



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Curso: Doutorado em Química

Monografia de Tese



Estudo da Constituição, Dinâmica e Agregação Moleculares de
Petróleos Parafínicos por Espectroscopias Simultâneas de
Lente Térmica e de Fluorescência (LIFirr e LIFinstaspec)

Ângelo Marcos Vieira Lima

Orientadora: Profa. Dra. Cristina M. Quintella

COMISSÃO EXAMINADORA

Profª Drª Cristina M. A. L. T. M. H. Quintella
(Orientadora – IQ/UFBA)

Drª Cristiane C. Gonçalves
(ME&D/Ford)

Profª Drª Martha P. T. O. Castro
(IQ/UFBA)

Prof. Dr. Mauro L. Baesso
(DF/UEM)

Prof. Dr. Pedro R. C. Neto
(DAQBi/UTFPR)

Homologada pelo Colegiado de Pós-Graduação em Química
em 18/06/2009

Agradecimentos

Agradeço aos meus colegas de trabalho, especialmente ao Prof. Ms. Yuji que me ensinou os primeiros passos em espectroscopia de lente térmica e à Gabriela, que contribuiu de forma inestimável, para a realização deste trabalho. Ao LaPO e ao prof. Dr. Iuri Pepe, pelo suporte no desenvolvimento do sistema experimental. Ao LabCat pelas análises de DSC. À Petrobrás pelo fornecimento das amostras de petróleo. Ao CNPq pelo financiamento e bolsa concedida.

Índice Geral

| | Página |
|--|--------|
| Resumo | 12 |
| 1 Introdução | 14 |
| 2 Objetivos | 15 |
| 2.1 Objetivos específicos | 15 |
| 3 Fundamentação Teórica | 16 |
| 3.1 Espectroscopia de Lente Térmica | 16 |
| 3.2 Propriedades Físicas e Espectroscópicas Associadas à Formação da LT | 16 |
| 3.3 Classificação Geral da ELT | 27 |
| 3.4 Limitações e Vantagens da ELT | 34 |
| 3.5 ELT Aplicada a Misturas Complexas | 35 |
| 3.6 Petróleo | 35 |
| 4 Experimental | 39 |
| 4.1 Preparo de Amostras | 39 |
| 4.2 Montagem do Sistema Experimental de ELTRT e Acoplamento aos Sistemas LIF _{irr} e LIF _{instaspec} | 41 |
| 4.3 Análises Espectroscópicas | 45 |
| 4.4 Cromatografia Gasosa | 46 |
| 4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura | 46 |
| 4.6 Viscosidade | 46 |
| 5 Resultados | 47 |
| 5.1 Composição e Caracterização dos Petróleos Analisados | 47 |
| 5.2 ELTRT em Soluções de Petróleo S em Óleo Mineral | 55 |
| 5.3 ELTRT-LIF _{irr} -LIF _{instaspec} em Petróleo Cru sem Dissolução | 60 |
| 6 Considerações Finais | 74 |
| 6.1 A Mudança da Intensidade da Fluorescência Emitida pelo Petróleo durante a Incidência de Laser | 74 |
| 6.2 Correlação entre o Sinal de Fluorescência e o Sinal Soret | 78 |
| 6.3 O Significado do Tamanho do Agregado em Petróleo | 81 |
| 7 Conclusões | 85 |
| 8 Perspectivas futuras | 87 |
| 9 Referências | 88 |
| Anexo I | 91 |

Símbolos e Abreviações

| | |
|-------------|--|
| A | Fator pré-exponencial |
| C | Concentração (gL^{-1}) |
| C_P | Capacidade calorífica a pressão constante ($\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$) |
| D_T | Difusividade térmica (m^2s^{-1}) |
| D_m | Coefficiente de difusão mássica (Km^2s^{-1}) |
| DSC | Calorimetria Diferencial por Varredura |
| ELT | Espectroscopia de Lente Térmica |
| ELTRT | Espectroscopia de Lente Térmica Resolvida no Tempo |
| ELTFD | Espectroscopia de Lente Térmica de Feixe Duplo |
| FD | Filtro dicróico |
| FWHM | Largura completa à meia altura |
| I | Intensidade do feixe laser (Wcm^{-2}) |
| I_0 | Intensidade do feixe laser na base da gaussiana (Wcm^{-2}) |
| I_{bc} | Intensidade luminosa no centro do feixe (Wcm^{-2}) |
| I_F | Intensidade do sinal fluorescente (Wcm^{-2}) |
| I_{F0} | Intensidade fluorescente inicial (Wcm^{-2}) |
| I_l | Intensidade luminescente (Wcm^{-2}) |
| I_{LT} | Intensidade do sinal de lente térmica (Wcm^{-2}) |
| I_{LT0} | Intensidade do sinal de lente térmica inicial (Wcm^{-2}) |
| I_{th} | Intensidade térmica (Wcm^{-2}) |
| I_α | Intensidade absorvida (Wcm^{-2}) |
| Instaspec | Espectrógrafo de medida instantânea |
| J_m | Fluxo de massa ($\text{Km}^2\text{gs}^{-1}\text{L}^{-1}$) |
| K | Constante de largura do feixe |
| K_n | Número de Knudso |
| Ld | Lente de densidade |
| Lp | Lente de população |
| Lt | Lente de temperatura |
| LT | Lente Térmica |
| Lv | Lente de volume |
| L | Lente |
| LIF_{irr} | Fluorescência Induzida por Laser |
| M | Massa molar (kgmol^{-1}) |
| N_A | Número de Avogadro |
| P | Potência do laser (W) |
| Q | Fluxo de calor (Wcm^{-3}) |
| R(z) | Raio de curvatura da frente de onda após propagar a distância z (mm) |
| SARA | Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos |
| S_F | Sinal de fluorescência |
| S_{LT} | Sinal relativo de lente térmica |
| S_T | Coefficiente Soret (K^{-1}) |
| T | Temperatura absoluta (K) |
| TEM_{00} | Modo Espectroscópico Transverso fundamental ou de menor ordem |
| UV-VIS | Região ultravioleta – visível |
| V | Volume molecular |
| XANES | Espectroscopia de absorção de raio-X em estrutura próximo à margem |
| Z_1 | Distância da menor cintura do feixe sonda e a amostra (mm) |
| Z_2 | Distância da amostra ao detector (mm) |
| Z_c | Distância confocal (mm) |

| | |
|-------------|--|
| Z_R | Distância na qual o raio do feixe se espalha por um fator de $\sqrt{2}$ (mm) |
| c_0 | Velocidade da luz no vácuo (ms^{-1}) |
| C | Velocidade da luz em um meio (ms^{-1}) |
| \bar{c} | Concentração média (gL^{-1}) |
| ds/dT | Coefficiente de temperatura do caminho óptico (K^{-1}) |
| E | Coefficiente de expansão térmica linear (K^{-1}) |
| F | Distância focal (mm) |
| K | Condutividade térmica ($\text{Jm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$) |
| k_b | Constante de Boltzmann (JK^{-1}) |
| k_T | Taxa de difusão térmica (K^{-1}) |
| L | Distância óptica (mm) |
| M | Grau do modo descasado do feixe sonda em relação ao feixe de excitação |
| N | Orbital molecular não ligante |
| N | Índice de refração |
| n_0 | Índice de refração do meio |
| P | Polarizabilidade (Cm^2V^{-1}) |
| r_H | Raio hidrodinâmico (nm) |
| t_a | Tempo de transição acústica (s) |
| t_c | Tempo de difusão térmica (s) |
| t_D | Tempo de difusão mássica (s) |
| $v - v$ | Relaxação entre dois níveis vibracionais |
| $v - r/t$ | Relaxação vibracional para níveis rotacionais ou translacionais |
| X | Ordenada de propagação do campo magnético do laser |
| Y | Ordenada de propagação do campo elétrico do laser |
| Z | Ordenada de propagação do feixe laser |
| Φ_f | Rendimento quântico fluorescente |
| Φ_l | Rendimento quântico luminescente |
| Φ_{th} | Rendimento quântico de potência térmica |
| Λ | Caminho livre médio (nm) |
| α | Absorbância |
| ϵ | Constante dielétrica (Fm^{-1}) |
| χ | Taxa de cisalhamento (s^{-1}) |
| γ | Relação entre Z_1 e Z_c |
| η | Viscosidade dinâmica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) |
| φ | Fração de energia absorvida convertida em calor por fóton |
| λ | Comprimento de onda (nm) |
| λ_e | Comprimento de onda do feixe de excitação (nm) |
| λ_f | Comprimento de onda no pico de fluorescência (nm) |
| μ | Permissividade magnética (Hm^{-1}) |
| π | Orbital molecular ligante formado entre orbitais p |
| π^* | Orbital molecular antiligante formado entre orbitais p |
| θ | Fator de aumento da lente térmica por efeito térmico |
| θ' | Fator de aumento da lente térmica por efeito Soret |
| ρ | Densidade (kgm^{-3}) |
| σ | Orbital molecular ligante formado entre orbitais s |
| σ^* | Orbital molecular antiligante formado entre orbitais s |
| τ | Tensão de cisalhamento (Pa) |
| τ_c | Rendimento de estresse (Pa) |
| u_a | Velocidade do som no meio (ms^{-1}) |

| | |
|---------------|--|
| ν_p | Taxa de Poisson |
| ϖ | Raio angular do cone laser formado a uma distância de $\sqrt{2}\omega$ após o feixe incidir em um meio (rad) |
| ω_0 | Raio da cintura do feixe laser (mm) |
| $\omega(z)$ | Raio do feixe laser após propagar uma distância z (mm) |
| ω_{1e} | Raio do feixe laser de excitação no ponto confocal (mm) |
| ω_{1p} | Raio do feixe laser sonda no ponto confocal (mm) |
| ω_2 | Raio do feixe laser no detector (mm) |

Índice de Equações

| | | Página |
|------|--|--------|
| 3.1 | Intensidade do feixe laser gaussiano nas coordenadas xy | 17 |
| 3.2 | Curvatura do feixe laser | 17 |
| 3.3 | Mudança do raio do feixe laser em função da distância de propagação | 18 |
| 3.4 | Mudança do raio do feixe laser em função da distância de propagação para distâncias tendendo ao infinito | 18 |
| 3.5 | Ângulo do cone de luz formado pelo feixe laser | 19 |
| 3.6 | Distância confocal | 19 |
| 3.7 | Intensidade do feixe laser gaussiano em função do raio do feixe laser | 19 |
| 3.8 | Irradiação luminosa | 21 |
| 3.9 | Irradiação térmica | 22 |
| 3.10 | Fluxo de calor | 23 |
| 3.11 | Knudson | 24 |
| 3.12 | Tempo de difusão acústica | 25 |
| 3.13 | Tempo de difusão térmica | 25 |
| 3.14 | Difusividade térmica | 25 |
| 3.15 | Tempo de difusividade mássica | 25 |
| 3.16 | Índice de refração como a relação entre as velocidades das ondas eletromagnéticas de dois meios | 25 |
| 3.17 | Velocidade da onda eletromagnética em um determinado meio | 26 |
| 3.18 | Índice de refração dependendo da permissividade magnética e da constante dielétrica | 26 |
| 3.19 | Clausius-Mossotti | 26 |
| 3.20 | Variação do índice de refração com a propagação do calor | 26 |
| 3.21 | Índice de refração em função do raio do feixe laser | 26 |
| 3.22 | Distância focal | 26 |
| 3.23 | Propagação de calor em um meio líquido | 27 |
| 3.24 | Variação de temperatura em função do raio do feixe laser e do tempo | 28 |
| 3.25 | Fator de correção para a potência térmica | 29 |
| 3.26 | Variação da intensidade relativa no centro do feixe laser | 29 |
| 3.27 | Sinal de lente térmica para ELTFS | 29 |
| 3.28 | Coeficiente de temperatura do caminho óptico | 30 |
| 3.29 | Sinal de lente térmica para ELTFD em modo casado | 30 |
| 3.30 | Sinal de lente térmica para ELTFD em modo descasado | 31 |
| 3.31 | Sinal de lente térmica para ELTRT com feixe laser contínuo | 31 |
| 3.32 | Intensidade da lente térmica em função da difusão térmica e difusão mássica | 32 |
| 3.33 | Termo da equação 3.32 relacionado com a difusão mássica | 32 |
| 3.34 | Difusão de massa | 32 |
| 3.35 | Coeficiente Soret | 32 |
| 3.36 | Variação do índice de refração | 33 |
| 4.1 | Equação do raio do feixe laser | 43 |
| 4.2 | Sinal de lente térmica para ELTRT com feixe laser contínuo | 44 |
| 5.1 | Sinal Soret | 64 |
| 5.2 | Raio hidrodinâmico | 64 |
| 5.3 | Lei de Casson | 67 |
| 5.4 | Fator de aumento da lente térmica por efeito Soret | 67 |

| | | |
|-----|---|----|
| 6.1 | Relação entre a intensidade de luz absorvida, o sinal de lente térmica e o sinal fluorescente | 79 |
| 6.2 | Função exponencial de segunda ordem | 83 |
| 6.3 | Função pulso | 83 |

Índice de tabelas

| | | Página |
|-----|---|--------|
| 3.1 | Comprimento de onda de transição dos orbitais mais comuns em compostos orgânicos | 20 |
| 4.1 | Concentrações de petróleo nas 09 soluções em óleo mineral | 39 |
| 4.2 | Concentrações de petróleo e parafinas C22 nas 09 soluções em óleo mineral | 39 |
| 4.3 | Concentrações de petróleo e parafinas C36 nas 09 soluções em óleo mineral | 39 |
| 4.4 | Parâmetros geométricos dos feixes lasers | 43 |
| 4.5 | Propriedades físicas e espectroscópicas das soluções de violeta de metila em etanol, em etilenoglicol e em diclorometano | 45 |
| 5.1 | Quantidade relativa de hidrocarbonetos saturados nos petróleos | 47 |
| 5.2 | Percentagem das principais frações encontradas no petróleo classificadas com base na solubilidade em solventes com diferentes polaridades | 48 |
| 6.1 | Tempos calculados a partir do ajuste da curva experimental pelas equações 5.2 e 5.3 para o petróleo S e suas frações e seus respectivos raios hidrodinâmicos e volume calculados a partir da Equação 5.2 e da equação do volume da esfera | 83 |

Índice de Figuras

| | | Página |
|-----|---|--------|
| 3.1 | Parâmetros geométricos utilizados no cálculo da cintura do feixe laser | 17 |
| 3.2 | Distribuição gaussiana do feixe laser em função do eixo de propagação com a respectiva evolução dos parâmetros geométricos (adaptado do manual da Melles Griot) | 18 |
| 3.3 | Alguns dos fenômenos que podem ocorrer com a radiação após atingir a matéria | 20 |
| 3.4 | Diagrama de Jablonski | 21 |
| 3.5 | Variação da densidade devido à relaxação hidrodinâmica unidimensional | 23 |
| 3.6 | Configuração experimental da ELT | 28 |
| 4.1 | Células feitas com lâminas de vidro de borossilicato | 40 |
| 4.2 | Sistema óptico da linha ELTRT | 41 |
| 4.3 | Sistema óptico para medida do raio da cintura do feixe laser (ω_0) | 42 |
| 4.4 | Perfis gaussianos do laser de HeNe em várias distâncias no eixo Z | 43 |
| 4.5 | Sinal de lente térmica típico para uma amostra de petróleo ajustado pela equação 4.2 para a obtenção dos parâmetros θ e t_c | 44 |
| 5.1 | Cromatogramas das frações do petróleo E | 48 |
| 5.2 | Cromatogramas das frações do petróleo S | 48 |
| 5.3 | Quantidade relativa de hidrocarbonetos saturados para cada petróleo | 49 |
| 5.4 | Fluxo de calor em função da temperatura dos petróleos E e S | 49 |
| 5.5 | Fluxo de calor em função da temperatura das frações do petróleo S | 50 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.6 | Fluxo de calor em função da temperatura das frações do petróleo E | 50 |
| 5.7 | Pontos de fusão em função do número de carbonos dos hidrocarbonetos saturados | 51 |
| 5.8 | Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento dos petróleos E e S na temperatura de 25 °C | 51 |
| 5.9 | Espectro de absorção molecular das frações do petróleo E | 52 |
| 5.10 | Espectro de absorção molecular das frações do petróleo S | 53 |
| 5.11 | Mapas de excitação e emissão dos petróleos E e S | 53 |
| 5.12 | Mapas de excitação e emissão das frações do petróleo E | 54 |
| 5.13 | Mapas de excitação e emissão das frações do petróleo S | 54 |
| 5.14 | Máximos dos mapas de excitação e emissão. Os números de 1 a 4 correspondem às frações dos petróleos E e S | 55 |
| 5.15 | Cromatograma do óleo mineral utilizado como solvente | 55 |
| 5.16 | Absorbância (A) a 488,0 nm em função da concentração de petróleo S em óleo mineral | 56 |
| 5.17 | Valores de θ/P em função da concentração de petróleo em óleo mineral e valores de difusividade térmica (Dt) em função da concentração de petróleo em óleo mineral | 56 |
| 5.18 | Espectro de fluorescência do petróleo em óleo mineral em diversas concentrações. Relação entre os picos de fluorescência (496 nm / 525 nm) em função da concentração de petróleo em óleo mineral. Intensidade de fluorescência em função da concentração de petróleo em óleo mineral | 57 |
| 5.19 | Valores de θ e t_c em função da potência do laser de excitação para o petróleo S | 60 |
| 5.20 | Valores de θ e t_c em função da potência do laser de excitação para as frações 1 e 2 do petróleo S | 60 |
| 5.21 | Valores de θ e t_c em função da potência do laser de excitação para as frações 3 e 4 do petróleo S | 61 |
| 5.22 | Sinal de lente térmica da fração 4 do petróleo S para cada potência do laser de excitação | 61 |
| 5.23 | Valores de θ em função da potência do laser de excitação do petróleo S e suas frações | 62 |
| 5.24 | Valores de θ e t_c na potência de 100 mW para o petróleo S e suas frações | 63 |
| 5.25 | Sinal Soret da fração 4 do petróleo S na potência de 2,6 mW | 64 |
| 5.26 | Sinal Soret de PEGs dissolvidos em água comparado com o sinal de lente térmica | 65 |
| 5.27 | Raio hidrodinâmico e raio molecular em função da massa molar de PEGs. Aglomerado formado por 7 moléculas de PEG300 e 150 moléculas de água | 66 |
| 5.28 | Sinal de lente térmica e sinal Soret dos petróleos E e S | 67 |
| 5.29 | Sinal Soret do petróleo S em várias potências | 68 |
| 5.30 | Sinal Soret da fração 1 e da fração 2 do petróleo S em várias potências | 68 |
| 5.31 | Sinal Soret da fração 3 e da fração 4 do petróleo S em várias potências | 69 |
| 5.32 | Sinal de LIF_{irr} do petróleo S em várias potências | 70 |
| 5.33 | Sinal de LIF_{irr} da fração 1 e da fração 2 do petróleo S em várias potências | 70 |
| 5.34 | Sinal de LIF_{irr} da fração 3 e da fração 4 do petróleo S em várias potências | 71 |
| 5.35 | Espectro de fluorescência do petróleo S em 1, 61 e 121 s de irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação | 71 |
| 5.36 | Espectro de fluorescência da fração 1 do petróleo S em 1, 61 e 121 s de irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de | 72 |

| | | |
|------|---|----|
| | irradiação | |
| 5.37 | Espectro de fluorescência da fração 2 do petróleo S em 1, 61 e 121 s de radiação do laser de excitação na potência de 100 mW. Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação | 72 |
| 5.38 | Espectro de fluorescência da fração 3 do petróleo S em 1, 61 e 121 s de irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação | 73 |
| 5.39 | Espectro de fluorescência da fração 4 do petróleo S em 1, 61 e 121 s de irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação | 73 |
| 6.1 | Fluoróforos termo-sensíveis utilizados por Duhr e colaboradores [Duhr, 2004] | 75 |
| 6.2 | Espectros de fluorescência do petróleo S em várias temperaturas | 76 |
| 6.3 | Espectros de absorção e emissão da fração asfáltica do petróleo S | 76 |
| 6.4 | Representação do gradiente de concentração produzido pelo gradiente de temperatura gerado pela incidência do laser de excitação em três potências diferentes | 77 |
| 6.5 | (A) Foto da célula de vidro com petróleo S após ser irradiado com o laser de excitação na potência de 100,0 mW. (B) Região ampliada 10 vezes mostrando o contraste de cores associado à presença de aglomerados asfálticos | 79 |
| 6.6 | Representação do mecanismo termoforético que ocorre na célula com petróleo quando irradiada pelo laser de excitação | 80 |
| 6.7 | Representação do mecanismo termoforético e formação de aglomerados que ocorre na célula com petróleo quando irradiada pelo laser de excitação | 80 |
| 6.8 | (A) Unidade asfáltica. (B) Aglomerado asfáltico. (C) Aglomerado asfáltico solvatado por 10 moléculas de $C_{14}H_{30}$ e 10 moléculas de $C_{25}H_{52}$ | 82 |
| 6.9 | (A) Sinal de fluorescência do petróleo S em função do tempo e em várias potências. (B) Ajuste da função pulso no sinal de fluorescência a 100 mW | 83 |
| 6.10 | (A) e (C) Sinal de fluorescência das frações 1 e 2 do petróleo S em função do tempo e em várias potências. (B) e (D) Ajuste da função de decaimento exponencial de segunda ordem no sinal de fluorescência a 100 mW | 84 |
| 6.11 | (A) e (C) Sinal de fluorescência das frações 3 e 4 do petróleo S em função do tempo e em várias potências. (B) e (D) Ajuste da função de decaimento exponencial de segunda ordem e da função pulso no sinal de fluorescência a 100 mW | 84 |

Resumo

Esta monografia de tese inicialmente descreve a base teórica da fenomenologia da espectroscopia de lente térmica (ELT) e sua classificação. É descrita a montagem de um sistema experimental de ELT com resolução temporal de milissegundos acoplado a um sistema de detecção de intensidade e espectro instantâneo de fluorescência com resolução de 100 ms. São apresentados os resultados experimentais de amostras de dois petróleos mortos da Bacia do Recôncavo Baiano com diferentes teores de parafina. ELT resolvida no tempo (ELTRT) associado à espectroscopia de absorção e fluorescência mostrou ser uma técnica complementar e eficiente na análise de formação e saturação de aglomerados em soluções de petróleo em óleo mineral com a influência de parafinas e proporcionou a determinação da concentração crítica de nanoagregados (CNAC) em meio parafínico e o raio hidrodinâmico destes nanoagregados sem prévia extração das fases do petróleo. Estes resultados foram discutidos e serviram de base para a elaboração de novos procedimentos experimentais com o intuito de entender melhor o funcionamento da parafinação no petróleo e, conseqüentemente utilizar a ELT como instrumento analítico na indústria petrolífera.

Abstract

This thesis monograph describes the phenomenological theory of thermal lens spectroscopy (TLS) and its classification. It is describe the experimental system assembly of the TLS with resolution temporal of milliseconds coupled in a detection system of intensity and spectra instantaneous fluorescence with resolution of 100 ms. They are showed the experimental results of two died crude oil of Bacia do Recôncavo Baiano with different quantity of paraffins. Time resolved TLS (TRTL) with the molecular absorption and molecular fluorescence spectroscopes showed to be a complemented and efficient technical in the analyze of the formation and saturation of aggregates in solutions of crude oil in mineral oil with the influence of paraffins and provided the determination of critical nanoaggregate concentration (CNAC) in a paraffinic environment and the hydrodynamic radius in these nanoaggregates without previous extraction of crude oil phases. This results were examined and was utilized to elaborate the new experimental proceeding to understand better the function of paraffination in the crude oil and, following to utilize the ELT how analytical instruments in the petroliferous industry.

1 Introdução

Técnicas fototérmicas compreendem um grupo de métodos de alta sensibilidade que se baseia na variação foto-induzida do estado térmico da amostra. Energia luminosa absorvida e não perdida por emissão subsequente, resulta em aquecimento da amostra. Este aquecimento provoca uma variação na temperatura, e nos parâmetros termodinâmicos da amostra que estão relacionados com a temperatura. Medidas de variação de temperatura, pressão ou densidade que ocorrem devido à absorção óptica são as bases dos métodos espectroscópicos fototérmicos.

O estudo do aquecimento provocado pela absorção de luz transformou os fenômenos fototérmicos em uma poderosa ferramenta na análise de substâncias puras e de misturas. A interação da radiação com a matéria produz vários efeitos, dependendo de sua composição e estado. Estes se refletem nas propriedades termoelásticas e espectroscópicas que tornam possível a análise de sistemas químicos a partir do acompanhamento desses efeitos.

O uso de lasers tem facilitado o estudo destes processos devido ao fato de que vários métodos de análise térmica se baseiam na variação de alguma propriedade do laser ao ser atravessado ou refletido pela amostra. As principais propriedades do laser consistem em alta densidade de energia, monocromaticidade, coerência, baixa divergência e polarização.

O controle da divergência (ou convergência) do feixe laser é utilizado na (ELT) [Bialkowski, 1996]. A ELT é a consequência da absorção da radiação pela substância, gerando uma lente no retorno ao estado inicial de energia pela emissão total ou parcial de calor. Isso ocorre porque o calor muda a densidade do meio devido à variação de temperatura e, conseqüentemente, o índice de refração. Se o feixe laser é simétrico, tal como um perfil gaussiano, a propagação do calor também será simétrica em um meio homogêneo. Assim, o gradiente do índice de refração com a temperatura, na maioria das vezes, tende a expandir o laser similarmente a uma lente divergente [Sheldon, 1982].

Quando há interesse na medida dinâmica da formação da lente térmica (LT), torna-se necessário o acompanhamento em função do tempo. A partir daí, a técnica passa a se chamar ELT resolvida no tempo (ELTRT). O tempo entre a absorção do laser e a difusão térmica ocorre usualmente em um intervalo da ordem de milissegundos [Braslavsky, 1992].

Nos últimos 40 anos, as aplicações de ELT e ELTRT vão desde medir propriedades térmicas de substâncias, concentração de analitos [Bialkowski, 1996], propriedades térmicas de solventes (matrizes de amostras) utilizando a substância absorvedora como sonda [Gordon, 1965], até medidas de variação de volume de proteínas [Khan, 2006]. As amostras podem ser gasosas, líquidas ou sólidas, em sistemas simples ou complexos, como o meio celular [Braslavsky, 1992].

Sua sensibilidade torna-se útil no acoplamento como detector em cromatografias [Leach, 1981] e sistemas de extração [Amador-Hernández, 1999], além de ser extremamente útil em análises cinética e termodinâmica de espécies químicas intermediárias e transientes [Terazima, 1987].

O interesse da aplicação da ELTRT no estudo de amostras complexas tem crescido nos últimos anos, no entanto são poucos trabalhos encontrados na literatura com amostras brutas ou com pouco tratamento prévio [Fontes, 2001; Albuquerque, 2003; Castro, 2005]. Assim, até hoje, a exigência de controle experimental e a margem de segurança na interpretação dos resultados experimentais têm motivado grupos de pesquisas a utilizarem ELTRT no estudo apenas de substâncias puras ou misturas de concentração e composição conhecida.

Petróleo e seus derivados são fontes de amostras complexas que têm se destacado na área científica e tecnológica, principalmente devido à sua rentabilidade econômica. Técnicas que permitam retirar informações estruturais “in situ” do petróleo bruto ainda são desafios na indústria petrolífera. O uso de lasers com essa finalidade ainda é muito incipiente e as técnicas fototérmicas quase que não são citadas na literatura quando aplicadas a amostras de petróleo [Acevedo, 1999].

2 Objetivo Geral

Neste trabalho, é abordada a base teórica que explica a fenomenologia da técnica ELTRT. Um sistema experimental foi montado acoplando ELTRT à técnica de aquisição temporal de fluorescência chamada Fluorescência Induzida por Laser (LIF_{irr}) e ao sistema de aquisição de espectro de fluorescência instantâneo (Instaspec). Vários dados foram correlacionados e os fenômenos de difusão molecular e formação de aglomerados são apontados como os responsáveis pela variação do sinal de lente térmica e o sinal de fluorescência com o tempo.

2.1 Objetivos específicos

1) Utilizar espectroscopias de absorção molecular, fluorescência molecular e lente térmica resolvida no tempo (ELTRT) na determinação da CNAC em soluções de petróleo em óleo mineral;

2) Determinar o raio hidrodinâmico de agregados presentes em dois petróleos por meio do efeito Soret medido por ELTRT;

3) Avaliar o efeito termoforético em petróleo utilizando as técnicas ELTRT, LIF_{irr} e LIF_{Instaspec}.

3 Fundamentação Teórica

Todo o caminho da incidência do laser até o resfriamento do sistema absorvedor passa por diversos fenômenos de natureza espectroscópica, termodinâmica e hidrodinâmica. A divisão das propriedades em função do tempo e da ordem em que elas acontecem é uma maneira de descrever toda a fenomenologia da técnica de forma breve e sistemática.

Há várias técnicas de ELT e estas são classificadas de acordo com a configuração óptica e a resolução temporal da medida. Os usos destas técnicas estão distribuídos segundo essa classificação, portanto será assim abordada.

3.1 Espectroscopia de Lente Térmica (ELT)

Entre as técnicas fototérmicas, destaca-se a ELT por investigar as propriedades de transporte térmico em substâncias sem necessitar de contato entre o dispositivo de medida e a amostra, tornando-se útil na medida de um número muito grande de fenômenos físicos e químicos [Bialkowski, 1996].

O fenômeno da LT foi primeiramente observado por Gordon [Gordon, 1965] que, ao introduzir uma cubeta com diversos líquidos na cavidade de ressonância de um laser de HeNe, verificou a redução na potência do laser incidente após atravessar a cubeta e uma íris que limitava a espessura do feixe óptico. Ele atribuiu a variação da potência a efeitos térmicos provenientes da interação do laser com a substância colocada na cubeta e, por meio da equação de uma lente, explicou uma sequência de observações feitas durante o experimento. Daí em diante, várias tentativas de explicar o fenômeno e otimização da metodologia experimental foram alcançadas, tornando a ELT uma ferramenta poderosa no acompanhamento de processos químicos com resolução temporal até subpicossegundo, além de atingir limites de detecção superiores aos obtidos por outras técnicas analíticas [Martín-Biosca, 1997].

3.2 Propriedades Físicas e Espectroscópicas Associadas à Formação da LT

3.2.1 Formação e Propagação do Feixe Laser

Em geral, a variação de intensidade do feixe laser perpendicular à sua propagação, pode ser considerada uma função gaussiana (Equação 3.1) que corresponde ao modo teórico TEM_{00} (Modo Espectroscópico Transverso fundamental ou de menor ordem). Este consiste numa onda

eletromagnética em modo fundamental, ou seja, que descreve a propagação do menor segmento de radiação eletromagnética, sendo encontradas em fontes lasers, possibilitando a iluminação de uma pequena área comparada às lâmpadas em espectroscopias convencionais.

$$I(x, y) \propto e^{-K(x^2+y^2)} \quad (\text{Equação 3.1})$$

em que I é a intensidade do feixe laser no plano XY e K é a constante de largura do feixe. O diâmetro do feixe laser pode ser calculado de duas maneiras (Figura 3.1). A primeira forma corresponde à medida da largura do feixe na qual a intensidade luminosa tenha decaído $1/e^2$ (13,5 %) de seu pico. Na segunda forma, considera-se o diâmetro do feixe como a largura da gaussiana em que a intensidade luminosa reduziu em 50 % de seu pico e chama-se FWHM (largura completa à meia altura). Adotou-se no estudo da LT a primeira forma para facilitar os cálculos [Sheldon, 1982].

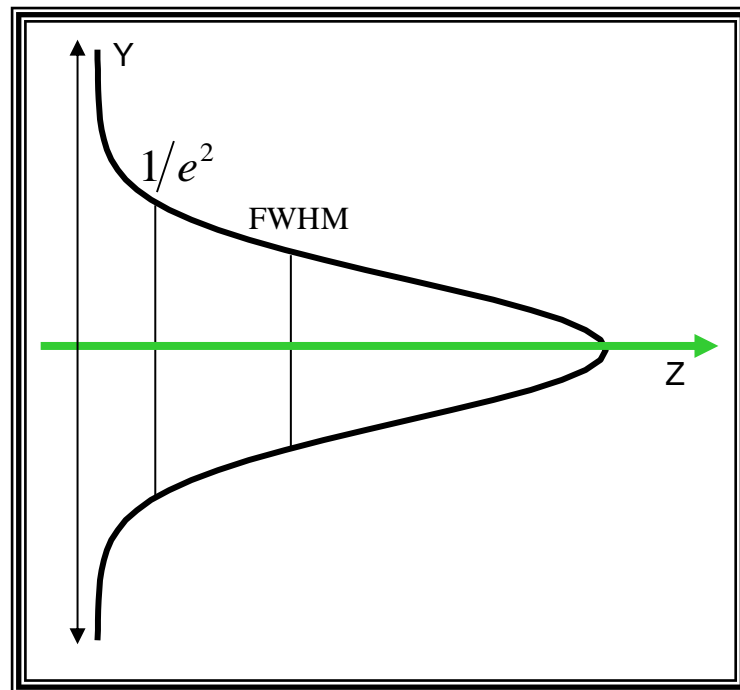


Figura 3.1 - Parâmetros geométricos utilizados no cálculo da cintura do feixe laser.

O feixe gaussiano do laser se expande ao se propagar em qualquer meio. À medida que ocorre essa propagação, vai sendo achatado em um plano (Figura 3.2). Durante esse processo, poderá adquirir uma curvatura e começar a divergir de acordo com a Equação 3.2.

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 3.2})$$

em que $R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda após propagar uma distância z , ω_0 é o raio do feixe laser quando $1/e^2$ da energia decaiu (raio da cintura do feixe laser) no plano em que a frente de onda é praticamente plana, e λ é o comprimento de onda. O raio ω varia a partir de ω_0 em função da distância por meio da Equação 3.3.

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 3.3})$$

em que $\omega(z)$ é o raio da cintura do feixe após a onda ter propagado uma distância z . Em $z = 0$, ou seja, no início de propagação do feixe laser, $R(z)$ tende a infinito já que o feixe ainda está paralelo. Depois de um determinado deslocamento Z_R (distância na qual o raio do feixe se espalha por um fator de $\sqrt{2}$), $R(z)$ passa por um mínimo e depois aumenta novamente. Quando z tende a infinito (Equação 3.4), $R(z)$ acompanha o aumento, aproximando assintoticamente do valor do próprio z .

$$\omega(z) = \frac{\lambda z}{\pi \omega_0} \quad (\text{Equação 3.4})$$

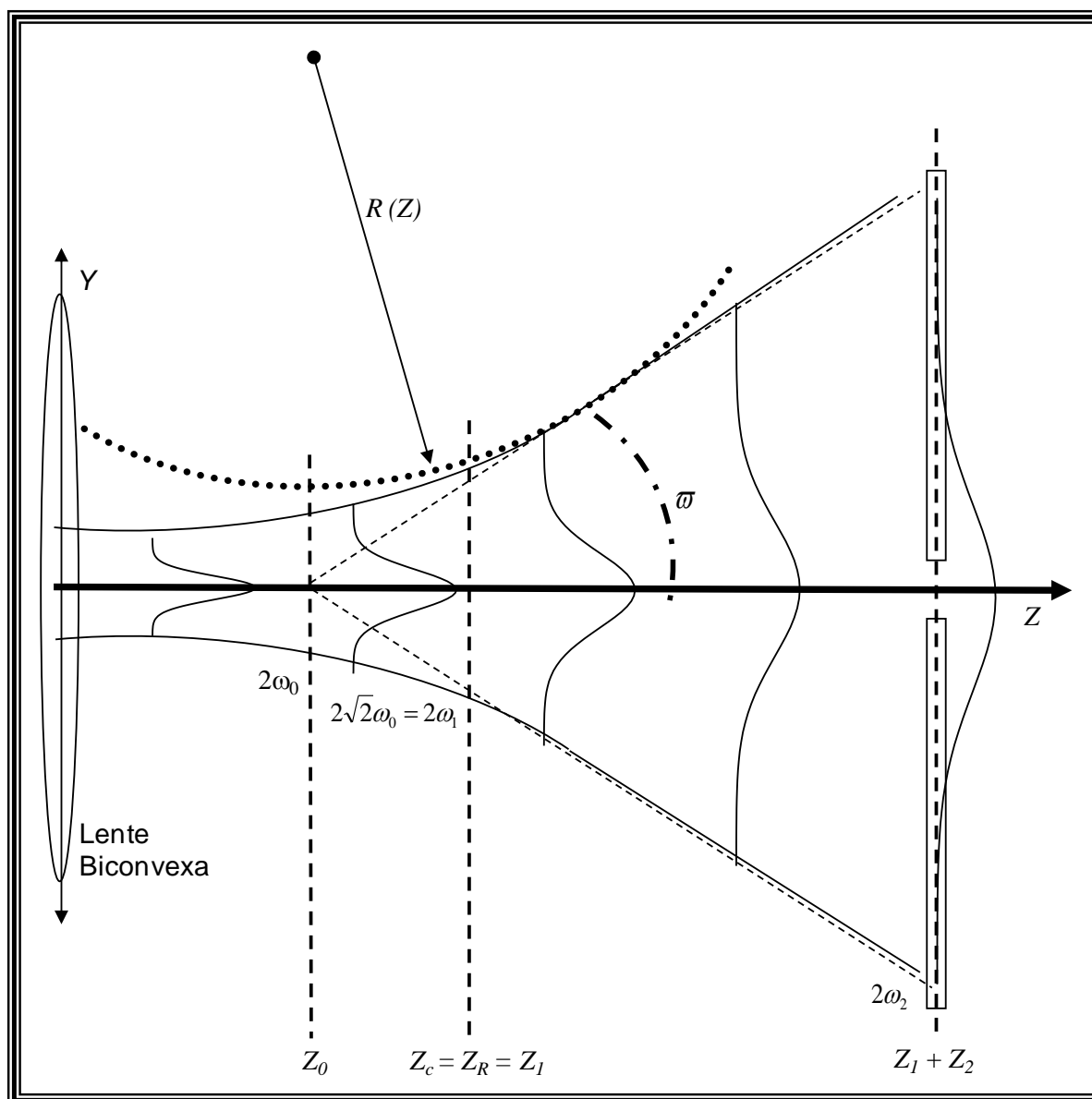


Figura 3.2 – Distribuição gaussiana do feixe laser em função do eixo de propagação com a respectiva evolução dos parâmetros geométricos (adaptado do catálogo da Melles Griot).

A cada mudança do valor de z , ocorre uma variação em ω . Unindo todos os ω , ou seja, o contorno do diâmetro $1/e^2$, forma-se um cone de raio angular ϖ (Equação 3.5) cujo vértice do cone corresponde ao centro da cintura do feixe (Figura 3.2).

$$\varpi = \frac{\omega(z)}{z} = \frac{\lambda}{\pi\omega_0} \quad (\text{Equação 3.5})$$

O plano $z = 0$ marca a localização do início da cintura gaussiana ou um lugar em que a frente de onda é plana (nos experimentos de ELT corresponde à distância focal da lente biconvexa utilizada para colimar o feixe laser). A grandeza ω_0 também é chamada de raio inicial da cintura do feixe [Sheldon, 1982].

O feixe laser tem pouca divergência logo após a lente biconvexa. Distante deste ponto inicial, o ângulo de divergência se aproxima do limite assintótico (Figura 3.2). A divisão entre as duas regiões é o ponto de maior curvatura (Z_c). Neste ponto, o feixe laser é aproximadamente plano e é chamado de distância confocal (Equação 3.6), correspondendo ao Z_R .

$$Z_c = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (\text{Equação 3.6})$$

A distribuição da radiação do feixe gaussiano $I(\omega)$ pode ser entendida como (Equação 3.7),

$$I(\omega) = I_0 e^{-2\omega^2/\omega_0^2} = \frac{2P}{\pi\omega^2} e^{-2\omega^2/\omega_0^2} \quad (\text{Equação 3.7})$$

em que P é a potência total do feixe laser, I_0 a intensidade do feixe laser na base da gaussiana. Lasers de gases nobres (HeNe ou Ar) são os que mais se aproximam da idealidade.

3.2.2 Absorção Molecular do Feixe Laser

Quando uma fonte luminosa atinge uma substância, vários fenômenos podem ocorrer dependendo da energia da onda eletromagnética e da estrutura molecular da substância. A descrição dos fenômenos relacionados com a interação da luz com a matéria é apresentada de maneira simplificada.

A luz pode interagir com a matéria de três maneiras básicas: absorção, emissão e espalhamento inelástico. Além disso, reflexão, refração, difração e espalhamento elástico podem alterar o seu caminho, diminuindo a potência transmitida pela amostra (Figura 3.3), não resultando em perda de energia por interação com a matéria, já que a luz é simplesmente redistribuída no espaço. Esta redistribuição espacial corresponde a uma atenuação da luz ao longo do eixo de propagação [Bialkowski, 1996].

A luz transmitida se propaga no eixo da luz incidente e não modifica suas propriedades ópticas ao atravessar a amostra. Porém, a luz absorvida provoca variação na energia interna da

molécula, podendo ocasionar: (1) transições eletrônicas, (2) vibração e rotação interna de moléculas, (3) rotação molecular e (4) alteração na direção dos spins nucleares ou eletrônicos [Bialkowski, 1996]. Aqui se limita o estudo nos dois primeiros casos, pois são os mais prováveis de ocorrer em sistemas líquidos e sólidos sob a luz de laser entre 266 nm e 1032 nm.

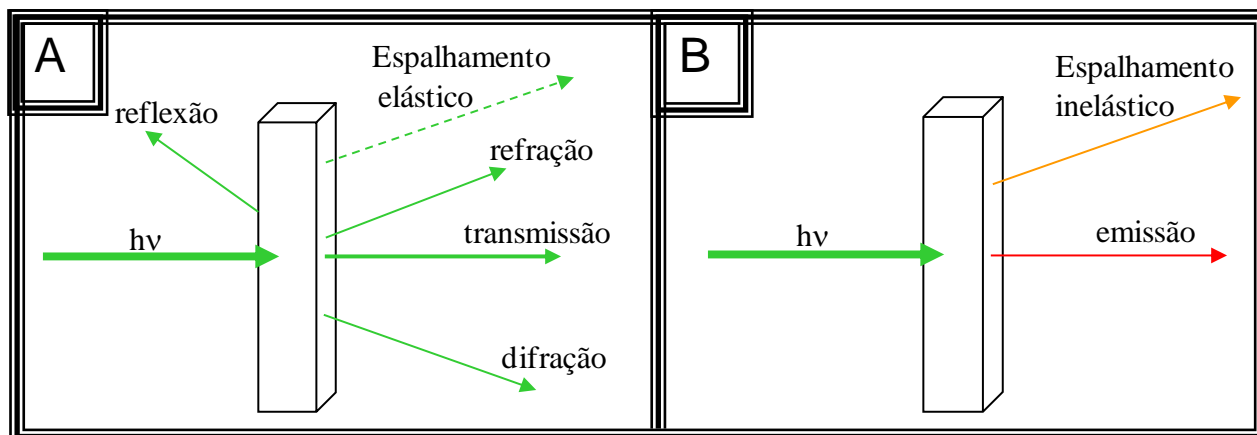


Figura 3.3 – Alguns dos fenômenos que podem ocorrer com a radiação após atingir a matéria. (A) Manutenção da energia do fóton incidente. (B) Mudança da energia do fóton incidente.

Estados eletrônicos são classificados pelo momento angular eletrônico total e pelo spin eletrônico total. Orbitais moleculares são também denotados pelo momento angular do orbital. Moléculas em compostos orgânicos têm uma ordem de preenchimento particular do orbital molecular que segue a sequência σ , π , π^* , σ^* . Orbitais σ vêm da sobreposição de orbitais atômicos com nenhum momento magnético angular (orbitais s, p_0 e d_0). Orbitais moleculares π são formados da sobreposição de orbitais atômicos com números quânticos magnéticos de ± 1 , ($p_{\pm 1}$, e $d_{\pm 1}$).

As transições moleculares mais prováveis são $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ e $n - \pi^*$. Cada uma destas transições tem uma faixa de energia diferente associada com o comprimento de onda de excitação (Tabela 3.1) [Brown, 1998].

Tabela 3.1 – Comprimento de onda de transição dos orbitais mais comuns em compostos orgânicos.

| Transição | λ de excitação (nm) |
|---------------------|-----------------------------|
| $\pi - \pi^*$ | 200 a 800 |
| $n - \pi^*$ | 200 a 800 |
| $n - \sigma^*$ | 150 a 250 |
| $\sigma - \sigma^*$ | < 170 |

Transições de estados vibracionais possuem energia cerca de 10 vezes inferior a transições eletrônicas. Quando a energia é absorvida, as moléculas vibram e a vibração depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. Para a molécula absorver ondas eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa da transição vibracional, o movimento vibracional deve induzir uma variação no momento de dipolo. A região do infravermelho que provoca este tipo de movimento é ampla (800 nm – 100.000 nm), portanto

apesar do movimento vibracional ser quantizado, torna difícil a visualização da mudança dos modos de energia.

Movimentos rotacionais também ocorrem em moléculas, mas com energia cerca de 100 vezes inferior às transições vibracionais. Apesar da emissão térmica provocada por moléculas que absorvem na faixa de comprimento de onda de movimentos rotacionais (100 μm – 10.000 μm), poucos trabalhos em ELT são conhecidos nesse intervalo de comprimento de onda [Xing-Xiao, 1983].

3.2.3 Processos de Decaimento de Níveis Energéticos Moleculares

A intensidade luminosa absorvida pode sofrer vários processos de decaimento que são mais bem entendidos por meio do diagrama de Jablonsky (Figura 3.4).

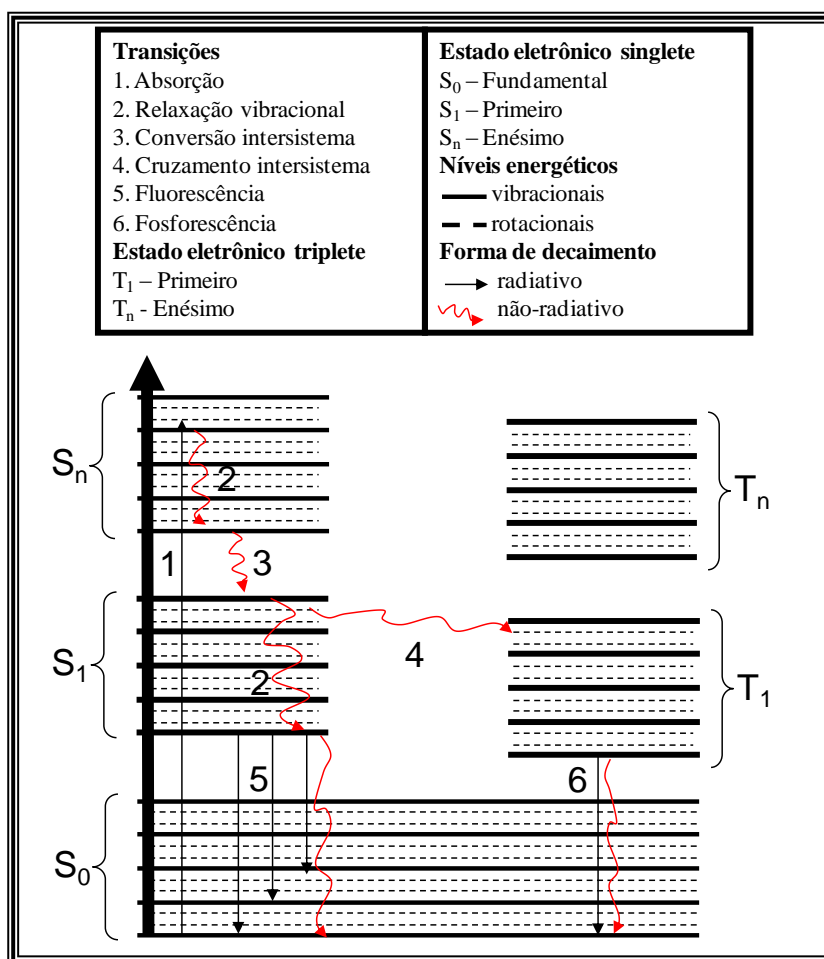


Figura 3.4 – Diagrama de Jablonski. Adaptado de [Carrol 1998].

A potência óptica absorvida por uma molécula (cromóforo) pode ser perdida por meio da irradiação luminosa. A quantidade de radiação emitida (I_l) é relacionada com a intensidade absorvida pela eficiência de emissão (Equação 3.8)

$$I_l = \Phi_l I_a \quad (\text{Equação 3.8})$$

em que Φ_l é o rendimento quântico luminescente e I_a é a intensidade absorvida.

A diferença entre a intensidade absorvida e a intensidade emitida por processos luminescentes é dissipada na forma de calor:

$$I_{th} = (I_{\alpha} - I_l) = \Phi_{th} I_{\alpha} \quad (\text{Equação 3.9})$$

em que I_{th} é a intensidade convertida em calor e Φ_{th} é o rendimento da potência térmica. A dissipação da intensidade térmica é similar à da intensidade luminescente, porém o calor depende do meio para ser transferido, diferente da onda eletromagnética.

A energia absorvida pela amostra é conservada completamente no processo de relaxação do estado excitado e equilíbrio térmico. Relaxação do estado excitado é um processo de transferência de energia na qual as espécies excitadas transferem energia para a vizinhança.

A escala de tempo ou taxa de relaxação é dependente da densidade eletrônica do estado excitado, do nível de energia intermediário avaliado para as espécies relaxadas, do acoplamento das espécies em todo o sistema químico e da concentração ou densidade de todas as espécies presentes [Bialkowski, 1996].

Relaxações não radiativas do estado eletrônico são esperadas ocorrer por uma série de relaxações rotovibracionais e acoplamento de estados eletrônicos (conversões internas ou cruzamento intersistemas). Conversão interna é um acoplamento de estados eletrônicos com conservação do spin eletrônico e cruzamento intersistema é um acoplamento entre estados eletrônicos com diferentes spins.

O fator de Franck-Condon indica que a excitação em maiores níveis vibracionais do estado eletrônico excitado tem alta probabilidade para a maioria das moléculas. Portanto, relaxação vibracional de estado eletrônico excitado ocorre no intervalo de picossegundos depois da excitação com eficiência de colisão próxima da unidade e o estado vibracional excitado inicial raramente afeta o espectro de emissão. Para a conversão interna é importante a sobreposição de estados eletrônicos bem como a perturbação colisional [Brown, 1998].

Por causa da violação do princípio da conservação do spin, taxas de cruzamento intersistema são menores do que aqueles para conversão interna do estado excitado. O rendimento do estado triplete constitui de 1 a 10 % de espécies no estado excitado em moléculas orgânicas, mas pode chegar a 100 % em alguns casos [Bialkowski, 1996]. Estas moléculas têm tempo de vida do estado excitado singlete em torno de 1 ns, tendo a taxa de cruzamento intersistema entre 10^5 e 10^8 s^{-1} .

A relaxação do estado triplete para o estado fundamental é geralmente lenta. Sendo que o tempo de vida do estado triplete varia de microssegundos a alguns segundos (taxa de cruzamento intersistemas entre 10^{-1} e 10^5 s^{-1}). Energias de estados tripletes são menores que os estados singletes associados e a relaxação vibracional no estado triplete também é rápida. Portanto, uma vez formado, o triplete é proibido de retornar para o estado excitado singlete.

Produção de estados metaestáveis (ex: triplete) resultará em uma relação não-linear entre as potências de excitação e emissão óptica ou térmica. Se o tempo de vida do estado metaestável triplete é longo comparado ao tempo requerido para o equilíbrio rotovibracional e relaxação, o estado triplete existirá na mesma temperatura que a da vizinhança. Neste caso, o estado metaestável é essencialmente uma espécie diferente.

A transferência de energia vibracionalmente excitada é primeiramente dependente da colisão, mas pode ocorrer também por meio da interação de dipolo. Os tipos de relaxações vibracionais ($v - v$ e $v - r / t$) são distinguíveis um do outro pela escala de tempo da relaxação e a maneira que o excesso de energia é distribuído entre os graus de liberdade. A energia pode ser distribuída entre os níveis vibracionais de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann [Bialkowski, 1996; Brown, 1998].

3.2.4 Propagação da Emissão Não Radiativa

O decaimento térmico da energia de um feixe laser em TEM₀₀ absorvido por uma substância provoca uma expansão térmica com o mesmo formato gaussiano (Figura 3.5). Na vizinhança do feixe laser, a propagação do aquecimento produz um gradiente de densidade e, conseqüentemente, um gradiente do índice de refração. Este é responsável pela formação da LT, geralmente divergente, no sistema irradiado.

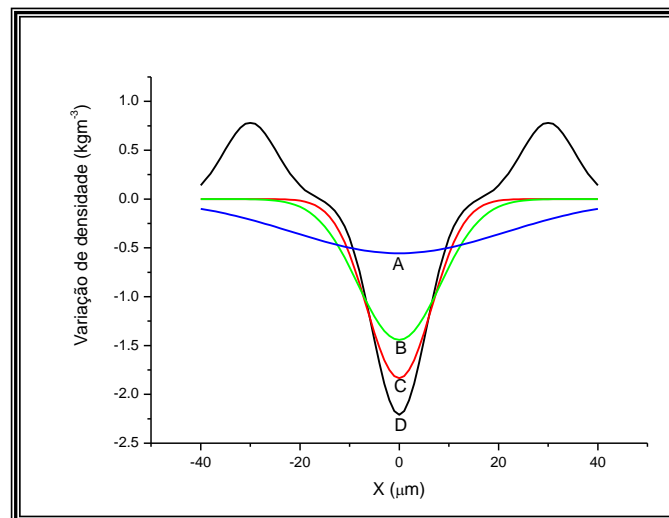


Figura 3.5 – Variação da densidade devido à relaxação hidrodinâmica unidimensional. A) 10^{-5} s. B) 10^{-6} s. C) 4×10^{-7} s. D) 10^{-7} s [Bialkowski, 1996].

Desprezando a intensidade luminescente de uma substância, o fluxo de calor volumétrico Q devido à absorção óptica é dado por (Equação 3.10):

$$Q(\omega) = I_0(\omega) \alpha 2\pi\omega d \omega = \frac{2P}{\pi\omega^2} e^{-2\omega^2/\omega_0^2} \alpha 2\pi\omega d \omega \quad (\text{Equação 3.10})$$

em que α é absorbância.

Se o elemento de volume irradiado contém muitas moléculas ou átomos irradiados, a amostra pode ser considerada um meio fluido contínuo, ou seja, um meio em que a massa, o momentum e o calor não são quantizados. A condição para que um meio seja contínuo é que o caminho livre médio (Λ) seja muito menor que o comprimento de interesse (λ_e). A taxa entre esses dois comprimentos é o número de Knudson (K_n) (Equação 3.11):

$$K_n = \frac{\Lambda}{\lambda_e} \quad (\text{Equação 3.11})$$

e a condição válida para fluido contínuo é $K_n \ll 1$. Em transições espectroscópicas, o comprimento de interesse corresponde ao comprimento de onda do feixe de excitação e as amostras no estado condensado têm espaçamento intermolecular da ordem de 10^{-9} m [Bialkowski, 1996]. O estado de equilíbrio local da amostra é caracterizado por uma temperatura e pressão termodinâmica dentro de um elemento de volume maior do que este espaçamento. O desequilíbrio espacial ocorre por meio de uma série de estágios homogêneos em que o excesso de volume em um elemento de volume é transferido para o próximo. A taxa de troca termodinâmica é de primeira ordem no tempo de propagação, sendo de segunda ordem no espaço de propagação. A força diretora desta relaxação é a entropia ou a tendência de equilibrar a temperatura do sistema [Bialkowski, 1996].

A energia é transferida no espaço por meio de modos de relaxação hidrodinâmica que pode ocorrer de dois modos principais: modos difusivos que equilibram a energia por meio de fluxo difusivo e modos de propagação que transferem a energia por meio de ondas. O modo difusivo finaliza a relaxação hidrodinâmica com a redução da diferença de temperatura entre os elementos de volume da amostra enquanto o modo de propagação finaliza a relaxação hidrodinâmica com a redução da diferença de pressão entre os elementos de volume.

Uma forma convencional de descrever os efeitos fototérmicos é modelar a variação de temperatura que depende da condutividade térmica. Em excitações contínuas na fase condensada, a condutividade térmica ocorre por transferência de energia intermolecular. Em muitos líquidos, a densidade e a condutividade térmica diminuem com o aumento da temperatura.

A propagação da variação da densidade em um meio depende da difusão térmica e da perturbação acústica. Ambos os efeitos ocorrem com relaxação hidrodinâmica, porém têm-se ordens de grandezas diferentes. A perturbação acústica está relacionada com a velocidade do som no meio e é o limite inferior temporal da variação da densidade, portanto é bem mais rápido que a difusão térmica e, de forma geral não influencia na taxa de decaimento térmico (Equação 3.12) [Braslavsky, 1992].

$$t_a = \frac{\omega_0}{v_a} \quad (\text{Equação 3.12})$$

em que t_a é o tempo de transição acústica, v_a é a velocidade acústica do meio. A partir de t_a , a densidade se propaga como uma onda até que, em um determinado tempo, passa a assumir apenas uma forma gaussiana (Figura 3.5A) e o limite temporal máximo é dado pelo tempo difusão térmica (t_c) (Equação 3.13).

$$t_c = \frac{\omega_0^2}{4D_t} \quad (\text{Equação 3.13})$$

em que D_t é a difusividade térmica.

A LT é um elemento óptico dependente do tempo e requer um intervalo de tempo finito para se desenvolver dentro da amostra. Quando $t \gg t_c$, um estado estacionário é alcançado e a taxa de aquecimento se torna igual à taxa de perda de calor no volume irradiado. A difusividade térmica é o fenômeno de transporte aditivo e linear, sendo calculada por meio da Equação 3.14.

$$D_t = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{Equação 3.14})$$

em que ρ é a densidade, C_p a capacidade calorífica a pressão constante e k a condutividade térmica.

Em misturas, a incidência do laser pode provocar difusão de massa, resultando em um gradiente de concentração que induz uma variação de densidade. O tempo em que o gradiente de concentração entra em equilíbrio é dado por:

$$t_D = \frac{\omega_0^2}{4D_m} \quad (\text{Equação 3.15})$$

em que t_D é o tempo de difusão de massa e D_m é o coeficiente de difusão de massa de uma substância em um solvente particular. Quando a difusão de massa compete com a relaxação, a energia depositada em espécies absorventes se espalha pelo solvente em um volume maior do que o irradiado. Isso resulta em uma variação de temperatura menor do que a esperada sem o efeito da difusão mássica. Esse fenômeno é conhecido por efeito Soret [Arnaud, 2004].

Já que a densidade varia com o tempo de relaxação hidrodinâmica, tanto o índice de refração (n) como a distância focal da lente térmica também varia com este tempo. O índice de refração é uma grandeza que descreve a velocidade relativa da onda eletromagnética em um meio comparado ao vácuo. É sempre positivo e maior ou igual a um (Equação 3.16).

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (\text{Equação 3.16})$$

em que c_0 é a velocidade da onda eletromagnética no vácuo e c é a velocidade da onda eletromagnética em um determinado meio. A velocidade da onda eletromagnética em um meio

reduz, comparado ao vácuo, devido à permissividade magnética (μ) e à constante dielétrica (ε) (Equação 3.17):

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\mu\varepsilon}} \quad (\text{Equação 3.17})$$

Portanto, o índice de refração também pode ser definido por (Equação 2.18):

$$n = \sqrt{\mu\varepsilon} \quad (\text{Equação 3.18})$$

Há pouca dependência entre o índice de refração e a permissividade magnética, mas a constante dielétrica influencia enormemente no índice de refração.

O campo elétrico da luz induz um momento de dipolo que depende da polarizabilidade elétrica das moléculas. A relação entre constante dielétrica e polarizabilidade é dada pela Equação de Clausius-Mossotti (Equação 3.19):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N_A p \rho}{3\varepsilon_0 M} \quad (\text{Equação 3.19})$$

em que N_A é o número de Avogadro, p é a polarizabilidade e M é a massa molecular.

A variação do índice de refração é principalmente dependente da densidade e somente depende da temperatura como um efeito secundário. Para pequena perturbação térmica, o índice de refração da amostra é dado por (Equação 3.20)

$$\Delta n = \left(\frac{dn}{dT} \right) \delta T \quad (\text{Equação 3.20})$$

em que T é a temperatura absoluta [Biakowski, 1996].

Quando a perturbação térmica é causada por um feixe laser gaussiano, n pode ser obtido pela Equação 3.21. Aqui, por simplificação, considera-se a variação do raio do feixe laser como parabólico, ao invés de gaussiano [Gordon, 1965], portanto a variação do índice de refração é uma função quadrada do raio do feixe laser.

$$n(\omega) = n_0 \left[1 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right] \quad (\text{Equação 3.21})$$

em que n_0 é o índice de refração da amostra não perturbada. A distância focal da LT formada é calculada por meio do raio de curvatura do feixe laser (Figura 3.2), e por tratamento geométrico é possível calculá-la em função dos parâmetros do laser, de propriedades da substância e do caminho óptico (Equação 3.22).

$$f \approx \frac{\omega}{\varpi} \approx \frac{\omega R(z)}{l} = - \left(\frac{1}{2} \left(\frac{dn}{dT} \right) \right) \frac{\omega^2}{l} \quad (\text{Equação 3.22})$$

em que f é a distância focal e “ l ” é a distância óptica.

3.3 Classificação Geral da ELT

A espectroscopia de lente térmica pode ter várias classificações. Com o intuito de organizar as linhas de investigações que utilizam esta técnica, é sugerido dividi-la em dois grandes grupos. O primeiro utiliza o sinal térmico integrado, sendo simplesmente denominado de ELT, enquanto que o segundo analisa o comportamento do sinal em função do tempo, correspondendo a ELTRT. Outra classificação comum é com relação ao número de lasers utilizados, quando se utiliza apenas um laser, a técnica é chamada de ELT de feixe simples, e quando se utilizam dois lasers, chama-se ELTFD. Esta última ainda pode ser dividida em modo casado ou modo descasado dependendo da posição do foco do laser sonda em relação ao laser de excitação.

A resolução temporal da ELTRT é limitada de poucos picossegundos até segundos ou mais. A energia absorvida por um composto pode ser emitida termicamente em duas formas separadas pela resolução temporal. Uma forma é rápida e chama-se calor imediato, enquanto a outra é lenta e chama-se calor estocado [Braslavsky, 1992].

Esses sinais são resolvidos dependendo:

- do tempo de resposta do equipamento eletrônico usado;
- do tempo do pulso do laser de excitação;
- do arranjo geométrico do experimento.

3.3.1 ELT de Feixe Simples

O método do feixe simples é baseado no uso do mesmo laser como fonte de excitação e como feixe sonda (Figura 3.6A). Sua descrição pode ser feita considerando a natureza aberrante da LT [Sheldon, 1982].

O arranjo experimental para medidas de LT de feixe simples é mostrado na Figura 3.6A. Uma lente convergente focaliza o feixe laser ao raio mínimo ω_0 , ou cintura do feixe, tornando a origem do sistema óptico. A célula com a amostra é colocada na posição confocal do feixe laser e a expansão do feixe é medida a uma distância Z_1+Z_2 da célula (Figura 3.2).

Sheldon e col. partiram da equação termodinâmica que descreve a propagação de calor em um meio líquido com a variação de temperatura em função do raio de propagação e do tempo (Equação 3.23):

$$C_p \rho \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(\omega, t)] = Q(\omega) + k \nabla^2 [\Delta T(\omega, t)] \quad (\text{Equação 3.23}).$$

As condições limites para a resolução desta equação é que a variação de temperatura no tempo zero é nula e que $\omega < \infty$. A resolução desta equação é dada substituindo $Q(\omega)$ (Equação 3.10) e integrando ambos os lados (Equação 3.24).

$$\Delta T(\omega, t) = \frac{2\alpha P}{\pi C_p \rho \omega_0^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t/t_c} \times e^{\left(\frac{-2\omega^2/\omega_0^2}{1 + 2t/t_c}\right)} dt \quad (\text{Equação 3.24})$$

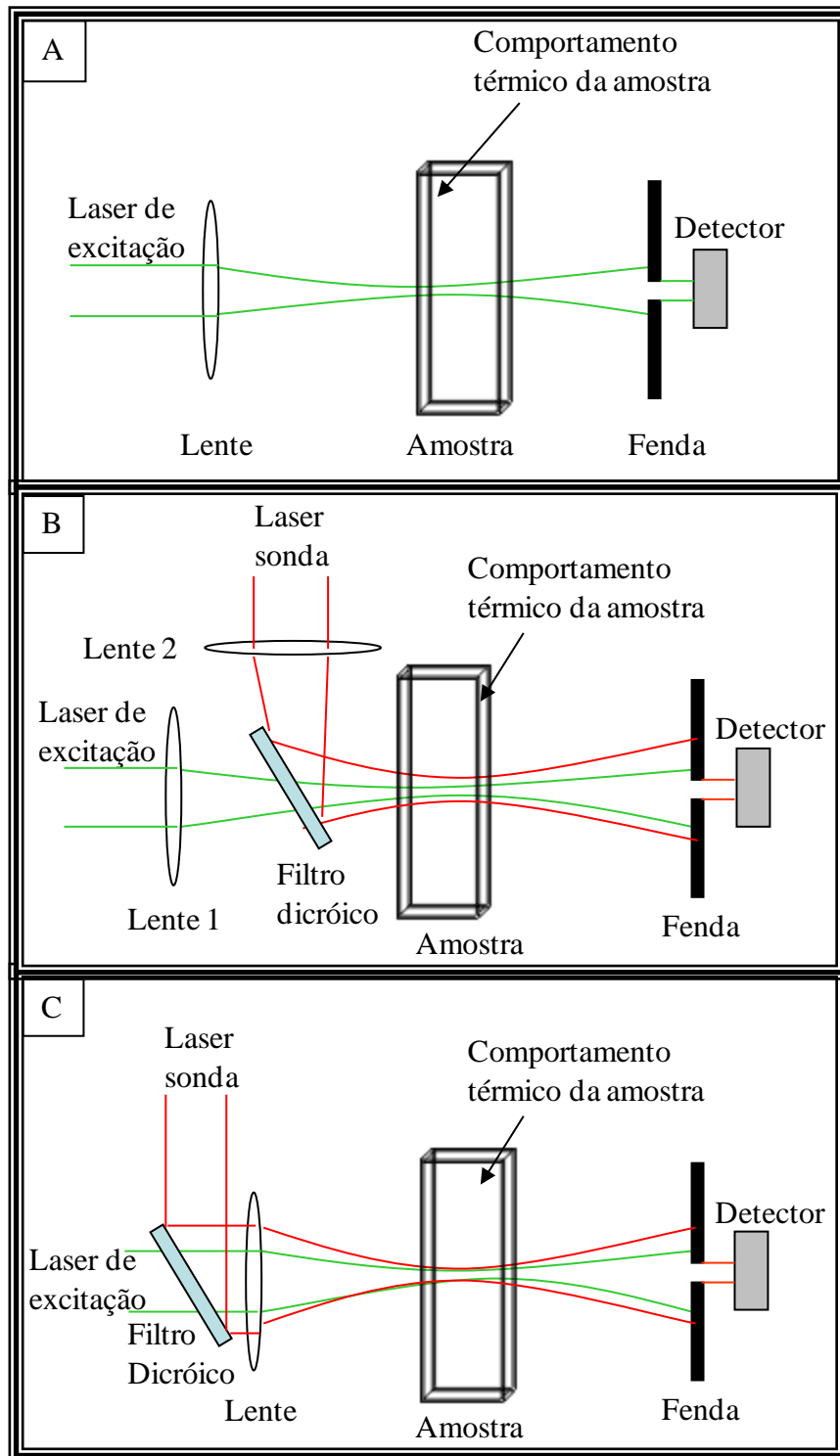


Figura 3.6 – Configuração experimental da ELT. (A) Feixe simples. (B) Feixe duplo descasado. (C) Feixe duplo casado.

Nesta expressão, assume-se que toda a energia absorvida (αP) é convertida em calor. Caso contrário, um fator de correção (ϕ) deve ser aplicado (Equação 3.25):

$$\varphi = 1 - \Phi_f \left(\frac{\lambda_e}{\lambda_f} \right) \quad (\text{Equação 3.25})$$

em que Φ_f é o rendimento quântico fluorescente e λ_f é o comprimento de onda do pico de fluorescência. Várias considerações experimentais devem ser analisadas para a aplicação deste modelo:

(1) O caminho óptico e a cintura do feixe devem ser pequenos com relação à distância confocal para que o raio do feixe seja constante dentro da célula (aproximação por simetria cilíndrica);

(2) O efeito da LT no tamanho do “spot” deve ocorrer em campo distante. Ou seja, quando $(Z_1 + Z_2) > Z_c$;

(3) O caminho óptico deve ser pelo menos 2,5 vezes maior que o raio da cintura do feixe laser;

(4) A abertura da íris tem que ser bem menor do que o diâmetro do feixe laser após formar a lente;

(5) A amostra não deve apresentar correntes de convecção;

(6) dn/dT deve ser constante na faixa de temperatura da LT formada;

(7) A amostra deve ser homogênea e sua absorção óptica deve satisfazer a lei de Lambert-Beer.

Finalmente, o sinal é medido como a variação relativa na intensidade do centro do feixe (I_{bc}), expresso como (Equação 3.26)

$$\frac{\Delta I_{bc}}{I_{bc}} = \frac{I_{bc}(0) - I_{bc}(\infty)}{I_{bc}(\infty)} \quad (\text{Equação 3.26})$$

O efeito da LT no tamanho do feixe no campo distante depende do tamanho e do raio de curvatura da frente de onda do feixe na posição da amostra. Teoricamente, o feixe expande o máximo quando a LT é localizada em uma distância confocal de ω , $Z_1 = Z_c$, em que $\omega = \sqrt{2}\omega_0$ (Figura 3.2).

Nestas condições, a expressão do sinal de LT é reduzida a (Equação 3.27):

$$S = \frac{\Delta I_{bc}}{I_{bc}} = \theta = -\frac{\alpha P}{\lambda k} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad (\text{Equação 3.27})$$

em que θ é o parâmetro adimensional que indica a intensidade do efeito da LT ou o atraso da fase da onda obtido por meio da teoria de difração de Fresnel. Quando ocorre auto-absorção na amostra e, conseqüentemente um desvio negativo na lei de Lambert-Beer, α pode ser substituída pela fração de energia absorvida ($1 - 10^{-\alpha}$) [Fischer, 1996].

A análise da intensidade do sinal de LT em função da posição da amostra prediz que o sinal de LT é máximo quando $\gamma = \frac{Z_1}{Z_c} = \sqrt{3}$ [Georges, 1994].

O valor de θ é válido para amostras líquidas. Em amostras sólidas, o gradiente do índice de refração (dn/dT) é substituído pelo coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds/dT , por incluir o efeito da expansão térmica (Equação 3.28) [Lima, 1999]:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{dn}{dT} + e(n-1)(1+\nu_p) \quad (\text{Equação 3.28})$$

em que e é o coeficiente de expansão térmica linear, ν_p é a taxa de Poisson.

3.3.2 ELT de Feixe Duplo

Na configuração de feixe duplo, a LT é criada por um feixe laser de excitação e sondada por um segundo feixe laser mais fraco e muito estável. Dois tipos de arranjos experimentais de feixe duplo, chamados modo casado e modo descasado, têm sido desenvolvidos.

3.3.2.1 *ELT de feixe duplo em modo casado*

Neste arranjo experimental (Figura 3.6B), ambos os feixes são focados pela mesma lente. Nesta configuração, a variação da intensidade relativa no centro do feixe no campo distante e no estado estacionário é dada por (Equação 3.29):

$$S = \frac{\Delta I_{bc}}{I_{bc}} = -\frac{\alpha P_e}{\lambda_p k} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p = \theta_{ep} \quad (\text{Equação 3.29})$$

em que o índice “ e ” corresponde ao feixe de excitação e o índice “ p ” corresponde ao feixe sonda. Neste arranjo, o efeito da LT na propagação do feixe sonda é máximo em torno do ponto confocal do feixe sonda, só que nessa posição, a cintura do feixe de excitação não se encontra sobre a amostra. O aumento na sensibilidade ocorre quando a amostra é posicionada na cintura do laser de excitação e próximo da posição confocal do feixe sonda. Para que isso ocorra, é necessário descasar os feixes lasers [Berthoud, 1985].

3.3.2.2 *ELT de feixe duplo em modo descasado*

Neste arranjo, os feixes lasers são focados por duas lentes separadas, colocadas antes do filtro dicróico que une os dois feixes (Figura 3.6C).

No modelo de lente aberrante [Shen, 1992], o sinal de LT no estado estacionário é definido por (Equação 3.30):

$$S = \frac{\Delta I_{bc}}{I_{bc}} = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2m\gamma}{1 + 2m + \gamma^2} \right) \right]^2 - 1 \quad (\text{Equação 3.30})$$

em que $m = (\omega_{1p}/\omega_{1e})^2$ é a taxa do tamanho do feixe e representa o grau do modo descasado do feixe sonda com relação ao feixe de excitação. Esta expressão é geral e aplica para todas as configurações ópticas vistas até agora. Quando $\gamma = \sqrt{3}$, sinal máximo da propagação da LT, o gráfico de $\Delta I_{bc}/I_{bc}$ versus m atinge o máximo em torno de 30 a 40, ou seja, quando o tamanho do feixe sonda na célula é em torno de seis a sete vezes maior que o tamanho do feixe de excitação. Porém, com m tão grande o deslocamento de fase θ varia com o tempo de propagação e esta situação deve ser evitada porque θ deve independer da propagação térmica. A melhor faixa de m que não reduz muito o sinal e mantém θ constante para uma longa faixa de tempo é entre 10 e 20 [Shen, 1992].

3.3.3 Espectroscopia de Lente Térmica com Baixa Resolução Temporal

Consideram baixa resolução temporal, os sinais de LT superiores a 100 μ s. Com esta resolução temporal pode-se utilizar bloqueadores mecânicos (chopper ou shutter) no laser contínuo para formar e monitorar a LT [Pedreira, 2004].

Pelo modelo aberrante da LT formada por fonte contínua, a equação geral é dada pela Equação 3.31. À medida que m aumenta, o tempo requerido para atingir o estado estacionário também aumenta [Georges, 1994].

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2m\gamma}{\left[(1 + 2m)^2 + \gamma^2 \right] (t_c/t) + 1 + 2m + \gamma^2} \right) \right]^2 \quad (\text{Equação 3.31})$$

Quando o tempo de equilíbrio de formação da LT ultrapassa o tempo de propagação térmica, há indícios de que está ocorrendo difusão mássica. Este fenômeno ocorre quando há mistura de solventes com índices de refração diferentes ou quando há uma solução formada por macromoléculas.

Esta tendência de partículas se difundirem, conhecido como efeito Soret, sob a influência de um gradiente de temperatura pode resultar na formação de um gradiente de concentração levando a uma variação nas propriedades termo-ópticas da solução [Arnaud, 2004].

O efeito Soret tem sido observado em misturas de líquidos [Giglio, 1974], em sistemas micelares [Franko, 1991; Georges, 1999; Arnaud, 2001] e em soluções poliméricas [Georges, 2003].

A variação da intensidade do feixe sonda envolvendo a difusão térmica e a difusão mássica é escrito como:

$$I(t) = I(0) \left(1 - b(t)\theta - b'(t)\theta' \right)^2 \quad (\text{Equação 3.32})$$

em que θ' está relacionado à amplitude do Sinal Soret e $b'(t)$ é o termo dependente do tempo que descreve a formação do gradiente de concentração induzido termicamente. Este termo tem sido expresso como:

$$b'(t) = \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n-1)\pi} \text{sen} \left(\frac{(2n-1)\pi}{2} \right) e^{\left(-(2n-1)^2 \frac{t}{t_D} \right)} \right] \quad (\text{Equação 3.33})$$

O sinal Soret é ajustado com n igual ou superior a quatro.

Em soluções de macromoléculas, o efeito Soret é conhecido como termoforese. O fluxo de massa (J_m) de um soluto com concentração média \bar{c} na presença da difusão térmica pode ser escrito como:

$$J_m = -D_m \nabla c - \bar{c}(1 - \bar{c}) D_T \nabla T \quad (\text{Equação 3.34})$$

A taxa da difusão térmica pela difusão de massa é conhecida como coeficiente Soret (S_T):

$$S_T = \frac{D_T}{D_m} = - \frac{1}{\bar{c}(1-\bar{c})} \frac{dc}{dT} \quad (\text{Equação 3.35})$$

O coeficiente Soret pode ser negativo ou positivo dependendo do sinal do gradiente de concentração. Quando macromoléculas movem da região quente para a região fria, o coeficiente Soret é positivo (termofílico) e quando macromoléculas movem da região fria para a região quente, o coeficiente Soret é negativo (termofóbico) [Rusconi, 2004].

O tempo de difusão de massa (t_D) pode ser utilizado no cálculo do raio hidrodinâmico (r_H) por meio da equação 3.36:

$$r_H = \frac{2k_b T t_D}{3\pi\eta\omega_0^2} \quad (\text{Equação 3.36})$$

em que η é a viscosidade dinâmica e k_b é a constante de Boltzmann [Georges 2003].

O raio hidrodinâmico indica o tamanho aparente de uma partícula solvatada porque em sua medida estão expressas propriedades que dependem da dinâmica da partícula e do processo de solvatação [Malvern, 2007].

3.3.4 Espectroscopia de Lente Térmica com Alta Resolução Temporal

Quando se reduz o tempo de análise do fenômeno fototérmico para valores inferiores a 100 μs , muitas vezes consegue-se acompanhar a transferência de energia da molécula absorvente para o meio.

A ELTRT passa a se chamar lente de transiente quando utilizada na investigação de fenômenos espectroscópicos, como formação e desativação de transientes ou intermediários, criação de estados excitados ou produtos de reação.

Existem vários fenômenos que acompanham a variação do índice de refração após a fotoexcitação, tais como densidade, temperatura, polarizabilidade, eletrostricção, volume molecular e efeito óptico de Kerr [Terazima, 1998]. Cada um desses fenômenos ocorre usualmente em escalas de tempos diferentes.

O termo Δn da Equação 3.20 (página 26) pode ser expandido em derivadas parciais (Equação 3.36) com o objetivo de separar a contribuição dos fenômenos vistos acima na variação do índice de refração.

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T d\rho + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho dT + \Delta n_{Lp} + \Delta n_{vol} \quad (\text{Equação 3.36})$$

O primeiro termo desta equação corresponde à variação do índice de refração com a densidade. Ocorre em intervalos de tempo superiores à propagação da onda acústica (~ 100 ns) e também é conhecido como lente de densidade (Ld) [Terazima, 1998]. A variação da densidade pode ser separada em um modo acústico e difusivo. O modo acústico é responsável pelo primeiro pulso do sinal, devido ao gradiente do campo óptico que induz uma onda de pressão conhecida como eletrostricção. Depois ocorre o modo difusivo [Terazima, 1994].

O segundo termo da Equação 3.36 é a parcela da variação do índice de refração que ocorre apenas com a variação da temperatura em densidade constante. O tempo desse fenômeno é da ordem de alguns picossegundos e é chamado de lente de temperatura (Lt). Do contrário da lente de densidade, o gradiente do índice de refração com a temperatura em densidade constante forma uma rápida lente convexa.

Criação de moléculas fotoexcitadas ou espécies intermediárias muda a polarizabilidade do meio e, conseqüentemente o índice de refração. Quando o sinal é monitorado pela formação da LT é chamado de lente “populada” (Lp), terceiro termo da Equação 3.36. O acompanhamento desse sinal é útil no monitoramento da dinâmica de estados excitados.

O último termo da Equação 3.36 refere-se às moléculas excitadas que varia a geometria molecular ou reorientam as moléculas solvatadas que induz uma variação no volume molar do meio. Esta contribuição no sinal de LT é chamada de lente de volume (L_v).

O efeito óptico de Kerr corresponde à classe de mecanismos eletrônicos e nucleares que variam o índice de refração anisotropicamente, tais como reorientação de moléculas polarizáveis pela interação do campo elétrico com o dipolo induzido ou por interação molecular. Ele pode influenciar em L_t , L_p e L_v na escala de picossegundo [Terazima, 1998].

3.4 Limitações e Vantagens da ELT

ELT é uma técnica sem contato, portanto remove a necessidade do contato térmico perfeito entre o dispositivo de medida e a amostra [Pereira, 2003]. Também oferece significativas vantagens sobre métodos convencionais de medidas de rendimento quântico fluorescente porque mede o valor absoluto sem precisar de padrão [Bindhu, 1996].

Com relação à fotoacústica, o limite superior do sinal temporal da ELT é bem mais sensível porque depende da variação da densidade na região aquecida e não da onda acústica. Além disso, ELTRT não necessita de um padrão de calibração para medir tempos de vida curtos da ordem de nanossegundos a microssegundos, porém, quando este tempo for da ordem da difusão térmica (100 ms), uma referência calorimétrica é requerida. A referência calorimétrica pode ser uma substância com um espectro de absorção que sobrepõe ao da amostra e que apresente decaimento não-radiativo.

Comparando entre as técnicas de lente térmica, o feixe duplo descasado tem a vantagem de ser mais sensível do que o feixe simples e o feixe duplo casado porque enquanto a amostra permanece no foco do laser de excitação, simultaneamente o feixe laser sonda atinge a amostra na posição confocal que é mais susceptível à mudança de inclinação devido à variação do índice de refração na amostra.

Uma das desvantagens da técnica é quando utiliza o feixe de monitoramento ou feixe sonda porque, apesar de aumentar a sensibilidade, as amostras devem ser transparentes a ele. Caso isso não ocorra, pode-se mudar o comprimento de onda do feixe laser sonda ou medir o sinal de LT em função da potência do laser sonda e extrapolar para a potência zero [Terazima, 1987].

Outra dificuldade da técnica ELT é no estudo de material biológico porque este geralmente está em meio aquoso e a água é um péssimo solvente devido ao pequeno dn/dT e grande C_p comparado a outros solventes. A adição de um eletrólito na água ou uma mistura de solventes aumenta o valor de dn/dT e pode melhorar a sensibilidade da técnica em amostras biológicas [Ramis-Ramos, 1993].

A desvantagem da ELTRT em relação à deflexão de feixe fototérmico é a maior dependência da distribuição espacial gaussiana do feixe laser, porém feixes lasers gaussianos são os mais comuns no mercado [Braslavsky, 1992].

3.5 ELT Aplicada a Misturas Complexas

A necessidade de utilizar técnicas espectroscópicas em sistemas “in vivo” ou “in situ” é um desafio presente nas indústrias e laboratórios. A redução de etapas no preparo de amostras e o monitoramento de variáveis diretamente na linha de produção são alcançados quando o estudo de novas técnicas é aplicado com essa finalidade. ELT e ELTRT têm sido utilizadas no estudo de amostras complexas em material biológico [Harada, 1995; 1999], alimentos [Franko, 2001; Bicanic, 2001] e sistemas micelares [Georges, 1999; Arnaud, 2001], porém poucos trabalhos são encontrados utilizando como amostra o petróleo [Acevedo, 1999].

3.6 Petróleo

Petróleo é considerado uma amostra complexa devido ao grande número de substâncias que o compõe. Quanto às principais fases, o petróleo pode ser dividido em aromático, saturado, resinoso e asfáltênico. Quando o petróleo começa a ser extraído do poço, as fases aromática, saturada de cadeia curta e resinosas são as primeiras a saírem enquanto que as fases saturada de cadeia mais longa (parafinas) e asfáltênica permanecem no poço. O petróleo então é conhecido como “óleo morto”. Petróleos parafínicos e asfáltênicos possuem a propriedade de agregar formando depósitos de difícil remoção. A formação de agregados dessas duas fases do petróleo e a influência da composição entre ambas são objetos de estudo recente devido à grande utilidade no desenvolvimento de novas tecnologias na prospecção de petróleo e manutenção das linhas de bombeio [Andreatta, 2005; Badre, 2006; Quintella, 2006a; b].

3.6.1 Asfaltenos e Parafinas

O asfaleno é definido como a porção de petróleo insolúvel em n-alcanos leves (n-heptano), mas solúvel em solventes aromáticos (benzeno ou tolueno). Os asfaltenos compreendem a parte mais polar do petróleo e consiste de anéis condensados poliaromáticos com curtas cadeias alifáticas e grupos polares contendo heteroátomos. Tem taxa H/C entre 1,0 e 1,3 e pouca percentagem em peso de N, S e O. Entre esses elementos, merece atenção o enxofre por tornar o petróleo mais ácido e também formar pontes de ligação entre grupos asfáltênicos [Ancheyta, 2003].

A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier tem demonstrado que o enxofre está distribuído entre as frações ácidas, básicas e neutras de asfaltenos. A espectroscopia de absorção de raio-X em estrutura próximo à margem (XANES) revela que existe enxofre predominantemente heterocíclico tiofênico e grupos sulfídicos. Os grupos tiofênicos são poucos polares e não parecem contribuir para a associação intermolecular. O oxigênio e nitrogênio podem participar de vários grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, carbonilas, fenóis, pirróis e piridinas [Gawrys, 2006].

É possível que asfaltenos tenham massa molar média de 700 g mol^{-1} e formem agregados com 4 a 10 unidades estabilizadas com ligações de Van der Waals fortes o suficiente para não ser rompidas durante o processo osmótico na determinação de peso molecular [Andreatta, 2005]. Esse é o motivo da divergência entre os valores de massas molares encontrados na literatura.

Vários metais (Ni, V, Fe, Al, Na, Ca e Mg) têm-se acumulado na fração de asfalteno do petróleo, tipicamente em concentrações menores que 1%. V e Ni são os metais mais comuns e formam complexos estáveis (metais lábeis). Eles estão presentes em quelatos de porfirinas [Gawrys, 2006]. Interação do tipo cátion- π de grupos porfirínicos presentes no asfalteno deve influenciar na agregação, já que a presença de níquel é um dos fatores que determinam a separação óleo / água no petróleo [Spinelli, 2004].

As parafinas, também chamadas de ceras, são hidrocarbonetos alifáticos saturados que se apresentam no estado sólido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm. Do ponto de vista da composição de depósitos parafínicos, os n-alcenos de alto peso molecular (n-parafinas) são os principais componentes destes depósitos, porém longos isoalcenos e cicloalcenos, poliaromáticos de alto peso molecular (asfaltenos e resinas) são também encontrados nesses depósitos. A quantidade de sólidos necessária para o crescimento de cristais de parafinas com uma estrutura estável é em torno de 2% em peso [García, 2000]. O estudo da composição da fração de asfalteno torna útil no entendimento de precipitação de parafinas e ação de substâncias utilizadas na extração de petróleo.

O papel do asfalteno durante a cristalização de ceras ainda não foi satisfatoriamente explicado. Em termos termodinâmicos, asfaltenos são dispersos no petróleo e a associação com resinas os mantém como uma fase simples. O equilíbrio frágil entre as espécies no petróleo de alto peso molecular é o parâmetro crucial na estabilidade de petróleo. Quando este equilíbrio é quebrado, os asfaltenos não interagem suficientemente com as resinas e se inicia a floculação entre eles. O asfalteno floculado pode formar cavidades para parafinas [García, 2000].

A interação entre asfaltenos e parafinas deve gerar um composto entrelaçado mais difícil de conduzir na solução porque, em presença de poros de $2 \text{ }\mu\text{m}$ (como em uma coluna de HPLC), nem o tolueno, que dissolve asfaltenos, consegue conduzi-lo através da coluna. O tolueno dissolve mais quando o agregado tem espaço suficiente para que as parafinas fiquem ao seu redor. Como se

trata de um núcleo de cristalização, sua estrutura influencia mais na parafinação do que a própria estrutura das parafinas [García, 2001].

Quando ocorre a prospecção de petróleo ou com a redução da temperatura na superfície do poço, a saída de moléculas menores é predominante. As moléculas remanescentes no “óleo morto” são grandes o suficiente para não caber nas cavidades formadas na fase asfáltica, portanto cristalizam-se mais facilmente formando um sistema parafina-asfalteno [García, 2001].

Estudos com o petróleo desasfaltenado em laboratório mostraram uma alta taxa de cristalização comparada ao petróleo original, portanto o asfalteno é assumido como um agente dispersante natural. Aglomerados asfálticos são formados por forças fracas, quando comparados com aglomerados parafínicos, portanto quanto maior a quantidade de asfalteno, o petróleo deixa de ser cera ou resina e passa a ser um gel. Os asfaltenos em pequena quantidade (0,01%) afetam mais a cristalização das parafinas do que em grande quantidade (estudo feito até 0,5 %). Isso ocorre porque em poucas quantidades, o asfalteno serve como sítio de cristalização com grande possibilidade de ser encontrado pela parafina porque não há impedimento estérico e a quantidade de asfalteno não atrapalha o arranjo cristalino. Aumentando a concentração de asfalteno, aumenta a quantidade de sítios de cristalização até saturar e o asfalteno começa a flocular. Nesse ponto, a temperatura de aparecimento de cera atinge um mínimo e volta a aumentar levemente porque os flocos começam a se organizar criando estruturas que também facilitam a organização das parafinas [Kriz, 2005].

O número de carbonos nas moléculas de parafinas presentes em depósitos de ceras varia entre 15 e 80, principalmente. Os sítios de cristalização para as parafinas têm tamanho seletivo porque apenas a dosagem de parafinas superiores a $C_{24}H_{50}$ em até 20 % em peso é que aumenta a temperatura de névoa do petróleo. Inibidores de parafinação que atuam no agregado asfáltico são utilizados na indústria. Um desses inibidores corresponde ao copolímero de anidrido maleico. Cristais de parafinas contendo n-parafinas com pequenas diferenças no tamanho da cadeia respondem mais efetivamente a inibidores de cristalização do que aquelas onde estas diferenças são mais significantes, confirmando a seletividade dos sítios de cristalização [García, 2000].

Moléculas de asfalteno exibem propriedade óptica não linear, principalmente devido à presença de um sistema de elétrons π . Isso ocorre porque o acréscimo da concentração do asfalteno aumenta o número de agregados asfálticos [Castillo, 2001]. Portanto, o uso de técnicas espectroscópicas é comum na análise da condensação desses compostos.

Espectroscopia de absorção pode ser usada para verificar a formação inicial de agregados asfálticos, porém é pouco sensível. Espectroscopia de fluorescência também pode ser usada, sendo mais sensível quando se avalia o deslocamento do pico de intensidade em função da

concentração [Goncalves, 2004]. Também, por fluorescência, foram previstas as concentrações de resinas e asfaltenos do petróleo utilizando método de calibração multivariado [Riveros, 2006].

O primeiro uso da ELTRT aplicada em amostras de petróleo foi feito para verificar a formação de agregados de asfaltenos e resinas em tolueno, tetrahidrofurano (THF) e n-heptano. Neste trabalho verificou-se que, independente da fonte de asfalteno, seja o petróleo extra pesado de Hamaca, Cerro Negro ou o petróleo médio de Furrial, a mudança de difusividade térmica com a concentração foi muito similar, atingindo um valor mínimo na concentração de 50 mgL^{-1} . Além disso, mostrou-se que a agregação de asfalteno ocorre principalmente em solventes de baixa polaridade (tolueno) [Acevedo, 1999].

Aparentemente, a redução da difusividade térmica com o aumento inicial da concentração está associada à solvatação do asfalteno por moléculas do solvente devido ao aumento da capacidade calorífica do sistema. O aumento da difusividade após o ponto mínimo se deve ao colapso ocorrido entre o asfalteno e o solvente, resultando na formação de agregados [Acevedo, 1999].

Técnicas espectroscópicas não foram ainda utilizadas no estudo da interação entre parafinas e asfaltenos. Trabalhos recentes em ELT têm sido pioneiro em adicionar padrões de parafina ao petróleo e verificar mudanças no sinal de LT e fluorescência [Quintella, 2005; 2006c].

4 Experimental

4.1 Preparo de Amostras

Utilizaram-se como amostras dois petróleos parafínicos de diferentes proveniências: E e S. Todos os petróleos foram aquecidos até 70 °C e depois resfriados à temperatura ambiente para apagar a memória anterior de cristalização. O petróleo S foi dissolvido em óleo mineral (Premium, lote - 005) nas concentrações entre 0,2 gL⁻¹ e 10 gL⁻¹ (Tabela 4.1). Numa parte dessas soluções foram adicionadas as parafinas n-docosano, pureza 99 % (Sigma, lote – 629-97-0) e n-hexatriacontano, pureza 99 % (Sigma, lote – 630-06-8), nas concentrações de 3,22x10⁻³ molL⁻¹ e 1,97x10⁻³ molL⁻¹, respectivamente, totalizando 27 soluções (Tabelas 4.1 a 4.3). Os outros dois petróleos, E e S, foram analisados sem a utilização de solventes.

Tabela 4.1 – Concentrações de petróleo S nas 09 soluções em óleo mineral.

| Solução | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Petróleo (gL ⁻¹) | 0,20 | 0,60 | 1,00 | 1,50 | 2,00 | 3,00 | 5,00 | 7,00 | 10,00 |

Tabela 4.2 – Concentrações de petróleo S e parafinas C22 nas 09 soluções em óleo mineral.

| Solução | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Petróleo (gL ⁻¹) | 0,20 | 0,60 | 1,00 | 1,50 | 2,00 | 3,00 | 5,00 | 7,00 | 10,00 |
| Parafina (gL ⁻¹) | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

Tabela 4.3 – Concentrações de petróleo S e parafinas C36 nas 09 soluções em óleo mineral.

| Solução | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Petróleo (gL ⁻¹) | 0,20 | 0,60 | 1,00 | 1,50 | 2,00 | 3,00 | 5,00 | 7,00 | 10,00 |
| Parafina (gL ⁻¹) | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

A análise do petróleo S puro foi feita colocando cerca de 1,2x10⁻⁵ L entre duas lâminas de vidro e pressionando até formar um filme fino com espessura média de (5±1)x10⁻⁵ m. Esta célula é então selada com cola de secagem rápida (SuperBond[®]) e colocada em repouso por pelo menos duas horas à temperatura de 25 °C antes de efetuar as análises (Figura 4.1).

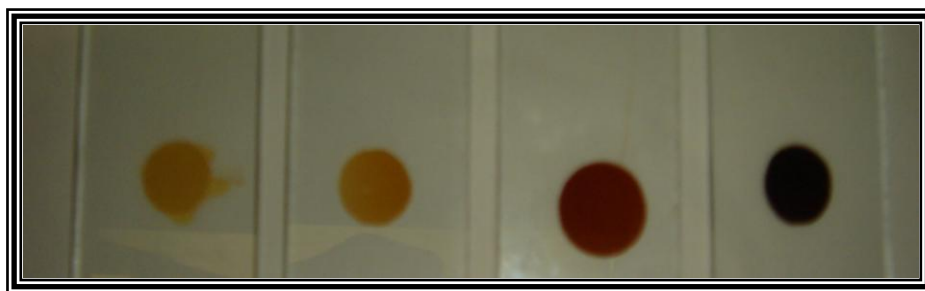


Figura 4.1 – Células feitas com lâminas de vidro de borossilicato. Da esquerda para a direita estão as frações ricas em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos do petróleo S, respectivamente

A escolha de lâminas de vidro de borossilicato como paredes da célula se deve à sua transparência em 488 nm e 632.8 nm (80%), ausência de reatividade química com os componentes do petróleo e propagação do calor com formato gaussiano, evitando deformação e atraso do feixe laser sonda [Duhr_2004]. Foi escolhido o caminho óptico de $(5\pm 1)\times 10^{-5}$ m porque evita a ocorrência de convecção térmica, permite trabalhar com potências de laser mais altas e possibilita a passagem do feixe laser sonda no petróleo puro.

Os petróleos foram separados nas principais frações pelo método saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Para a análise em cromatografia em coluna, cerca de 5,0 g de cada petróleo foram dissolvidos em 30 mL de diclorometano e misturados com 30 mL de alumina neutra (70 – 230 mesh, Merck, lote – 82939). O solvente diclorometano foi então retirado pela imersão de gás argônio na mistura até ficar completamente seco. Esta mistura sólida foi então adicionada em uma coluna de separação de vidro com 30,0 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro, previamente empacotada com 10 cm de alumina pura. A fração saturada foi extraída com uma mistura 1:1 em volume de hexano e ciclohexano. A fração aromática foi extraída com uma mistura 7:3 em volume de hexano e tolueno. A fração resinosa foi extraída com diclorometano e a fração asfáltica foi extraída com uma mistura 1:1 em volume de acetonitrila e metanol [Márquez, 1999].

Em todas as frações foram retirados os solventes utilizando um roto-evaporador controlado a 70 °C. O sólido remanescente de cada fração foi pesado e a massa percentual se encontra na Tabela 4.4.

Foram utilizadas como referência calorimétrica para calibrar o sistema óptico da técnica ELTRT, quatro soluções de violeta de metila 99,5 % de pureza (Aldrich, Lote - 0032353) em etanol 99,3 % de pureza (Quemis, lote - 33909), etilenoglicol 99,5 % de pureza (CRQ, lote – 588.04/05) e diclorometano 99,5 % de pureza (Quemis, lote – 31581) com absorvâncias de 0,013, 0,005 e 0,016 em 488,0 nm, respectivamente.

4.2 Montagem do Sistema Experimental de ELTRT e Acoplamento aos Sistemas LIFirr e Instaspec

Inicialmente montou-se o sistema de ELTRT em modo descasado (Figura 4.2). Utilizou-se um laser de argônio (Coherent – Inova 70C) em modo “single line” ajustado em 488,0 nm com modo TEM₀₀ otimizado. Este laser possui um feixe com diâmetro de 1,5 mm e opera em modo contínuo. O feixe laser é direcionado até a amostra por meio de um espelho de alta reflexão a 45°, atingindo um bloqueador digital (Newport – 845HP) sincronizado com um gerador de frequência (Minipa – MFG4201) que permite a oscilação do feixe de excitação, modulando a formação da lente a 1,0 Hz. Após passar pelo bloqueador digital, o feixe laser atinge uma lente (L₁) com distância focal de 20 mm. A posição da lente é ajustada de modo que ω_0 se encontre sobre a amostra, coincidindo com a distância focal. Depois de L₁, o feixe laser de excitação passa através de um filtro dicróico (FD) e, então, atinge a amostra.

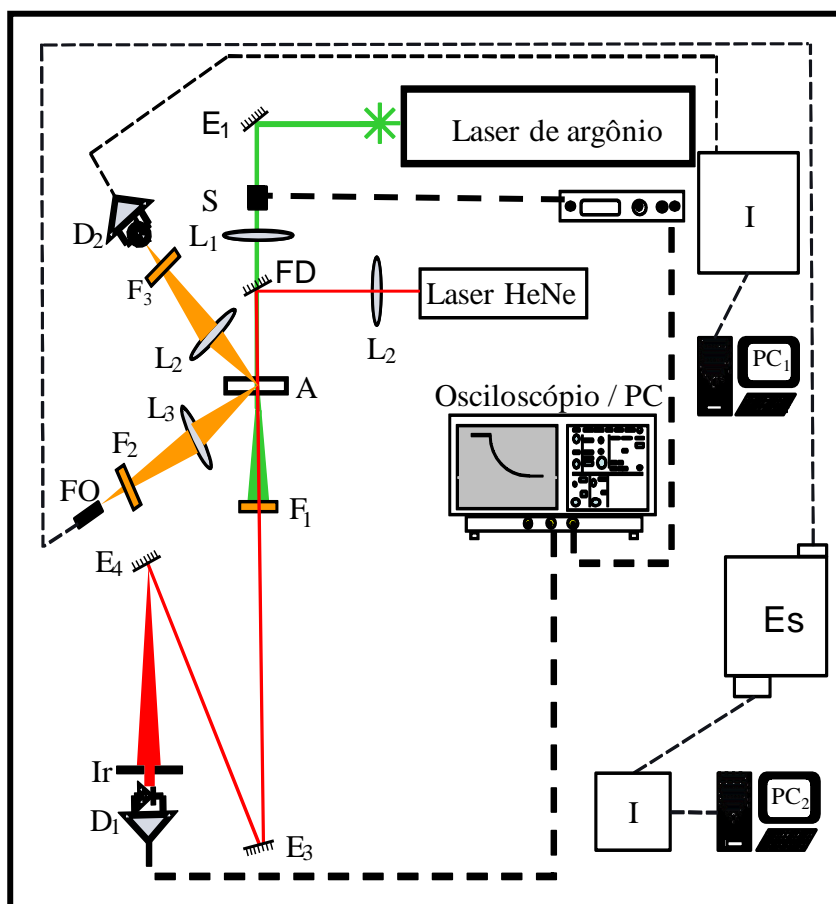


Figura 4.2 – Sistema experimental de Espectroscopia de Lente Térmica Resolvida no tempo acoplado ao sistema de Fluorescência Induzida por Laser e ao sistema de Espectroscopia de fluorescência instantânea (ELTRT-LIF_{irr}-Instaspec). E_n – espelhos, S – Shutter, L_n – lentes, A – amostra, F_n – filtros de corte, D_n – Detectores, FO – fibra óptica, I – interface, Ir – íris, Es – espectrógrafo.

Um segundo laser de HeNe (Coherent – 31-2009-000) de 0,5 mW e 632,8 nm, em modo TEM₀₀, montado sobre um posicionador mecânico com ajuste de paralelismo, é colocado sobre a mesa óptica com um ângulo de 90° em relação ao laser de argônio. Este laser passa por uma lente

(L_2) com distância focal de 25 mm que permite colocar a cintura do feixe laser antes da posição confocal. Após passar por L_2 , o feixe laser de HeNe é refletido pelo FD. A localização do FD é ajustada para aumentar a colinearidade entre os dois lasers ao atingirem a amostra. Os dois feixes lasers após passarem pela amostra mantêm seu caminho, sendo que ambos divergem devido ao efeito de lente térmica. A divergência do feixe laser de argônio não teve interesse nesse arranjo experimental e foi bloqueada por um filtro de corte (Coherent, OG 550) que bloqueia 99,8 % da luz em 488,0 nm. O feixe laser de HeNe atravessou o filtro e atingiu uma íris com orifício de 1,5 mm após passar por dois espelhos utilizados para ampliar a distância do laser sonda da amostra até a íris. A redução de energia do centro do feixe durante a formação da lente térmica é monitorada pela passagem do feixe laser de HeNe através de uma íris depois de refletir pelos espelhos E_3 e E_4 que tem a função de aumentar a distância entre a amostra e o detector permitindo maior variação de intensidade do laser sonda durante a formação da lente térmica. A intensidade do feixe laser sonda é detectada por um fotodiodo (Melles Griot – 13 DAD 001). O sinal do fotodiodo é enviado para um osciloscópio (Tektronix – TDS 5052) que permite a aquisição e armazenagem dos dados obtidos.

Os posicionamentos das lentes L_1 e L_2 foram ajustados calculando as distâncias focais das mesmas, ou seja, as distâncias nas quais os feixes laser têm as menores cinturas. A determinação de ω_0 para cada laser foi feita medindo a intensidade da luz do feixe que não é bloqueada por um anteparo reto que se moveu ao longo do eixo X com precisão de 0,02 mm (Figura 4.3).

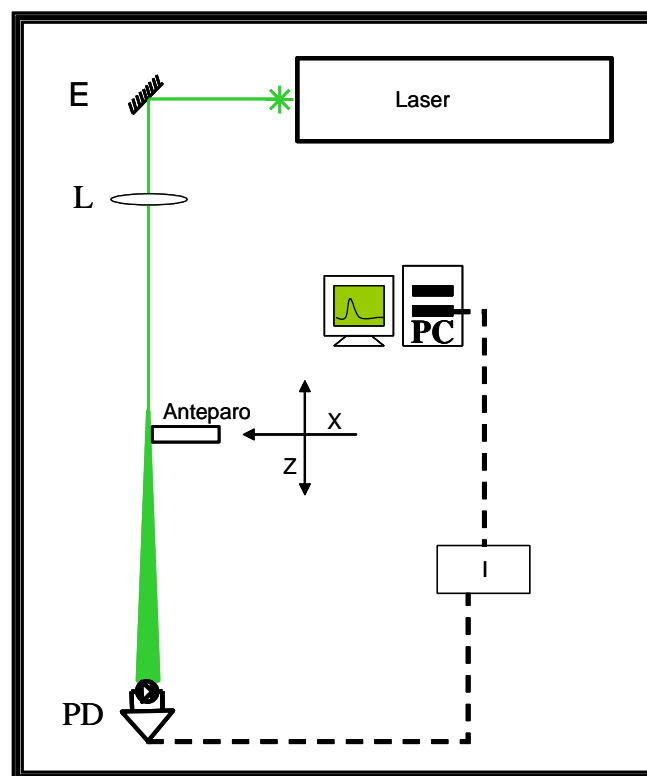


Figura 4.3 – Sistema óptico para medidas de cintura do feixe laser (ω_0). E – espelho, L – lente, I – interface, PC – computador, PD – fotodiodo.

A determinação do perfil gaussiano do feixe laser ocorreu em várias distâncias do eixo Z, antes e após a distância focal das lentes (Figura 4.4). O ω é calculado como o raio da base da gaussiana normalizada correspondente a $1/e^2$ de sua área. Com os valores de ω e o uso da Equação 4.1 calculou-se ω_0 e Z_c (Tabela 4.4).

$$\omega^2 = \omega_0^2 + \frac{\omega_0^2 Z^2}{Z_c^2} \quad (\text{Equação 4.1})$$

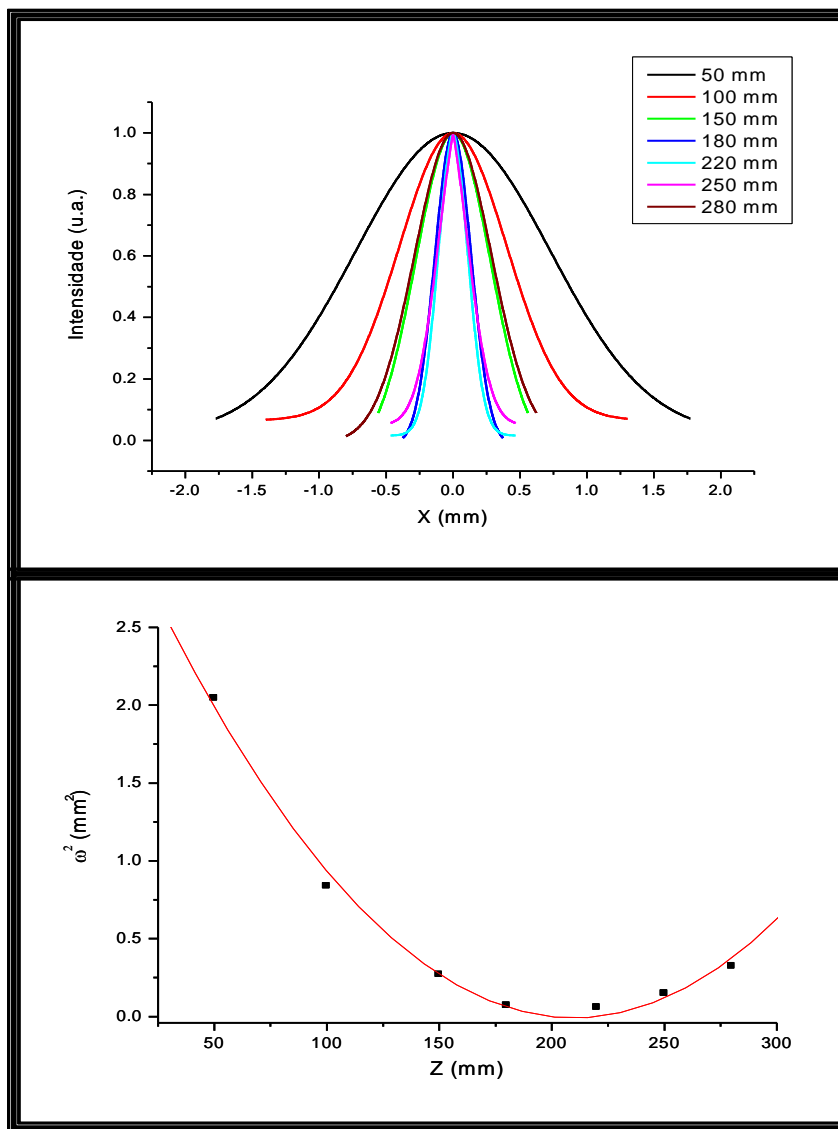


Figura 4.4 – (A) Perfis gaussianos do laser de HeNe em várias distâncias de Z. (B) ω^2 calculado dos perfis gaussianos em função de Z.

Tabela 4.4 – Parâmetros geométricos dos feixes lasers.

| laser | ω_0 (mm) | Z_c (mm) | Z_l (mm) | ω_{lp} (mm) |
|-------|-------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| HeNe | $0,041 \pm 0,007$ | $(14 \pm 3) \times 10$ | $(33 \pm 3) \times 10$ | $0,100 \pm 0,007$ |
| Ar | $0,050 \pm 0,005$ | 19 ± 3 | -- | -- |

O parâmetro Z_c foi utilizado no cálculo da melhor posição da lente L_2 (Z_l). O valor de Z_l foi o produto de Z_c por γ que para esta configuração é igual a $2,40 \pm 0,07$. O raio do feixe laser de HeNe na amostra (ω_{lp}), ou seja, na posição Z_l , foi calculado por meio da equação da parábola que

melhor descreve os pontos de ω^2 em função de Z. O grau do modo descasado entre os feixes (m) foi de $4,0 \pm 0,1$.

Com os parâmetros da Tabela 4.4 calculados, a Equação 3.31 (desenvolvimento teórico) pode ser simplificada:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{19.2}{86.76(t_c/t) + 14.77} \right) \right]^2 \quad (\text{Equação 4.2})$$

O ajuste desta equação à curva normalizada do decaimento da intensidade do centro do feixe laser sonda durante a formação da LT leva à obtenção dos parâmetros θ e t_c (Figura 4.5).

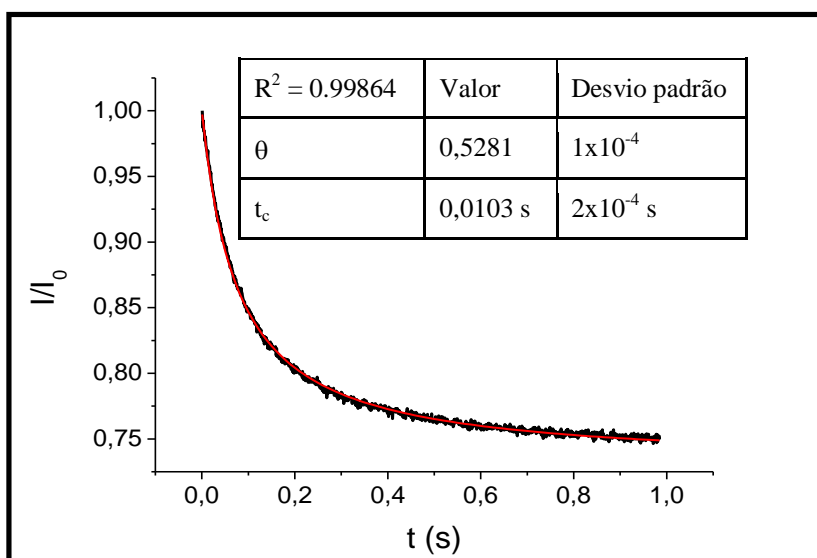


Figura 4.5 – Sinal de lente térmica típico para uma amostra de petróleo ajustado pela equação 4.2 para a obtenção dos parâmetros θ e t_c .

A confirmação do ajuste dos parâmetros geométricos ao modelo da Equação 4.2 foi feita por meio da comparação dos valores de θ e t_c teóricos e experimentais para as soluções de violeta de metila em etilenoglicol, em diclorometano e em etanol (Tabela 4.5). A utilização do corante violeta de metila se deve à forte absorção de luz deste composto em 488 nm e ao rendimento quântico fluorescente próximo de zero, tornando-o uma excelente referência calorimétrica [Braslavsky, 1992]. O erro associado à medida de θ e t_c é calculado com base na diferença absoluta entre os valores teóricos e experimentais e coincidiu com o erro encontrado por meio do uso da função de propagação de erros, sendo $\pm 0,03$ para θ e $\pm 0,001$ s para t_c .

A configuração experimental da linha de lente térmica foi ajustada para fazer tanto medidas em tempos curtos (1,0 ms), como em tempos longos (600 s). O sistema foi acoplado a uma linha experimental que mede a intensidade da fluorescência em função do tempo (LIFirr) e adquire vários espectros de fluorescência instantâneos com resolução de 100 ms em intervalos de tempo pré-determinados (Instaspec).

Tabela 4.5 – Propriedades físicas e espectroscópicas das soluções de violeta de metila em etanol, em etilenoglicol e em diclorometano.

| propriedades | etanol | etilenoglicol | diclorometano |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k (Jm^{-1}s^{-1}K^{-1})$ | 0,18 | 0,26 | 0.14 |
| $dn/dT (K^{-1})$ | $-3,7 \times 10^{-4}$ | $-3,0 \times 10^{-4}$ | $-5,4 \times 10^{-4}$ |
| $\rho (Kgm^{-3})$ | $7,90 \times 10^2$ | $1,11 \times 10^3$ | $1,34 \times 10^3$ |
| $C_p (JKg^{-1}K^{-1})$ | 2,45 | 2,42 | 1,26 |
| α | 0,013 | 0,007 | 0,013 |
| θ [teórico] | 1,06 | 0,50 | 0.40 |
| θ [experimental] | 1,09 | 0,51 | 0.41 |
| t_c (s) [teórico] | 0,007 | 0,006 | 0,008 |
| t_c (s) [experimental] | 0,009 | 0,008 | 0.007 |

O sistema LIFirr mede a fluorescência total emitida pela amostra em função do tempo de irradiação (Figura 4.2). A fluorescência em LIFirr é coletada em um ângulo de 36° , utilizando uma lente biconvexa de 50 mm (L_3) para captura da fluorescência, atingindo um filtro de corte OG550 (F_2) que bloqueia o feixe laser de excitação e detectada por um fotodiodo com oito ajustes de amplificação de sinal. O sinal é convertido de analógico para digital utilizando uma interface elaborada e construída no LaPO (Laboratório de Propriedades Ópticas) que o envia ao PC para o arquivamento do sinal por meio do software LIL escrito em QuickBasic® [Quintella, 2002].

O sistema Instaspec é formado por uma lente biconvexa de 50 mm (L_4) que coleta parte da fluorescência até uma fibra óptica em um ângulo de 145° , passando por um filtro de corte OG515 (F_3). A fibra óptica conduz a fluorescência até um monocromador (Newport, 77480) acoplado a um detector CCD (Newport, 78272) que registra simultaneamente a intensidade da fluorescência para cada comprimento de onda com precisão de 0,5 nm, transmitindo para uma interface que converte o sinal analógico em digital (Figura 4.2).

O sistema experimental ELTRT-LIFirr-Instaspec permite analisar simultaneamente os decaimentos térmicos e luminosos que ocorrem em consequência da absorção de luz pelos cromóforos naturais das amostras, neste caso dos petróleos.

4.3 Análises Espectroscópicas

Os espectros de absorção foram adquiridos no espectrômetro de absorção molecular UV-VIS (PerkinElmer – Lambda25) no intervalo de comprimento de onda entre 250 e 900 nm, com resolução de 1,0 nm, utilizando uma cubeta com 10,0 mm de caminho óptico preenchida com a solução filtrada de cada amostra de petróleo e suas frações na concentração de $0,100 \text{ gL}^{-1}$. Os mapas de fluorescência e excitação foram determinados utilizando um espectrofluorímetro (PerkinElmer – LS55) com comprimento de onda de excitação variando entre 250 e 700 nm e comprimento de onda de emissão variando entre 300 e 900 nm. Também foi utilizada uma cubeta com caminho óptico de 10,0 mm com as soluções utilizadas no espectrômetro de absorção

molecular diluídas dez vezes. Os dados foram analisados e tratados utilizando o software Origin 7.5[®].

4.4 Cromatografia Gasosa

Os cromatogramas foram adquiridos utilizando um cromatógrafo a gás (Varian, modelo 3900) com argônio como gás de arraste. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida com 250 µm de diâmetro interno e 30 m de comprimento, com fase líquida composta de um filme polimérico de polidimetilxiloxano $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ com 0,25 µm de espessura (CP8741). A coluna foi submetida inicialmente à temperatura de 150 °C por 2,0 minutos e depois a temperatura foi aumentada à taxa de 50 °C por minuto até 300 °C, permanecendo a 300 °C por 1,50 minutos, totalizando 6,50 minutos por análise.

Cada amostra de petróleo e suas frações foram diluídas em heptano na concentração de 10,0 gL⁻¹ e filtradas utilizando um filtro de celulose com poros de 14 µm (Qualy, lote – 0276). Cerca de 2,0 µL de solução filtrada foi injetada no cromatógrafo, em triplicata, utilizando uma micro-seringa. As temperaturas do injetor e do detector se mantiveram constantes a 180 °C e a 250 °C, respectivamente. Os dados foram analisados e tratados utilizando o software Origin 7.5[®].

4.5 Calorimetria Diferencial de Varredura

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um analisador térmico (Shimadzu, DSC50). Cerca de 2 mg de cada amostra foi colocada em um recipiente de alumínio, tampado sob pressão e acondicionado na balança interna do analisador térmico. O fluxo de calor proveniente da amostra foi obtido na faixa de temperatura de 20 a 150 °C, a uma taxa de 5 °C por minuto. Os dados foram analisados e tratados utilizando o software Origin 7.5[®].

4.6 Viscosidade

As análises de viscosidade foram realizadas em um reômetro (Physica – MCR501). Cerca de 10 mL de cada petróleo foi colocado em um disco termostaticado e um segundo disco rotatório foi ajustado ao primeiro disco paralelamente a uma distância de 1,00 mm formando um filme de petróleo. O disco rotatório movimenta provocando uma taxa de cisalhamento de 0,01 s⁻¹ a 100 s⁻¹ e a resistência ao movimento é medido como tensão de cisalhamento para cada taxa. Os gráficos de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento foram analisados e tratados utilizando o software Origin 7.5[®].

5 Resultados

Neste capítulo serão abordados os resultados experimentais. Várias análises foram realizadas para caracterizar os petróleos utilizados nos experimentos. A ELTRT, sendo a principal técnica utilizada no desenvolvimento da tese é aplicada tanto em soluções de petróleo em óleo mineral como no petróleo puro e em suas frações.

5.1 Composição e Caracterização dos Petróleos Analisados

Os petróleos foram divididos em quatro frações que diferem na solubilidade em solventes com diferentes polaridades (Tabela 6.1). Essas frações recebem o nome de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Com relação a estrutura molecular dos componentes de cada fração, sabe-se que os saturados corresponde a fração com maior quantidade de hidrocarbonetos saturados, geralmente lineares e acíclicos. A fração aromática é formada principalmente por moléculas com pequena quantidade de anéis aromáticos condensados. A fração resinosa consiste em moléculas com maior quantidade de anéis condensados, muitos dos quais possuem heteroátomos como N, O e S em sua estrutura. A fração asfáltica possui moléculas parecidas com a fração resinosa, só que maiores.

Tabela 6.1 – Percentagem das principais frações encontradas nos petróleos classificadas com base na solubilidade em solventes com diferentes polaridades. Obtida por cromatografia em coluna.

| Petróleo | Saturados (%) (Fração 1) | Aromáticos (%) (Fração 2) | Resinas (%) (Fração 3) | Asfaltenos (%) (Fração 4) |
|----------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| E | 62 | 18 | 14 | 6 |
| S | 81 | 12 | 3,5 | 3,5 |

Comparar as propriedades de cada fração do petróleo com o petróleo antes de ser fracionado é útil no entendimento de que tipo de estrutura molecular está associado a uma determinada propriedade do petróleo.

As amostras de petróleo foram escolhidas com base na diferença de cor e da fluidez entre elas. O petróleo E é castanho escuro e flui a temperatura ambiente no recipiente que o contém. O petróleo S é preto e não flui a temperatura ambiente, mas é facilmente perfurado por uma espátula.

O tamanho e a concentração relativa de hidrocarbonetos saturados de cada fração e dos petróleos foram medidos por cromatografia gasosa (Figura 5.1 a 5.3). No petróleo E, a fração aromática ainda tinha bastantes compostos saturados que não foram arrastados pela mistura de solventes (heptano e ciclohexano), porém nas frações resinosa e asfáltica não se detectou a presença de hidrocarbonetos saturados. O petróleo S apresentou hidrocarbonetos saturados em

todas as quatro frações, reduzindo a quantidade na medida em que se aumentava a polaridade do solvente (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 – Quantidade relativa de hidrocarbonetos saturados nos petróleos (%) obtidos por cromatografia gasosa.

| | Saturados (%) (Fração 1) | Aromáticos (%) (Fração 2) | Resinas (%) (Fração 3) | Asfaltenos (%) (Fração 4) |
|------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Petróleo E | 73 | 27 | Nd | nd |
| Petróleo S | 30 | 27 | 23 | 21 |

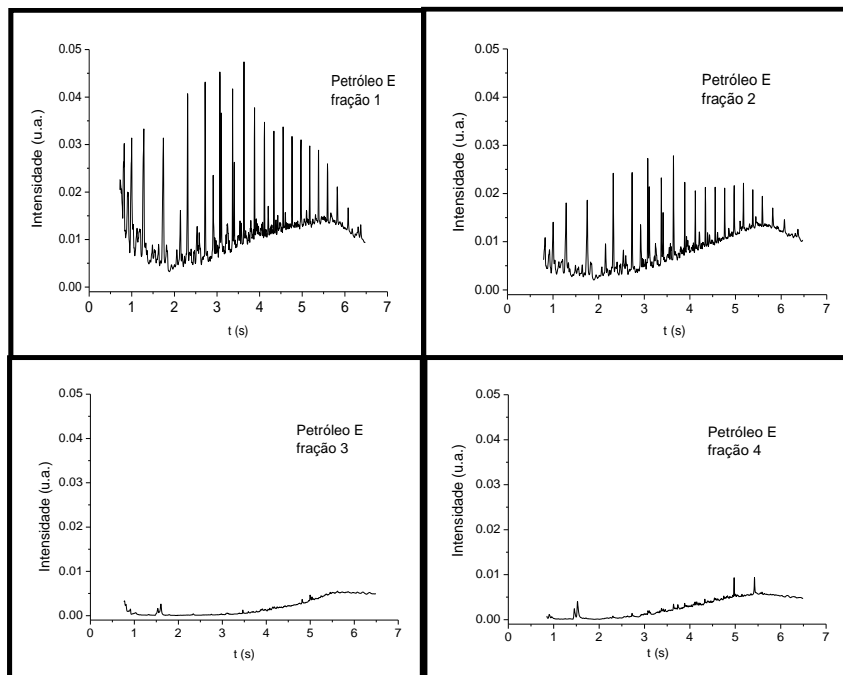


Figura 5.1 – Cromatogramas das frações do petróleo E.

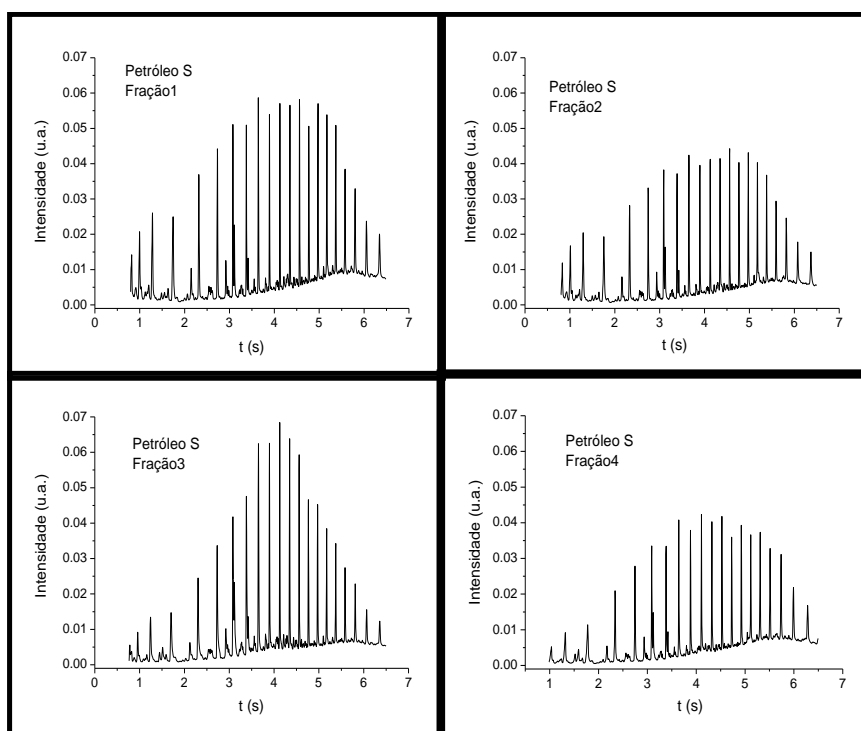


Figura 5.2 – Cromatogramas das frações do petróleo S.

As análises de dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram utilizadas para comparar a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) do petróleo e de suas frações (Figura 5.4 a 5.6). Os gráficos de DSC possuem inicialmente uma banda endotérmica com faixas de temperatura entre 24 e 51°C, correspondendo à fusão de hidrocarbonetos saturados com número de carbonos entre 17 e 24 carbonos e compostos aromáticos pequenos (Figura 5.7). O pico endotérmico entre 99 e 113 °C está relacionado com a mudança de fase de resinas e asfaltenos.

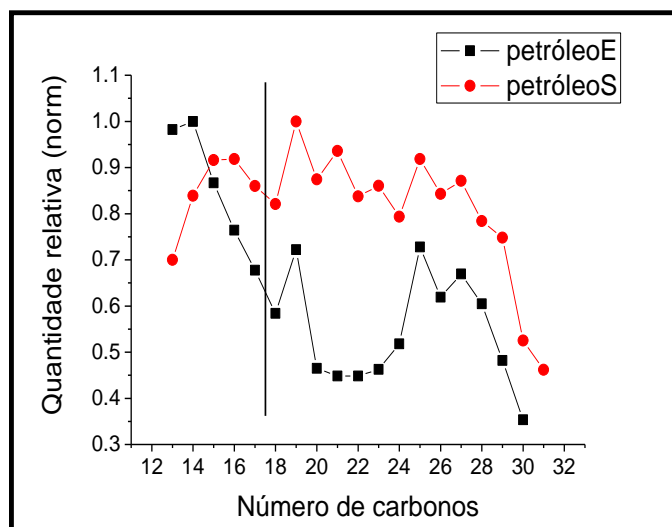


Figura 5.3 – Quantidade relativa de hidrocarbonetos saturados para cada petróleo obtido por CG. O traço na vertical separa os gráficos em duas regiões de tamanho da cadeia carbônica. A partir de 13 até 17 carbonos, o hidrocarboneto saturado é líquido na temperatura ambiente (20°C) e acima de 17 carbonos está no estado sólido.

Neste pico entre 99 e 113 °C provavelmente não há mudança de fase de hidrocarbonetos saturados porque senão haveria uma quantidade enorme de parafinas com mais de 60 carbonos na estrutura molecular. Como visto pelos cromatogramas (Figura 5.3), a quantidade de parafinas diminui acentuadamente quando o tamanho da cadeia carbônica ultrapassa de 27 carbonos. Os picos superiores a 113 °C correspondem principalmente a materiais sólidos inorgânicos insolúveis nos solventes utilizados na cromatografia em coluna.

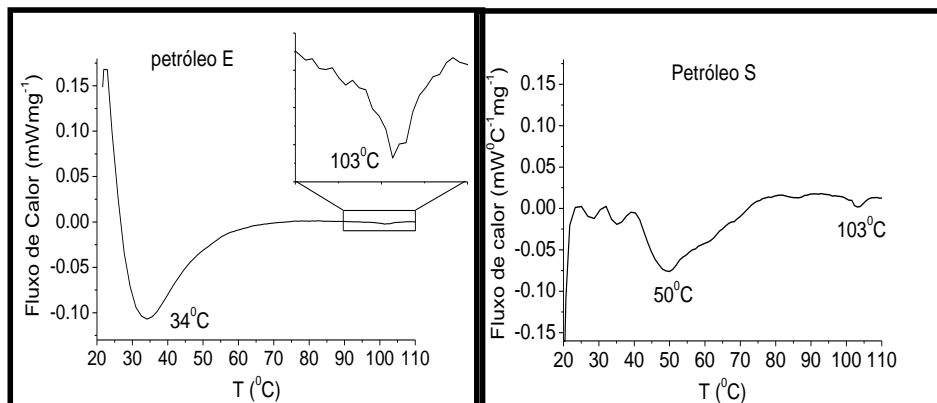


Figura 5.4 – Fluxo de calor em função da temperatura dos petróleos puros. Os picos endotérmicos estão relacionados com mudanças de fase no estado sólido e do estado sólido para o líquido.

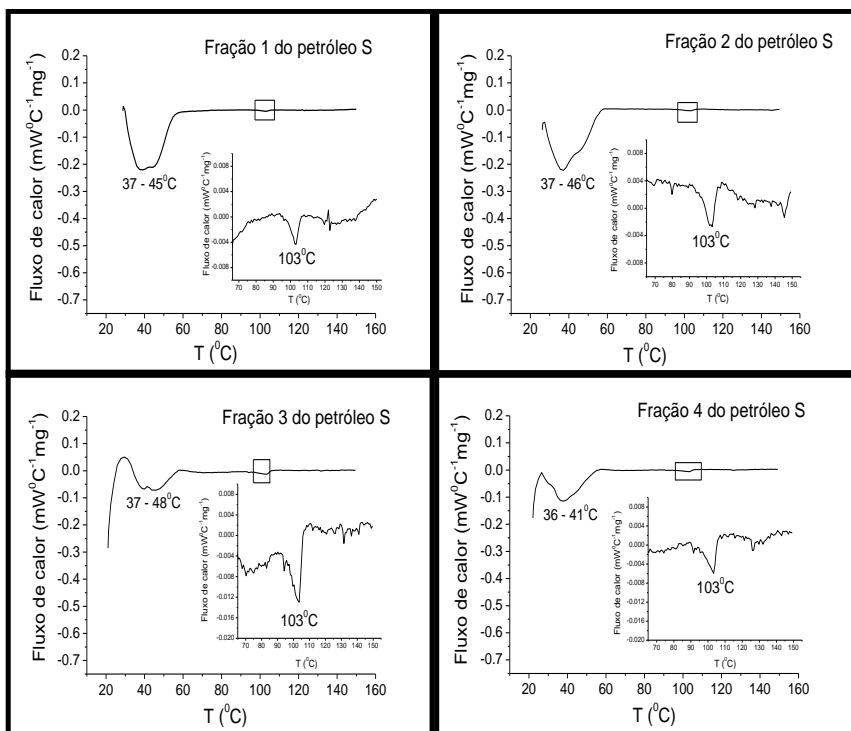


Figura 5.5 – Fluxo de calor em função da temperatura das frações do petróleo S. Os picos endotérmicos estão relacionados com mudanças de fase no estado sólido e do estado sólido para o líquido.

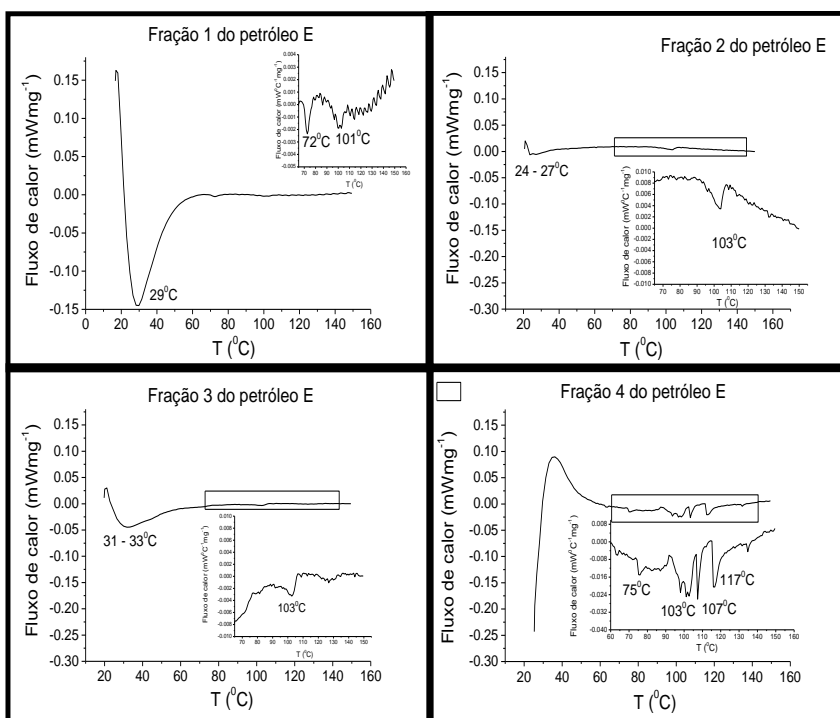


Figura 5.6 – Fluxo de calor em função da temperatura das frações do petróleo E. Os picos endotérmicos estão relacionados com mudanças de fase no estado sólido e do estado sólido para o líquido.

As viscosidades dinâmicas das amostras de petróleo foram encontradas pelo coeficiente angular da reta que relaciona tensão de cisalhamento com taxa de cisalhamento (Figura 5.8). O petróleo E é classificado como um fluido newtoniano porque apresentou uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e uma ampla faixa de taxa de cisalhamento (0,01 a 100 s⁻¹). O petróleo E é mais fluido do que o petróleo S devido à menor quantidade de hidrocarbonetos saturados com

número de carbonos na cadeia carbônica superior a 17 que se encontram no estado sólido na temperatura de 20 °C. O petróleo S tem 2,5 vezes mais hidrocarbonetos saturados do que o petróleo E, sendo 72 % de parafinas enquanto que no petróleo E, 62 % dos hidrocarbonetos saturados são parafinas (Figura 5.3).

As diferentes quantidades e tipos de cromóforos foram analisados utilizando os espectros de absorção molecular. A absorvância aumenta exponencialmente com a redução do comprimento de onda de absorção de 900 a 300 nm, independente da amostra (Figuras 5.9 e 5.10). Durante o aumento da absorvância, algumas regiões do espectro apresentaram sinuosidades que são características de conjuntos de cromóforos. Estas regiões foram ampliadas nos intervalos de 334 a 400 nm e de 435 a 500 nm com a intenção de verificar o que difere entre as frações dos petróleos.

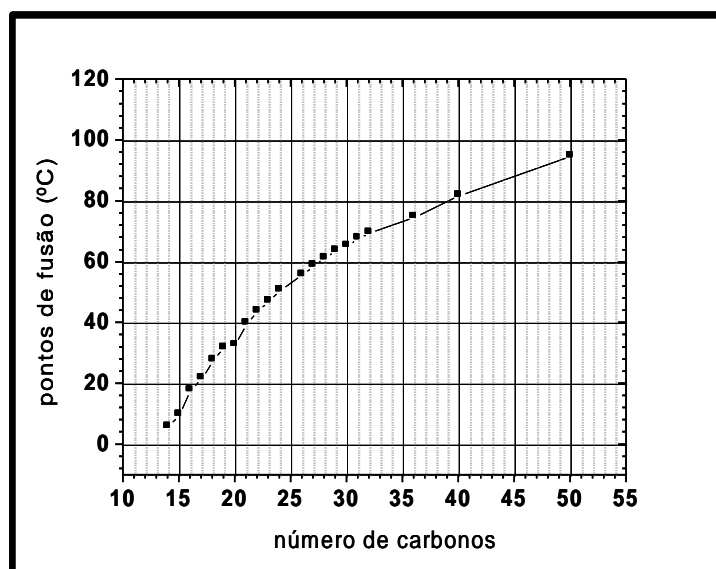


Figura 5.7 – Pontos de fusão em função do número de carbonos dos hidrocarbonetos saturados [Weast, 1965].

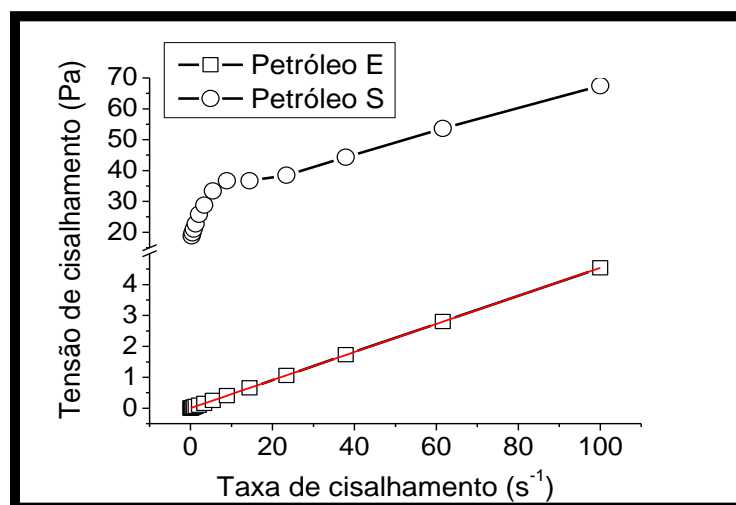


Figura 5.8 – Gráfico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento dos petróleos E e S na temperatura de 25 °C.

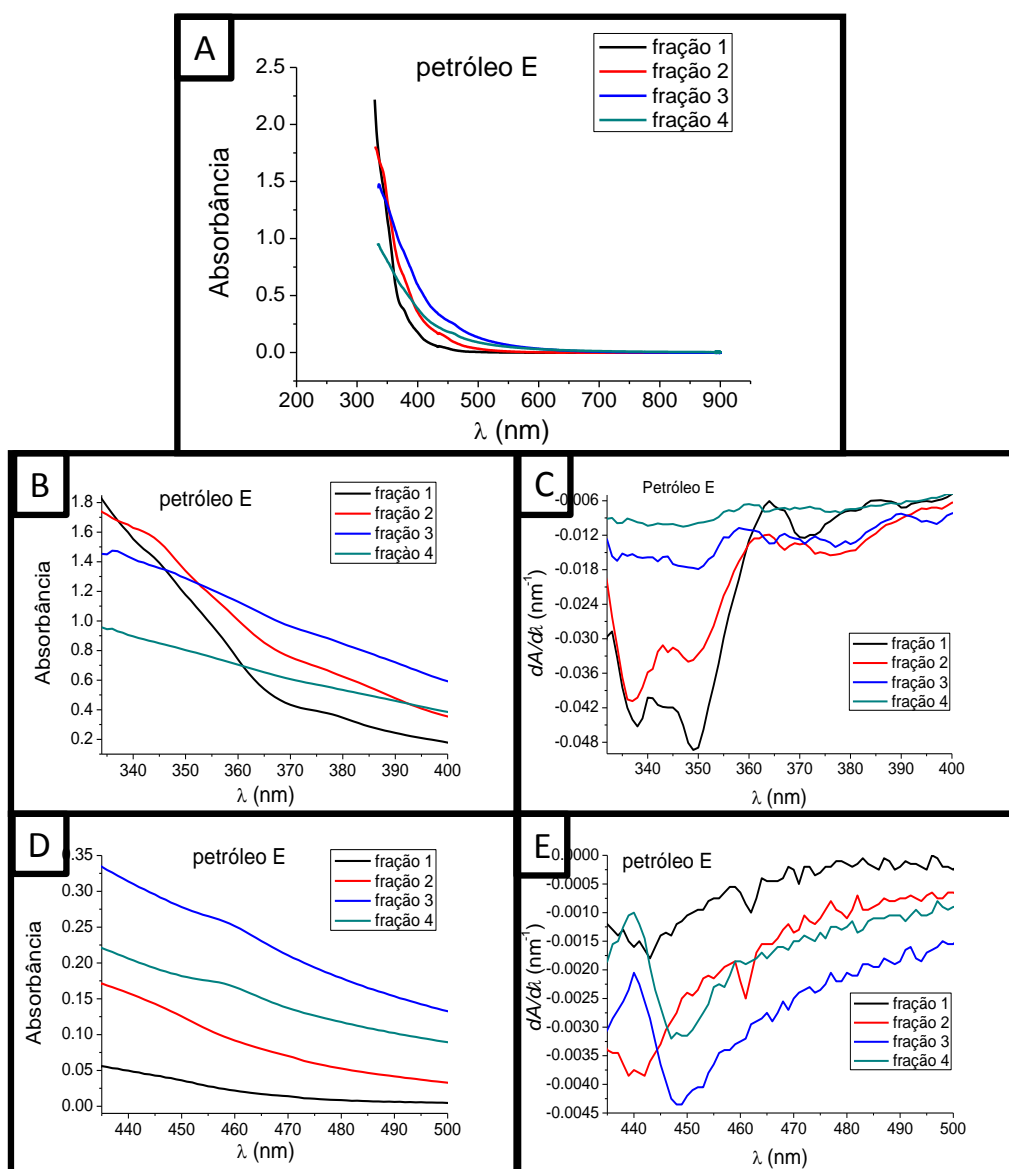


Figura 5.9 – (A) Espectro de absorção molecular das frações do petróleo E. (B) Região ampliada de (A) com comprimento de onda entre 334 e 400 nm. (C) Espectro da derivada da absorbância em função do comprimento de onda da região ampliada em B. (D) Região ampliada de (A) com comprimento de onda entre 435 e 500 nm. (E) Espectro da derivada da absorbância em função do comprimento de onda da região ampliada em D.

No petróleo E, a sinuosidade do intervalo entre 334 a 400 nm ocorreu principalmente nas frações 1 e 2 enquanto que no petróleo S, esta sinuosidade ocorreu nas quatro frações (Figuras 5.9B e 5.10B). A ampliação desta sinuosidade é feita derivando a absorbância em função do comprimento de onda (Figuras 5.9C e 5.10C). A formação de um vale indica a mudança de inclinação na curva, e quanto maior o vale, maior esta inclinação. A sinuosidade no intervalo entre 435 e 500 nm foi vista apenas nas frações 3 e 4 do petróleo E (Figuras 5.9 D e 5.9 E).

A intensidade do vale na curva da derivada da absorbância em função do comprimento de onda no intervalo de 334 a 400 nm está relacionada com a proporção de hidrocarbonetos saturados (Tabela 5.1). Quanto menor a quantidade de hidrocarbonetos saturados, maior a intensidade deste vale. Apesar de hidrocarbonetos saturados não absorver nesta faixa de λ , os cromóforos que

acompanham as parafinas são responsáveis pela sinuosidade da curva nesta região. No intervalo de 435 a 500 nm, o vale está relacionado com a transição eletrônica $\pi - \pi^*$ de anéis metaloporfirínicos [Márquez, 1999].

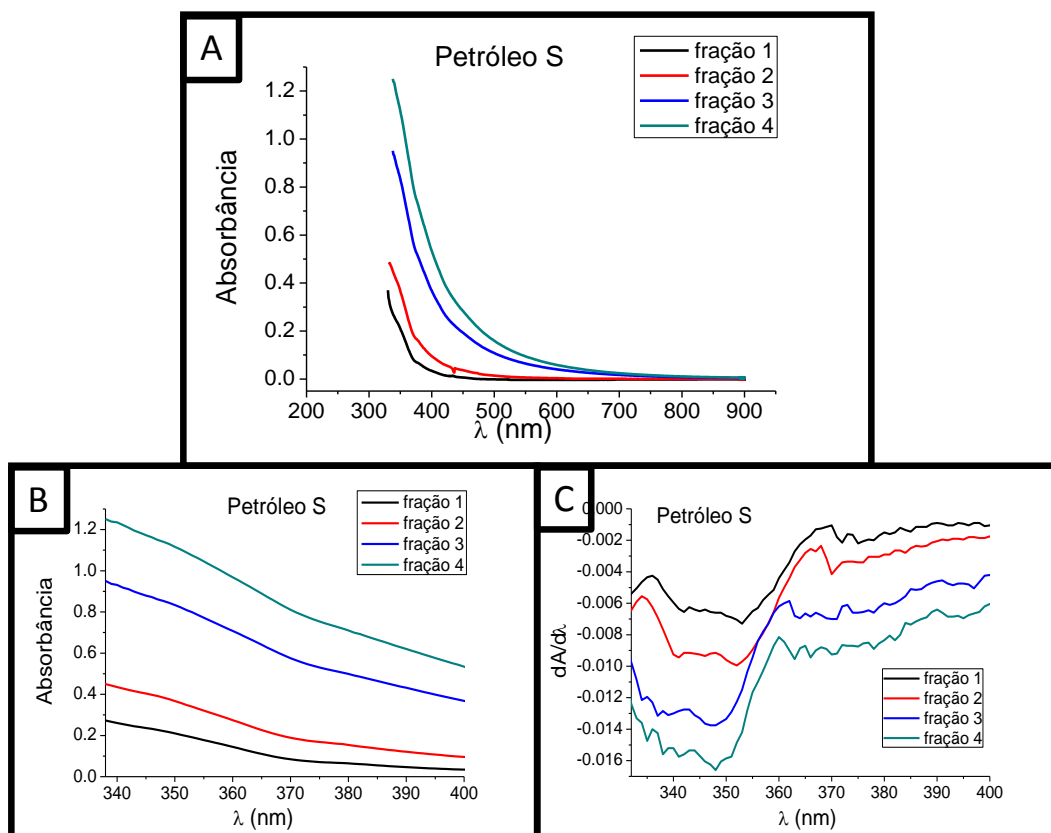


Figura 5.10 – (A) Espectro de absorção molecular das frações do petróleo S. (B) Região ampliada de (A) com comprimento de onda entre 334 e 400 nm. (C) Espectro da derivada da absorbância em função do comprimento de onda da região ampliada em (B).

Os mapas de excitação e emissão fluorescente possuem duas regiões com intensidades de fluorescência diferentes (Figura 5.11 a 5.13).

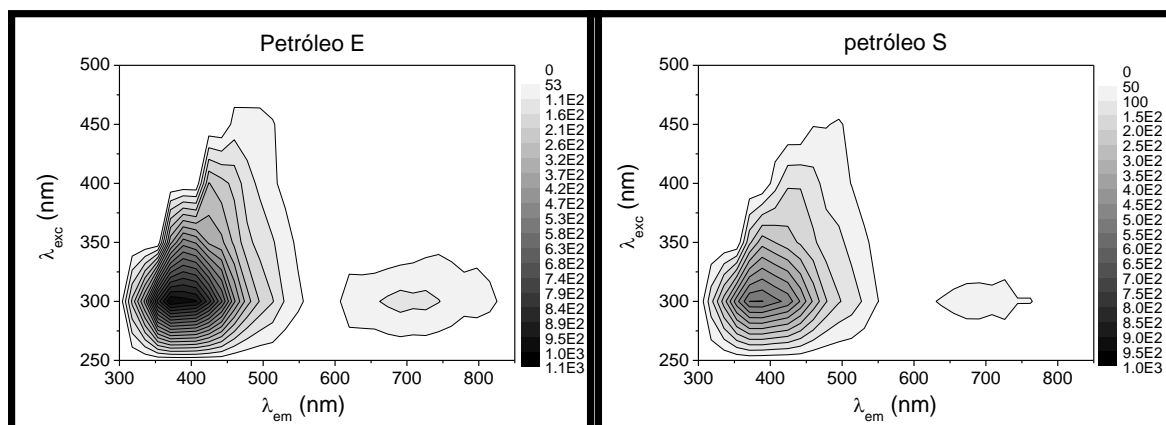


Figura 5.11 – Mapa de excitação e emissão dos petróleos E e S.

Ambas as regiões têm um máximo de intensidade no comprimento de onda de excitação de 300,0 nm e a região de maior intensidade fluorescente tem um máximo de intensidade no intervalo

de comprimento de onda de emissão (λ_{em}) entre 355 e 420 nm, dependendo da fração do petróleo. Tanto o petróleo S como o petróleo E apresentaram valores próximos de λ_{em} no máximo de intensidade (Figura 5.14), se tratando então de petróleos bem parecidos com relação ao tipo de fluoróforos presentes.

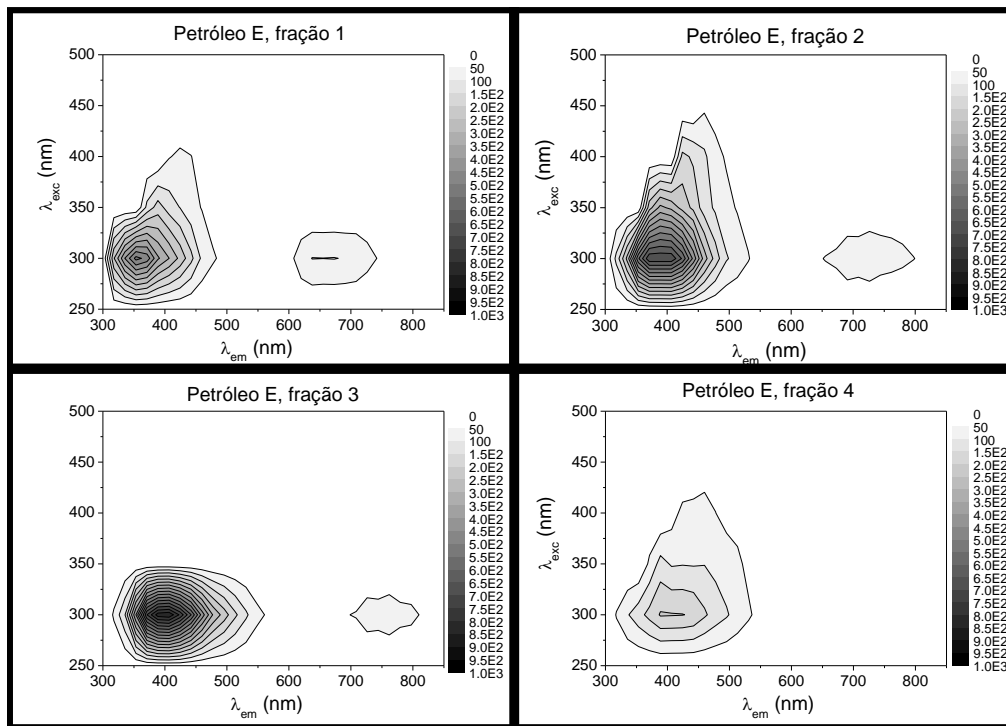


Figura 5.12 – Mapa de excitação e emissão das frações do petróleo E.

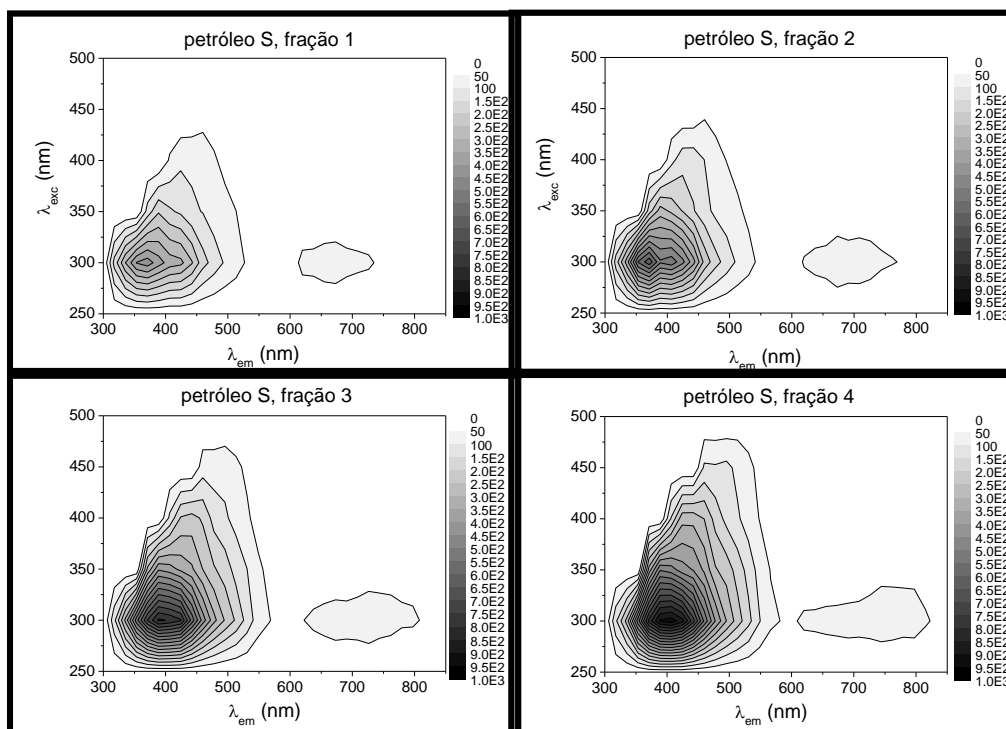


Figura 5.13 – Mapa de excitação e emissão das frações do petróleo S.

As frações dos petróleos E e S tiveram o λ_{em} no máximo de intensidade deslocado para o vermelho na medida em que a fração ficava mais rica em asfaltenos. Esta é uma evidência de que os fluoróforos aumentam de tamanho quando se eleva a polaridade da fração do petróleo. Na região de menor intensidade fluorescente, o intervalo de λ_{em} está entre 600 e 850 nm. Esta região só aparece principalmente nas frações em que há presença de hidrocarbonetos saturados.

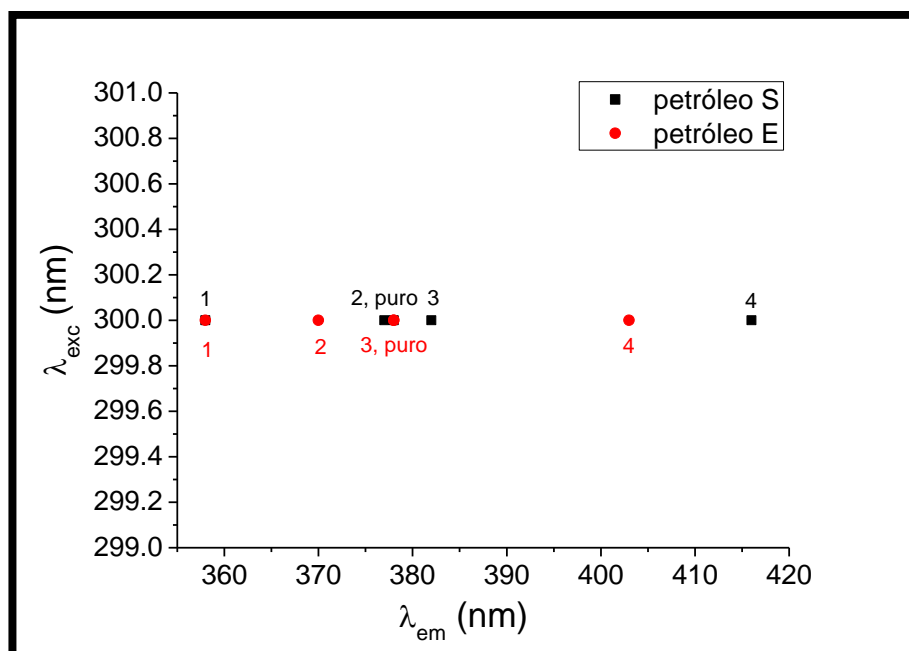


Figura 5.14 - Máximos dos mapas de excitação e emissão. Os números de 1 a 4 correspondem às frações dos petróleos E e S.

5.2 ELTRT em Soluções de Petróleo S em Óleo Mineral

O óleo mineral utilizado como solvente neste experimento é formado basicamente na mistura de n-alcenos com número de carbonos entre 13 e 16 (Figura 5.15).

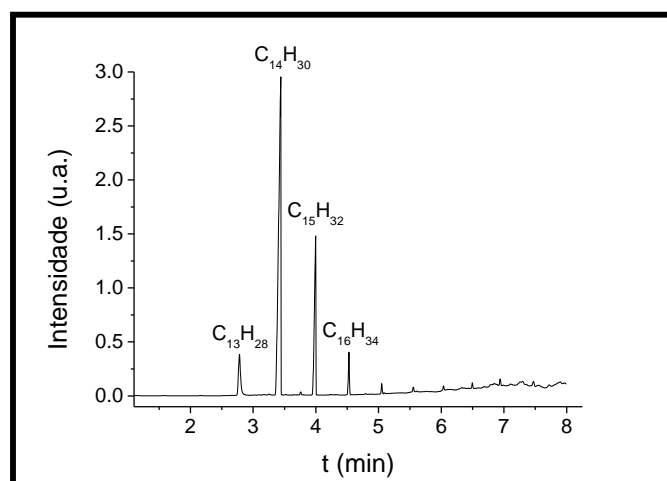


Figura 5.15 – Cromatograma do óleo mineral utilizado como solvente.

Inicialmente, analisou-se o petróleo S dissolvido em óleo mineral sem a adição das n-parafinas $n-C_{22}H_{46}$ e $n-C_{36}H_{74}$ para avaliar a formação de agregados asfálticos no petróleo. A absorbância em função da concentração de petróleo em óleo mineral mostrou uma inflexão na

curva em torno de $2,0 \text{ gL}^{-1}$ (Figura 5.16). Esta variação de inclinação está relacionada à mudança do coeficiente de absorção dos cromóforos naturais do petróleo que estão presentes nas fases asfáltica, resinosa e aromática, principalmente. Como o coeficiente de absorção é uma propriedade intrínseca do sistema molecular, ou seja, depende da estrutura do cromóforo, sua mudança pode ser atribuída à modificação no processo de agregação molecular [Goncalves 2004].

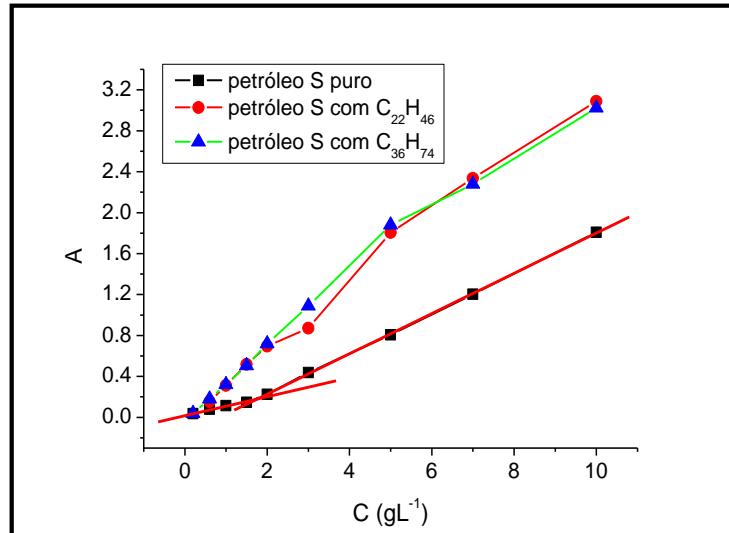


Figura 5.16 - Gráfico de absorvância (A) em função da concentração de petróleo S em óleo mineral, com comprimento de onda de excitação em 488 nm.

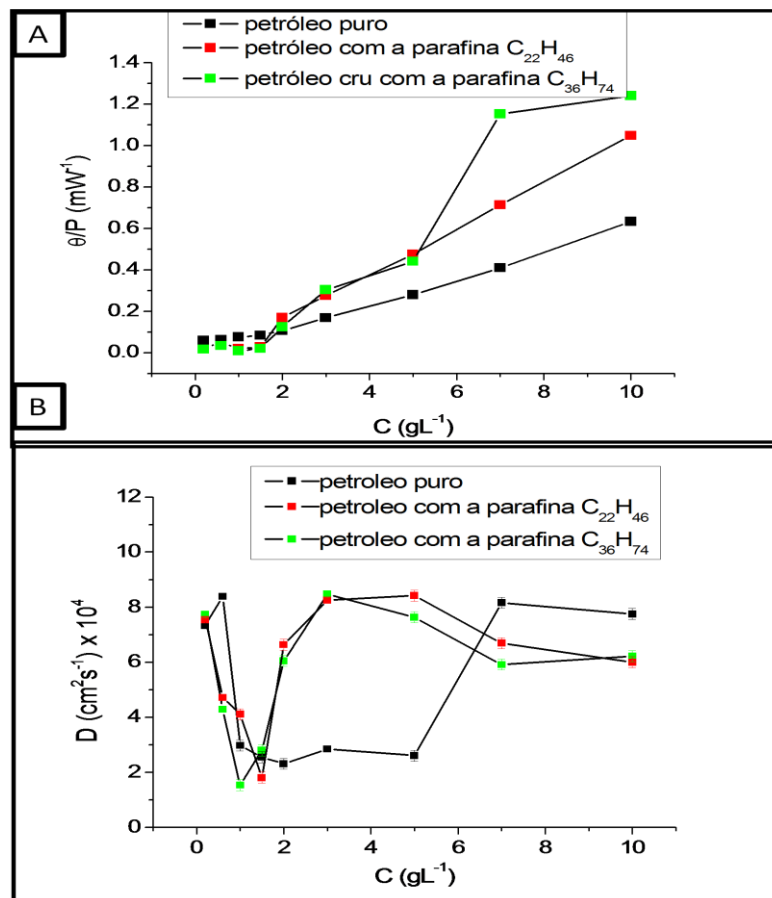


Figura 5.17 - A) Gráfico de θ/P em função da concentração de petróleo em óleo mineral. B) Gráfico de difusividade térmica (D) em função da concentração de petróleo em óleo mineral. Comprimento de onda de excitação em 488,0 nm. Barra de erro inclusa, menor do que 1%.

O gráfico de θ/P em função da concentração apresentou uma inflexão na concentração de $2,0 \text{ gL}^{-1}$ da mesma maneira anteriormente vista por espectroscopia de absorção (Figura 5.17A). Esse resultado já era esperado visto que absorvância é uma das propriedades associadas ao parâmetro θ .

O espectro de fluorescência do petróleo dissolvido em óleo mineral com comprimento de onda de excitação em $488,0 \text{ nm}$ apresentou uma banda com a formação de dois picos na região de $\sim 496 \text{ nm}$ ($2,48 \text{ eV}$) e $\sim 525 \text{ nm}$ ($2,36 \text{ eV}$) (Figura 5.18A). A posição do pico mais energético deslocou-se para uma região de menor energia com o aumento da concentração de petróleo, e a intensidade relativa entre os picos ($496 \text{ nm}/525 \text{ nm}$) mudou em função da concentração (Figura 5.18B). Em geral, quanto maior a concentração, mais intenso o pico em 525 nm e menos intenso o pico em 496 nm .

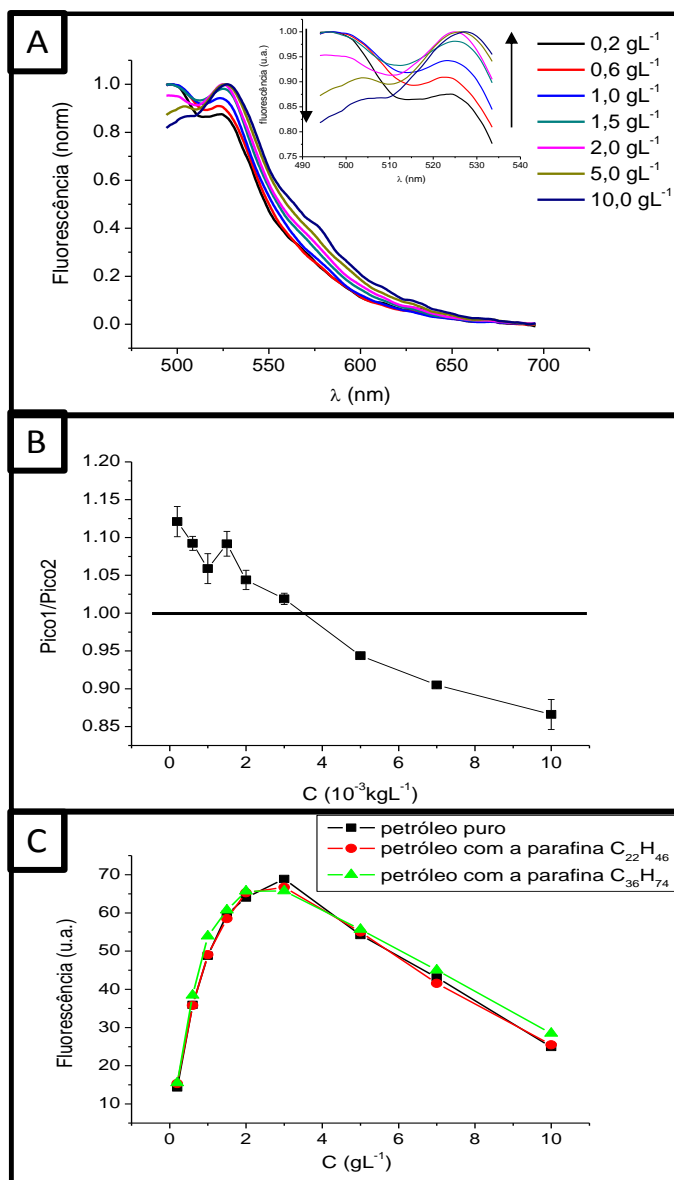


Figura 5.18 - A) Espectro de fluorescência do petróleo S em óleo mineral em diversas concentrações. (B) Relação entre os picos de fluorescência ($496 \text{ nm} / 525 \text{ nm}$) em função da concentração de petróleo S em óleo mineral. (C) Intensidade de fluorescência em função da concentração de petróleo S em óleo mineral.

A relação entre as intensidades dos picos de fluorescência tem valores menores do que 1,0 em concentrações superiores a $3,0 \text{ gL}^{-1}$, próximo à concentração em que ocorreu a mudança no coeficiente de absorção (Figura 5.16). Como a intensidade do pico de fluorescência é proporcional à concentração da espécie química que fluoresce, pode-se considerar que a formação de aglomerados aumentou com a concentração de petróleo na solução. Em estruturas policíclicas aromáticas, o aumento da intensidade de um pico de fluorescência em detrimento da diminuição de intensidade de outro pico de fluorescência de maior energia, com o acréscimo da concentração, ocorre quando fluoróforos estão próximos o suficiente para transferir energia num processo de auto absorção [Udal'tsov 2001].

A intensidade da fluorescência integrada passa por um máximo em torno de $3,0 \text{ gL}^{-1}$ (Figura 5.18C). A extinção da fluorescência a partir desta concentração é também atribuída à redução da concentração de monômeros para formarem aglomerados, reduzindo o número de fluoróforos na solução e à auto-absorção.

O gráfico de difusividade térmica (D_t) em função da concentração para o petróleo puro (Figura 5.17B) possui um vale a partir de $1,0 \text{ gL}^{-1}$ até $5,0 \text{ gL}^{-1}$. A pressão constante e baixa concentração implicam em ρ e k constantes (Equação 3.14), portanto a variação de D_t está relacionada com a capacidade calorífica (C_p) [Lide 1997]. Esta mudança de D_t sugere a formação de diferentes espécies à medida que a concentração aumenta. Inicialmente ocorre a redução de D_t que é atribuída a solvatação de moléculas simples de asfaltenos pelas moléculas do óleo mineral, ou seja, mais energia deve ser absorvida pela unidade solvente-soluto e menos é transferida para a vizinhança. Após D_t atingir o mínimo, o aumento da concentração leva ao colapso do sistema monômero – solvente e inicia-se a agregação. Como consequência, D_t aumenta devido à liberação de moléculas do solvente e volta a ficar constante. Este mecanismo está de acordo com o que foi observado anteriormente por Acevedo e col. para asfalteno dissolvido em tolueno [Acevedo 1999].

A adição de parafinas $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ e $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ ao petróleo dissolvido em óleo mineral aumenta a absorvância em relação às soluções sem parafinas adicionadas e não alterou o coeficiente de absorção (Figura 5.16). O aumento da absorção ocorreu devido ao espalhamento da luz provocado pela presença das parafinas grandes conforme anteriormente relatado [Zaman 2006].

O mesmo não ocorreu com os valores de θ/P devido à ELTRT ser menos sensível ao espalhamento da luz. O aumento nos valores de θ/P foi a partir de $2,0 \text{ gL}^{-1}$ (Figura 5.17A). As soluções com parafinas adicionadas mudaram os valores de dn/dT e k na região de incidência do laser após a inflexão da curva, mas as próprias parafinas não diferem muito quanto aos valores de dn/dT e k , resultando em pouca diferença entre os valores de θ/P , independentemente da parafina

adicionada. O valor de θ/P aumentou devido à formação de agregados incorporando as parafinas adicionadas e modificando os valores de dn/dT e k .

A adição de parafinas manteve o pico de intensidade de fluorescência integrada em torno de $3,0 \text{ gL}^{-1}$, independente da concentração de parafina adicionada (Figura 5.18C). A relação entre as intensidades dos picos (496 nm / 525 nm) também não mudou significativamente (Figura 5.18B). Isto pode ser atribuído ao fato de que a mudança do tamanho da parafina durante a solvatação por forças de dispersão não varia a energia o suficiente para afetar a organização estrutural dos fluoróforos presentes no petróleo. A formação de dímeros ou complexos superiores de asfaltenos ocorre por ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio ou dipolo-dipolo. Já o processo de solvatação por n-alcenos ocorre por interações intermoleculares de dispersão devido à ausência tanto de átomos com alta eletronegatividade como de ligações π [Oh 2004, Mohamed 1999].

Os valores similares das áreas dos espectros de fluorescência e da relação entre os picos do espectro de fluorescência para o petróleo sem parafina e o petróleo com parafinas adicionadas apóia o modelo de formação de agregados em que complexos parafina-asfalteno à medida que são formados devem movimentar as ramificações alquílicas presas nos anéis condensados para fora da estrutura do agregado, deixando a região de anéis condensados da molécula interagir entre elas e as cadeias alquílicas serem solvatadas pelas parafinas [Kriz 2005, Andreatta 2005, Badre 2005].

A difusividade térmica (D_t) para as soluções com as parafinas $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ e $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ é reduzida a partir de $1,0 \text{ gL}^{-1}$, porém os valores de D_t aumentaram rapidamente com a concentração, ao contrário das soluções de petróleo (Figura 5.17B). A diminuição de D_t resulta em um aumento em C_p , portanto a adição de parafina aumenta C_p , reduzindo D_t até $1,0 \text{ gL}^{-1}$ e uma expressiva quantidade de solvente está sendo utilizado para solvatar o asfalteno e as parafinas adicionadas. Isto pode ser atribuído ao início da formação de aglomerados asfáltênicos (concentração superior a $2,0 \text{ gL}^{-1}$ de petróleo em óleo mineral), por haver rompimento de várias ligações soluto-solvente e as parafinas adicionadas contribuirão para uma maior liberação de solvente por substituir o óleo mineral na solvatação do agregado, aumentando D_t em concentrações de petróleo inferiores às soluções sem parafinas adicionadas.

Este subcapítulo foi transformado em artigo e submetido ao periódico Journal of the Brazilian Chemical Society (Anexo I)

5.3 ELTRT-LIF_{irr}-Instaspec em petróleo cru em dissolução

Os petróleos E e S e suas frações foram analisados sem a utilização de solvente. Para isso foi necessário utilizar um caminho óptico de 50 μm , tornando a amostra transparente o suficiente para a passagem do feixe laser sonda. O sinal de lente térmica foi adquirido da mesma maneira que para as soluções de petróleo em óleo mineral e os parâmetros θ e t_c foram registrados em várias potências no início da incidência do laser de excitação (θ_1 e t_{c1}) e após 100 s de incidência (θ_2 e t_{c2}) (Figura 5.19 a 5.21).

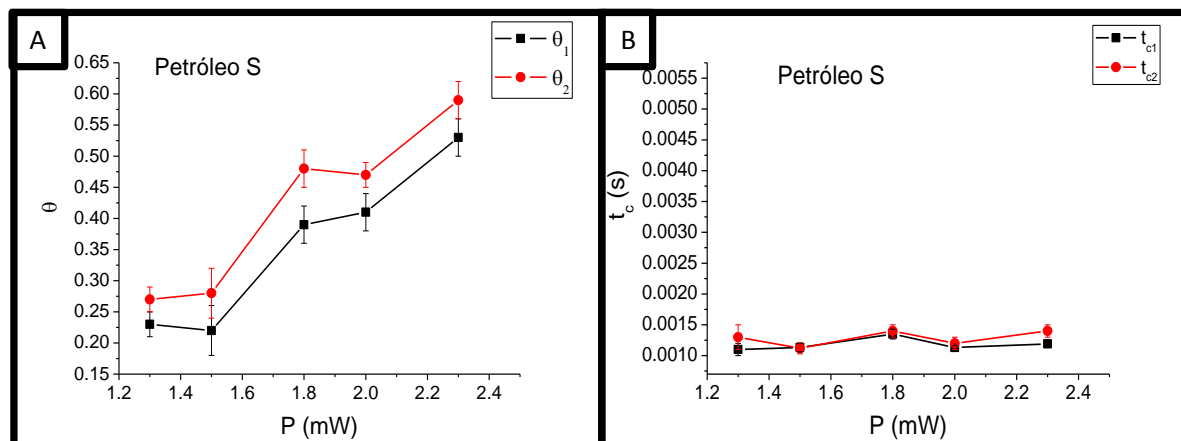


Figura 5.19 – Gráfico de θ e t_c em função da potência do laser de excitação para o petróleo S. θ_1 e t_{c1} correspondem aos parâmetros calculados no início da incidência do laser de excitação na amostra e θ_2 e t_{c2} correspondem aos parâmetros calculados no final da incidência do laser de excitação (após 100 s) na amostra.

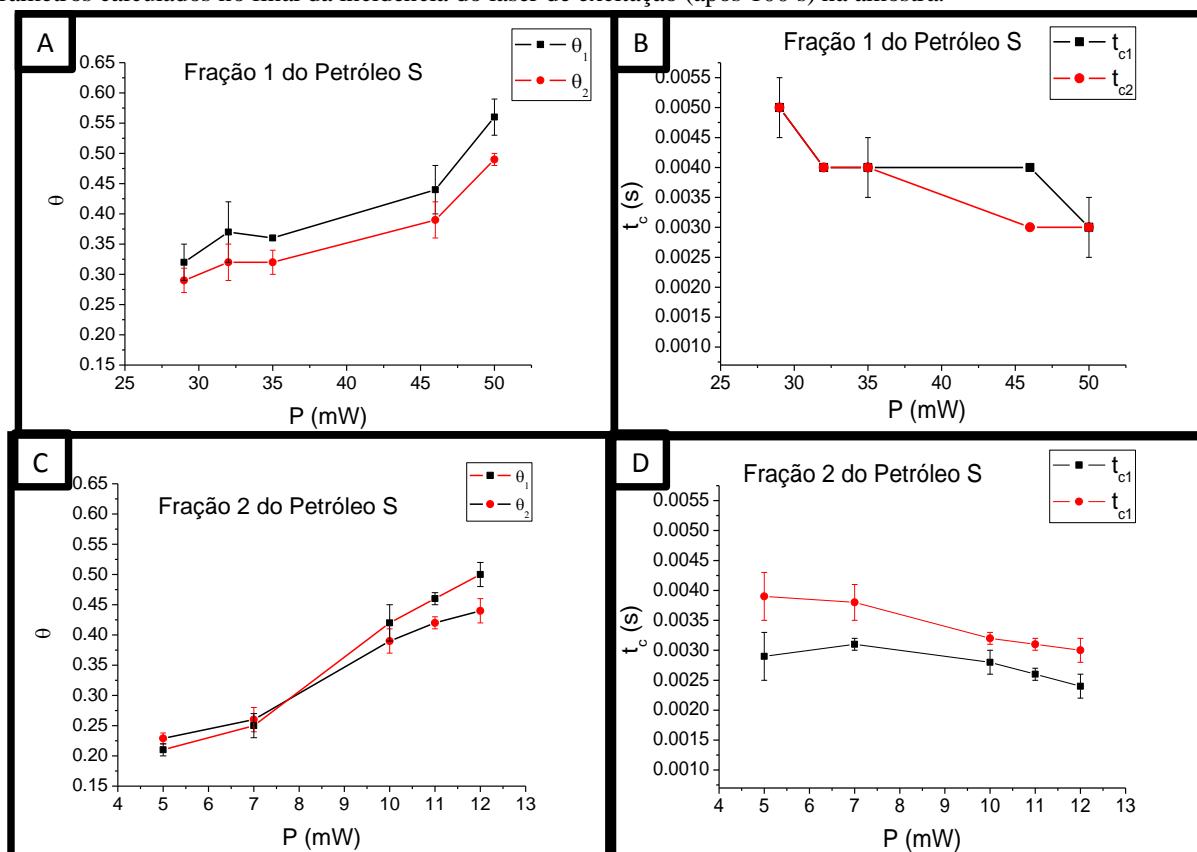


Figura 5.20 – Gráfico de θ e t_c em função da potência do laser de excitação para as frações 1 e 2 do petróleo S. θ_1 e t_{c1} correspondem aos parâmetros calculados no início da incidência do laser de excitação na amostra e θ_2 e t_{c2} correspondem aos parâmetros calculados no final da incidência do laser de excitação (após 100 s) na amostra.

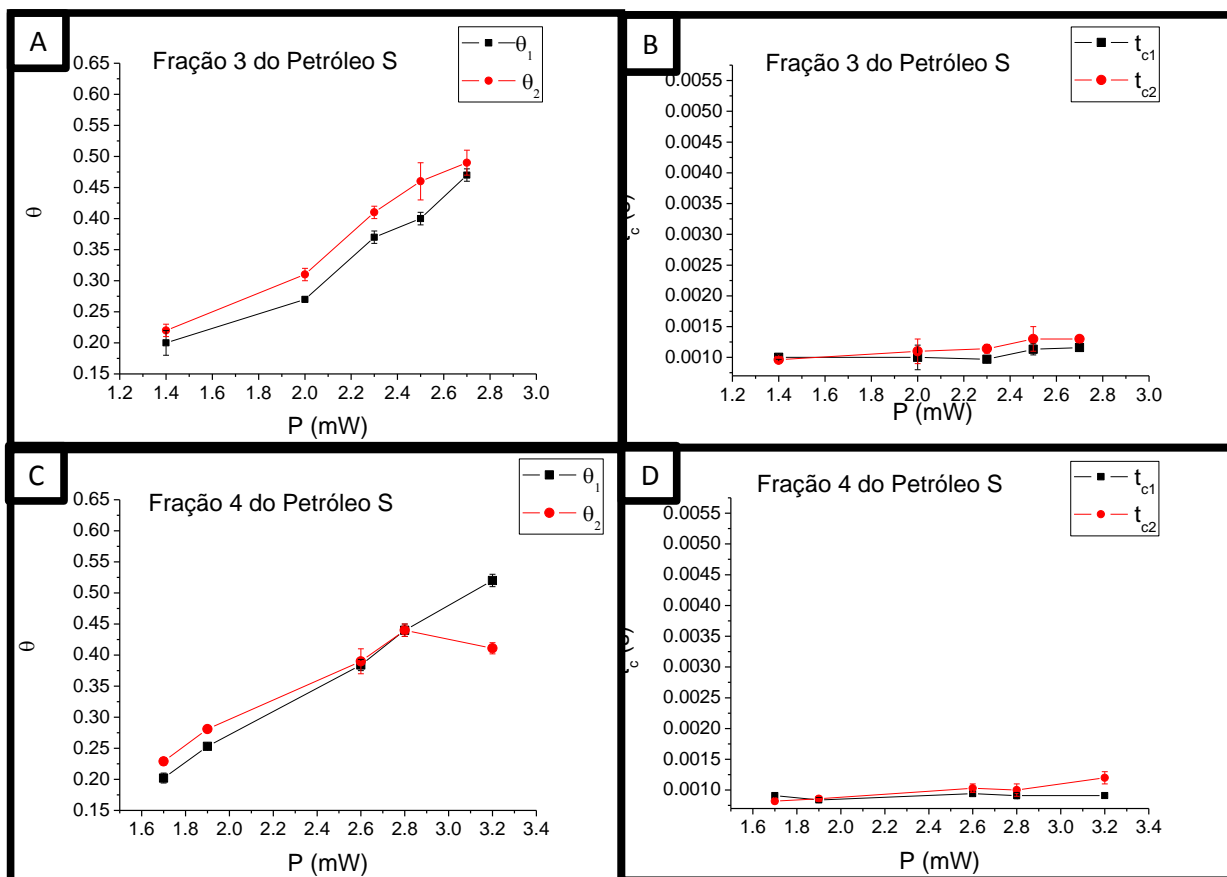


Figura 5.21 – Gráfico de θ e t_c em função da potência do laser de excitação para as frações 3 e 4 do petróleo S. θ_1 e t_{c1} correspondem aos parâmetros calculados no início da incidência do laser de excitação na amostra e θ_2 e t_{c2} correspondem aos parâmetros calculados no final da incidência do laser de excitação (após 100 s) na amostra.

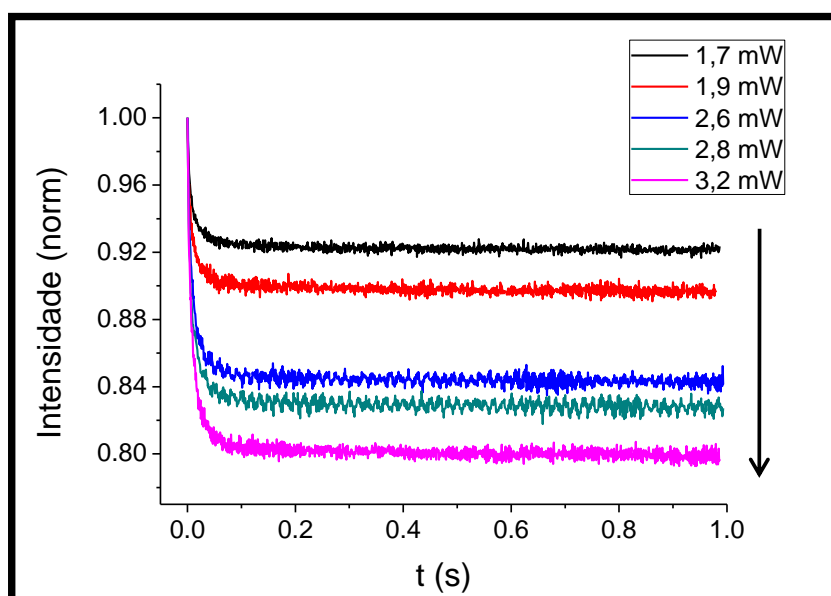


Figura 5.22 – Sinal de lente térmica da fração 4 do petróleo S para cada potência do laser de excitação. A seta indica o aumento do sinal de lente térmica com o aumento da potência.

A escolha da potência foi feita com base na redução do sinal de lente térmica entre 10 e 30% (Figura 5.23). Esta faixa de redução de sinal tem o melhor ajuste do modelo de lente térmica e uma relação sinal/ruído superior a 60. Observou-se que quanto maior o coeficiente de absorção

óptico (α) da amostra, menor tem que ser a potência para que o sinal de lente térmica não reduza mais do que 30%. As frações 3 e 4 do petróleo S (maiores teores de asfaltenos), juntamente com o petróleo S têm os maiores coeficientes de absorção óptica, necessitando de menores potências do laser de excitação para ter o mesmo sinal de lente térmica, seguidos da fração 2 e da fração 1, respectivamente (Figura 5.23).

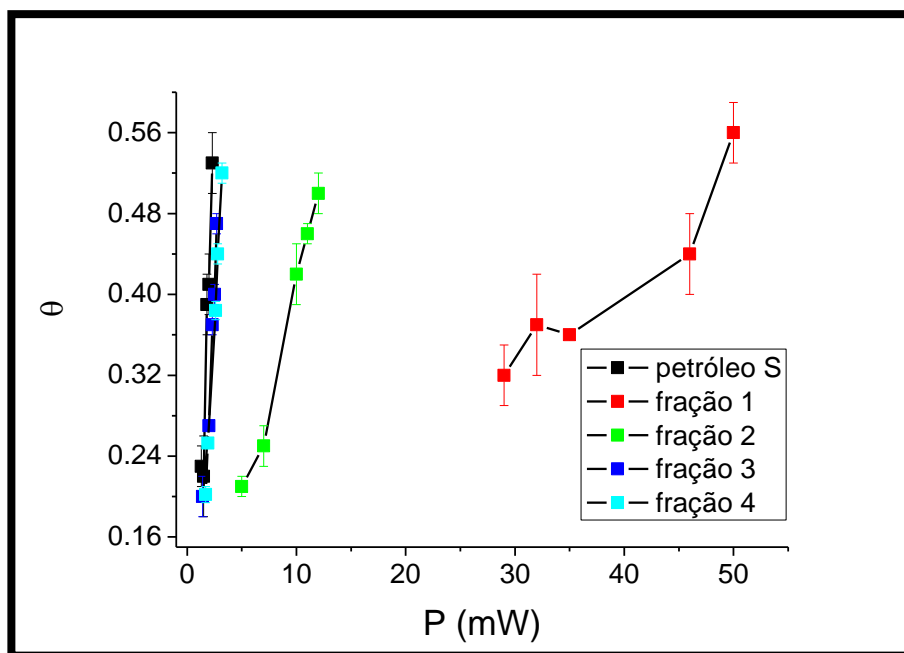


Figura 5.23 – Gráfico de θ em função da potência do laser de excitação do petróleo S e suas frações. Quanto maior o efeito de P em θ , maior o coeficiente de absorção óptica da amostra.

Os valores de t_c não variaram com a potência do laser de excitação dentro do erro experimental. As frações 1 e 2 do petróleo S tiveram os maiores valores de t_c enquanto que as frações 3 e 4 tiveram valores de t_c parecidos com o petróleo S puro (Figura 5.19 a 5.21). As frações 1 e 2 são as que tem mais parafinas e estas influenciam na capacidade calorífica (C_p) da amostra. Quanto maior C_p , maior será o valor de t_c .

No petróleo S, θ_2 foi maior do que θ_1 em baixas potências. O parâmetro θ está relacionado com dn/dT , α , φ e k , sendo que dn/dT varia pouco para os principais componentes do petróleo. Porém, t_{c1} não difere de t_{c2} com o tempo de irradiação em potência baixa, independente da amostra (Figura 5.19B). Isso implica em k constante durante a incidência do feixe laser. A mudança de θ ocorre devido variação da quantidade de luz absorvida (α) ou devido a variação da quantidade de luz emitida (φ).

Nas frações 1 e 2, θ_2 foi menor ou igual a θ_1 em potências baixas. Enquanto que nas frações 3 e 4, θ_2 foi maior ou igual a θ_1 , em pequenas potências (Figura 5.20).

A variação dos valores de θ_1 e θ_2 em cada fração é um indicativo de que houve mudança de composição da amostra na região de incidência do laser. Por meio da diferença entre os valores de θ para cada fração e para o petróleo puro pode verificar que o petróleo S puro foi o que apresentou maior mudança no valor de θ (Figura 5.19).

Na potência de 100 mW, o sinal de lente térmica reduz mais de 80 % e o modelo da difração de Fresnell não é bem ajustado, resultando em um valor de θ e t_c aparente (Figura 5.24).

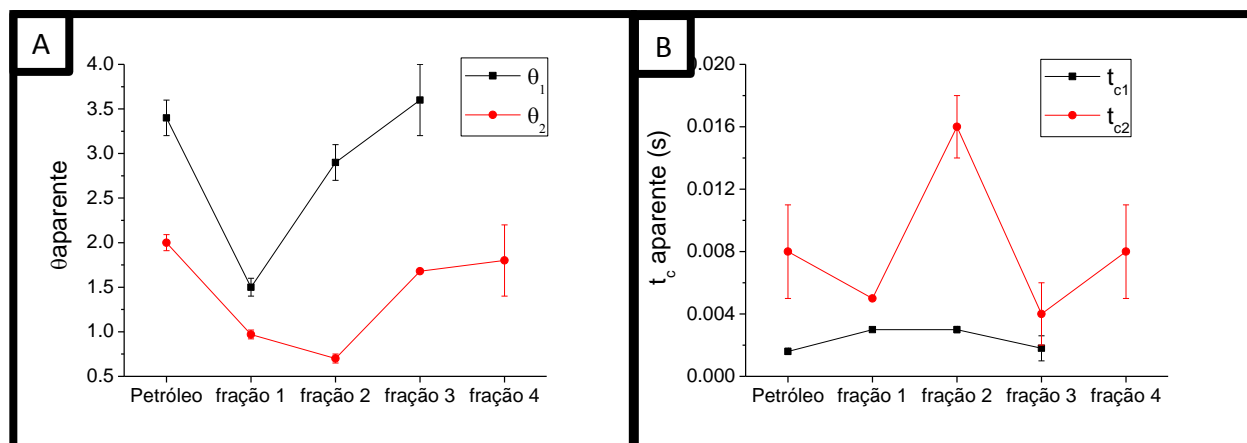


Figura 5.24 – Gráfico de θ e t_c na potência de 100 mW para o petróleo S e suas frações. θ_1 e t_{c1} correspondem aos parâmetros calculados no início da incidência do laser de excitação na amostra e θ_2 e t_{c2} correspondem aos parâmetros calculados no final da incidência do laser de excitação (após 100 s) na amostra.

Os valores de θ_1 foram maiores que os valores de θ_2 , independente da amostra, e $\Delta\theta$ foi maior na fração 3 do petróleo S. Os valores de t_{c1} foram maiores que os valores de t_{c2} , independente da amostra, e Δt_c foi maior para a fração 2 do petróleo S.

Os maiores valores de t_c pode estar relacionado a maiores quantidades de parafinas na região de incidência do laser. Portanto, em 100 mW, provavelmente houve aumento da concentração de parafinas na região de incidência do laser devido à migração de asfaltenos desta região.

O efeito Soret também foi monitorado nessas amostras. A aquisição desse sinal consiste em irradiar o feixe laser de excitação durante um período de tempo longo (acima de 100 s) e monitorar a mudança da divergência do feixe laser sonda. Um sinal típico de efeito Soret é mostrado na figura 5.25. Inicialmente há uma redução rápida na intensidade relativa do laser sonda e depois ocorre uma redução mais lenta até atingir um estado estacionário nos instantes superiores a 100 s. Esta queda mais lenta é principalmente devida à migração de partículas da região de incidência do laser.

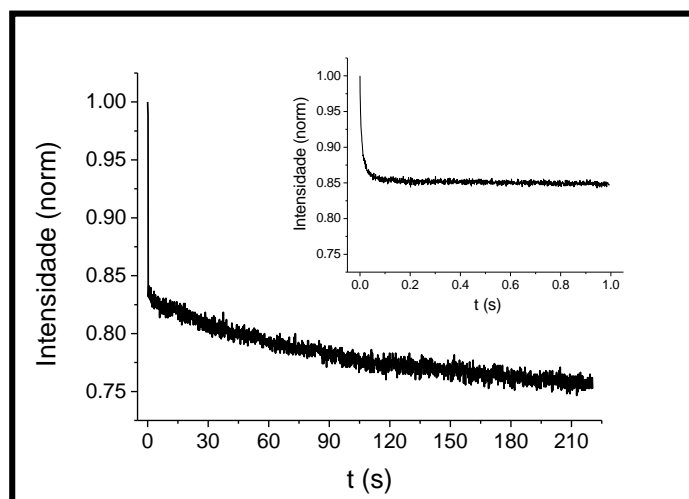


Figura 5.25 – Sinal Soret da fração 4 do petróleo S na potência de 2,6 mW. O sinal de lente térmica para a mesma amostra na mesma potência é mostrado no gráfico menor.

Antes de medir o sinal Soret para as amostras de petróleo e suas frações, a linha experimental foi testada utilizando soluções aquosas de três polietilenoglicóis com massas molares entre 200 e 400 g mol^{-1} . O sinal foi ajustado pela equação 5.1 e tanto o tempo de difusão mássica (t_D) como o fator de aumento de lente térmica por efeito de difusão de massa (θ') foram adquiridos juntamente com t_c e θ .

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \theta \left(\frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{19,2}{86,76(t_c/t) + 14,77} \right) \right) - \theta' \left(\left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{(2n-1)\pi} \sin \left(\frac{(2n-1)\pi}{2} \right) \exp \left(-(2n-1)^2 \frac{t}{t_D} \right) \right] \right) \quad (\text{Equação 5.1})$$

O tempo de difusão mássica está relacionado com o raio hidrodinâmico médio (r_H) das partículas que se movimentaram em função do gradiente de temperatura estabelecido pela incidência do laser na amostra (Equação 5.2).

$$t_D = \frac{1,18 \times 10^{-8} \eta r_H}{k_b T} \quad (\text{Equação 5.2})$$

em que η é a viscosidade dinâmica e k_b é a constante de Boltzmann [Georges 2003].

Com o aumento da massa molar de PEG houve um maior valor de t_D (Figura 5.26) correspondendo ao encontrado na literatura [Georges 2003]. O raio hidrodinâmico está relacionado com o volume da molécula e a camada de solvatação. Nos PEGs, há uma grande camada de solvatação quando o solvente é a água e algumas moléculas de PEG podem se aglomerar envolvendo um número maior ainda de moléculas de água, fazendo uma rede de ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio que aumenta de acordo com o tamanho do polímero (Figura 5.27B).

Simulação molecular feita no software Spartan[®] mostrou que o raio para cada molécula de PEG é menor do que o seu raio hidrodinâmico (cerca de 3 a 7 vezes), sendo necessário um número expressivo de moléculas de PEG e água para formar o aglomerado (Figura 5.27B).

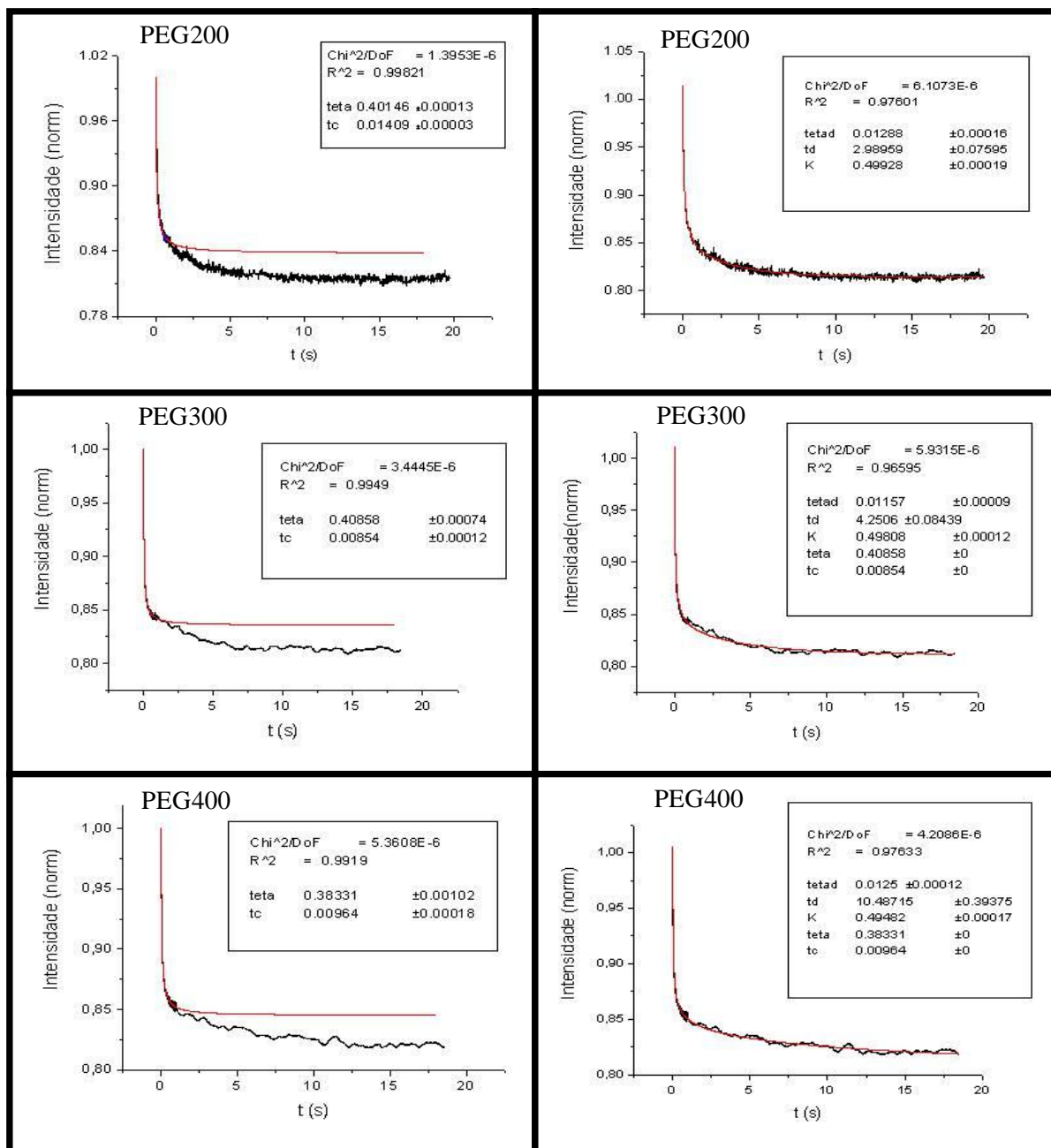


Figura 5.26 – Sinal Soret de PEGs dissolvidos em água comparado com o sinal de lente térmica. Quanto maior a massa molar do PEG, maior o tempo de difusão mássico (t_D).

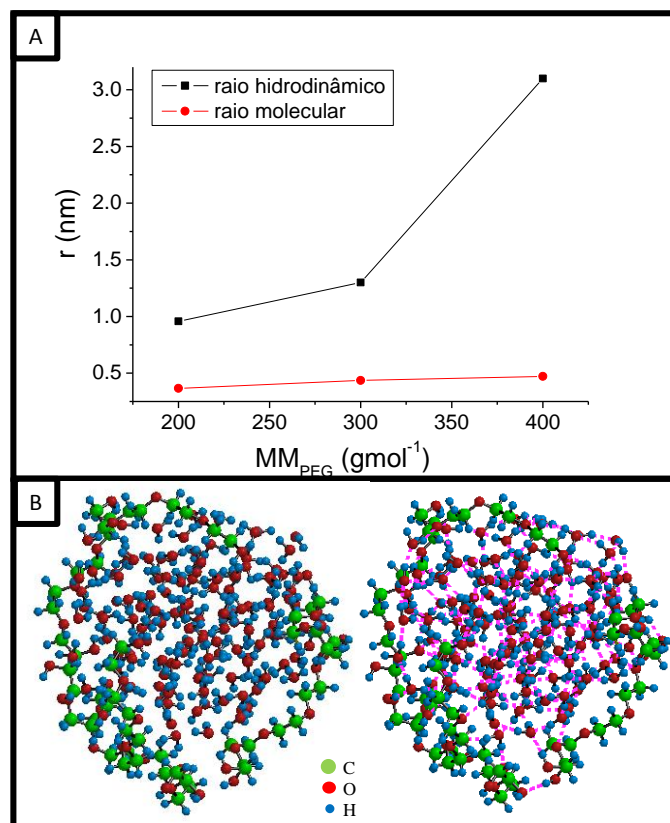


Figura 5.27 – (A) Raio hidrodinâmico e raio molecular em função da massa molar de PEGs. Quanto maior a massa molar do PEG, maior a diferença entre o raio hidrodinâmico e o raio molecular. (B) Aglomerado formado por 7 moléculas de PEG300 e 150 moléculas de água. Os traços tracejados indicam a formação de ligação de hidrogênio.

O efeito Soret foi medido nos petróleos E e S (Figura 5.28). O raio hidrodinâmico médio dos aglomerados presentes no petróleo foi medido utilizando a equação 5.2. Como o petróleo E se comporta como um fluido newtoniano, a viscosidade dinâmica é a mesma independente da taxa de cisalhamento. No petróleo S, a tensão de cisalhamento varia não linearmente com relação à taxa de cisalhamento, portanto para calcular o raio hidrodinâmico foi necessário aplicar um modelo de dinâmica de fluido baseado na lei de Casson, estimando a viscosidade dinâmica como sendo 0,14 Pa.s a 20 °C (Figura 5.8).

Devido à agregação de cristais parafínicos, o sistema dispersivo contendo parafina em um meio disperso não-polar exibe um comportamento reológico não-newtoniano [Remisov, 2000]. A curva de fluxo experimental para o petróleo altamente parafínico pode ser descrito pela equação de Casson (Equação 5.3).

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta} \times \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (\text{Equação 5.3})$$

em que τ é a tensão de cisalhamento, τ_c é o rendimento de estresse e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento.

Este modelo descreve o comportamento de um fluido plástico não linear melhor do que os modelos de Bingham, Herschel-Bulkley e Ostwald [Remisov, 2000].

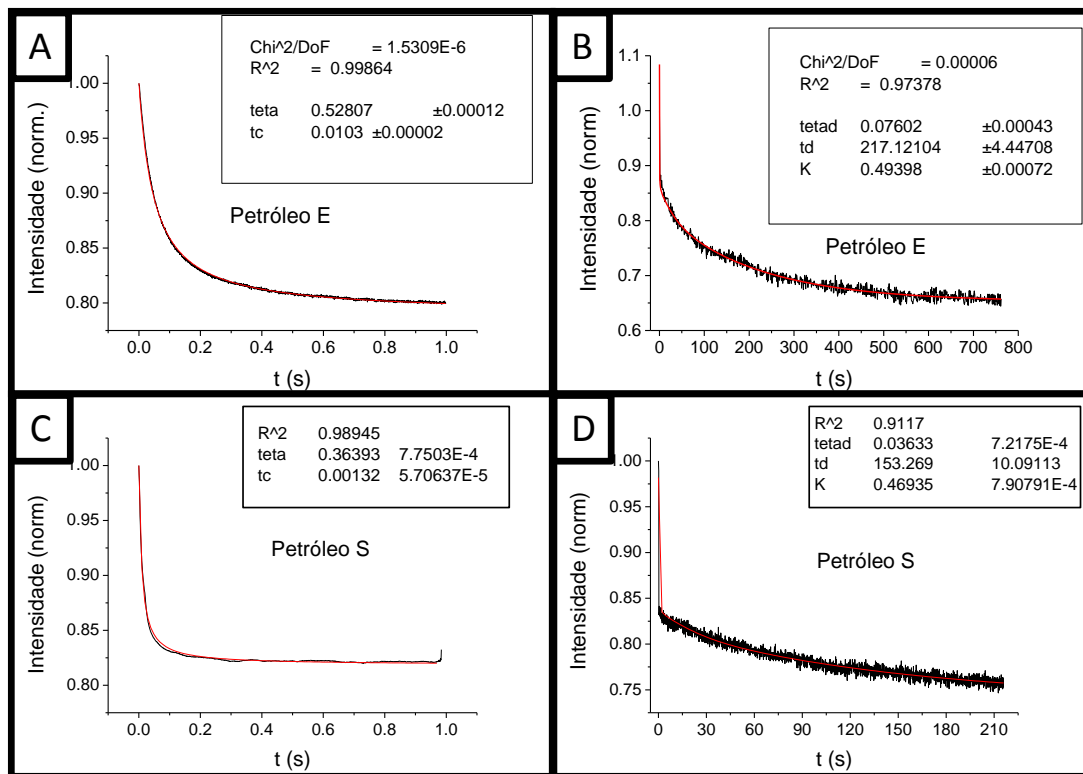


Figura 5.28 – Sinal de lente térmica (A e C) e sinal Soret (B e D) do petróleo E (A e B) e do petróleo S (C e D).

O raio hidrodinâmico do petróleo E calculado pela equação 5.2 (1,4 nm) foi maior do que o raio hidrodinâmico do petróleo S (0,4 nm). No petróleo, os maiores agregados moleculares são formados por asfaltenos que são solvatados por parafinas [Garcia, 2000]. Como o raio hidrodinâmico depende da massa molar da partícula que está migrando e da camada de solvatação, é de se esperar que quanto maior for o teor de parafinas (hidrocarbonetos saturados sólidos a 25°C) e o tamanho do aglomerado asfáltico, maior será o raio hidrodinâmico da partícula que se difunde.

Com o petróleo S foi avaliada a influência da potência do laser de excitação no sinal Soret. A faixa de potência é classificada em duas regiões: a primeira região é de potências baixas em que o modelo de difração de Fresnell e o modelo de difusão mássica se aplicam (~ 10 mW), já a segunda região corresponde a potências altas ou críticas (~100 mW) em que esses modelos não funcionam e o sinal Soret é invertido (Figuras 5.29 a 5.31).

A inversão do sinal Soret implica na mudança de sinal de θ' (Equação 5.4).

$$\theta' = \frac{k_T}{T} \frac{dn}{dC} \quad (\text{Equação 5.4})$$

Em que k_T é a taxa de difusão térmica (D_T/D_m), também conhecido como coeficiente Soret (S_T), dn/dC é o gradiente do índice de refração dependente da concentração.

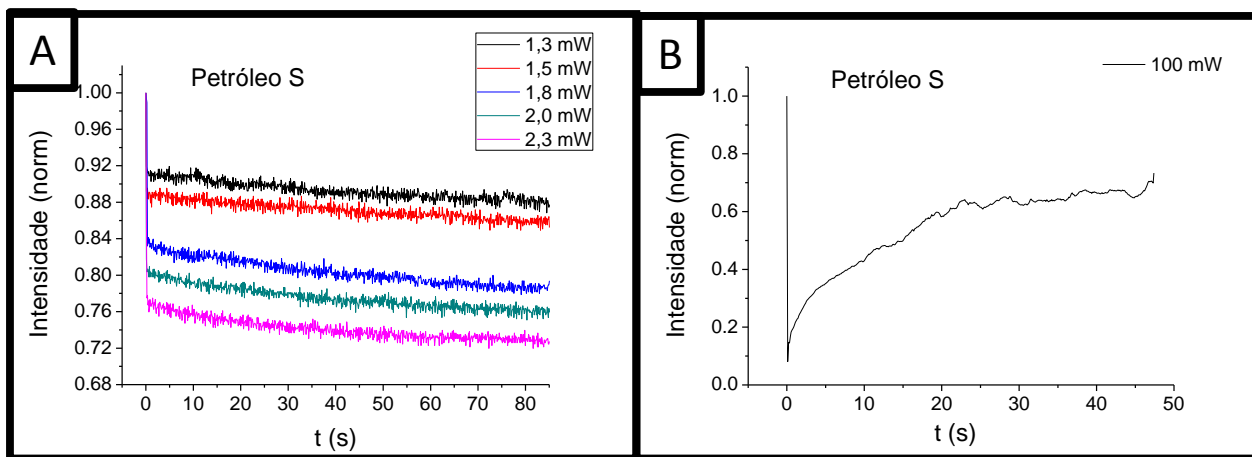


Figura 5.29 – Sinal Soret do petróleo S em várias potências. (A) Potências inferiores ao valor crítico e (B) potência superior ao valor crítico.

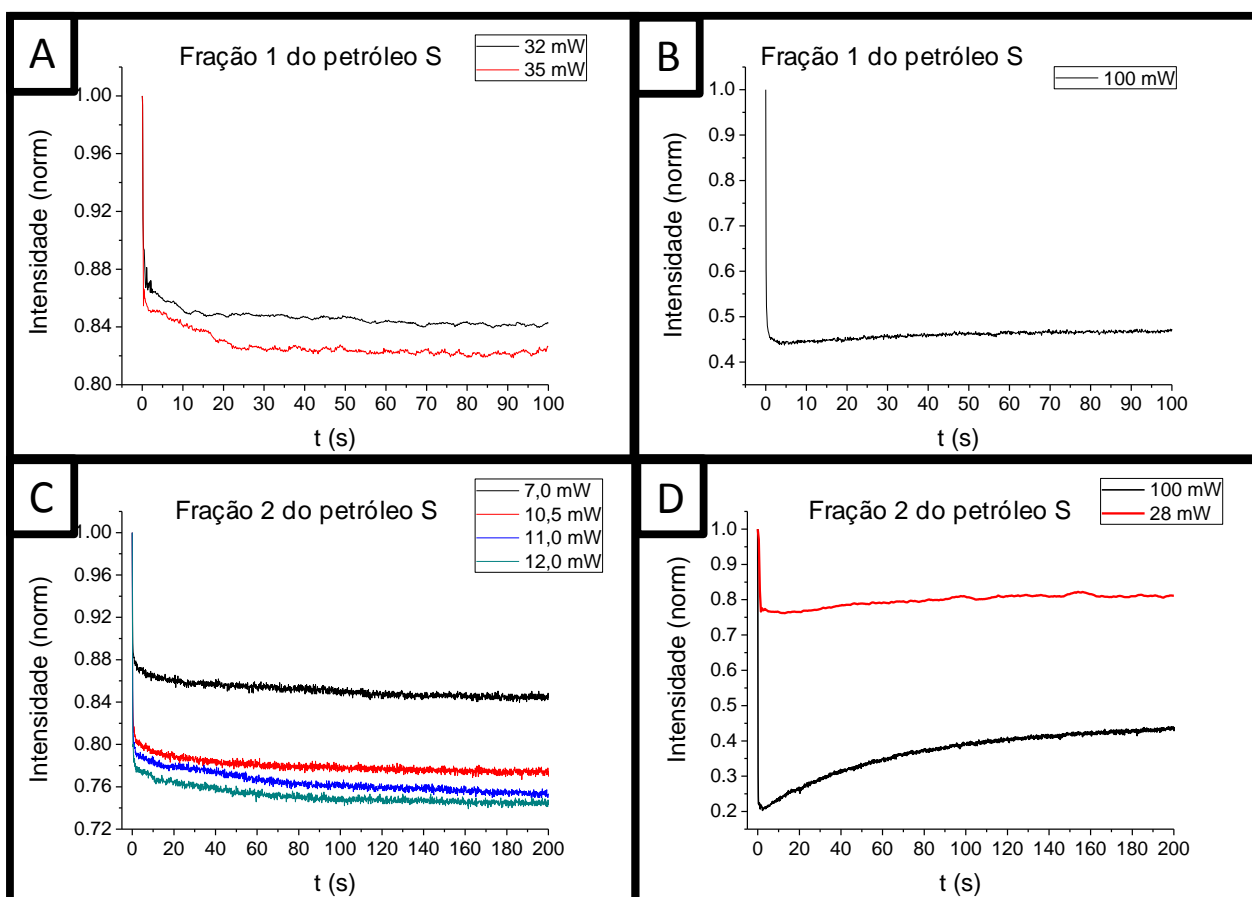


Figura 5.30 – (A) Sinal Soret da fração 1 do petróleo S em várias potências inferiores ao valor crítico; (B) Sinal Soret da fração 1 do petróleo S na potência de 100 mW; (C) Sinal Soret da fração 2 do petróleo S em várias potências inferiores ao valor crítico; (D) Sinal Soret da fração 2 do petróleo S em várias potências superiores ao valor crítico.

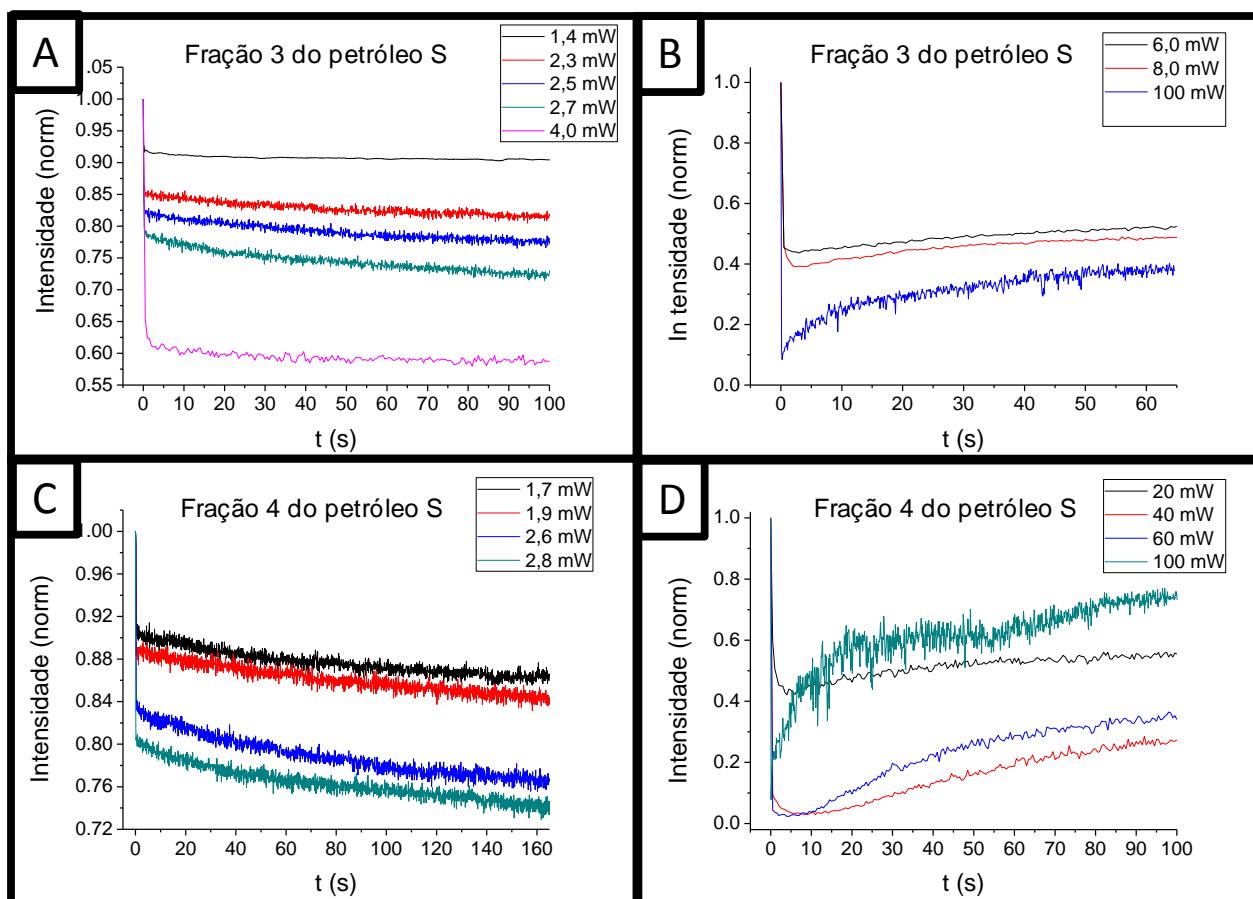


Figura 5.31 – (A) Sinal Soret da fração 3 do petróleo S em várias potências inferiores ao valor crítico; (B) Sinal Soret da fração 3 do petróleo S em várias potências superiores ao valor crítico; (C) Sinal Soret da fração 4 do petróleo S em várias potências inferiores ao valor crítico; (D) Sinal Soret da fração 4 do petróleo S em várias potências superiores ao valor crítico.

Concomitantemente ao sinal Soret, foi monitorada a intensidade de fluorescência em função do tempo de irradiação (Figura 5.32 a 5.34). Dependendo da potência do laser de excitação, a intensidade da fluorescência não diminuiu, se manteve constante ou aumentou com o tempo de irradiação. No petróleo S, a fração 1 rica em saturados foi a que teve redução do sinal de fluorescência independente da potência. Na fração 2 também houve redução da intensidade de fluorescência a partir de 10,5 mW. Nas frações 3 e 4, ricas em asfaltenos, a intensidade da fluorescência aumentou com o tempo de irradiação, principalmente em potências baixas. Isto pode ser atribuído ao efeito do filtro interno ou ao processo de desagregação provocado pelo alto rendimento quântico fluorescente dos asfaltenos.

Durante o monitoramento da intensidade de fluorescência foram registrados vários espectros de fluorescência instantâneos na potência do laser de excitação em 100 mW (Figura 5.35 a 4.39). O espectro de fluorescência do petróleo com excitação em 488,0 nm possui três máximos com faixas de comprimento de onda de 530 a 536 nm (banda 1), 592 a 602 nm (banda 2) e 691 a 705 nm (banda 3), respectivamente, sendo as duas primeiras bandas de maior intensidade do que a última. No petróleo S, a intensidade relativa da banda 1 e 2 é reduzida com o tempo enquanto que

a intensidade relativa da banda 3 aumenta. Na fração 1 do petróleo S, as intensidades das bandas 2 e 3 aumentam com o tempo enquanto que a intensidade da banda 1 permanece constante. Na fração 2 do petróleo S, a intensidade da banda 1 diminui com o tempo enquanto a intensidade da banda 3 aumenta, mantendo a banda 2 constante. Na fração 4, ocorre o inverso da fração 2. Essas variações nas intensidades das bandas dos espectros de fluorescência instantâneos estão relacionadas à mudança de concentração de agregados fluorescentes na região de incidência do laser.

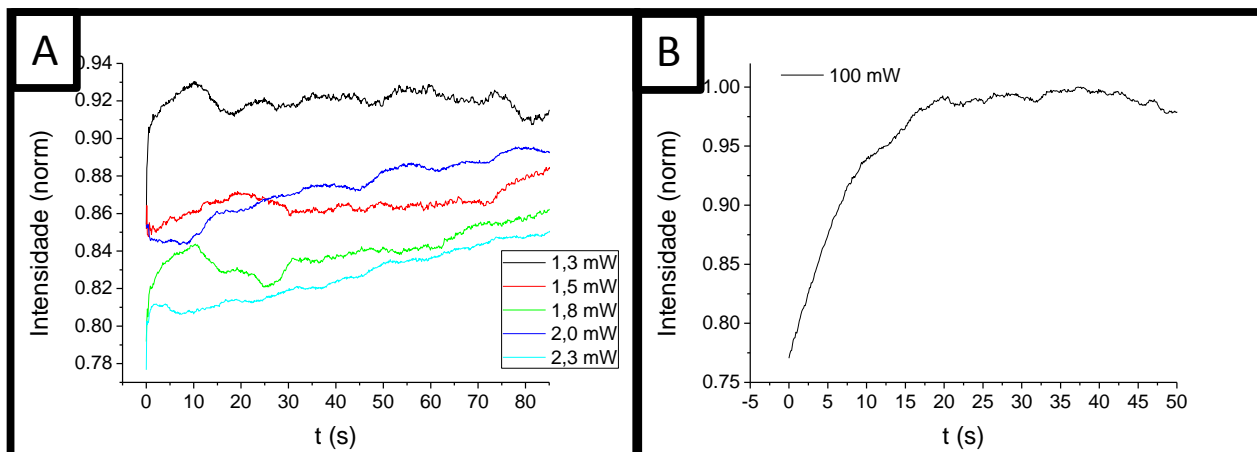


Figura 5.32– Sinal de LIF_{irr} do petróleo S em várias potências. (A) Potências inferiores ao valor crítico e (B) potência superior ao valor crítico.

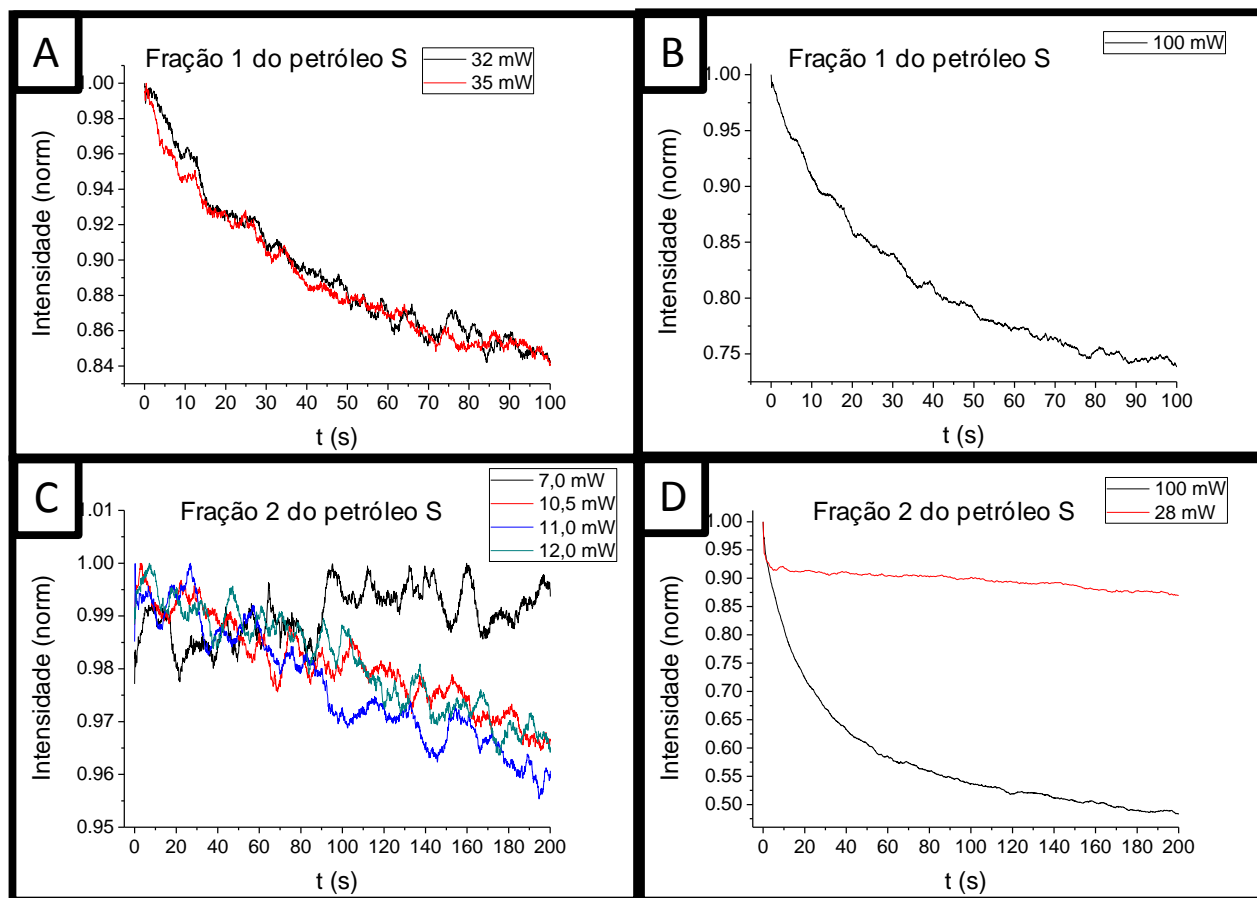


Figura 5.33 – Sinal de LIF_{irr} da fração 1 (A) e (B) e da fração 2 (C) e (D) do petróleo S em várias potências. (A) e (C) Potências inferiores ao valor crítico; (B) e (D) potências superiores ao valor crítico.

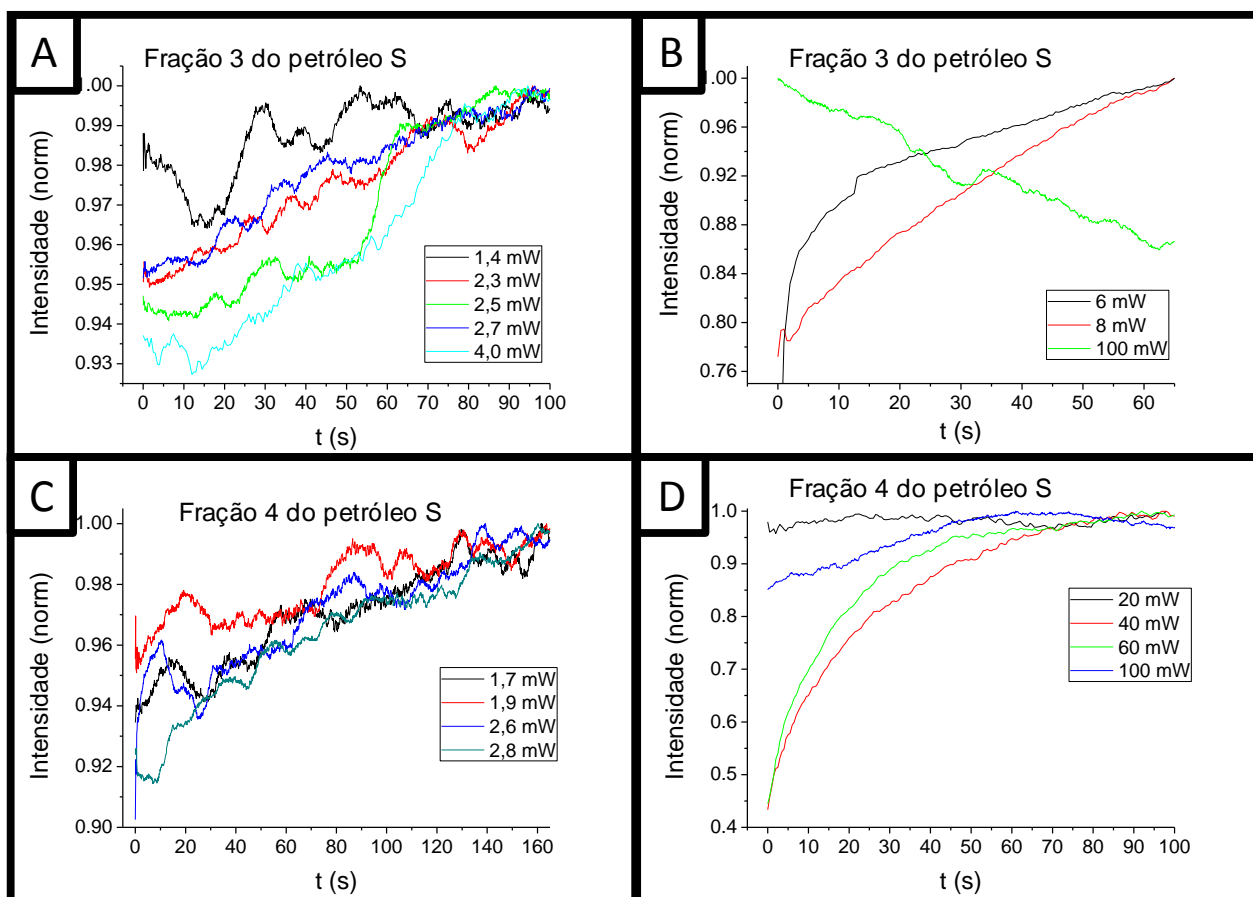


Figura 5.34 – Sinal de LIF_{III} da fração 3 (A) e (B) e da fração 4 (C) e (D) do petróleo S em várias potências. (A) e (C) Potências inferiores ao valor crítico; (B) e (D) potências superiores ao valor crítico.

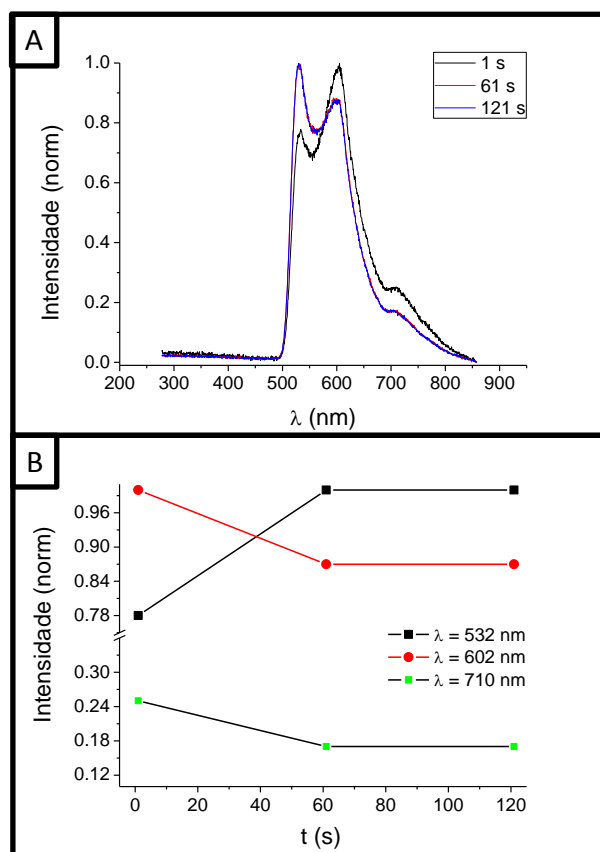


Figura 5.35 – (A) Espectro de fluorescência do petróleo S em intervalo de tempo de 60 s durante a irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. (B) Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação.

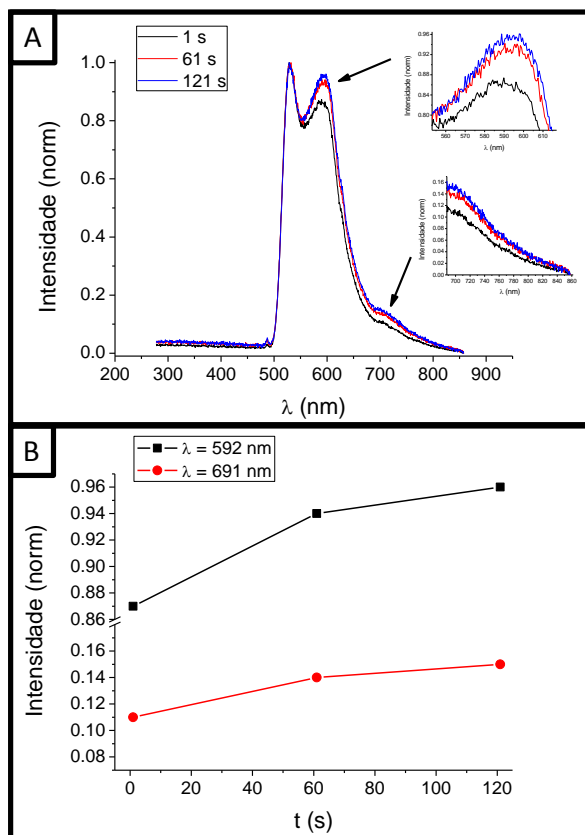


Figura 5.36 – (A) Espectro de fluorescência da fração 1 do petróleo S em intervalo de tempo de 60 s durante a irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. As regiões ampliadas correspondem às duas bandas que tiveram a intensidade relativa modificada com o tempo nos comprimentos de onda de 592 e 691 nm. (B) Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação.

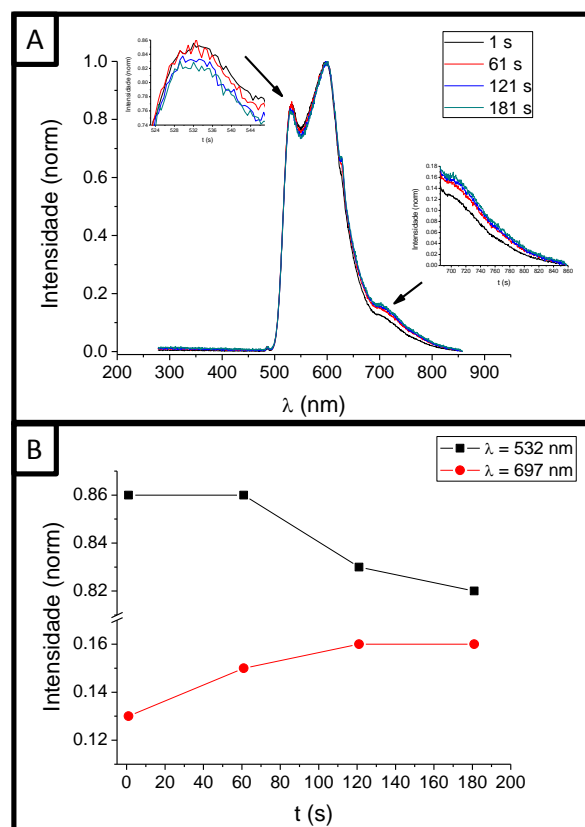


Figura 5.37 – (A) Espectro de fluorescência da fração 2 do petróleo S em intervalo de tempo de 60 s durante a irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. As regiões ampliadas correspondem às duas bandas que tiveram a intensidade relativa modificada com o tempo nos comprimentos de onda de 532 e 697 nm. (B) Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação.

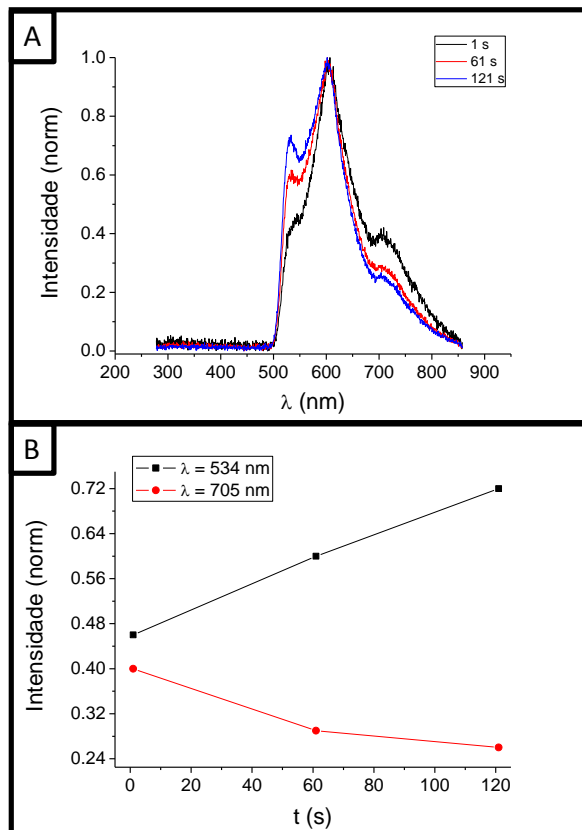


Figura 5.38 – (A) Espectro de fluorescência da fração 3 do petróleo S em intervalo de tempo de 60 s durante a irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. (B) Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação.

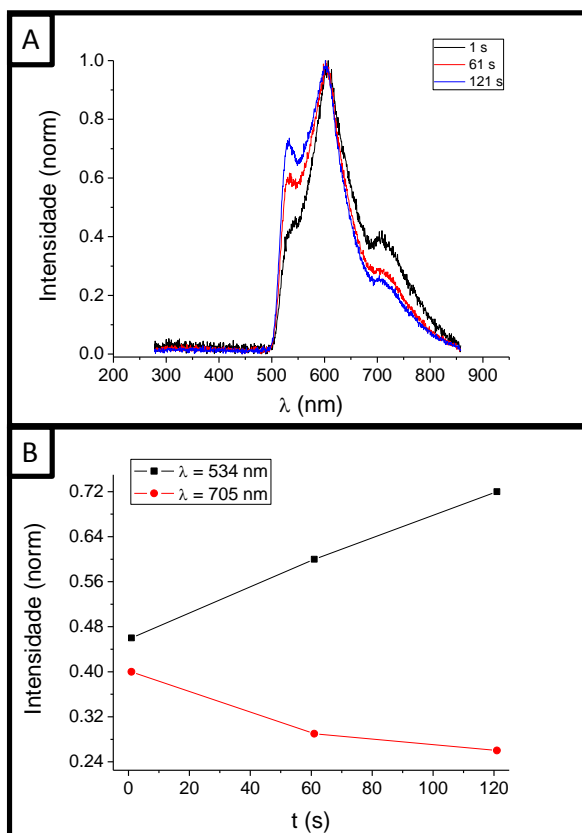


Figura 5.39 – (A) Espectro de fluorescência da fração 4 do petróleo S em intervalo de tempo de 60 s durante a irradiação do laser de excitação na potência de 100 mW. (B) Intensidade relativa dos máximos das bandas de fluorescência em função do tempo de irradiação.

6 Considerações Finais

6.1 A mudança da Intensidade da Fluorescência Emitida pelo Petróleo durante a Incidência de Laser

Foi visto em experimentos anteriores realizados no LabLaser que quando um pequeno filme de petróleo é irradiado por um laser com comprimento de onda entre 458 e 526 nm, a intensidade da fluorescência emitida pelo petróleo varia com o tempo, mesmo mantendo a potência da radiação constante durante o tempo de irradiação. Foi verificado que esse efeito depende principalmente da potência do feixe laser e, de forma menos acentuada, do comprimento de onda do laser [Quintella, 2003].

A intensidade da fluorescência emitida pelo petróleo pode permanecer constante, aumentar ou diminuir com o tempo de irradiação do feixe laser de excitação. Essa diferença de comportamento da variação de intensidade de fluorescência é função da concentração de fluoróforos na amostra e da potência do laser de excitação. O aumento da potência do laser de excitação aumenta a energia de maior número de fluoróforos, porém nem sempre há maior emissão de fluorescência. Isso ocorre porque o meio pode propiciar desativações não-radiativas nos fluoróforos, e conseqüentemente, maior quantidade de calor será liberada.

O parâmetro θ da equação de lente térmica é um indicativo do quanto de calor é liberado pelos fluoróforos. Quanto maior o valor de θ , maior pode ser a taxa de desativação não radiativa do fluoróforo. Comparando os valores de θ_1 (início da incidência do laser) e θ_2 (após 100 s de incidência do laser), verifica-se que, quando $\theta_1 > \theta_2$, a intensidade de fluorescência reduz-se com o tempo (Figura 5.19 a 5.21). A redução de θ pode significar diminuição da concentração de fluoróforos ou redução da emissão por cada fluoróforo na região de incidência do laser.

Cada amostra tem tipos e quantidades de cromóforos diferentes. Quanto maior o valor de θ para uma determinada amostra significa que maior será a absorbância, considerando a potência do laser de excitação constante. Ao calcular o produto entre θ e P, pode-se comparar o quanto de energia foi absorvida por cada amostra. Quanto maior o valor do produto entre θ e P, mais luz será absorvida pela amostra na potência P. O produto θ e P está relacionado com a mudança do sinal de fluorescência. Quando o produto θ e P é menor do que 0,30 mW, a intensidade de fluorescência permanece constante. Se o produto entre θ e P estiver entre 0,70 e 2 mW, a intensidade da fluorescência aumenta com o tempo de irradiação. Apenas quando o produto θ e P é superior a 4 mW, a intensidade de fluorescência aumenta inicialmente e depois reduz com o tempo, seguindo

uma função pulso (Equação 6.3) ou um decaimento exponencial de primeira ou segunda ordem (Equação 6.2).

Vários fatores podem contribuir com a variação de intensidade de fluorescência. Entre eles se destacam: 1) as reações fotoquímicas; 2) os processos de transferência de energia; 3) a formação de complexos no estado fundamental ou no estado excitado; 4) o efeito de filtro interno; 5) a migração de fluoróforos [Lakowicz, 1999; Duhr, 2004].

A fotodecomposição de fluoróforos naturais do petróleo ocorre, porém em 488 nm (2,54 eV) não há energia suficiente para romper ligações químicas entre os principais elementos que são responsáveis pela fluorescência de diversas moléculas, tais como, carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais de transição. Mesmo em contato com fotocatalisadores como o dióxido de titânio, é necessário um comprimento de onda na região de 300 nm para decompor os fluoróforos naturais do petróleo [Jeon, 2005; Zioli, 2003].

Alguns fluoróforos são termo-sensíveis, ou seja, variam a intensidade de fluorescência dependendo da temperatura porque na medida em que a temperatura aumenta, reduz o rendimento quântico fluorescente das moléculas. Isto ocorre devido ao acréscimo da agitação térmica que favorece a redução de energia interna por colisões e desdobramento de modos vibracionais, rotacionais e translacionais (Figura 6.1) [Duhr, 2004]. Os fluoróforos presentes no petróleo não são muito termo-sensíveis. A intensidade da fluorescência do petróleo S reduz em 7 % quando a temperatura varia de 23,4 °C a 34,3 °C (Figura 6.2). Isso ocorre porque os fluoróforos encontrados no petróleo são derivados de anéis policíclicos aromáticos com pequenas ramificações que não possuem muitos graus de liberdade de movimentos para favorecer uma transferência de energia não-radiativa [Andreatta, 2005].

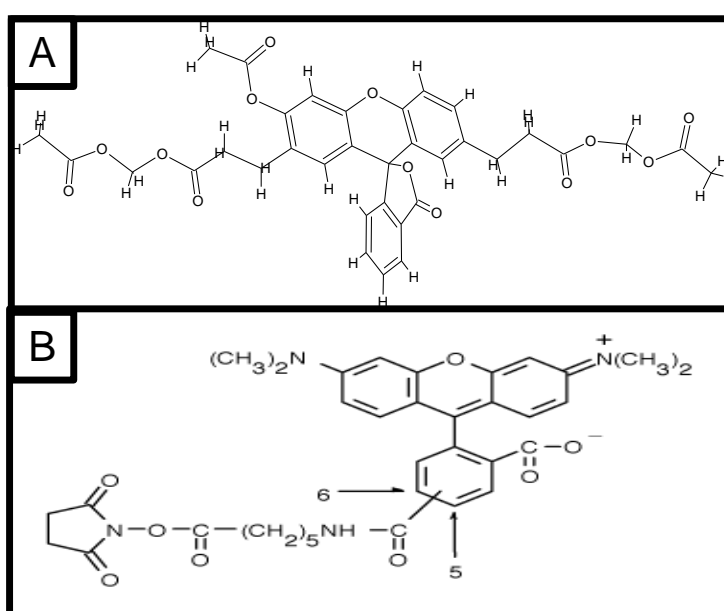


Figura 6.1 - Fluoróforos termo-sensíveis utilizados por Duhr e colaboradores [Duhr, 2004]. (A) 2',7'-bis-(2-carboxietil)-5-(e-6)-carboxifluoresceína (BCECF), (B) 6-(tetrametilrodamina-5-(e-6)-carboxamido) ácido hexanóico, succinimidil éster (TAMRA).

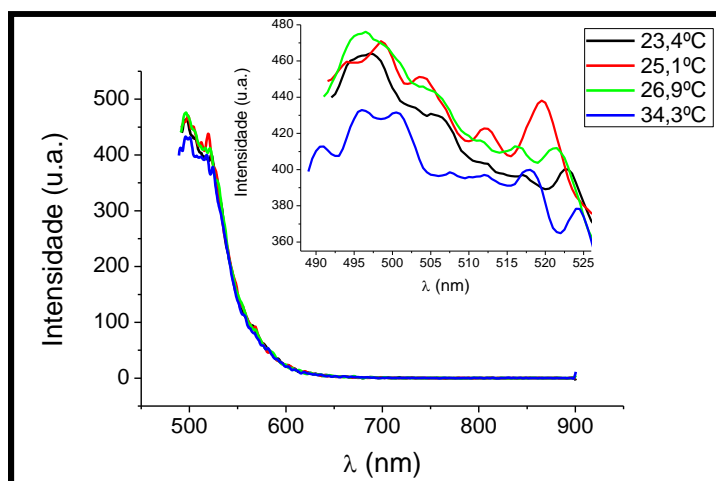


Figura 6.2 – Espectros de fluorescência do petróleo S em várias temperaturas.

A transferência de energia de uma molécula no estado excitado para uma molécula no estado fundamental ocorre desde que haja superposição entre os espectros de absorção molecular e fluorescência molecular. A taxa de transferência de energia de uma molécula doadora e uma molécula receptora depende do tempo de decaimento da fluorescência e da distância que separa estas moléculas. Muitas vezes em uma mesma molécula pode haver transferência de energia de uma parte para outra [Fung, 1978].

No petróleo ocorre superposição dos espectros de absorção e emissão (Figura 6.3). A falta de simetria entre os espectros é inerente do número de fluoróforos e cromóforos diferentes presentes no petróleo. Considerar que o conjunto de cromóforos aceptores e receptores são provenientes de uma mesma fonte (no caso o petróleo) e que o acoplamento entre os momentos de dipolo ocorre em tempos superiores a 100 s significa que há moléculas no petróleo com massas molares acima de 10000 gmol^{-1} como as proteínas. Como já abordado, vários estudos tem demonstrado que as maiores moléculas presentes no petróleo estão na fase asfáltica e tem massas molares em torno de 700 gmol^{-1} , bem inferior à massa molar de macromoléculas biológicas [Andreata, 2005].

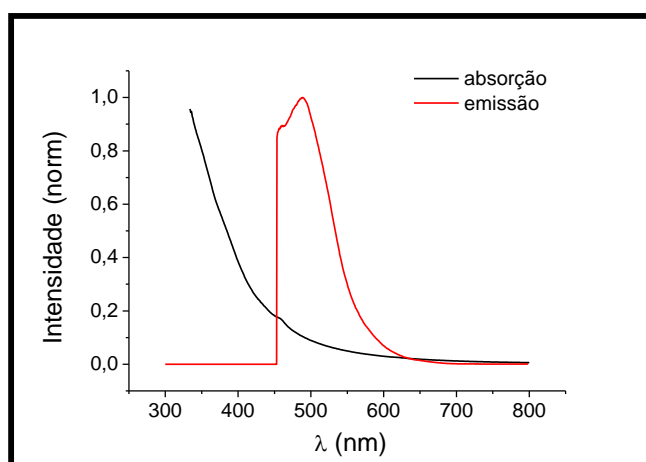


Figura 6.3 – Espectros de absorção e emissão da fração asfáltica do petróleo S. O comprimento de onda de excitação foi 488,0 nm.

Na medida em que os fluoróforos presentes no petróleo absorvem o feixe laser ocorre um aquecimento local devido à transferência de energia não radiativa dos fluoróforos para o meio. O gradiente de temperatura estabelecido em alguns milissegundos induz a formação de um gradiente de concentração porque a solubilidade de muitas substâncias depende da temperatura. Como os fluoróforos presentes no petróleo são, em grande parte os asfaltenos, poucos solúveis em uma matriz parafínica, uma pequena mudança na temperatura ($< 1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) é suficiente para provocar um gradiente de concentração e influenciar na intensidade de fluorescência emitida em função do tempo. A movimentação dos aglomerados demora em estabelecer o equilíbrio. A velocidade de variação da intensidade de fluorescência vai depender do tamanho da partícula em movimento, da solubilidade e da viscosidade do meio [Duhr, 2004].

Em muitas amostras de petróleo, a intensidade de fluorescência começou a crescer e depois diminuiu com o tempo de incidência do laser. Uma explicação plausível deste fenômeno corresponde ao efeito do filtro interno. Como uma parte do espectro de absorção do petróleo superpõe uma parte do espectro de fluorescência (Figura 6.3), a fluorescência emitida pelas primeiras camadas moleculares é absorvida em parte pelas camadas mais internas, reduzindo a intensidade da fluorescência. Quando ocorre o gradiente de temperatura, os fluoróforos são mais solubilizados na região de incidência do laser, aumentando a distância entre eles. O aumento da distância provoca uma redução do efeito de filtro interno porque a fluorescência emitida pelas primeiras camadas não é mais absorvida pelos fluoróforos vizinhos. Ao continuar incidindo o laser, aumenta a distância entre os fluoróforos devido ao gradiente de concentração, já que parte dos fluoróforos começa a se distanciar da região de incidência do laser, reduzindo a intensidade da fluorescência (Figura 6.4).

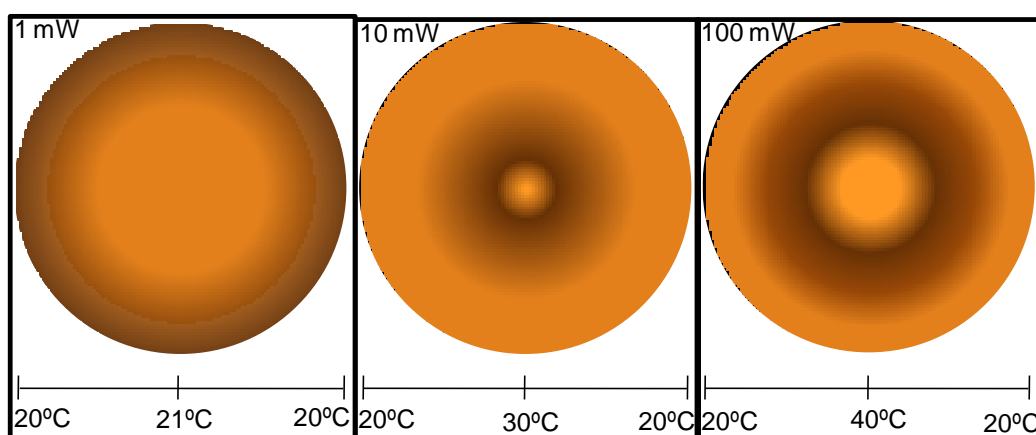


Figura 6.4 – Representação do gradiente de concentração na amostra de petróleo produzido pelo gradiente de temperatura gerado pela incidência do laser de excitação em três potências diferentes.

Outra explicação para o mesmo fenômeno seria a migração de fluoróforos para a região do laser depois que o gradiente de concentração é estabelecido, aumentando mais ainda a concentração de fluoróforos na região de incidência do laser. Este efeito é pouco provável visto

que para evitar o filtro interno em medidas de fluorescência em solução é necessário dissolver o petróleo em um solvente em concentrações inferiores a $0,01 \text{ gL}^{-1}$. Ou seja, o aumento da concentração de fluoróforos na região de incidência do laser reduziria a intensidade da fluorescência devido ao efeito do filtro interno.

A transformação de aglomerados fluorescentes resulta em mudanças no espectro de fluorescência. Dímeros e trímeros emitem fluorescência com comprimento de onda maior do que o respectivo monômero [Bojarski, 1999]. A intensidade de fluorescência em cada pico muda com o tempo de incidência do laser de excitação. No petróleo S e nas frações resinosa e asfáltica, houve um aumento na intensidade do pico de maior energia (532 nm) enquanto que as intensidades nos outros picos reduziram (602 e 710 nm) (Figura 5.35 a 5.39). Provavelmente houve a desagregação de fluoróforos com o tempo. Na fração saturada houve um aumento da intensidade dos dois picos de menor energia enquanto o pico de maior energia permaneceu constante (Figura 5.36). Esta mudança está mais relacionada à agregação de fluoróforos. Situação similar ocorreu na fração aromática (Figura 5.37).

A movimentação de fluoróforos da região de incidência do feixe laser no filme de petróleo juntamente com o processo de formação de aglomerados e o efeito do filtro interno parecem ser os principais fenômenos relacionados com a mudança de intensidade de fluorescência.

6.2 Correlação entre o Sinal de Fluorescência e o Efeito Soret

O efeito Soret consiste na variação do índice de refração proveniente do gradiente de concentração. Quando a amostra possui aglomerados moleculares, este efeito é conhecido como termoforese.

O acompanhamento do efeito Soret concomitante à intensidade de fluorescência ajuda a tornar mais claro o que está ocorrendo com o petróleo durante a incidência do laser. Há dois motivos pelo qual não há sinal Soret em um determinado meio. Primeiro, quando a variação de temperatura for pequena, conseqüentemente não haverá gradiente de concentração suficiente para afetar o índice de refração do meio. Segundo, se os componentes presentes na amostra tiverem a mesma massa molar que a matriz, não há como diferenciar a variação no índice de refração com o tempo proveniente do gradiente de temperatura ou do gradiente de concentração porque ambos irão ocorrer na mesma ordem de grandeza temporal. Mas se o gradiente de temperatura é suficiente para induzir um gradiente de concentração e há espécies grandes o suficiente para migrar de uma região quente para uma região fria ou vice-versa, ocorrerá o efeito Soret.

A termoforese pode ser negativa ou positiva e isto está relacionado com o gradiente de temperatura. Em altas temperaturas em que hidrocarbonetos saturados dissolvem os asfaltenos, ocorre o comportamento termofóbico, ou seja, os agregados migram para a região fria. Ao

diminuir a temperatura, ocorre a redução de solubilidade de asfaltenos em hidrocarbonetos saturados, reduzindo a migração de asfaltenos para a região quente. Ambos os fenômenos acontecem no intuito de reduzir a energia interfacial [Iacopini, 2003; Ruckenstein, 1981].

Pelo balanço energético, quanto maior o sinal de fluorescência (S_F), menor o sinal de lente térmica (S_{LT}) enquanto a intensidade de luz absorvida (I_α) permanecer constante (Equação 6.1).

$$I_\alpha = S_F + S_{LT} \quad (\text{Equação 6.1})$$

Este comportamento de sinal de fluorescência e sinal de lente térmica não ocorre no petróleo puro e nas frações resinosas e asfálticas. Na medida em que o laser incide nessas amostras, a absorção de luz gera aquecimento que separa os fluoróforos, reduzindo o efeito de filtro interno, aumentando a fluorescência do meio. O afastamento dos fluoróforos gera um gradiente de concentração responsável por aumentar o sinal Soret (termoforese positivo).

Nas frações saturadas e aromáticas, há poucos fluoróforos, sendo que na medida em que se aumenta o aquecimento, a migração de fluoróforos reduz a intensidade de fluorescência, mas forma o mesmo gradiente de concentração que aumenta o sinal Soret.

A potência do laser de excitação influencia muito na intensidade de fluorescência porque, dependendo da variação de temperatura, pode ocorrer mudança de fase de componentes do petróleo. Por meio da análise de DSC se verificou que independente da amostra de petróleo ocorre a formação de um pico endotérmico referente à mudança de fase na faixa de 40 °C. Portanto, independente da amostra, quando o laser de excitação está a 100 mW, ocorre uma redução na intensidade de fluorescência com o tempo. O feixe laser a 100 mW aumenta a temperatura no local de incidência em média 20 °C, dependendo do caminho óptico, da densidade, do coeficiente de absorção, do rendimento quântico fluorescente e da capacidade calorífica do petróleo. A mudança de fase nesta faixa de temperatura reduz a quantidade de fluoróforos da região de incidência do laser e torna nítido pela diferença de coloração apresentada entre a região de incidência do laser e a região vizinha. Enquanto que a primeira região fica mais clara, a segunda região fica mais escura do que a tonalidade natural da amostra (Figura 6.5).

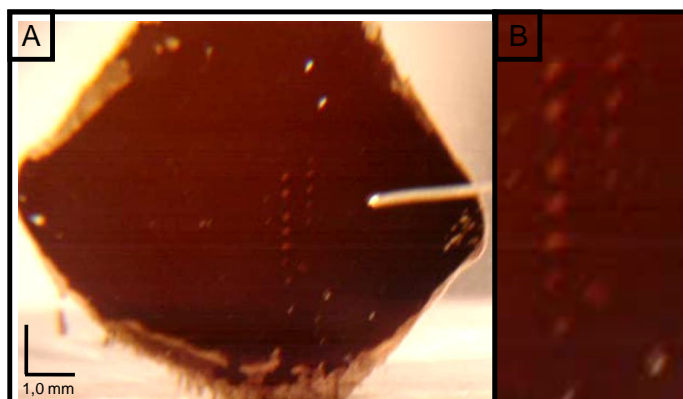


Figura 6.5 – (A) Foto da célula de vidro com petróleo S após ser irradiado com o laser de excitação na potência de 100,0 mW. (B) Região ampliada 10 vezes mostrando o contraste de cores associado à presença de aglomerados asfálticos.

A formação de um anel concêntrico na região de incidência do laser em uma célula de vidro com 50 μm de espessura é explicada com um mecanismo de três etapas envolvendo convecção térmica e termoforese:

- 1) aglomerados asfáltênicos são repelidos do centro aquecido por termoforese lateral;
- 2) a convecção térmica quebra a simetria e transporta os aglomerados asfáltênicos para a região inferior;
- 3) os aglomerados asfáltênicos são repelidos pelas laterais do limite de aquecimento gaussiano dentro de um anel de acumulação (Figura 6.6) [Braun_2002].

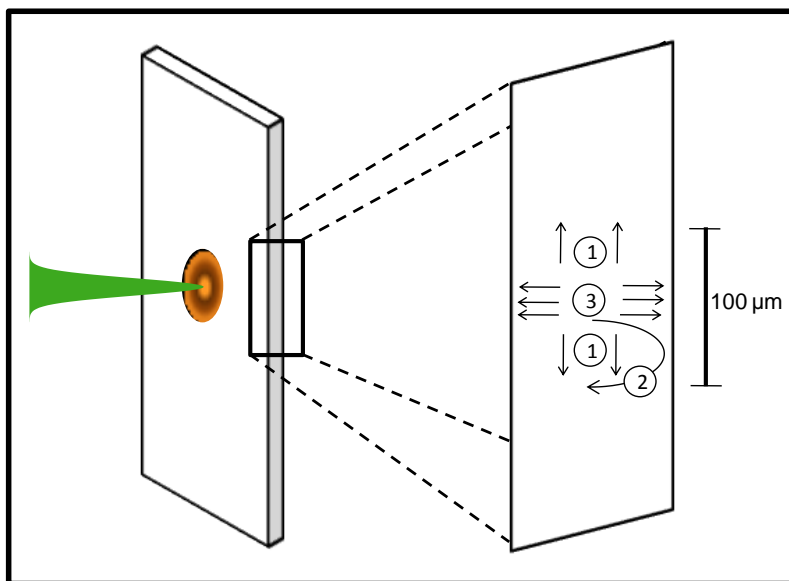


Figura 6.6 – Representação do mecanismo termoforético que ocorre na célula com petróleo quando irradiada pelo laser de excitação. As setas indicam o movimento das partículas mais pesadas. (1) e (3) São movimentos termoforéticos enquanto que (2) é o movimento convectivo. Adaptado de uma referência [Braun, 2002]

Quando a potência é alta, a equação 6.1 também não funciona porque vários componentes do petróleo começam a mudar de fase, principalmente os saturados que passam a migrar para a região de incidência do laser, solvatando os asfaltenos e modificando os aglomerados. O sinal de fluorescência e o sinal Soret são reduzidos devido à migração do agregado formado. Nas frações resinosa e asfáltênic e no petróleo S puro, a mudança de fase continua reduzindo o efeito do filtro interno, pela desagregação de asfalteno, posterior solvatação com os saturados e migração do asfalteno solvatado (Figura 6.7).



Figura 6.7 – Representação do mecanismo termoforético e formação de aglomerados que ocorre na célula com petróleo quando irradiada pelo laser de excitação. (1) formação de aglomerados, (2) migração de aglomerados, (3) desagregação de aglomerados e (4) migração de fluoróforos. Adaptado do trabalho de Braun e colaboradores [Braun, 2002].

6.3 O significado do tamanho do agregado em petróleo

Estudos de reologia aplicados em petróleos concluíram que o teor de asfalteno determina o aumento do comportamento não-Newtoniano, principalmente pela presença de estruturas mesoscópicas supramoleculares. O petróleo pode ser considerado um sistema coloidal e moléculas de asfaltenos e resinas são os dois maiores componentes utilizados na construção de nanoagregados que se unem por atrações fracas, formando micelas [Yudin, 2005].

Geralmente, uma agregação pode envolver dois tempos característicos: um tempo de difusão e um tempo de agregação. Se o tempo de difusão é bem maior que o tempo de agregação, a cinética de agregação é limitada pela difusão. Quando o tempo de agregação é bem maior que o tempo de difusão, a cinética de agregação é determinada pela taxa de agregação.

Em baixas potências ocorre preferencialmente a migração de aglomerados porque não há energia suficiente para formar o gradiente de concentração necessário à mudança de composição de fase dentro do sistema coloidal. O sinal Soret ou termoforético pode ser interpretado como resultante da migração de aglomerados asfáltênicos da região de incidência do laser para a vizinhança. Por meio da Equação 5.2 pode-se calcular o raio hidrodinâmico que para o petróleo E foi 1,4 nm e para o petróleo S foi 0,4 nm. A grande diferença entre os raios hidrodinâmicos está associada à reologia do petróleo. O petróleo E é um fluido newtoniano que possui os aglomerados asfáltênicos estabilizados pelo teor e pelo tipo de saturados dispersos. O petróleo S é um fluido não-newtoniano e o teor de saturados provoca instabilidade nos aglomerados asfáltênicos.

Várias estruturas moleculares têm sido propostas como modelos de asfaltenos e o que estas estruturas têm em comum é que são feitas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com cerca de sete anéis, apresentando um ou mais heteroátomo, e algumas ramificações alquílicas [Machín, 2005; Akhmetov, 2002; Lee, 1999; Ancheyta, 2003]. Esta unidade asfáltênica tem massa molar média de 700 g mol^{-1} e um volume de $0,5 \text{ nm}^3$, ou seja um raio molecular médio de 0,5 nm (Figura 6.8A). Quando esta unidade asfáltênica está na presença de metais lábeis como vanádio IV e níquel II e na presença de enxofre formando ponte entre cadeias alquílicas, ocorre a união de cerca de quatro unidades asfáltênicas formando um aglomerado asfáltênico (Figura 6.8B). Os aglomerados asfáltênicos encontrados na literatura possuem massa molar média de 2800 g mol^{-1} e um volume cerca de $2,3 \text{ nm}^3$ o que dá um raio de 0,8 nm. Quando esses aglomerados asfáltênicos são solvatados por hidrocarbonetos saturados, seu volume pode aumentar atingindo o valor encontrado para o petróleo E (Figura 6.8C). A solvatação por hidrocarbonetos saturados ocorre principalmente na região da cavidade asfáltênica.

Em altas potências ocorre tanto a migração de aglomerados como a sua desagregação simultaneamente. A equação 5.2 já não descreve o fenômeno e o efeito Soret passa a ser invertido.

A inversão do efeito Soret com o aumento da temperatura foi observado anteriormente em soluções aquosas de proteínas. Iacopini e col. têm justificado esta mudança pela inversão de movimento de termofílico para termofóbico induzido por efeitos hidrofóbicos [Iacopini, 2003]. A mesma inversão foi vista para moléculas de DNA em temperatura inferior a 2,0 °C, independente do tamanho da cadeia, sendo atribuída à mudança do sinal na entropia de hidratação, forçando a migração a ocorrer no sentido contrário [Duhr, 2006].

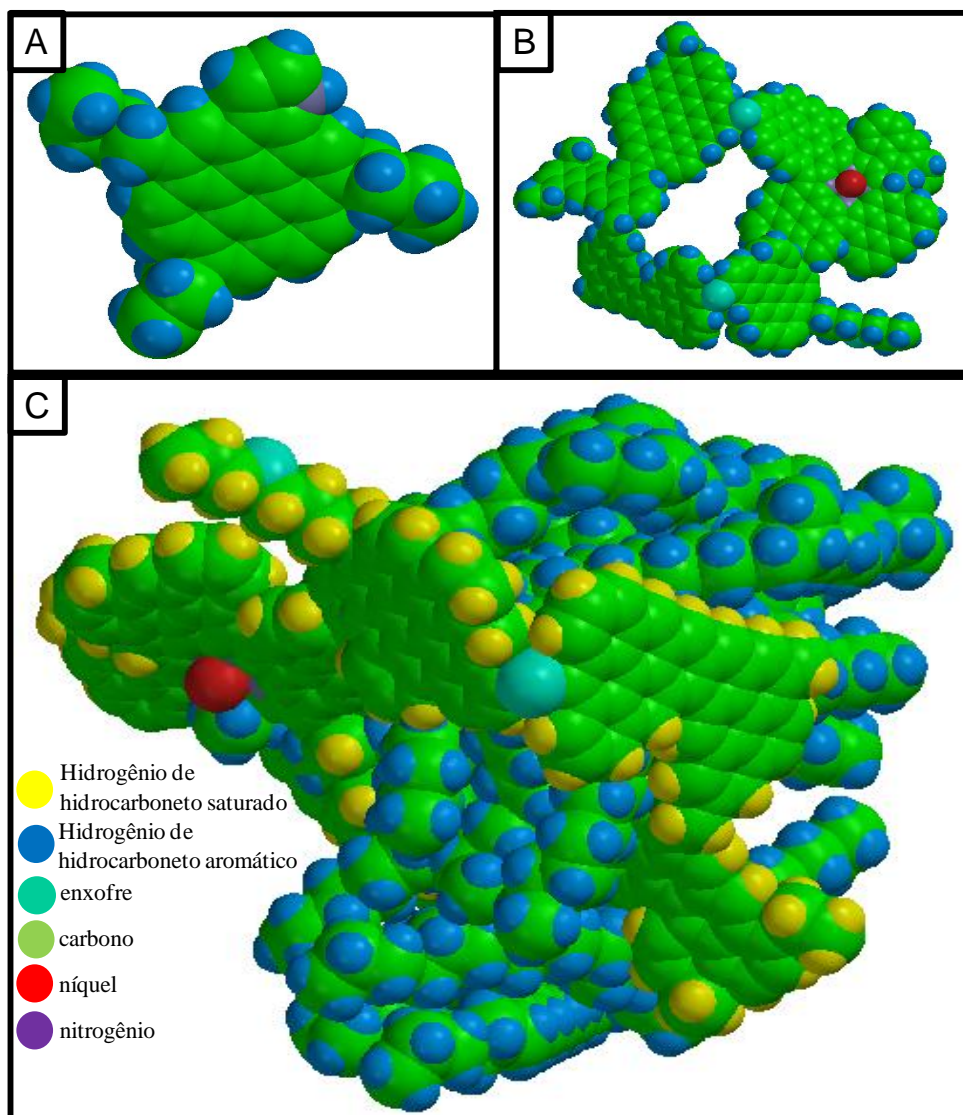


Figura 6.8 – (A) Unidade asfáltênica. (B) Aglomerado asfáltênico. (C) Aglomerado asfáltênico solvatado por 10 moléculas de $C_{14}H_{30}$ e 10 moléculas de $C_{25}H_{52}$.

Em amostras de petróleo é a primeira vez que este efeito tem sido observado. Durante a incidência do laser deve ocorrer a migração de várias espécies que se reorganizam na medida em que se movimentam devido à complexidade da amostra. O sinal de fluorescência ajuda a entender o que pode estar ocorrendo com mais detalhes que o efeito Soret porque o sinal Soret independe da estrutura que está absorvendo a luz e o sinal da fluorescência depende da estrutura molecular que está emitindo luz. No petróleo S, a fluorescência aumenta inicialmente até 33 s e depois decai com um tempo de 200 s. Nas frações saturada, aromática e resinosa, a fluorescência diminui com

o tempo com um decaimento exponencial de segunda ordem, sendo que t_1 ocorre entre 17 s e 34 s enquanto que t_2 ocorre entre 115 s e 132 s. A fluorescência na fração asfáltica aumenta nos primeiros 32 s e depois decai com um tempo de 202 s (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Tempos calculados a partir do ajuste da curva experimental pelas equações 5.2 e 5.3 para o petróleo S e suas frações.

| Amostra | t_1 (s) | t_2 (s) |
|--------------------------|-----------|-----------|
| Petróleo S | 33 ↑ | 200 |
| Saturados do petróleo S | 18 ↓ | 131 |
| Aromáticos do petróleo S | 17 ↓ | 115 |
| Resinas do petróleo S | 34 ↓ | 183 |
| Asfaltenos do petróleo S | 32 ↑ | 202 |

O sinal de fluorescência foi ajustado com a equação de decaimento exponencial de segunda ordem (Equação 5.2) e com a equação que representa um pulso (Equação 6.3) (Figura 6.9 a 6.11).

$$\frac{I_F}{I_{F0}} = A_1 e^{-\frac{t}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{t_2}} \quad (\text{Equação 6.2})$$

$$\frac{I_{LT}}{I_{LT0}} = A \left(1 - e^{-\frac{t-t_0}{t_1}} \right)^P e^{-\frac{t-t_0}{t_2}} \quad (\text{Equação 6.3})$$

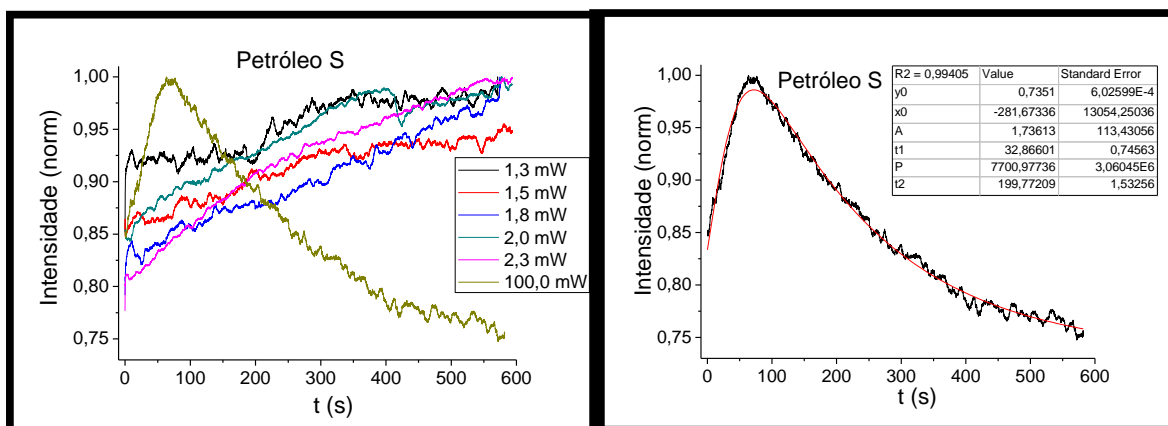


Figura 6.9 – (A) Sinal de fluorescência do petróleo S em função do tempo e em várias potências. (B) Ajuste da função pulso no sinal de fluorescência a 100 mW.

O valor de t_1 está associado ao tempo de mudança de fase e estabelecimento do gradiente de concentração enquanto t_2 está relacionado com a migração de aglomerados fluorescentes da região de incidência do laser. Tanto a mudança de fase como o movimento termofóbico contribui para o efeito Soret negativo (Figuras 5.29 a 5.31). A fluorescência aumenta ou diminui com t_1 dependendo do efeito do filtro interno provocado pela grande concentração de asfalto no petróleo S e na fração asfáltica.

O valor de t_2 se aproxima do tempo de difusão mássica para o petróleo S (153 s), sendo que o raio hidrodinâmico varia pouco com relação à fração de petróleo correspondente (Tabela 6.1).

O tempo de difusão mássica (t_D) foi maior no petróleo S puro e nas frações 3 e 4, por conterem as unidades asfáltênicas em concentração suficientemente grande para a formação de aglomerados.

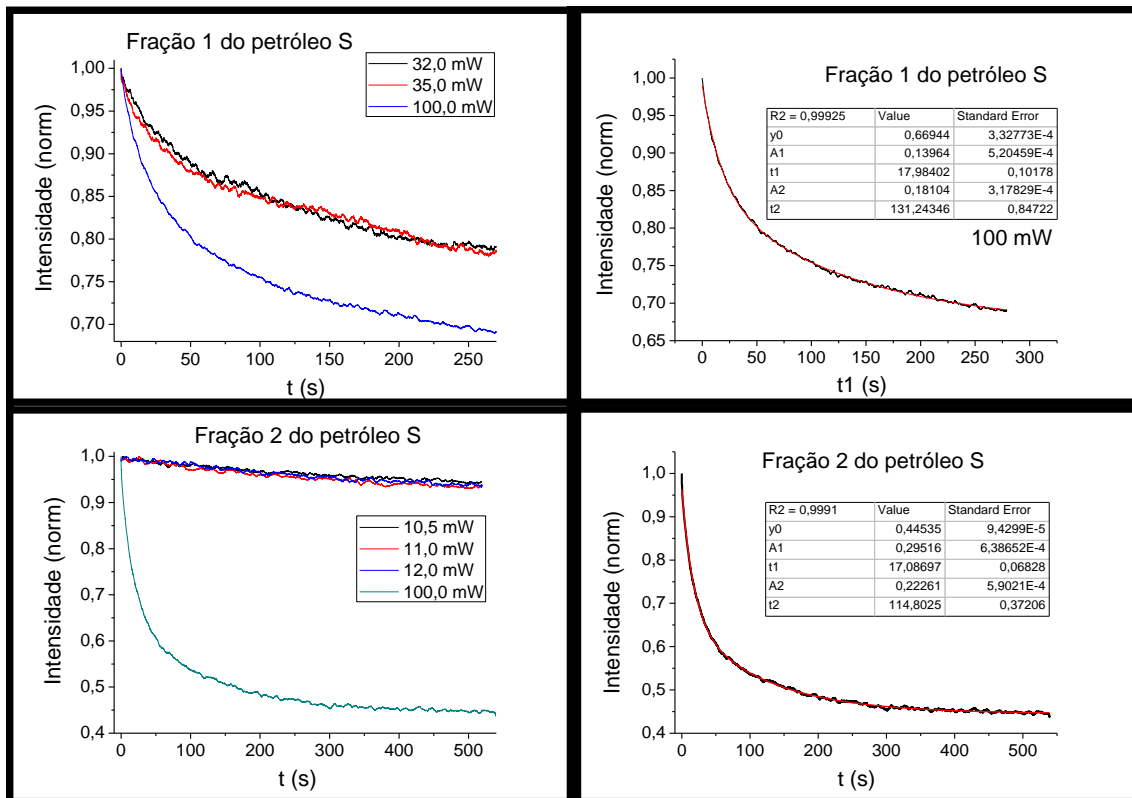


Figura 6.10 – Sinal de fluorescência das frações 1 e 2 do petróleo S em função do tempo e em várias potências. Ajuste da função de decaimento exponencial de segunda ordem no sinal de fluorescência a 100 mW.

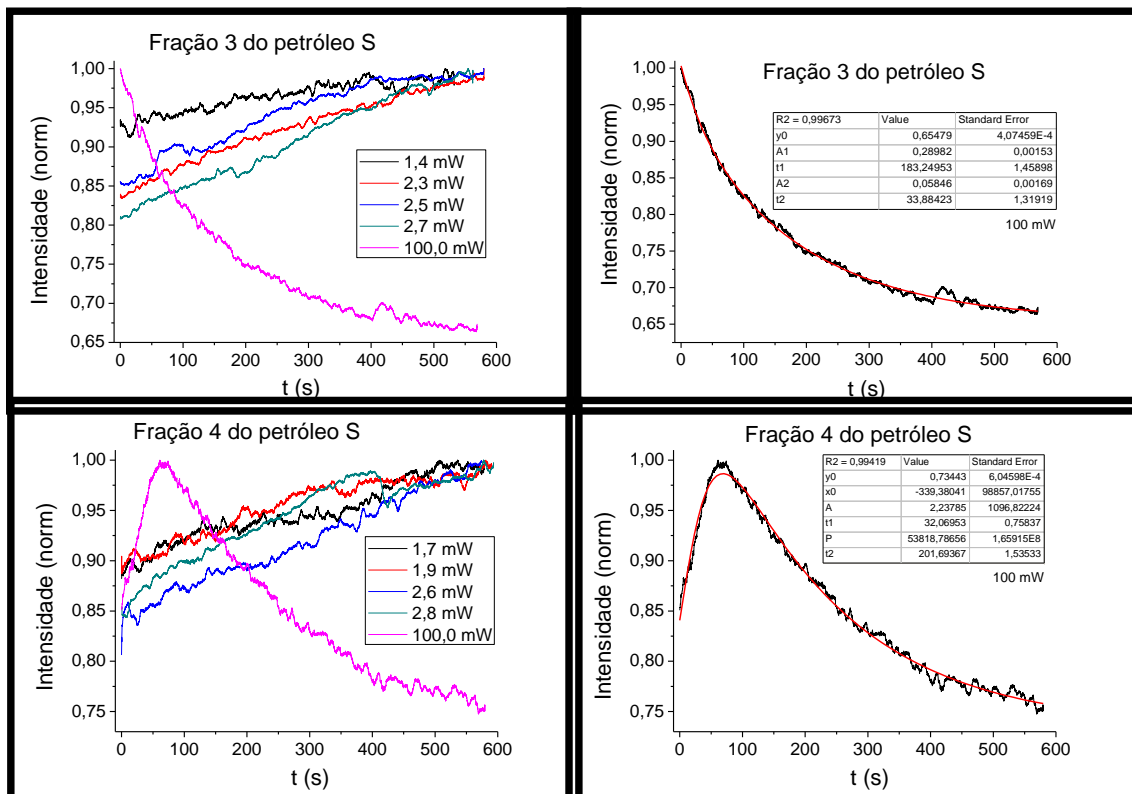


Figura 6.11 – Sinal de fluorescência das frações 3 e 4 do petróleo S em função do tempo e em várias potências. Ajuste da função de decaimento exponencial de segunda ordem e da função pulso no sinal de fluorescência a 100 mW.

7 Conclusões

Nesse estudo, um sistema experimental de lente térmica com resolução temporal foi construído e testado. Foi validado utilizando solução de violeta de metila em etanol, monoetilenoglicol, diclorometano e PEGs mostrando uma repetibilidade de 0,1%. Um sistema experimental integrado incluindo diferentes técnicas espectroscópicas com dados adquiridos em tempo real também foi validado.

As amostras de petróleo sem prévia purificação ou fracionamento foram dissolvidas em óleo mineral com concentração variando de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ to 10 g L^{-1} . As parafinas $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ ou $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ foram adicionadas. As soluções foram estudadas pelas técnicas de absorção molecular, fluorescência molecular e lente térmica com resolução temporal.

Todos os métodos espectroscópicos foram úteis na determinação da concentração de agregados crítica (CAC) entre 1 e 3 g L^{-1} . Espectroscopia de lente térmica foi a única técnica sensível a adição extra de parafinas nas soluções de petróleo. Tal aspecto foi atribuído a presença de agregados moleculares entre os asfaltenos do petróleo e as parafinas adicionadas.

Espectroscopia de absorção pode ser usada para verificar a formação inicial de agregados asfálticos, porém é pouco sensível e susceptível a erros devido ao espalhamento de luz provocada pela formação de agregados que diminui a relação sinal/ruído e mascara a inclinação da curva na CAC. Espectroscopia de fluorescência é amplamente utilizada na análise de agregados asfálticos, porém na forma em que foi aplicada, não teve sensibilidade para avaliar a influência de parafinas na formação do agregado porque a interação entre ambos não tem energia suficiente para provocar uma mudança na estrutura dos fluoróforos presentes no petróleo.

ELTRT associado à espectroscopia de absorção e fluorescência mostrou ser uma técnica complementar e eficiente na análise de formação e saturação de aglomerados em soluções de petróleo em óleo mineral com a influência de parafinas sem uma prévia extração de fases do petróleo.

Por ELTRT pôde verificar que os aglomerados asfálticos são preferencialmente solvatados por parafinas grandes ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ e $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) comparados às parafinas pequenas presentes no óleo mineral.

Por meio da técnica ELTRT pode-se medir o raio hidrodinâmico de petróleo bruto sem ser dissolvido. O maior raio hidrodinâmico foi do petróleo E, por conter unidades asfálticas em concentração suficientemente grande para a formação de aglomerados em que hidrocarbonetos saturados com tamanho compatível podem solvatar.

As unidades asfálticas formam aglomerados asfálticos. Quando esses aglomerados asfálticos são solvatados por hidrocarbonetos saturados, seu volume é aumentado. A solvatação

por hidrocarbonetos saturados ocorre principalmente na região de cavidade formada entre as unidades asfálticas.

A movimentação de fluoróforos da região de incidência do feixe laser no filme de petróleo, juntamente com o processo de solvatação de agregados e o efeito do filtro interno, são os principais fenômenos relacionados com a mudança de intensidade de fluorescência com o tempo de irradiação do laser de excitação.

8 Perspectivas Futuras

Um trabalho de tese está longe de ser esgotado porque na medida em que os experimentos são realizados e discutidos novas idéias surgem. Porém, não há tempo de colocá-los em prática. Este capítulo mostra algumas idéias que foram aparecendo durante o doutoramento, mas que não se tornou prioritário.

A espectroscopia de absorção molecular no infravermelho pode ser utilizada para analisar a percentagem de carbono alquílico comparado com carbono arílico no petróleo, ajudando a esclarecer a importância da saturação de cadeias carbônicas no fenômeno de formação de agregados.

Parafinas macro e microcristalinas podem ser separadas utilizando xileno e pentano frio como solventes. O asfalteno pode ser extraído do petróleo e dissolvido em tolueno nas concentrações inferiores e superiores a 100 mg/L. Estas parafinas podem ser dosadas e ser avaliada a sua influência na precipitação de asfalteno. Além da influência do tamanho da cadeia parafínica na CAC poderia ver a influência do grau de ramificação.

A utilização de moléculas sonda que represente uma unidade asfáltica como a octaetilporfirina pode esclarecer a formação de cavidades asfálticas e sua solvatação por parafinas. Ter moléculas modelos é uma estratégia importante no esclarecimento e legitimação das conclusões relacionadas à estrutura química. Deveria realizar análises nas mesmas concentrações utilizadas com o petróleo e comparar os dados no sistema $ELTRT-LIF_{irr}-LIF_{Instaspec}$. Com moléculas modelos poderia fazer simulações e verificar os dados experimentais, podendo transformar essas técnicas em ferramentas analíticas com o objetivo de testar novas substâncias que causassem desequilíbrio na estrutura complexa parafina-asfalteno e, conseqüentemente em sua nanoagregação.

Seria interessante conseguir dosar níquel e vanádio complexados no petróleo. Sabe-se que asfaltenos se dimerizam e depois se aglomeram em cerca de quatro unidades. Esta propriedade pode estar associada à concentração de níquel ou vanádio presente no petróleo. Um estudo pertinente seria a dosagem e o controle da quantidade desses metais complexados no asfalteno.

$ELTRT-LIF_{irr}-LIF_{Instaspec}$ pode ser utilizado para analisar em interface líquido-líquido. A migração de componentes do petróleo entre duas fases pode ser feita e comparado com valores de tensão interfacial.

A glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel tem sido testada como fluido de recuperação de petróleo devido ao seu potencial surfactante, alta viscosidade e moderada alcalinidade. Medir o raio hidrodinâmico em misturas de petróleo com GB ajudaria a explicar como a GB retira o petróleo facilmente de um meio poroso.

9 Referências

- [Acevedo, 1999] Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; Pereira, J. C.; Castillo, J.; Fernández, A.; Pérez, P.; Caetano, M. *Fuel* **1999**, 78, 997.
- [Akhmetov, 2002] Akhmetov, B. R.; Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y. *Chem. Techn. fuels oils* **2002**, 38, 4, 266.
- [Albuquerque 2003] Albuquerque, T. A. S.; Pedreira, P. R. B.; Medina, A. N. J.; Pereira, R. D.; Bento, A. C.; Baesso, M. L. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74, 1, 694.
- [Amador-Hernández 1999] Amador-Hernández, J.; Fernández-Romero, J. M.; de Castro, M. D. L. *Talanta* **1999**, 49, 813.
- [Ancheyta, 2003] Ancheyta, J.; Centeno, G.; Trejo, F.; Speight, J. G.; *Catalysis Today* **2005**, 109, 162
- [Andreatta, 2005] Andreatta, G.; Gonçalves, C. C.; Buffin, G.; Bostrom, N.; Quintella, C. M.; Arteaga-Larios, F.; Pérez, E.; Mullins, O. C. *Energy and Fuels* **2005**, 19, 1982.
- [Arnaud, 2001] Arnaud, N.; Georges, J. *Spectro. Acta A* **2001**, 57, 1295.
- [Arnaud, 2004] Arnaud, N.; Georges, J. *Spectro. Acta A* **2004**, 60, 1817.
- [Badre, 2006] Badre, S.; Gonçalves, C. C.; Norinaga, K.; Gustavson, G.; Mullins, O. C *Fuel* **2006**, 85, 1.
- [Berthoud, 1985] Bethoud, T.; Delorme, N.; Mauchien, P. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1216.
- [Bialkowski, 1996] Bialkowski, S. E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, Wiley: Utah, Vol. 134, **1996**.
- [Bicanic, 2001] Bicanic, D.; Dhka, O.; Luterotti, S.; Bohren, A.; ikovec, M.; van Veldhuizen, B.; Berkessy, O.; Chirtoc, M.; Franko, M.; Szabo, G. Sigrist, M. *Anal. Sci.* **2001**, 17, 547.
- [Bindhu, 1996] Bindhu, C. V.; Harilal, S. S.; Varier, G. K.; Issac, R. C. *J. Phys. D* **1996**, 29, 1074.
- [Bojarski, 1999] Bojarski, P.; Jankowicz, A.; *J. Luminescence.* **1999**, 81, 21.
- [Braslavsky, 1992] Braslavsky, S. E.; Heibel, G. E. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1381.
- [Braun, 2002] Braun, D.; Libchaber, A.; *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 18, 188103-1.
- [Brown, 1998] Brown, J. M. *Molecular Spectroscopy*, Oxford: New York, Vol. 55, **1998**.
- [Cai, 1996] Cai, K.; Schircht, V.; *J. Biol. Chem.* **1996**, 271, 27311.
- [Castillo, 2001] Castillo, J.; Hung, J.; Fernandez, A.; Mujica, V. *Fuel* **2001**, 80, 1239.
- [Castro 2005] Castro, M. P. P.; Andrade, A. A.; Franco, R. W. A.; Miranda, P. C. M. L.; Sthel, M.; Vargas, H.; Constantino, R.; Baesso, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 1, 18.
- [Duhr, 2004] Duhr, S.; Arduini, S.; Braun, D. *Eur. Phys. J. E* **2004**, 15, 277.
- [Duhr, 2006] Duhr, S.; Braun, D.; *P NATL ACAD SCI USA* **2006**, 103,52, 196678.
- [Fischer, 1996] Fischer, M.; Georges, J. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 322, 117.
- [Fontes 2001] Fontes, A. S.; Bento, A. C.; Miranda, L. C. M.; Baesso, M. L. *Anal. Sci.* **2001**, 17, 526.
- [Franko, 1991] Franko, M.; Tran, C. D.; *Review of Scientific instruments* **1991**, 62, 10. 2430.
- [Franko, 2001] Franko, M. *Talanta* **2001**, 54, 1.

- [Fung, 1978] Fung, B. K. K.; Stryer, L.; *Biochemistry* **1978**, 17, 5241.
- [García, 2000] García, M. del C. *Energy and Fuels* **2000**, 14, 1043.
- [García, 2001] García, M. del C.; Carbognani, L. *Energy and Fuels* **2001**, 15, 1021.
- [Gawrys, 2006] Gawrys, K. L.; Blankenship, G. A.; Kilpatrick, P. K.; *Energy & Fuels* **2006**, 20, 2, 705.
- [Georges, 1994] Georges, J. *Talanta* **1994**, 41, 12, 2015.
- [Georges, 1999] Georges, J.; Paris, T. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 386, 287.
- [Georges, 2003] Georges, J.; *Spectrochimica Acta Part A* **2003**, 59, 519.]
- [Giglio, 1974] Giglio, M. G.; Vendramini, A. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 25, 10, 555.
- [Goncalves, 2004] Goncalves, S.; Castillo, J.; Fernández, A.; Hung, J. *Fuel* **2004**, 83, 1823.
- [Gordon, 1965] Gordon, J. P.; Leite, R. C. C.; Moore, R. S.; Porto, S. P. S.; Whinnery, J. R. *J. Appl. Phys.* **1965**, 36, 1, 3.
- [Harada, 1999] Harada, M.; Shibata, M.; Kitamori, T.; Sawada, T. *Anal. Sci.* **1999**, 15, 647.
- [Iacopini, 2003] Iacopini, S.; Piazza, R.; *Eur. Lett.* **2003**, 63, 2, 247.
- [Jeon, 2005] Jeon, H. J.; Moon, S. D.; Kang, Y. S.; *Colloid Surface A* **2005**, 257, 165.
- [Khan 2006] Khan, J. S.; Imamoto, Y.; Kataoka, M.; Tokunaga, F.; Terazima, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1002.
- [Kriz, 2005] Kriz, P.; Andersen, S. I. *Energy and Fuels* **2005**, 19, 948.
- [Lakowicz, 1999] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum, New York, 1999.
- [Leach 1981] Leach, R. A.; Harris, J. M. *J. Chromat.* **1981**, 218, 15.
- [Lee, 1999] Lee, R. F.; *Spill. Sci. Technol. B* **1999**, 5, 2, 117.
- [Lide, 1997] Lide, D. R. *HandBook of Chemistry and Physics*, CRC: New York, 1997.
- [Lima, 1999] Lima, S. M.; Sampaio, J. A.; Catunda, T.; Lebullenger, R.; Hernandez, A. C.; Baesso, M. L.; Bento, A. C.; Gandra, F. C. G. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, 256, 337.
- [Machín, 2005] Machín, I.; Jesús, J. C.; Rivas, G.; Higuerey, I.; Córdova, J.; Pereira, P.; Ruette, F.; Sierraalta, A.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2005**, 227, 223.
- [Márquez, 1999] Márquez, N.; Ysambertt, F.; De La Cruz, C. *Anal. Chim. Acta* **1999**, 395, 343.
- [Martín-Biosca, 1996] Martín-Biosca, Y.; Baeza-Baeza, J. J.; Ramis-Ramos, G. *J. Pharm. Biom. Anal.* **1996**, 41, 1037.
- [Mohamed, 1999] Mohamed, R. S.; Ramos, A. C. S.; Loh, W.; *Energy & Fuel* **1999**, 13, 2, 323.
- [Malvern, 2007] <http://www.malverninstruments.com> acessado em 12 de outubro de 2007.
- [Oh, 2004] Oh, K.; Ring, T. A.; Deo, M. D.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2004**, 271, 212.
- [Pedreira, 2004] Pedreira, P. R. B.; Hirsch, L. R.; Pereira, J. R. D.; Medina, A. N.; Bento, A. C.; Baesso, M. L.; Rollemberg, M. C.; Franko, E. M. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 221.
- [Pereira, 2003] Pereira, J. R. D.; Palangana, A. J.; Bento, A. C.; Baesso, M. L. *Rev. Scient. Instrum.* **2003**, 74, 1, 822.
- [Quintella, 2002] Quintella, C. M.; Gonçalves, C. C.; Pepe, I.; Lima, A. M. V.; Musse, A. P. S.; *J. Autom. Method. Manage Chem.* **2002**, 24, 31.
- [Quintella, 2003] Quintella, C. M.; Brito, F. P.; Teixeira, M. S. A.; Musse, A. P. S.;

Desenvolvimento de metodologia LIF para identificação de procedência de petróleo: Fingerprints, Anais da Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: São Paulo, 2003.

[Quintella, 2005] Quintella, C. M.; Watanabe, Y. N.; Lima, A. M. V.; Fraga, H. S.; Pepe, I. M.; 28^o RA da SBQ, Poços de Caldas – MG, **2005**.

[Quintella, 2006a] Quintella, C. M.; Lima, A. M. V.; Silva, E. B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14, 7587.

[Quintella, 2006b] Quintella, C. M.; Musse, A. P. S.; Castro, M. T. P. O.; Scaiano, J. C.; Mikelsons, L.; Watanabe, Y. N. *Energy and Fuels* **2006**, 20, 2, 620.

[Quintella, 2006c] Quintella, C. M.; Watanabe, Y. N.; Lima, A. M. V.; 29^o RA da SBQ, Águas de Lindóia – SP, **2006**.

[Ramis-Ramos, 1993] Ramis-Ramos, G. *Anal. Chim. Acta* **1993**, 283, 623.

[Remizov, 2000] Remizov, S. V.; Kirsanov, E. A.; Matveenko, V. N. *Colloid. Surface. A* **2000**, 175, 271.

[Riveros, 2006] Riveros, L.; Jaimes, B. Ranaudo, M. A.; Castillo, J.; Chirinos, J. *Energy and Fuels* **2006**, 20, 227.

[Ruckenstein, 1981] Ruckenstein, E.; *J. Coll. Interf. Sci.* **1981**, 83, 1, 77.

[Rusconi, 2004] Rusconi, R.; Isa, L.; Piazza, R.; *J. Opt. Soc. Am. B* **2004**, 21, 3, 605.

[Sheldon, 1982] Sheldon, S. J.; Knight, L. V.; Thome, J. M. *Appl. Opt.* **1982**, 21, 9, 1663.

[Shen, 1992] Shen, J.; Lowe, R. D.; Snook, R. D. *Chem. Phys.* **1992**, 165, 2, 385.

[Spinelli, 2004] Spinelli, L. S.; Machado, D. L. P. Lucas, E. F.; Louvisse, A. M. T. *Petrol. Sci. Techn. Publis.* **2004**, 22, 9, 1199.

[Terazima, 1987] Terazima, M.; Azumi, T. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 141, 3, 237.

[Terazima, 1994] Terazima, M.; Hirota, M.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 100, 4, 2481.

[Terazima, 1998] Terazima, M. *Isr. J. Chem.* **1998**, 38, 3, 143.

[Udal'tsov 2001] Udal'tsov, A. V.; Kazarin, L. A.; Sweshnikov, A. A.; *J. Molec. Struct.* **2001**, 562, 227.

[Waste, 1965] Waste, R.C., Selby, M. S., Hodgman, C.D.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 14^a edição, The Chemical Rubber Co., Ohio, **1965**.

[Xing-Xiao, 1983] Xing-Xiao, M.; Zhu-De, X. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98, 6, 563.

[Yudin, 2005] Yudin, I.; Anisimov, M. A.; *J. Phys. Chem.* **1995** 99, 23, 9576.

[Zaman, 2006] Zaman, M.; Agha, K. R.; Islam, M. R.; *Petr. Sci. Techn.* **2006**, 24, 7.

[Ziulli, 2003] Ziulli, R. L.; Jardim, W. F.; *J. Photoch. Photobio. A* **2003**, 155, 243.

Anexo I

Artigo submetido ao periódico Journal of the Brazilian Chemical Society

Effect of paraffins in thermal diffusivity of macro aggregates within non-fractionated crude oil obtained by Thermal Lens Time-Resolved Spectroscopy and comparison with other spectroscopic techniques

Cristina M. Quintella, Angelo M. V. Lima, Yuji N. Watanabe*

Inst. Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador, BA, Brasil, CEP: 40.170-290 (cristina@ufba.br).

* Address for manuscript correspondence:

Cristina M. Quintella, cristina@ufba.br

Tel. 55-71-99189757, 55-71-88677876; Fax. 55-71-32355166.

ABSTRACT

The formation of asphaltene aggregates was observed as a function of non-fractionated crude oil concentration in mineral oil, for solutions with and without addition of n-docosane (C22) and n-hexatriacontane (C36) paraffins. The crude oil was used without previous extraction of the asphaltenic fraction. The solutions were characterized by absorption spectroscopy, by total fluorescence and by fluorescence spectra induced in the visible, and by time resolved thermal lens (TRTL). Absorption spectroscopy was not able to identify the critical aggregate concentration (CAC) for the solutions with added paraffins due to spurious light scattering. Despite identifying CAC, total fluorescence spectroscopy was not able to distinguish between the solutions with and without addition of paraffins. Fluorescence spectra showed two peaks and their ratio enabled the identification of CAC, however it was not possible to distinguish the solutions with added paraffin from those without addition of paraffins. Only TRTL distinguished the solutions with and without addition of paraffins. For the solution without addition of paraffins, TRTL indentified a region with minimum thermal diffusivity, ranging from 1 to 5 g L⁻¹, which was attributed to asphaltene aggregates trapping the solvent molecules, yielding solvent-solute complexes, being this process favored by the polar regions of other crude oil fractions like resins. For all methods, the CACs determined were about 2 g L⁻¹.

KEYWORDS: thermal lens, crude oil, paraffins.

1. Introduction

One of the major concerns of the oil industry is the aging of oil fields, as the more volatile fractions are produced whilst the heavier fractions remain in place. These fields are usually denominated mature fields and are prone to clogging of the rock porous, reducing the production rates,¹ and to blocking and abandonment of wells and flow lines during extraction and transportation,^{2,3} in addition to that the fluid produced may yield deposits within the storage facilities.⁴

The asphaltene phase of crude oil has several definitions. For the purpose of this study it is defined as the portion of crude oil insoluble in light n-alkanes (n-heptane) but soluble in aromatic solvents (toluene). It consists of the most polar fraction of crude oil comprehending mainly condensed polycyclic aromatic rings with short chains and aliphatic groups containing polar heteroatoms.^{4,5} The paraffinic phase is composed mainly of saturated and corresponds to the part of crude oil that is soluble in n-heptane.^{6,7}

Usually in the earlier production of a reservoir, mainly the small aromatic molecules and light paraffins are extracted. Most of the asphaltenic fraction and of the heavier paraffins and resins remain in place, being usually denominated wax. The asphaltenic and paraffinic oils bear a high tendency to form molecular aggregates that may lead to deposits hard to remove.^{6,8} These aggregates have become the object of several studies addressing their formation steps and their composition in order to develop new technologies for crude oil production and pipelines maintenance, especially in mature fields.^{7,9-12}

Based on the classical mechanism of crystallization, crystal yielding process and deposition of paraffins comprise three steps: (1) the system reaches supersaturation; (2) clusters of crystals are built; (3) the growth of crystals becomes visible.

In the first step, before association occurs, desolvation must happen. To find out how it happens is the key to understand the affinity between solute-solvent as the solvent molecules are trapped

during asphaltene aggregation. Such event requires desolvation of molecules between the asphaltenes, like aromatics, resins and paraffins, thus changing the solubility of the asphaltene in a solvent.⁸

It is known that the formation of small aggregates of asphaltene occurs in low concentration of crude oil, forming cavities that are solvated by paraffins, and then precipitated into the solution.⁶ With the increase of the asphaltene concentration, the aggregates tend to expel the paraffins from their structure and form asphaltene deposits.¹³

Paraffin-asphaltene aggregates are likely to have alkyl ramifications stretching out of the aggregation structure formed, leaving in the middle a condensed region where the molecules interact strongly, and the alkyl chains are solvated by paraffins.^{3,9,10}

There are spectroscopic techniques that may be used to analyze the asphaltenic aggregates formation in crude oil. Molecular absorption spectroscopy has been used as there are natural chromophores in crude oil that consist mainly of asphaltenes, resins and aromatics, but the light scattering caused by the paraffins reduce the quality of the measurements.¹⁴ Molecular fluorescence spectroscopy has been used to analyze the formation of aggregates, as asphaltenes, resins and aromatics are natural fluorophores. It is possible to monitor the yield of new molecular forms when concentration changes, like the fluorophores dimers, trimers or higher aggregates, using fluorescence spectra, where one peak decreases whilst other increases. This was previously observed for porphyrinic structures, which are similar to the natural fluorophores of crude oil.¹⁵

TRTL was used to observe aggregate formation of asphaltenic and resinous fractions of crude oil that were extracted and subsequently dissolved in selected solvents: toluene and THF.⁸ It was found that, regardless of the asphaltene source, the beginning of the aggregate formation was similar and the increase of solvent polarity inhibited asphaltene agglomeration.

The aim of this paper is to observe the aggregation of asphaltenes with the presence of other crude oil fractions and evaluate the CAC. Furthermore, this study aims to determine how the presence of paraffins excess affects the CAC. For this purpose, initially a TRTL experimental

setup was built and subsequently tested with standard procedures. Then the, crude oil was dissolved as received in mineral oil solutions with different types of added paraffins: no addition, n-docosane and n-hexatriacontane. Absorption, total fluorescence, fluorescence spectra and TRTL signals were obtained as a function of the concentration of the solution.

As far as we are aware, this is the first time that asphaltene aggregation is studied without previous extraction of the asphaltenic fraction, i.e., the crude oil itself is dissolved instead of some of its fractions.

Theory

Photothermal techniques are based on indirect measurement of non-radioactive decay of chromophores¹⁶. The thermal lens spectroscopy time resolved is based on the divergence of the probe laser beam after going through the sample in the same region where the sample was heated. The laser beam is initially absorbed by the sample through natural chromophores followed by decay, due to deactivation of the excited state through non-radiative pathways. The latter generates a macroscopically localized sample heating that causes changes to the local density and to the refractive index. This change is strongly felt in the probe laser pathway and decays homogeneously with the distance from the laser pathway, generating a divergent optical lens.¹⁷ The central intensity of the probe laser beam varies as a function of time, according to the Fresnell Equation (Equation 1):

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2m\gamma}{[(1+2m)^2 + \gamma^2] (t_c/t) + 1 + 2m + \gamma^2} \right) \right]^2 \quad (\text{Equation 1})$$

1)

where I is the signal intensity, θ is the phase delay obtained through the Fresnell diffraction theory, m and γ are experimental configuration parameters and t_c is the thermal diffusion time.

The non-dimensional parameter θ consists of thermal lens signal intensity and depends on thermal and optical properties of sample, according to Equation 2:

$$\theta = -\frac{\alpha P}{\lambda k} \left(\frac{dn}{dT} \right) \varphi \quad (\text{Equation 2})$$

where α is the absorbance, P is the excitation laser power, λ is the wavelength, dn/dT is the gradient of the refraction index with respect to temperature, k is the thermal conductivity and φ is denominated thermal power factor and represents the effectiveness of heat conversion of the incident light, i. e., the fraction of the absorbed laser light that is converted into heat (Equation 3):

$$\varphi = 1 - \Phi_f \left(\frac{\langle \lambda_e \rangle}{\lambda_f} \right) \quad (\text{Equation 3})$$

where Φ_f is the fluorescent quantum yield, λ_e is the excitation wavelength and $\langle \lambda_f \rangle$ is the average wavelength of fluorescence peak.

The characteristic thermal time constant, t_c , within the space where the excitation laser impinges is given by Equation 4:

$$t_c = \frac{\omega_0^2}{4D} \quad (\text{Equation 4})$$

where ω_0 is the waist of the excitation laser beam and D is the thermal diffusivity which is given by Equation 5:

$$D = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{Equation 5})$$

where ρ is the density and C_p is the thermal conductivity at constant pressure.

2. Experimental

The Time Resolved Thermal Lens Spectroscopy (TRTL) experimental setup is presented in Figure 1A. It uses two laser beams in mismatched mode. The excitation laser was a Coherent

Inova70C argon cw in single line mode at 488.0 nm and TEM₀₀ Gaussian beam. The probe laser was a Coherent 31-2009-000 HeNe cw at 632.8 nm with 0.5 mW and TEM₀₀ Gaussian beam. The excitation laser light was deflected by mirror (M), passed through a Newport – 845HP shutter (Sh), a dichroic filter (DF) and was focused on the sample (S) by a biconvex borosilicate lens (L1), with 200.0 mm focal length. The shutter allowed turning the excitation beam on and off.

INSERT FIGURE 1

The probe beam was focused by a biconvex borosilicate lens (L2), with 250.0 mm focal length, partially reflected by DF, reaching the sample at the confocal distance. The two laser beams were collinear and diverged after passing through the sample. A Coherent OG 550 cut-off filter (F) blocked the excitation beam; the probe beam passed through a filter F and reached an iris with a 1.5 mm diameter. The intensity decreased at the center of the probe beam during the thermal lens formation, being detected by a Melles Griot – 13 DAD 001 photodiode (PD). A Tektronix – TDS 5052 oscilloscope recorded the signal for future data processing. The data consisted of temporal decays of TRTL signals. All decays were normalized.

Calorimetric references used to validate the TRTL experimental setup included three solutions of methyl violet 99.5 % purity CAS 8004-87-3 (Aldrich) in different solvents: ethanol 99.3 % purity CAS 64-17-5 (Quimis); mono ethylene glycol 99.5 % purity CAS 107-21-1 (CRQ); and dichloromethane 99.5 % purity CAS 75-09-2 (Quimis). The solutions had concentration of $9.8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ and presented, respectively, absorbance of 0.013, 0.005 and 0.016 at 488.0 nm. The TRTL signal showed repeatability of 0.1%. The TRTL experimental setup parameters were obtained from these solutions by fitting Equation 1 to the experimental decays (Table 1), using Origin 7.5[®]. A fitted typical decay is presented in Figure 1B.

INSERT TABLE 1

The oil samples were from Recôncavo Baiano Basin and consisted of crude dead oil, i.e., as produced at the well and without the volatile fractions. It was brown colored and had typical composition of algae organic matter from lagoon Paleolithic environment, with 14.7 wt% paraffin content, 0.20 wt% water emulsion, sediments below traces, 0.8727 g L⁻¹ density at 15.6 °C, 30.6 °API, 39.00 °C pour point, viscosity at 60 °C ranging from 81 to 51 Pa s respectively for 0.01 s⁻¹ to 100 s⁻¹, 49.22 °C cloud point, and 36 % branching degree.

The oil was heated at 70 °C for 10 minutes and then cooled at room temperature (25±1) °C in order to erase any specific memory of molecular alignment due to prior crystallization.

The non-fractionated crude oil was divided into three samples. The first was used as received. To the second was added n-docosane (C22), 99 % purity CAS 629-97-0 (Sigma) at 3.22 x 10⁻³ mol L⁻¹. To the third was added n-hexatriacontane (C36), 99 % purity CAS 630-06-8 (Sigma) at 1.97 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Each of these three samples was dissolved in mineral oil (Premium) which consisted of a n-alkanes mixture with 13 to 16 carbon atoms. The solutions had concentrations ranging from 0.5 g L⁻¹ to 10 g L⁻¹.

The absorption spectra were acquired with a PerkinElmer – Lambda25, from 300 nm to 700 nm, with spectral resolution of 1.0 nm, using a 10.0 mm quartz cuvette.

The fluorescence spectra were obtained with on a PerkinElmer – LS55 using a 10.0 mm quartz cuvette. The excitation wavelength was 488.0 nm and the fluorescence wavelength was scanned from 494.0 nm to 700.0 nm with spectral resolution of 0.5 nm. The total fluorescence was obtained by integrating each fluorescence spectrum. The fluorescence peak areas were obtained by fitting two Gaussian curves onto the fluorescence spectra and determining their areas.

The TRTL decays were obtained using the in-house experimental setup previously described. Each decay was fitted with Equation 1 in order to obtain θ e t_c . Thermal diffusivity (D) was obtained by feeding t_c to Equation 4.

3. Results and discussion

For non-fractionated crude oil solutions without addition of paraffins, the absorbance increased linearly with the concentration of crude oil dissolved in mineral oil, showing a slope change at 1.9 g L⁻¹ (Figure 2A, Table 2). As the absorbance is an intrinsic property of the molecular system, i.e. depends on the structure of the chromophores, such inflection change may be associated with the process of molecular aggregation⁴ reaching the critical aggregate concentration (CAC).

INSERT FIGURE 2

INSERT TABLE 2

Absorbance of solutions with addition of paraffins presented a linear increase with concentration, with angular coefficient superior to the samples without paraffins added. Nevertheless, the slope change was not observed. Both the linear increase and the absence of slope change were attributed to scattering of light caused by the presence of large paraffins, as previously reported in the literature.¹⁴ The absorption showed no sensitivity to the chemical length of the paraffins added (C22 or C36), within the concentration range studied.

The total fluorescence increased until a maximum at 3 g L⁻¹ (Figure 2 B). Such increase before the CAC was due to an increased concentration of natural fluorophores present in the crude oil. After this maximum, the total fluorescence decreased with concentration. The decrease that follows the CAC was attributed to quenching of fluorescence due to non-radiative decays among asphaltenes, paraffins and resins, as the concentration reached a critical value. At that point, despite the increasing chromophores concentration, the fluorophors concentration decreased both due to molecules being closer to each other, and to formation of aggregates, thus leading to an

increased non-radiative decay. No significant difference was observed between the samples with or without paraffins added.

Figure 2C presents the fluorescence spectra. It was possible to observe two bands centered at about 496 nm (2.48 eV) and 525 nm (2.36 eV). As expected, the maxima presented a small ipsochromic shift due to the increase of molecular aggregates, which decreased the energy of the bands. It was also possible to observe that during the concentration increase the band at lower energy was more populated, whilst the band at higher energy suffered a population decrease.

The ratio between the intensity of the two peaks (Figure 2 D) was calculated by dividing the area of the peak with lower energy, at 525 nm, by the area of the peak with higher energy, at 496 nm. Near 3.0 g L^{-1} , it is possible to observe that the area of the lower energy band becomes larger than that at higher energy. Such population migration was previously observed for dimers formation in porphyrinic structures.¹⁵ The 3.0 g L^{-1} concentration corresponds to the CAC determined by the total fluorescence and to the first solution that changed the slope of the absorption.

No difference was observed between the solutions with and without added paraffins, neither between paraffins with different chain length (C22, C36). This may be attributed to the process of solvation between n-alkanes and asphaltene aggregates, as the intermolecular interactions are mainly induced dipole – induced dipole (typical energy of the order of $0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$),¹⁸ due to the absence of atoms with high electronegativity or with π bonding systems, as reported in the literature.^{13,19}

The thermal lens signal (Figure 3) is expressed by the ratio θ/P and D . The graph of θ/P as a function of concentration (Figure 3A) presented a slope change at 1.7 g L^{-1} , similarly to the absorption for the sample without addition of paraffins. However, the θ/P presented a slope change also for the samples with added paraffins. Therefore this method proved to be more sensitive than absorption, as the ratio θ/P is less sensitive to the scattered light.

Previous studies addressing asphaltenes extracted from crude oils, without the other fractions, reported a CAC about one or two orders of magnitude smaller (40 to 50 mg L⁻¹)⁸ than the observed in this work. This may be due to the presence of other fractions of the crude oil leading to higher CAC, as resins, paraffins, etc, hinder the asphaltenes aggregation. It is also known that the asphaltenes tend to aggregate in non-polar solvents as mineral oil, but the presence of other fractions without more electronegative atoms, like resins, may lead to higher CACs, as the asphaltene molecules will interact not only among themselves, but also with molecules of other solutes and with the solvent molecules. If one takes into account that the non-fractionated crude oil originally dissolved in mineral oil had 5 ww% of asphaltenes, the final concentration of asphaltenes in the solution would be 100 mg L⁻¹, which is of the same order of that reported in the literature.⁸

INSERT FIGURE 3

The thermal diffusivity (D) as a function of the concentration (Figure 3B) initially decreased with concentration increase for all samples, down to about $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at the 1.0 and 1.5 g L⁻¹. This was expected as two parallel processes occur when concentration increases, however it was still inferior to the CAC: the aggregation process replaces the solvent molecules solvated and new solute molecules are solvated by the molecules of mineral oil. Thus, more energy is absorbed by the solute-solvent and the solute-solute molecular organizations, while less energy is left to be transferred between neighbor molecules, reducing the thermal diffusivity.

In these experimental conditions, i.e., constant pressure and low concentration, and considering that D depends on ρ , k and C_p (Equation 5), the change in D is mainly due to changes in the heat capacity.²⁰

After D reached minimum values, the solution without added paraffins remained low until 5 g L⁻¹. This may be due to aggregates trapping solvent molecules in this concentration range, yielding

solvent-solute aggregates. The presence of other crude oil fractions would favor this process, especially the more polar regions of resins.

For concentrations higher than 6 g L^{-1} , the asphaltene concentration is high enough to expel the mineral oil solvent molecules, collapsing the solvent-solute aggregates, and causing the increase of thermal diffusivity of the solution, as the solvent molecules are released and become available again to diffuse thermal energy.

In regards to solutions with added paraffins, the thermal diffusivity decreased initially with non-fractionated crude oil concentration increase. The C22 solution had a minimum at 1.5 g L^{-1} and the C36 solution had a minimum at 1.0 g L^{-1} . This points to the increase of the chain of dissolved paraffins speeds up the aggregation process, decreasing the CAC, but further studies are needed to evaluate such hypothesis.

When concentration increases, D increases as well, and the flat minimum observed for non-fractionated crude oil solutions without added paraffins is absent. This was expected, as the paraffins may interact with the asphaltene molecules, playing the role of mineral oil molecules, thus replacing the solvent molecules, expelling mineral oil molecules to the solution, consequently increasing the thermal diffusivity. In fact, solid state studies have reported that asphaltenes yield cavities for paraffins⁶ and tend to expel the paraffins as asphaltenes concentration increases.¹³

4. Conclusions

In this study a new setup to evaluate thermal lens by time resolved mode was designed, built and tested. It was validated using solutions of methyl violet in ethanol or mono ethylene glycol, or methane dichloromethane in the concentration of $9.8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, showing 0.1% repeatability. At the moment an integrated experimental system also including different spectroscopic techniques with data acquired in real time is being validated.

The crude oil samples, without prior purification, fractioning or separation, were dissolved in mineral oil with concentrations ranging from 0.5 g L^{-1} to 10 g L^{-1} . C22 or C36 paraffins were added. The solutions were studied by absorption, fluorescence and thermal lens spectroscopy techniques.

All spectroscopic methods used enabled the detection of critical aggregates concentrations between 1 and 3 g L^{-1} (Table 2). Thermal lens spectroscopy enabled the differentiation of solutions where paraffins were added, whilst molecular absorption and molecular fluorescence could not be differentiated. Such aspect was attributed to the presence of molecular aggregates between the crude oil asphaltenes and the added paraffins that suffer solvation on the asphaltenes, thus having higher thermal diffusivity. Such change in thermal diffusivity was not observed by the absorptions and fluorescence spectroscopic techniques.

Despite the fact that the absorption spectroscopy is appropriate for non-fractionated crude oil solutions, in the specific case of addition of paraffins it was not able to identify the CAC, which was attributed to increased light scattering caused by addition of paraffins; such addition reduces the signal to noise ratio and masks the curve inflection at the CAC concentration.

Total fluorescence spectroscopy showed no difference between the crude oil solutions, since it did not detect the addition of paraffins. Wavelength resolved fluorescence showed the aggregate band increasing with concentration; however it did not differentiate the solutions with addition of paraffins, which was attributed to the fact that the interaction did not bear enough energy to cause a sensible change in the structure of fluorophores, thus preventing the energy level to vary significantly.

Therefore, TRTL associated with the absorption and fluorescence spectroscopy proved to be complementary and effective techniques to analyze the formation and saturation of aggregates in solutions of crude oil solvated in mineral oil, considering the influence of paraffins without a prior extraction phase from the crude oil.

TRTL also enabled to observe that asphaltene clusters dissolved in mineral oil are solvated preferably by large paraffins ($C_{22}H_{46}$ and $C_{36}H_{74}$), when compared to smaller paraffins.

Acknowledgments

We acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brazil) for partial grant support for this work; Petrobras (UN-BA) for the crude oil samples. A.M.V.L. and Y.N.W. acknowledge CNPq and CAPES DPhil fellowship. CMQ acknowledges a senior research scholarship from CNPq.

References

- (1) Misra, S.; Baruah, S.; Singh, K.; *SPE Product. & Facil.* **1995**, 10, 50-54.
- (2) Slack, M.; *Mater. Perform.* **1992**, 31, 3, 49-52.
- (3) Kriz, P.; Andersen, S. I. *Energy and Fuels* **2005**, 19, 948-953.
- (4) Goncalves, S.; Castillo, J.; Fernández, A.; Hung, J. *Fuel* **2004**, 83, 1823-1828.
- (5) Gawrys, K. L.; Blankenship, G. A.; Kilpatrick, P. K.; *Energy & Fuels* **2006**, 20, 705-714.
- (6) García, M. del C. *Energy and Fuels* **2000**, 14, 1043-1048.
- (7) García, M. del C.; Carbognani, L. *Energy and Fuels* **2001**, 15, 1021-1027.
- (8) Acevedo, S.; Ranaudo, M. A.; Pereira, J. C.; Castillo, J.; Fernández, A.; Pérez, P.; Caetano, M. *Fuel* **1999**, 78, 997-1003.
- (9) Andreatta, G.; Gonçalves, C. C.; Buffin, G.; Bostrom, N.; Quintella, C. M.; Arteaga-Larios, F.; Pérez, E.; Mullins, O. C. *Energy and Fuels* **2005**, 19, 1982-1289.

- (10) Badre, S.; Gonçalves, C. C.; Norinaga, K.; Gustavson, G.; Mullins, O. C *Fuel* **2006**, 85, 1-11.
- (11) Quintella, C. M.; Lima, A. M. V.; Silva, E. B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14, 7587-7591.
- (12) Quintella, C. M.; Musse, A. P. S.; Castro, M. T. P. O.; Scaiano, J. C.; Mikelsons, L.; Watanabe, Y. N. *Energy and Fuels* **2006**, 20, 620-624.
- (13) Oh, K.; Ring, T. A.; Deo, M. D.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2004**, 271, 212-219.
- (14) Zaman, M.; Agha, K. R.; Islam, M. R.; *Petr. Sci. Techn.* **2006**, 24, 7-22.
- (15) Udal'tsov, A. V.; Kazarin, L. A.; Sweshnikov, A. A.; *J. Molec. Struct.* **2001**, 562, 227-239.
- (16) Bialkowski, S. E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*, Wiley: Utah, 1996.
- (17) Shen, J.; Lowe, R. D.; Snook, R. D. *Chem. Phys.* **1992**, 165, 385-396.
- (18) Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química*, Bookman: Porto Alegre, 2006.
- (19) Mohamed, R. S.; Ramos, A. C. S.; Loh, W.; *Energy & Fuel* **1999**, 13, 323-327.
- (20) Lide, D. R. *HandBook of Chemistry and Physics*; CRC: New York, 1997.

TABLES

Table 1. Parameters of the TRTL experimental setup.

| symbol | description | value |
|------------|---|-------------------------|
| γ | ratio Zl/Zc | 0.50 |
| m | mismatched mode (ω_l^2/ω_0^2) | 5.22 |
| Zl | distance between L1 and the sample | 4.0 cm |
| Zc | confocal distance | 8.0 cm |
| ω_l | radius of the probe beam in the sample | 7.0×10^{-3} cm |

Table 2. Sensitivity of spectrometric methods to CAC and to paraffins presence.

| spectroscopic method | CAC (g L^{-1}) | CAC precision (g L^{-1}) | paraffins sensitivity |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| molecular absorption | 1.9 | 0.1 | not observed |
| total molecular fluorescence | 3 | na | not observed |
| Fluorescence spectra | 3 | na | not observed |
| TRTL ration θ/P | 1.7 | 0.1 | observed |
| TRTL parameter D | between 1 and 2 | na | observed |

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. (A) Experimental setup of the TRTL: M – mirror; Sh – shutter; L – lens; DF - dichroic filter; S – sample; F – filter; I – iris; PD - photodiode. (B) Typical TRTL signal fitted with the Fresnell diffraction model, showing θ , t_c and fitting quality (R^2).

Figure 2. Characterization of the non-fractionated crude oil samples: (A) Absorbance as a function of crude oil concentration. (B) Fluorescence intensity as a function of crude oil concentration. (C) Fluorescence spectra as a function of crude oil concentration. Inset: region between 490 nm and 540 nm. (D) Ratio of the fluorescence bands centered at 525 nm and 496 nm as a function of crude oil concentration.

Figure 3. TRTL signal as a function of non-fractionated crude oil concentration : (A) θ/P obtained from Equation 2; (B) thermal diffusivity (D) as defined by Equation 5.

FIGURES

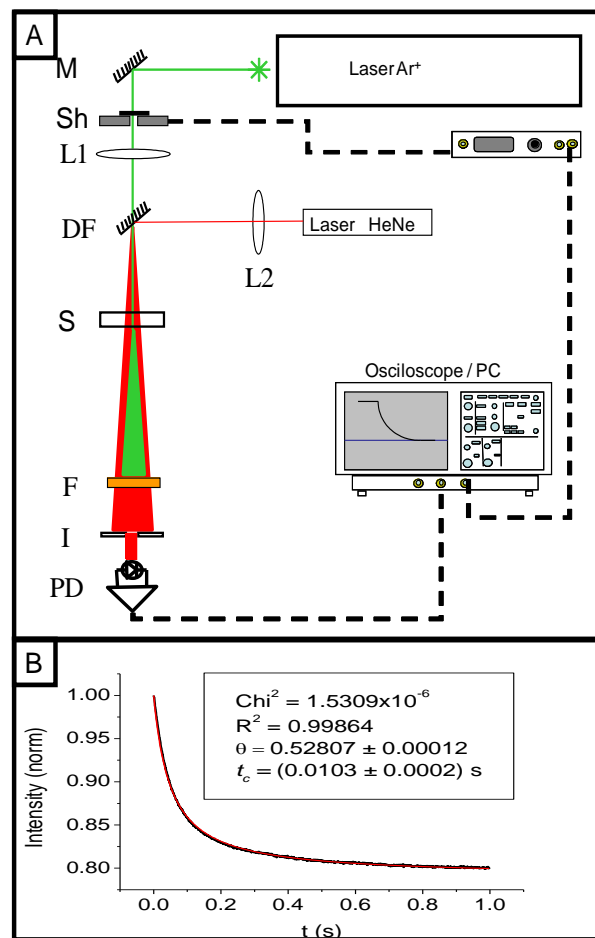


Figure 1

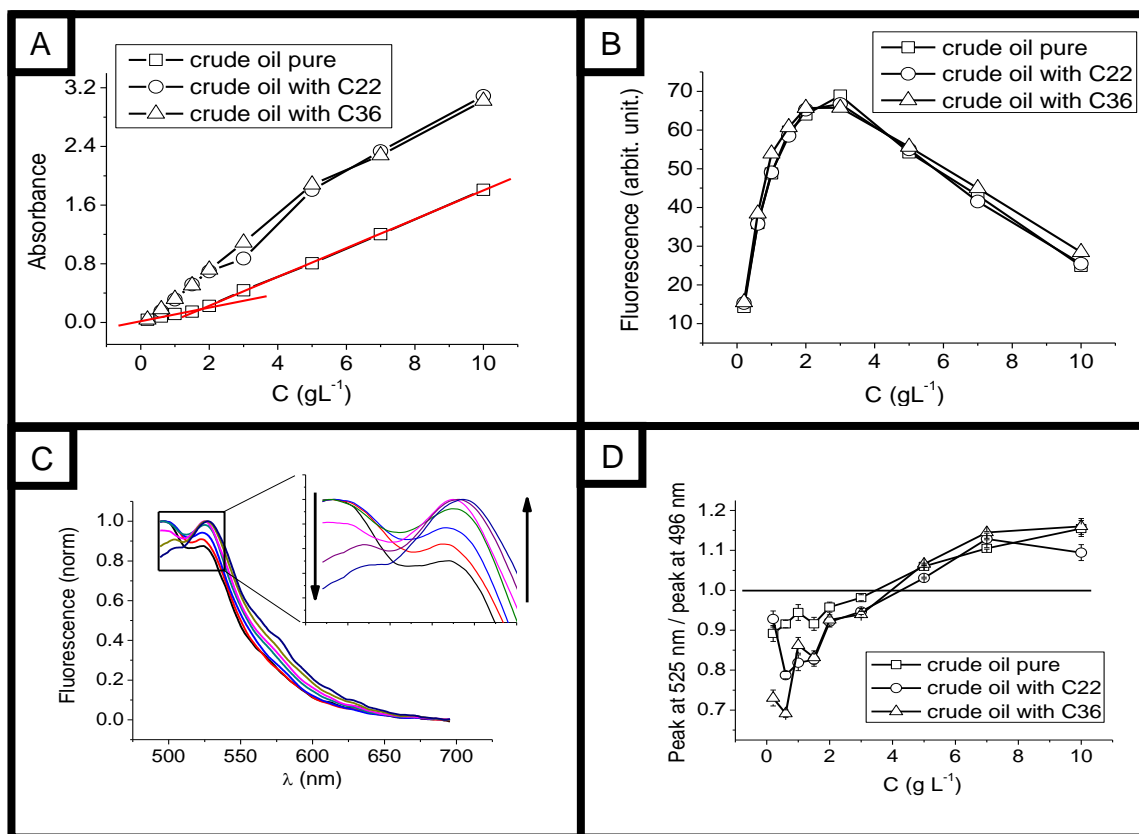


Figure 2

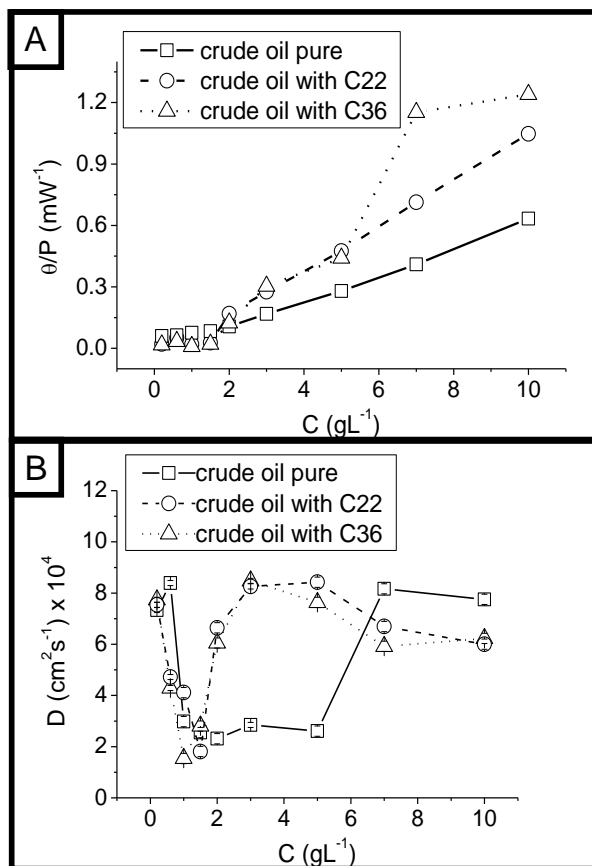


Figure 3