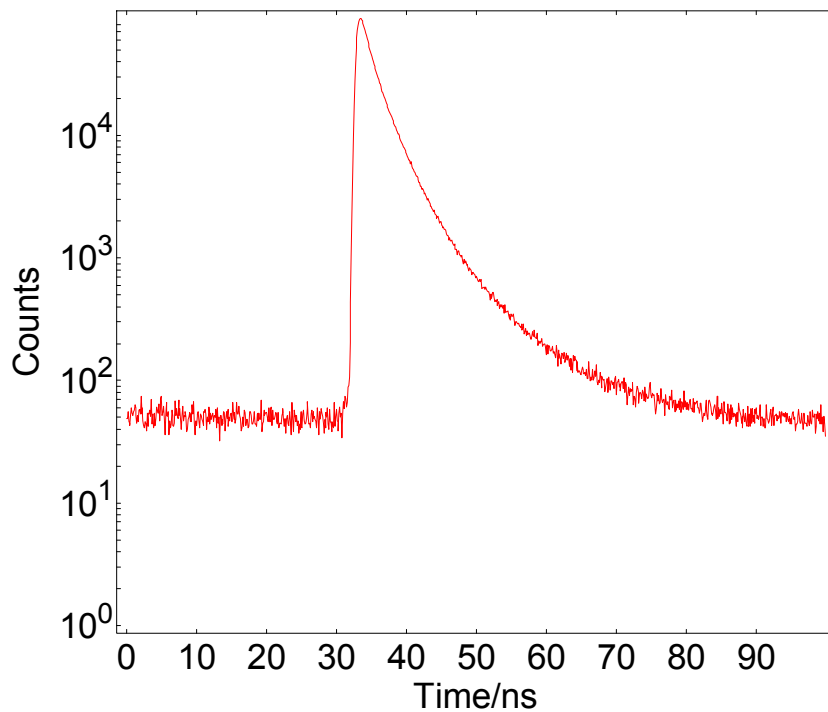


Figura 28 - Asfateno Bacia de Campos 0,016g/L, emissão em 487nm

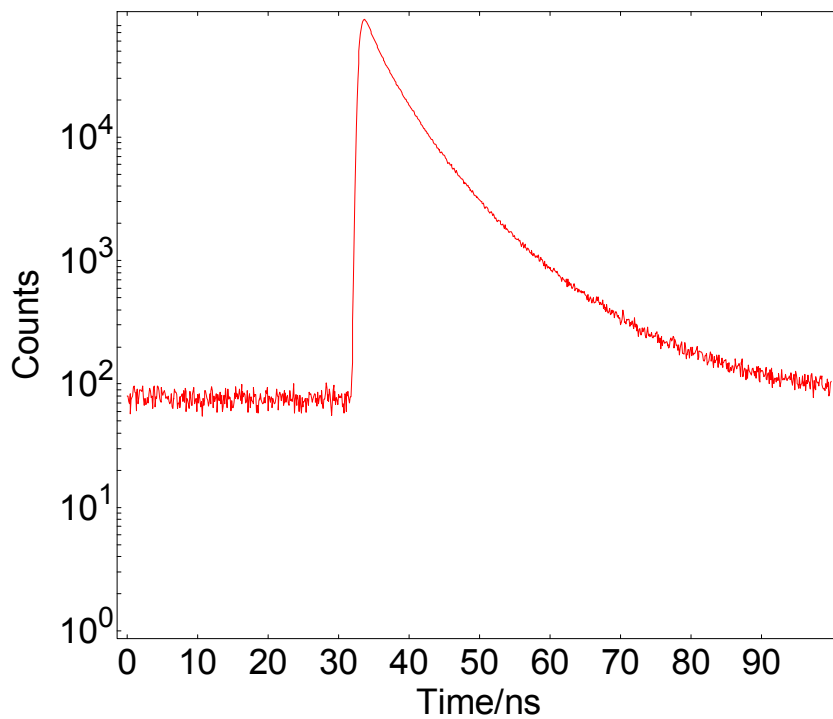


Figura 29 - Asfateno Bacia de Campos 0,016g/L, emissão em 650nm

APÊNDICE C – ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE VIDA PARA O
ASFALTENO VENEZUELANO

Para as amostras de asfalto Venezuelano, os valores obtidos para tempos de vida em todas as concentrações estão demonstrados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de tempo de vida e composição das distribuições, para amostra de Asfalto Venezuelano em diferentes concentrações, emissão em 487 e 650nm

g/L	487 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	17	1,875	60	3,789	23	9,431
0,08	7	1,219	66	3,275	27	8,511
0,4	4	1	67	3,247	29	8,595
3	4	1	65	3,034	31	7,895
10	5	0,882	67	2,836	28	7,477
g/L	650 nm					
	%	τ_1 (ns)	%	τ_2 (ns)	%	τ_3 (ns)
0,016	7	1,648	63	4,676	30	11,32
0,08	6	1,637	63	4,75	31	11,48
0,4	4	1,415	61	4,678	35	11,2
3	4	1,452	61	4,726	35	11,516
10	5	1,322	60	4,436	35	11,168

ASFALTENO VENEZUELANO 10g/L

Nas figuras 30 e 31, são mostrados os decaimentos para a concentração de 10 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

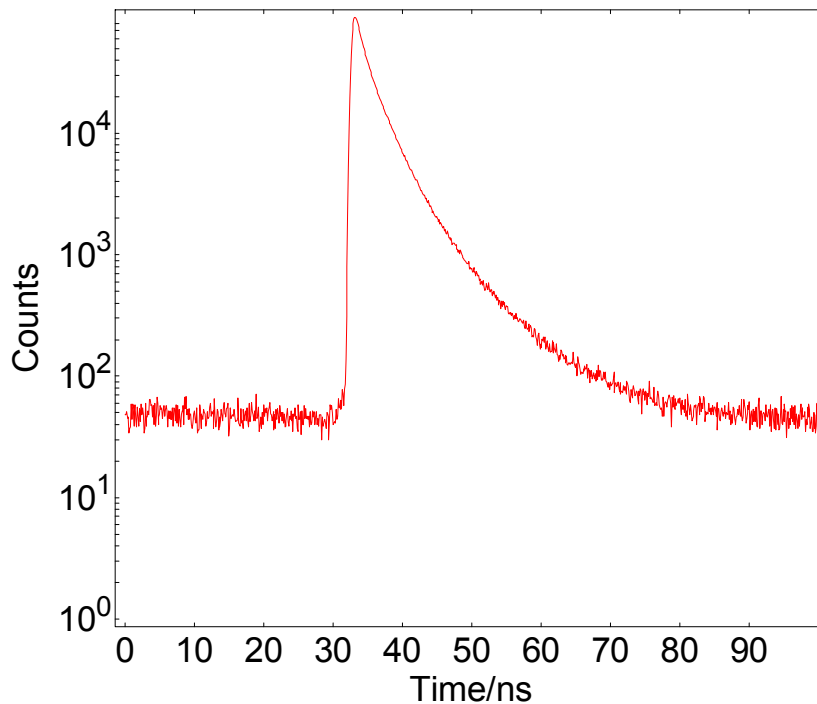


Figura 30 - Asfateno Venezuelano 10g/L, emissão em 487nm

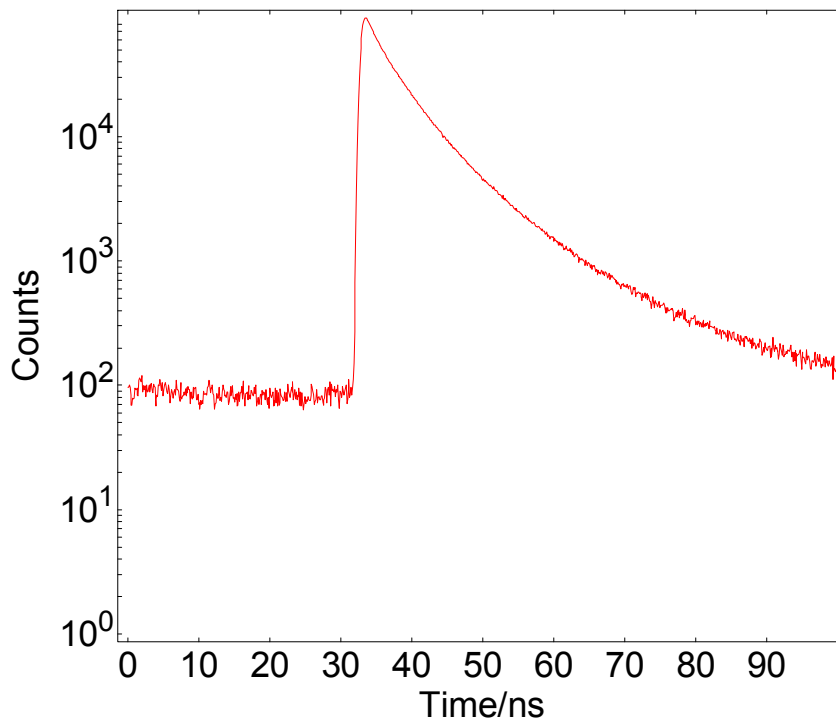


Figura 31 - Asfateno Venezuelano 10g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO VENEZUELANO 3g/L

Nas figuras 32 e 33, são mostrados os decaimentos para a concentração de 3g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

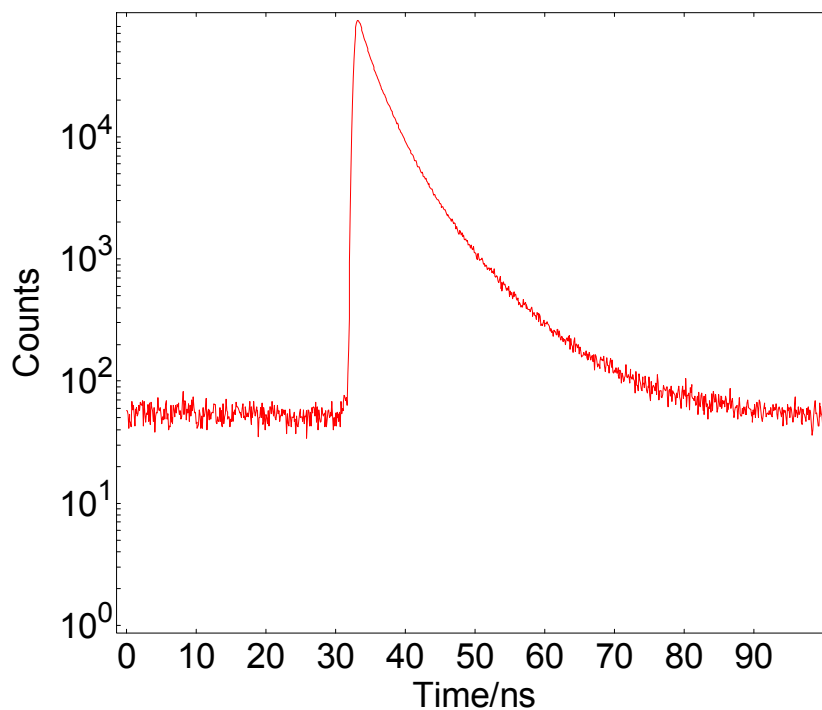


Figura 32 - Asfateno Venezuelano 3g/L, emissão em 487nm

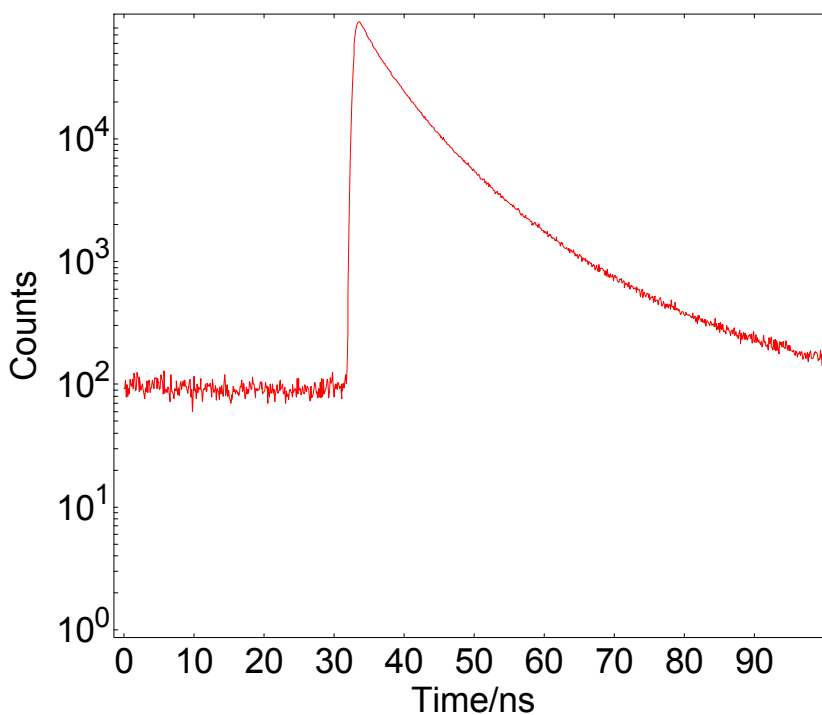


Figura 33 - Asfateno Venezuelano 3g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO VENEZUELANO 0,4g/L

Nas figuras 34 e 35, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,4 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

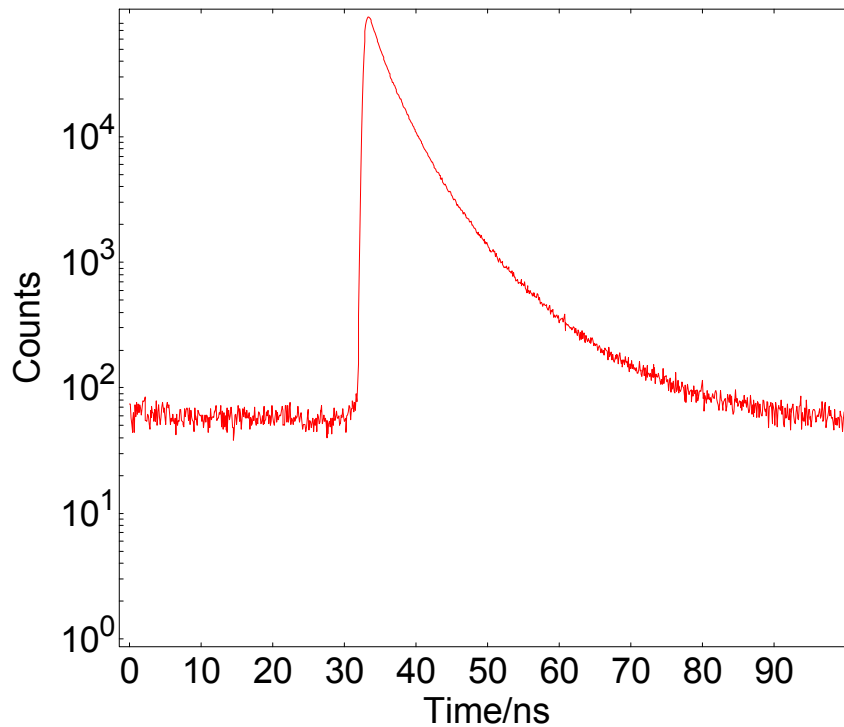


Figura 34 - Asfateno Venezuelano 0,4g/L, emissão em 487nm

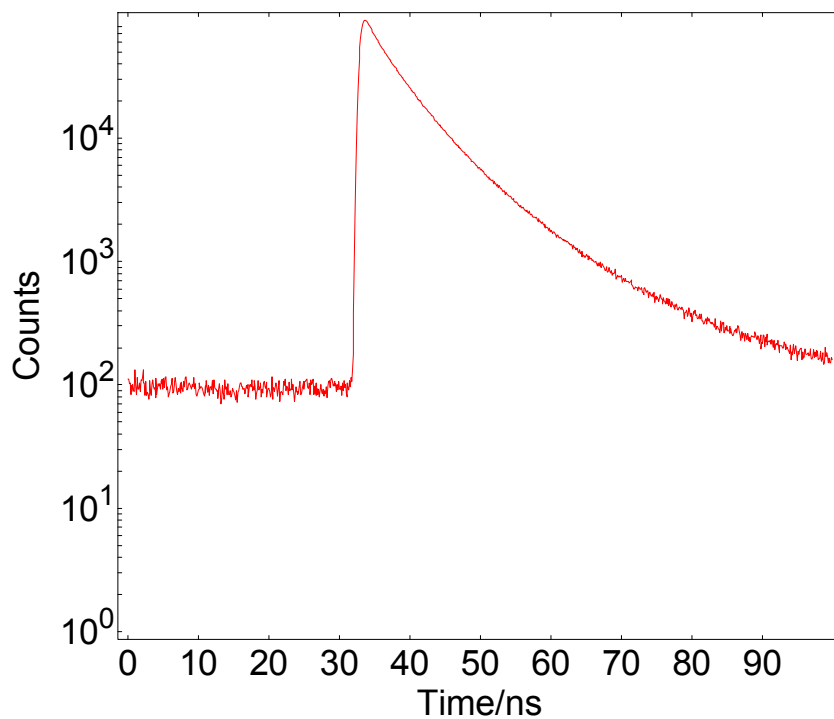


Figura 35 - Asfateno Venezuelano 0,4g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO VENEZUELANO 0,08g/L

Nas figuras 36 e 37, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,08 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

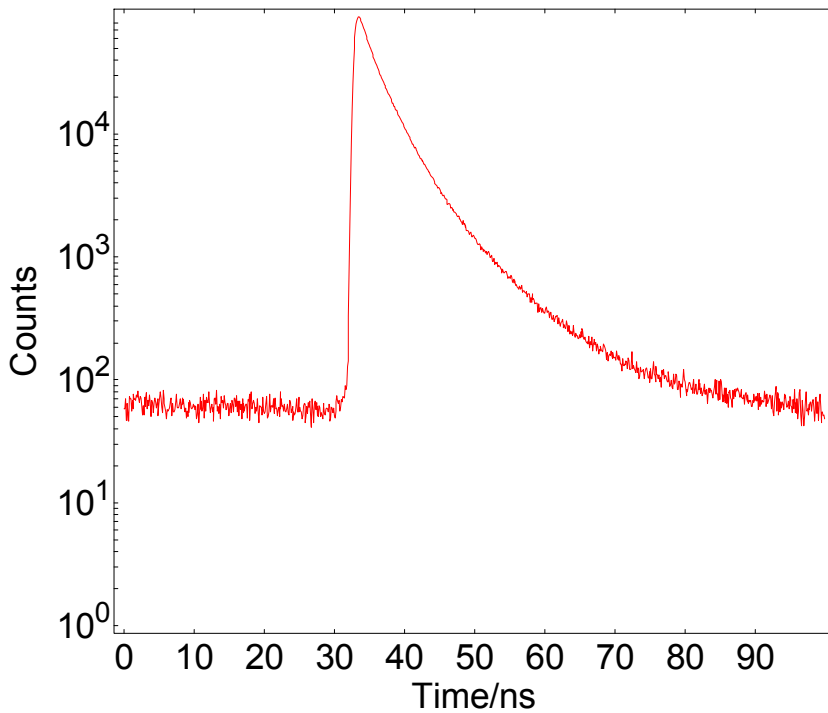


Figura 36 - Asfateno Venezuelano 0,08g/L, emissão em 487nm

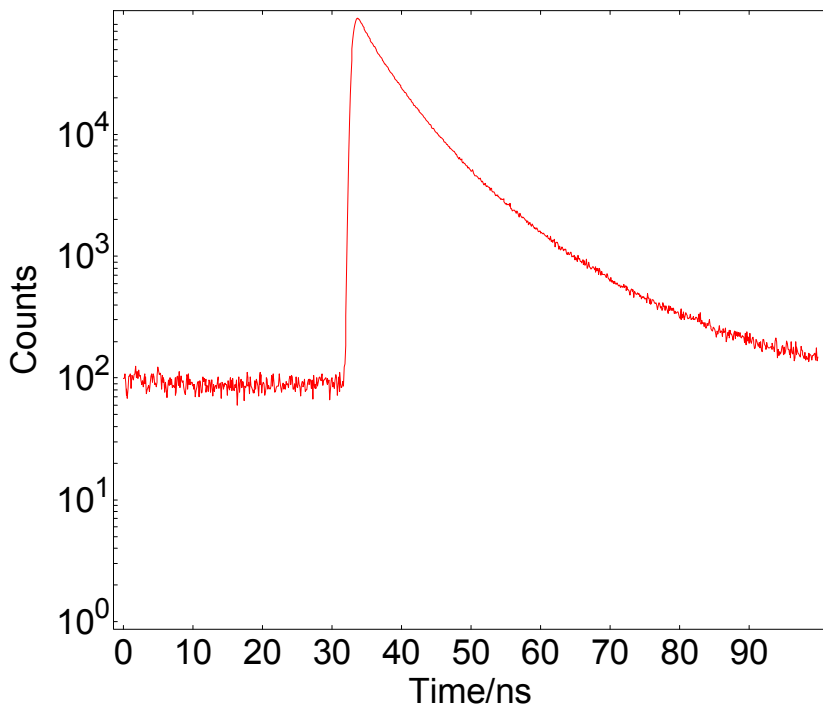


Figura 37 - Asfateno Venezuelano 0,08g/L, emissão em 650nm

ASFALTENO VENEZUELANO 0,016g/L

Nas figuras 38 e 39, são mostrados os decaimentos para a concentração de 0,016 g/L, nos dois comprimentos de onda de emissão, 487 e 650 nm.

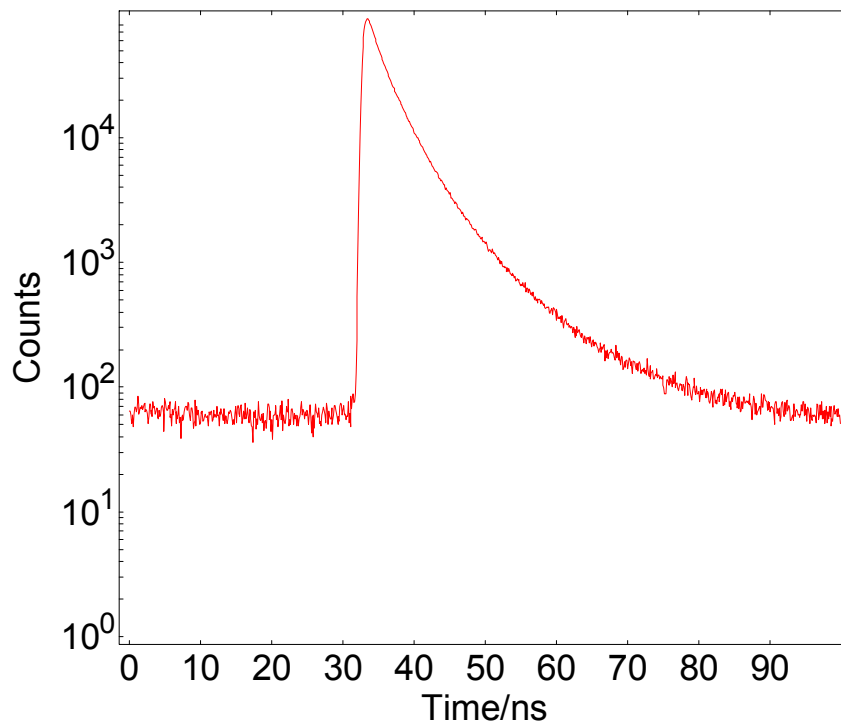


Figura 38 - Asfateno Venezuelano 0,016g/L, emissão em 487nm

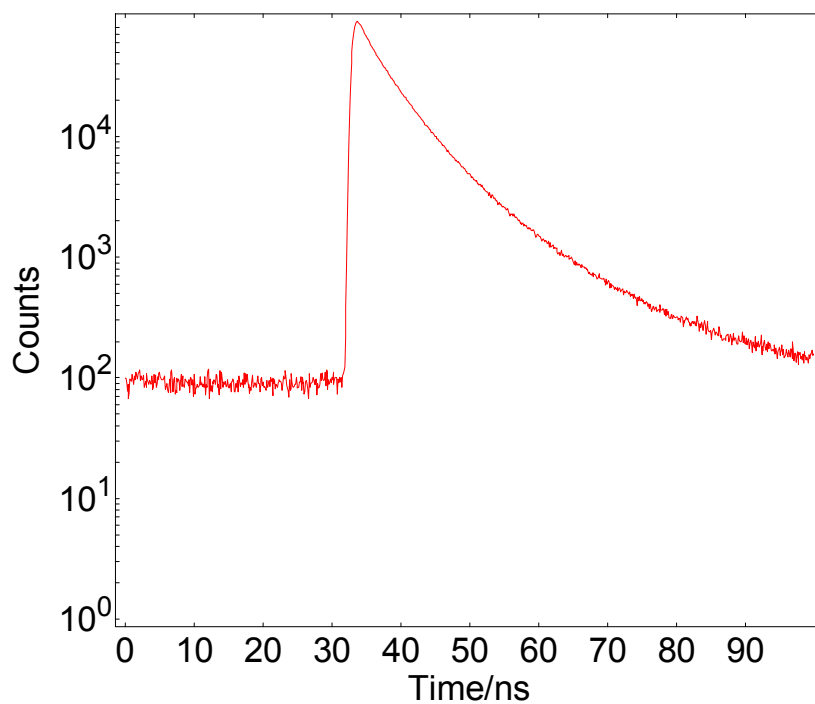


Figura 39 - Asfateno Venezuelano 0,016g/L, emissão em 650nm