



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

**Priscila Fialho Pesarini**

**FOTOQUÍMICA DE ASFALTENO**

**Rio de Janeiro  
2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Priscila Fialho Pesarini**

**FOTOQUÍMICA DE ASFALTENO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientadores

Prof. Dr. David Ernest Nicodem

Profa. Dr. Nanci Camara de Lucas Garden

Rio de Janeiro

2008

## FICHA CATALOGRÁFICA

Pesarini, Priscila Fialho

### **Fotoquímica de Asfalteno**

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituto de Química.

1. Fotoquímica, 2. Asfalteno, 3. Petróleo.

## **FICHA DE APROVAÇÃO**

Priscila Fialho Pesarini

### **Fotoquímica de Asfaleno**

Tese de Doutorado – submetida ao corpo docente do Programa de  
Pós-Graduação.

---

Prof. Dr. David Ernest Nicodem  
(Presidente – Orientador)

---

Profa. Dr. Nanci Camara de Lucas Garden  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado-UFU

---

Prof. Dr. Frank Herbert Quina/USP

---

Prof. Dr. Elizabeth Roditi Lachter/UFRJ

---

Prof. Dr. Joel Jones Junior/UFRJ

Rio de Janeiro, 20 de fevereiro de 2008.

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus maiores amores, meu  
marido Marco Aurélio, nossa  
filha e nossa Biluca.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida.

Ao Marco Aurélio pelo seu amor e atenção.

Aos meus orientadores pelo aprendizado científico e espiritual.

Aos meus professores pelos conhecimentos adquiridos.

Aos amigos do grupo de fotoquímica, pela amizade e companheirismo.

Aos meus pais e sogros por darem as condições e ferramentas para a realização deste trabalho

A todos aqueles que, direta ou indiretamente tenham contribuído para a realização desta tese.

A CAPES pelo financiamento desta pesquisa

## Resumo

Foram estudados os efeitos da irradiação por luz solar sobre amostras de petróleo brasileiro Bacia de Campos e Árabe Leve e em suas frações maltênicas e asfaltênicas. A irradiação das amostras de petróleo e da fração maltênica mostraram um aumento na concentração do asfaleno e uma dependência direta com o tempo de irradiação. A irradiação da fração asfaltênica mostrou pouco efeito sobre a sua concentração, mas resultou em um asfaleno menos fluorescente. Os asfalenos formados foram caracterizados por espectros de emissão nas regiões do UV-Vis, de absorção na região do infravermelho, de ressonância magnética nuclear de prótons e por análise termogravimétrica. De modo geral, os asfalenos formados apresentaram uma redução na intensidade de fluorescência com o aumento do tempo de irradiação, um maior consumo dos compostos aromáticos policondensados de maior peso molecular, incorporação de grupos funcionais polares decorrentes dos processos oxidativos e alterações em sua composição (diminuindo a fração alifática e aumentando das frações aromática e polar).



## Abstract

The effects of solar irradiation upon petroleum samples from the *Brazilian Bacia de Campos* and *Light Arabian Crude* were studied as well as their maltene and asphaltene fractions.

The irradiation of the petroleum and of the maltene fraction revealed an increase in the concentration of asphaltene with a direct dependence upon the length of irradiation time of.

Irradiation of the asphaltene fraction resulted in little change in the concentration of the asphaltene, but did result in the formation of an asphaltene that fluoresced less.

The asphaltene formation was characterized by synchronized fluorescence spectroscopy, infra-red spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy and thermogravimetric analysis.

In a general manner, the resulting asphaltenes presented a reduced fluorescence intensity as a function of time of irradiation, a greater consumption of the larger policondensed aromatic compounds, incorporation of characteristic functional groups indicating oxidation and alterations in the composition (a reduced aliphatic fraction and increased aromatic and polar fractions).

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução</b> .....	01
1.1 Composição do Petróleo .....	02
1.2 Fração Asfáltica .....	05
1.2.1 Problemas Relacionados à Indústria Petroquímica.....	08
1.2.2 Problemas Relacionados ao Meio Ambiente.....	10
1.3 Intemperismo do Petróleo .....	11
1.4 Fotoquímica de Petróleo .....	13
1.4.1 Mecanismo de Fotodegradação .....	17
1.5 Fluorescência .....	21
1.6 Relevância deste Trabalho.....	23
<b>2. Objetivo</b> .....	24
<b>3. Experimental</b> .....	25
3.1 Materiais .....	25
3.2 Métodos .....	25
3.2.1 Preparo das Amostras .....	25
3.2.1.1 Obtenção das amostras de asfalto e malteno derivadas da irradiação solar de petróleo. ....	26
3.2.1.2 Obtenção das amostras de asfalto derivadas da irradiação solar da fração maltênica.....	27
3.2.1.3 Obtenção das amostras de asfalto derivadas da irradiação da fração asfáltica.....	29
3.2.1.4 Obtenção das amostras de asfalto derivadas da irradiação com lâmpada halógena, na presença de um fotosensibilizador. ....	30

3.2.1.5 Obtenção das amostras de asfalteno para estudos envolvendo a ação de radicais livres (gerados a partir de peróxido de benzoíla).....	31
3.2.2 Análise das Amostras.....	32
3.2.2.1 Análise por espectroscopia de emissão nas regiões do UV-VIs.....	32
3.2.2.2 Análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	32
3.2.2.3 Análise por espectroscopia ressonância magnética nuclear de hidrogênio .....	33
3.2.2.4 Análise termogravimétrica .....	33
<b>4 Resultados e Discussão .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1 Experimentos Preliminares .....</b>	<b>34</b>
4.1.1 Verificação da reprodutibilidade do método de formação do asfalteno por irradiação. ....	34
4.1.2 Verificação da diluição para obtenção do asfalteno com o método ASTM 2007.....	35
4.1.3 Verificação da diluição das amostras de petróleo e malteno para a obtenção do asfalteno .....	36
<b>4.2 Irradiação de Petróleo .....</b>	<b>37</b>
4.2.1 Espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis.....	40
4.2.1.1 Análise da fração asfáltica.....	40
4.2.1.2 Análise da fração maltênica .....	46
4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	52
4.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio .....	55
4.2.4 Análises termogravimétrica .....	51
<b>4.3 Irradiação de Maltenos .....</b>	<b>64</b>
4.3.1 Espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis.....	67
4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	72

4.3.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio .....	74
4.3.4 Análises termogravimétricas .....	77
<b>4.4 Irradiação de Asfalto</b> .....	<b>79</b>
4.4.1 Espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis.....	81
4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	84
4.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio .....	85
4.4.4 Supressão da fluorescência de asfalto da Bacia de Campos por peróxido de benzoíla .....	87
4.4.5 Ação do oxigênio singleto sobre a fotodegradação do asfalto.....	93
<b>4.5 Considerações Finais</b> .....	<b>97</b>
<b>5 Conclusões</b> .....	<b>102</b>
<b>6 Referências Bibliográficas</b> .....	<b>104</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Reações com oxigênio singlete .....	18
<b>Figura 2:</b> Fotodimerização do antraceno .....	19
<b>Figura 3:</b> Mecanismo de fotooxidação (reação com oxigênio singlete gerado por sensibilização).....	20
<b>Figura 4:</b> Mecanismo de fotooxidação (reação de radicais com oxigênio do ar) .....	20
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de fotooxidação (reação de abstração de hidrogênio pelo sensibilizador). .....	21
<b>Figura 6:</b> Concentração de asfalteno presentes nos filmes de petróleo Bacia de Campos (BC) e Árabe Leve (AL) em função do tempo de irradiação .....	38
<b>Figura 7:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalteno original Bacia de Campos. ....	40
<b>Figura 8:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalteno de petróleo Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.....	42
<b>Figura 9:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalteno de petróleo Árabe Leve em função do tempo de irradiação solar.....	42
<b>Figura 10:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalteno de petróleo Bacia de Campos não irradiado. ....	43
<b>Figura 11:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalteno de petróleo Árabe Leve não irradiado .....	43
<b>Figure 12:</b> Intensidade relativa de fluorescência de asfalteno de petróleo da Bacia de Campos irradiado (Air) relativo ao asfalteno original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao.....	45
<b>Figura 13:</b> Intensidade relativa de fluorescência de asfalteno de petróleo Árabe Leve irradiado (Air) relativo ao asfalteno original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao. ....	45

<b>Figura 14:</b> Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.....	47
<b>Figura 15:</b> Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Árabe Leve em função do tempo de irradiação solar.....	47
<b>Figura 16:</b> Intensidade relativa de fluorescência de malteno de petróleo Bacia de Campos irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao.....	49
<b>Figura 17:</b> Intensidade relativa de fluorescência de malteno de petróleo Árabe Leve irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao. ....	49
<b>Figura 18:</b> Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Bacia de Campos não irradiado .....	51
<b>Figura 19:</b> Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Árabe Leve não irradiado .....	51
<b>Figura 20:</b> Espectro de infravermelho (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto de petróleo irradiado 5 e 70 horas e asfalto original da Bacia de Campos.....	53
<b>Figura 21:</b> Espectro de infravermelho (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto de petróleo irradiado 5 e 70 horas e asfalto original da Árabe Leve.....	53
<b>Figura 22:</b> Espectro de RMN de hidrogênio da fração asfáltica original do petróleo Bacia de Campos.....	56
<b>Figura 23:</b> Espectro de RMN de hidrogênio da fração asfáltica original do petróleo Árabe Leve.....	56
<b>Figura 24:</b> Análise de RMN de hidrogênio do asfalto de petróleo Bacia de Campos irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos. ....	57
<b>Figura 25:</b> Análise de RMN de hidrogênio do asfalto de petróleo Árabe Leve irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos. ....	57

<b>Figura 26:</b> Análise de RMN hidrogênio do asfalto de petróleo Bacia de Campos não irradiado. Porcentagens das áreas relativas aos picos de hidrogênio alifáticos, polares e aromáticos .....	60
<b>Figura 27:</b> Análise de RMN hidrogênio do asfalto de petróleo Árabe Leve não irradiado. Porcentagens das áreas relativas aos picos de hidrogênio alifáticos, polares e aromáticos. ....	60
<b>Figura 28:</b> Análise termogravimétrica (TGA) de asfalto de petróleo Bacia de Campos irradiado e não irradiado. ....	61
<b>Figura 29:</b> Análise termogravimétrica (TGA) de malteno de petróleo Bacia de Campos irradiado e não irradiado. ....	62
<b>Figura 30:</b> Concentração de asfalto presente no filme de malteno Bacia de Campos em função do tempo de irradiação.....	65
<b>Figura 31:</b> Concentração de asfalto presente no filme de malteno Árabe Leve em função do tempo de irradiação.....	65
<b>Figura 32:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de malteno Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar .....	68
<b>Figura 33:</b> Intensidades de fluorescência do asfalto de malteno Bacia de Campos em relação ao tempo de irradiação para os comprimentos de onda 365nm e 420nm .....	69
<b>Figura 34:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de malteno Árabe Leve em função do tempo de irradiação solar .....	70
<b>Figura 35:</b> Intensidades de fluorescência do asfalto de malteno Bacia de Campos em relação ao tempo de irradiação para os comprimentos de onda 365nm e 420nm .....	71
<b>Figura 36:</b> Espectro de infravermelho (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto formado de malteno irradiado 5 e 70 horas e asfalto original Bacia de Campos .....	73
<b>Figura 37:</b> Espectro de infravermelho (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto formado do malteno irradiado 5 e 30 horas e asfalto original Árabe Leve. ....	73

<b>Figura 38:</b> Análise de RMN hidrogênio do asfalto formado de malteno Bacia de Campos irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos. ....	75
<b>Figura 39:</b> Análise de RMN hidrogênio do asfalto formado de malteno Árabe Leve irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos. ....	75
<b>Figura 40:</b> Análise termogravimétrica (TGA) de asfalto de petróleo irradiado e asfalto de malteno Bacia de Campos irradiado.....	78
<b>Figura 41:</b> Porcentagem de asfalto Bacia de Campos recuperado após irradiação do asfalto em relação à massa de asfalto utilizada.....	80
<b>Figura 42:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalto irradiado Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.....	82
<b>Figura 43:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalto irradiado Bacia de Campos em função do tempo sem irradiação solar .....	83
<b>Figura 44:</b> Intensidade relativa de fluorescência de asfalto irradiado da Bacia de Campos (Air) relativo ao asfalto original presente no petróleo (Ao), Air /Ao. ....	83
<b>Figura 45:</b> Espectro de infravermelho ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) de asfalto irradiado 5 e 70 horas e asfalto original da Bacia de Campos.....	84
<b>Figura 46:</b> Análise de RMN de hidrogênio dos asfaltos Bacia de Campos irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativos a alifáticos, polares e aromáticos.....	86
<b>Figura 47:</b> Análise de RMN de hidrogênio dos asfaltos de petróleo Bacia de Campos não irradiados (brancos), porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativos a alifáticos, polares e aromáticos. ....	86



<b>Figura 48:</b> Espectro de Fluorescência síncrona de asfalto de Bacia de Campos original tratada com peróxido de benzoíla em diferentes concentrações .....	88
<b>Figura 49:</b> Espectro de Fluorescência síncrona de asfalto de Bacia de Campos irradiado por 30 horas tratada com peróxido de benzoíla em diferentes concentrações .....	88
<b>Figura 50:</b> Stern-volmer de asfalto de Bacia de Campos original. ....	90
<b>Figura 51:</b> Stern-volmer de asfalto de Bacia de Campos irradiado 30 horas.....	91
<b>Figura 52:</b> Espectro de fluorescência síncrona de asfalto não irradiado, irradiado e irradiado com TFP (Bacia de Campos) em função do tempo de irradiação solar. ....	94
<b>Figura 53:</b> Intensidade relativa de fluorescência de asfalto irradiado com TFP e irradiado Bacia de Campos (Air) relativo ao asfalto não irradiado ( $A_o$ ), $A_{ir} / A_o$ . ....	95

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Análise elementar de óleo bruto típico (% em massa) .....	03
<b>Tabela 2:</b> Preparo das soluções de asfalto.....	31
<b>Tabela 3:</b> Peso de asfalto formado por irradiação.....	35
<b>Tabela 4:</b> Característica da absorção no infravermelho .....	54
<b>Tabela 5:</b> Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos (Bacia de Campos).....	58
<b>Tabela 6:</b> Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos (Árabe Leve).....	58
<b>Tabela 7:</b> Intensidade de fluorescência em relação ao tempo de irradiação do asfalto de malteno Bacia de Campos .....	70
<b>Tabela 8:</b> Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos (Bacia de Campos).....	77
<b>Tabela 9:</b> Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos (Árabe Leve).....	77
<b>Tabela 10:</b> Porcentagem de asfalto recuperado do asfalto irradiado da Bacia de Campos .....	80
<b>Tabela 11:</b> Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos.....	87
<b>Tabela 12:</b> Valores de $kq \cdot \tau_0$ para as amostras de asfalto original e irradiado 30 horas.....	92

## ABREVIATURAS

$\lambda$  = comprimento de onda

g = grama

mL = mililitro

$\mu$ L = microlitro

nm = nanômetro

cm = centímetro

PAH = hidrocarbonetos de poliaromáticos

S = sensibilizador

RMN = ressonância magnética nuclear

TFP = tetrafenilporfina

## 1. Introdução

O petróleo constitui uma das principais fontes de energia do planeta. Para atender à crescente demanda por energia, novos campos petrolíferos vêm sendo procurados, aperfeiçoando-se principalmente as explorações submarinas. A contaminação do solo e da água causada por acidentes de transporte e derrames de petróleo é uma consequência da industrialização e da necessidade de energia de baixo custo. Para atender a grande demanda de derivados de petróleo principalmente de petróleo do tipo leve, cresce cada vez mais o consumo de petróleo pesado (petróleo que perde 20% de voláteis abaixo de 250<sup>0</sup>C). Nesta categoria, está incluída a maior parte da produção brasileira. O uso de petróleo pesado requer tratamento para fornecer produtos mais leves como gasolina, querosene, e óleo Diesel. Assim, maiores têm sido os investimentos em estudos que permitam a exploração, processamento e melhor aproveitamento das frações obtidas quando da utilização destes petróleos mais pesados.

Particularmente no Brasil, o alto grau de desenvolvimento alcançado na exploração *off-shore* (Marques Jr. *et al.*, 2002), levou à implantação de uma rede de terminais marítimos para transporte e à distribuição do produto ao longo de várias áreas da costa, aumentando a quantidade de petróleo manuseado e, conseqüentemente, a possibilidade do impacto de um derrame nas comunidades marinhas.

O impacto social, econômico, além do impacto sobre a fauna e flora decorrente destes derramamentos, é muito grande. A recuperação do ambiente contaminado quase sempre é difícil de ser executada. Os pescadores, os animais (a fauna) e a vegetação (a flora) são os principais atingidos, já que alguns componentes do petróleo são altamente tóxicos, incluindo agentes carcinogênicos como benzopireno e outros poliaromáticos (Nicodem *et al.* 1997; Nicodem *et al.*, 2001; Ziolli & Jardim, 2002; Stepnowski *et al.*, 2002).

### **1.1 Composição do Petróleo**

A composição de petróleo é extremamente complexa e varia de acordo com o tipo de petróleo (NAS, 1985). Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características distintas e sua composição pode variar com o tempo após a extração, mesmo quando retirado de um mesmo poço. Alguns são pretos, densos, viscosos e liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade, baixa densidade e liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios podem ainda, produzir somente gás. Entretanto, todos os tipos de petróleo originam análises elementares semelhantes (Tabela 1).

**Tabela 1** – Análise elementar de óleo bruto típico (% em massa) (Thomas, 2001).

Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	Até 0,3%

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos.

Devido a esta complexidade, uma completa caracterização é impossível, ou, ao menos impraticável, e a indústria petrolífera caracteriza o petróleo por suas características físicas e sua composição química geral. O petróleo é usualmente dividido em frações de acordo com solubilidade, ponto de ebulição e propriedades cromatográficas em sílica gel. Em termos químicos, ele é dividido em frações alifática, aromática, polar e asfálticas (Gill & Robothan, 1989). O petróleo sem a fração asfáltica é conhecido

como malteno, sendo assim, a fração maltênica é composta pelas frações alifática, polar e aromática.

A fração alifática, que é a maior fração, contém uma série de hidrocarbonetos lineares saturados. Também contém hidrocarbonetos ramificados e muitos hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos (naftenos), não contendo alquenos.

A fração aromática contém hidrocarbonetos aromáticos com um a cinco anéis aromáticos conjugados, também conhecidos como HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos). Compostos como esteranos parcialmente aromáticos e hopanos também estão presentes. Tiofenos também estão incluídos nesta fração, porque eles eluem da sílica junto com os aromáticos carbocíclicos. O grau de alquilação dos núcleos aromáticos varia com o modo de formação e maturidade do petróleo (Radke *et al.*, 1994). Além disso, núcleos não alquilados estão usualmente presentes em baixas concentrações quando comparados com os derivados alquilados (NAS, 1985).

A fração polar é complexa, mas contém muitos heterocíclicos aromáticos que incluem derivados porfirínicos e componentes alifáticos contendo nitrogênio e enxofre. Grupos polares contendo oxigênio, tais como fenóis, álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos estão presentes somente em quantidade de traços (Nicodem *et al.*, 2001).

A fração asfaltênica tem sua composição variável de um petróleo para outro podendo estar ausente. Embora a fração asfaltênica seja

usualmente pequena, sua quantidade é um fator muito importante na extração do petróleo, transporte e refinamento. Ela também afeta a reologia do petróleo quando há um derrame na água.

Os asfaltenos são considerados uma classe de substâncias de elevada massa molecular, constituída de policíclicos aromáticos, podendo conter até mesmo grupos funcionais polares. Apresentam a tendência à associação, formando complexos ou agregados de alta massa molecular. A fração asfaltênica é também a fração que mais absorve luz UV e visível, seguida pela fração polar (Gill & Robothan, 1989).

Todo petróleo, assim como algumas de suas frações quando isoladas, fluoresce, e por isso, a fluorescência tem sido largamente utilizada na prospecção para descobrir depósitos de petróleo e monitorar o ambiente quando ocorre um derrame (Brooks *et al.*, 1983).

## **1.2 Fração Asfaltênica**

A definição de asfalteno coincide com a forma com que são isolados e não pela sua estrutura química. São compostos insolúveis em parafina leve (a fração solúvel é denominada malteno), como pentano ou heptano, e solúveis em tolueno. Têm a aparência de um sólido amorfo, de coloração que varia de negra a marrom.

Apesar dos esforços que vêm sendo empreendidos, os asfaltenos continuam desafiando os pesquisadores em vários aspectos. A estrutura de



seus componentes até hoje não foi elucidada, tendo somente chegado a parâmetros gerais ou médios. Além de carbono e hidrogênio, contém heteroátomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, em quantidades maiores que a média do óleo, bem como metais, em especial o vanádio e o níquel (Tissot & Welte, 1984). A razão atômica H/C é próxima de 1, o que indica estruturas aromáticas altamente policondensadas. Embora seja uma questão ainda considerada em aberto (Speight, 1994), acredita-se que cada estrutura condensada contenha de 1 ou no máximo 2 núcleos poliaromáticos (Groenzin & Mullins, 1999), além de cadeias alifáticas de 4 a 20 átomos de carbono (Barteau e Watson, 1994). Os heteroátomos estão presentes integrando estruturas heterocíclicas, como unidades de piridina, pirrol ou tiofeno, ou em diversos grupos funcionais, como em ácidos carboxílicos, fenóis, tiofenóis e amidas (Mackay 1988).

Para que a extração da fração asfáltica seja reprodutível, é necessário controle rígido do método empregado. Dependendo do alcano usado na precipitação, da proporção entre solvente e óleo e do procedimento de lavagem do precipitado, entre outras variáveis, a quantidade e a qualidade da fração extraída é afetada (Carauta, 2005). Já foi demonstrado que, quanto menor o número de átomos de carbono na cadeia do precipitante, maior é o rendimento em precipitado (Thyrion, 1981). Os dois métodos normalizados mais empregados na quantificação e obtenção dos asfaltenos são o IP-143 no qual é usado heptano e o ASTM D 2007, com o emprego de pentano. (Albuquerque *et al.*, 2003)

A existência de heteroátomos em grupos funcionais em quantidades bem maiores que no petróleo, faz dos asfaltenos substâncias relativamente polares. Tendo em vista sua polaridade, associada ao fato de ser a fração mais pesada do petróleo, chega a ser surpreendente que os asfaltenos não sejam insolúveis neste meio. Isto conduz ao que talvez seja a característica mais intrigante desta fração, a tendência de suas moléculas à associação. Desta forma, os asfaltenos não existem como moléculas livres no óleo cru, mas como agregados moleculares. De acordo com a literatura, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals e interações de troca de carga estão envolvidas na associação de asfaltenos (Carauta, 2005). Muitos autores têm mostrado que um aumento entre o composto aromático (tolueno, xileno, etc) no meio, favorece a monomerização (ou oligomerização) de asfaltenos aglomerados (Kallevik, 2000). Esta constatação fica evidente quando se observam as diferenças de resultados entre as várias técnicas na determinação de seu peso molecular (Moschopedis, 1976; Storm & Shew, 1995; Andersen & Stenby, 1996). Os autores mostram claramente a dependência do peso molecular observado em função da concentração de asfaltenos, do solvente e da temperatura na qual o ensaio é feito. O que tem sido concluído nestes trabalhos é que as associações fazem o tamanho e o peso molecular médio dos agregados variarem em função das condições operacionais. Os últimos estudos observaram pesos moleculares na ordem de 500-1000 amu através da técnica de despolarização de fluorescência (Groenzin & Mullins, 2000).

Devido as suas características únicas, a fração asfáltica apresenta inúmeros problemas na indústria petroquímica e, especialmente, ao meio ambiente em função da contaminação do solo e da água causada por acidentes de transporte e derrames de petróleo.

### **1.2.1 Problemas Relacionados à Indústria Petroquímica**

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

As propriedades tensoativas dos asfaltenos os tornam estabilizantes de emulsões de água em óleo, exigindo investimento em equipamentos de desmulsificantes. A água aprisionada no óleo sob a forma de emulsão é indesejável não apenas por significar gasto de energia com o transporte de um material sem valor econômico, mas também por aumentar as chances de haver incrustações ou de processos corrosivos, especialmente em permutadores de calor, forno e no topo de torres de destilação atmosférica.

Outro problema é que nem sempre estas emulsões permanecem dispersas no petróleo. Frequentemente elas se aglomeram e formam fase com muito maior viscosidade que a do petróleo que a originou. Dá-se a estes aglomerados a denominação genérica de *borras*, as quais precisam ser reprocessadas, reduzindo assim o volume líquido de óleo processado. O volume de borra que pode ser processado, juntamente com carga fresca de petróleo, tem obviamente um limite, e seu acúmulo representa o aumento do passivo ambiental da refinaria.

Os problemas relacionados aos asfaltenos no refino do petróleo são, em geral, de outra natureza. Embora a mistura de óleos incompatíveis e de origens diferentes possa conduzir à sua precipitação no interior de tanques de armazenamento, pode-se afirmar que as dificuldades estão mais relacionadas à natureza química dos asfaltenos do que às suas características físico-químicas. A presença de metais, como níquel e vanádio que envenenam e desativam catalisadores, acabam por tornar impossível sua hidrogenação com a atual tecnologia.

Evidentemente, a interrupção de processos da cadeia de produção e do refino do petróleo representa perdas em lucros cessantes da ordem de milhares a milhões de dólares por dia.

### 1.2.2 Problemas Relacionados ao Meio Ambiente.

Após um derramamento de petróleo, começam a ocorrer diversas transformações decorrentes do contato do óleo com o meio ambiente. Quando o derrame ocorre em água, que é um dos casos mais freqüentes, o processo de emulsificação acaba sendo uma consequência.

A emulsificação que pode ser de água em óleo e vice-versa, é decorrente da agitação do sistema e são dependentes das concentrações das substâncias anfífilas, pH da água, salinidade e temperatura do meio (Mcauliffe *et al.*, 1975). A dispersão do óleo em água não é estável, mas a dispersão da água em óleo pode ser muito estável, podendo incorporar mais de 90% de água (Thingstad & Pengerud, 1983). Esta dispersão é chamada *mousse de chocolate* ou simplesmente *mousse*. Este sistema aumenta o volume e a viscosidade do óleo derramado, dificultando a remoção mecânica do mesmo. O óleo em forma de *mousse* apresenta tempo de vida maior no meio ambiente por aderir mais facilmente ao material encontrado nas praias, aumentando o impacto sobre a flora e a fauna. A alta viscosidade impede a degradação microbiológica, todavia torna a penetração do óleo nos sedimentos mais difícil (Seymour & Geyer, 1992).

Sabe-se que a formação do *mousse* é dependente do tipo de óleo e são iniciadas somente algumas horas depois de ocorrido o derramamento, como resultado do intemperismo (Payne & Philips, 1985). A capacidade do

petróleo de não sofrer formação do *mousse* depende da concentração de asfaltenos, uma vez que essa classe de componentes é mais efetiva no abaixamento da tensão interfacial, o que favorece a estabilização da emulsão (Bongiovanni *et al.*, 1989; Desmaison *et al.*, 1984). A fração dos asfaltenos sofre alterações sob irradiação luminosa, ocorrendo um aumento de sua fração em função desta irradiação (Daling *et al.*, 1990; Ducreux *et al.*, 1986; Thominette *et al.*, 1984). Testes em laboratório mostraram que a tensão interfacial (água-óleo) cai rapidamente, e que o *mousse* forma-se quando o filme de petróleo bruto é exposto à luz solar (Thingstad & Pengerud, 1983). Emulsões água-óleo são estabilizadas após curto período de irradiação (Fernandes, 1994), durante o qual mudanças na composição do óleo não puderam ser notadas.

### **1.3 Intemperismo do Petróleo**

Intemperismo consiste de transformações físicas, biológicas e químicas decorrentes do contato do petróleo com o meio ambiente (NAS, 1985). O intemperismo do petróleo e seus derivados determinam o tempo de residência e influem na alteração e degradação do óleo no meio ambiente.

Os processos físicos como espalhamento, evaporação e dissolução ocorrem nas primeiras horas de um derrame (Wheeler, 1978). Os demais processos, como sedimentação e emulsificação ocorrem praticamente

durante todo o tempo de permanência do petróleo no meio ambiente (Zurcher & Thuer, 1978). Os processos físicos levam a um resíduo viscoso, não volátil e que é assimilado pelo ambiente com dificuldade.

A degradação biológica tem sido extensivamente estudada (NAS, 1985). A lentidão da degradação biológica é justificada pela toxicidade do petróleo e pela pouca quantidade de componentes metabolizáveis. A fração do petróleo que sofre intemperismo apresenta uma interface pequena. Nesta interface estão localizados os glóbulos hidrofóbicos (filme) do petróleo que interagem com meio ambiente e é nesta fração que ocorre a ação dos microorganismos (Bressler & Fedorak, 2000). Embora o petróleo forneça uma fonte de carbono para os microorganismos, ele não os supre com outros nutrientes, como por exemplo: nitrogênio, enxofre e fósforo que também são necessários. Em águas marinhas tropicais, normalmente pobres em nutrientes, a ausência destes pode reduzir severamente a velocidade de degradação biológica (Ehrhardt *et al.*, 1992).

Transformações químicas acontecem no óleo por conta do intemperismo (Bongiovanni, 1989). Embora algumas dessas transformações sejam térmicas, a maioria dos processos é de natureza fotoquímica. Durante alguns anos, o papel dos processos fotoquímicos não foi considerado e a degradação fotoquímica de petróleo foi muito menos estudada do que os processos biológicos. Os processos fotoquímicos podem ser tão importantes quanto à degradação biológica (Nicodem *et al.*, 1997; Payne & Philips, 1985) e a desconsideração da importância dos

processos fotoquímicos pode ser um grave descuido tratando-se de águas tropicais, onde a incidência dos raios solares é alta e a concentração de nutrientes é baixa, o que conduz a uma produtividade microbiológica reduzida (Ehrhardt *et al.*, 1992).

É observado sinergismo entre o processo de degradação biológica e atividade fotoquímica, onde transformações fotoquímicas oxidam componentes orgânicos de difícil degradação em derivados, os quais são por sua vez, biologicamente metabolizados. Componentes polares oxidados são gerados através de irradiação tornando-se mais hidrossolúveis. Como resultado, a solubilidade do petróleo na água aumenta e, por conseqüência, o efeito tóxico é observado em fase aquosa devido ao aumento da concentração de compostos orgânicos na água (Nicodem *et al.*, 2001).

#### **1.4 Fotoquímica de Petróleo**

O espectro solar apresenta uma faixa de emissão no visível e ultravioleta, com intensidade suficiente para promover transições em grupos que absorvem nessas faixas do espectro (Wayne, 1988).

A fotodegradação do petróleo é um processo geral (Fernandes, 1994) que deve depender da composição química do petróleo, da insolação, dos mecanismos envolvidos e dos produtos formados no petróleo irradiado.



Para o petróleo derramado (óleo alterado), a composição depende não somente das condições de intemperismo, mas também do tempo de exposição ao meio ambiente (Prince *et al.*, 2003). O uso de corantes tem sido sugerido para acelerar a fotodegradação (Gesser *et al.*, 1977; Larson *et al.*, 1987), enquanto supressores fotoquímicos podem ser utilizados para controlar os produtos de reação (Ziulli & Jardim, 2002).

Geralmente observa-se que o intemperismo do óleo leva à formação de funções oxigenadas mais polares, tais como álcoois, cetonas e ácidos (Jacquot *et al.*, 1996); e que essas mudanças podem ser causadas por processos fotoquímicos e biológicos (Ducieux *et al.*, 1986).

Um aumento na quantidade do material de massa molecular superior foi observado quando um óleo bruto, rico em aromáticos, foi irradiado por 500h com uma lâmpada UV (Thominette & Verdu, 1984). No mesmo trabalho, também foi observada a perda de componentes de menor massa molecular (Thominett & Verdu, 1984). A formação de dióxido de carbono e de aldeídos e cetonas voláteis também foram observadas (Erhardt & Weber, 1991).

A viscosidade do óleo aumenta com o intemperismo (Desmaion *et al.*, 1984), inicialmente devido à volatilização de componentes de menor massa molecular e de baixa viscosidade. Estudos mostram que irradiação solar por 8h sobre o petróleo causa um leve aumento na viscosidade (Fernandes, 1994) em relação à amostra de controle. Entretanto, o efeito

das transformações fotoquímicas na viscosidade é ainda discutível (Payne & Phillips, 1985; Nicodem *et al.*, 1997).

A análise do óleo contendo fenantreno e hexadecano enriquecido com C<sup>14</sup> mostrou que estes compostos foram oxidados e incorporados à fração asfáltica (Tjessem *et al.*, 1984). Ácidos fenantrônicos são formados quando o petróleo sofre intemperismo por processos biológicos e fotoquímicos (Atwood & Ferguson, 1982). Ácidos carbonílicos sulfonados com atividade surfactante são observados quando o óleo é fotooxidado (Lamathe, 1982). Estudos com óleo derramado, mostraram que tiofenos são rapidamente oxidados a sulfóxidos (Patel *et al.*, 1979; Overton *et al.*, 1979; Burwood & Speers, 1974) e que a irradiação rapidamente produz essa transformação, embora esta não seja provavelmente a única causa (Burwood & Speers, 1974).

A irradiação do óleo sob condições não naturais também produz um aumento na absorção no infravermelho (Thominette & Verdu, 1984), o aumento na absorção na região de grupos carbonila ocorre devido à incorporação de oxigênio, embora tal mudança varie em função do óleo usado. A irradiação de diferentes óleos crus sob luz solar artificial causou redução na fração aromática e aumento nas frações asfálticas e polares (Daling *et al.*, 1990).

Em trabalhos realizados com asfaltenos, observa-se por espectrometria de massas que após 4 dias de irradiação a fração asfáltica apresenta uma redistribuição das massas moleculares,

aumentando a quantidade de compostos mais leves quando comparado com o petróleo não irradiado e exposto ao meio ambiente pelo mesmo período de tempo (Tjessem *et al.*, 1984).

Experimentos utilizando petróleo brasileiro demonstraram que os resultados variam em função do método de análise utilizado. Irradiação por 100h sob condições naturais, com exclusão dos processos biológicos utilizando cloreto de mercúrio, não mostraram mudanças mensuráveis por CHN, NMR ou GC/DIC (Nicodem *et al.*, 1998). A análise por IR mostrou pequena formação de grupos carbonila e éter (Nicodem *et al.*, 1998). Em outro trabalho realizado em nosso laboratório, a separação do petróleo irradiado em frações, mostrou que as mudanças na composição foram observadas depois de sete dias de irradiação, e enquanto a fração alifática decresceu, as frações polares e asfaltênica aumentaram (Corrêa, 1997).

Estudos de FTIR utilizando filmes de asfaltenos pulverizados expostos à luz UV e visível durante 140 dias, apresentaram aumento na fração de grupos carbonila. Foi verificado que asfaltenos derivados de petróleo leves apresentaram aumento no índice de oxidação após irradiação, enquanto asfaltenos mais aromáticos (derivados de petróleos mais pesados) mostraram ser mais recalcitrantes frente à fotooxidação. (Boukir, *et al.*, 1998).

Um estudo utilizando petróleo biodegradado exposto à irradiação solar durante 3 semanas apresentou um aumento na concentração da

fração asfáltica (Maki *et al.*, 2001). A irradiação de uma solução que contenha asfalto diminui a capacidade de solubilidade dos asfaltos presentes na solução. (Aske *et al.*, 2002).

Trabalhos empregando Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), mostram que sinais devidos a radicais livres achados na fração asfáltica de petróleo diminuem com a irradiação solar, acompanhada de uma diminuição na fluorescência em comprimentos de onda longos associados à fluoróforos de asfalto (Guedes, *et al.*, 2006).

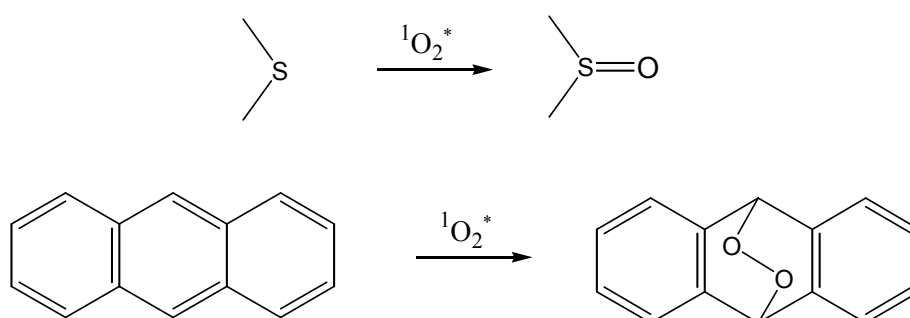
Portanto, faz-se necessária a ampliação dos estudos acerca do processo de fotodegradação de petróleo ou derivados derramados no ambiente, para que com isso se possa prever o tempo de residência e as possíveis alterações no ecossistema.

#### **1.4.1 Mecanismos de Fotodegradação**

Embora mudanças na composição do óleo sejam observadas após a irradiação, a maioria destes estudos ocorre sob condições, segundo as quais, processos fotoquímicos e biológicos ocorrem simultaneamente e desta forma a contribuição relativa de cada processo não pode ser relatada com segurança. O número de estudos sobre irradiação de petróleo é muito pequeno e as amostras estudadas variam muito nas características das frações destiladas e do petróleo utilizado, além das condições experimentais serem diversas. Portanto, não é surpresa que os resultados

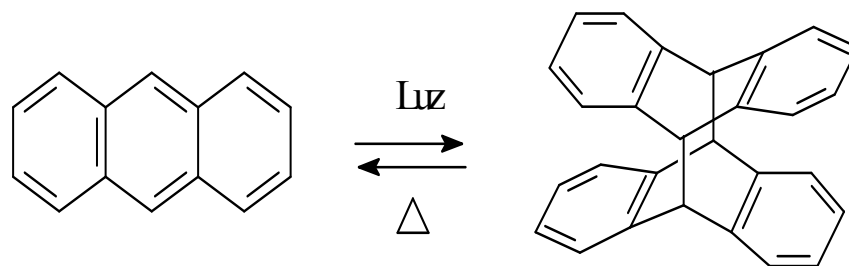
sejam tão diferentes ou, algumas vezes, até contraditórios. Não há dúvida entretanto de que transformações fotoquímicas são importantes no intemperismo do petróleo, e alguns mecanismos já foram propostos (Nicodem *et al.*, 2001).

Basicamente, três processos podem explicar o que ocorre no petróleo durante o intemperismo fotoquímico. O primeiro refere-se à transferência de energia de estados excitados triplete do óleo para o oxigênio molecular, o que gera oxigênio singlete (Guedes, 1998); que por sua vez pode reagir com compostos aromáticos polinucleares e com heterocíclicos com enxofre, como exemplificado na figura 1.



**Figura 1:** Reações com oxigênio singlete.

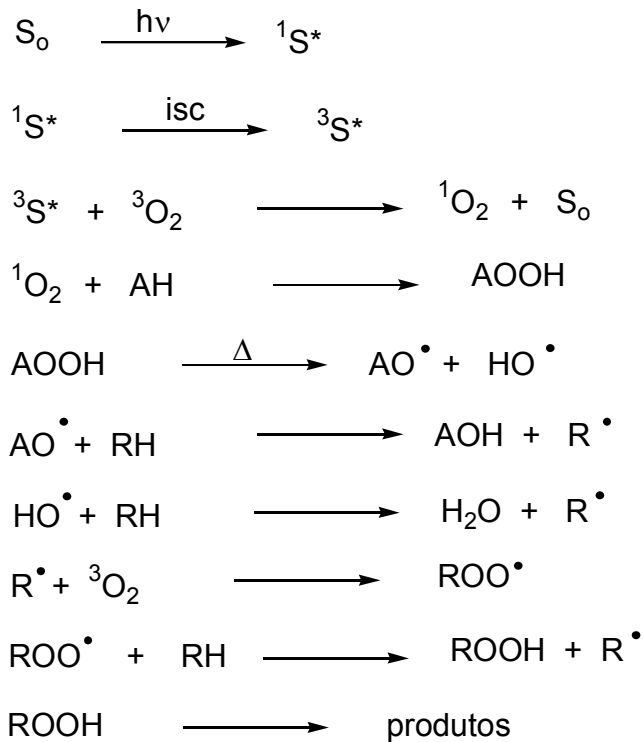
Uma segunda possibilidade é a fotodimerização de alguns poliaromáticos encontrados no petróleo (Guedes, 1998). A fotodimerização do antraceno, foi estudada como exemplo desse tipo de fotoreação (Bouas-Laurent *et al.*, 1980), figura 2.



**Figura 2:** Fotodimerização do antraceno.

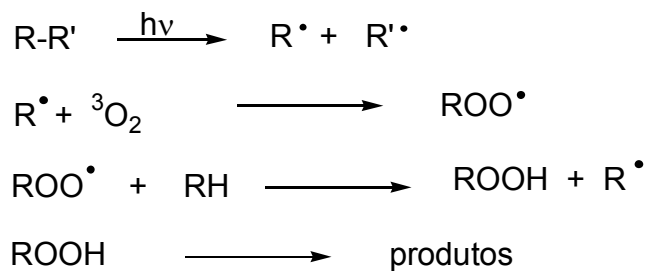
O terceiro processo que explicaria a fotoquímica do petróleo é o que envolve radicais livres. Entre eles destacam-se as oxidações via radicais livres na presença de oxigênio, hidroperóxidos a partir de oxigênio singlete e peróxidos a partir de radicais livres e oxigênio triplete.

Os mecanismos propostos são mostrados a seguir nas figuras 3, 4 e 5 (Jordan *et al.*, 1991). Estes mecanismos servem para exemplificar os tipos de processos que ocorrem no petróleo, embora seja difícil identificar quais compostos encontrados no petróleo poderiam ser responsáveis por estes mecanismos.

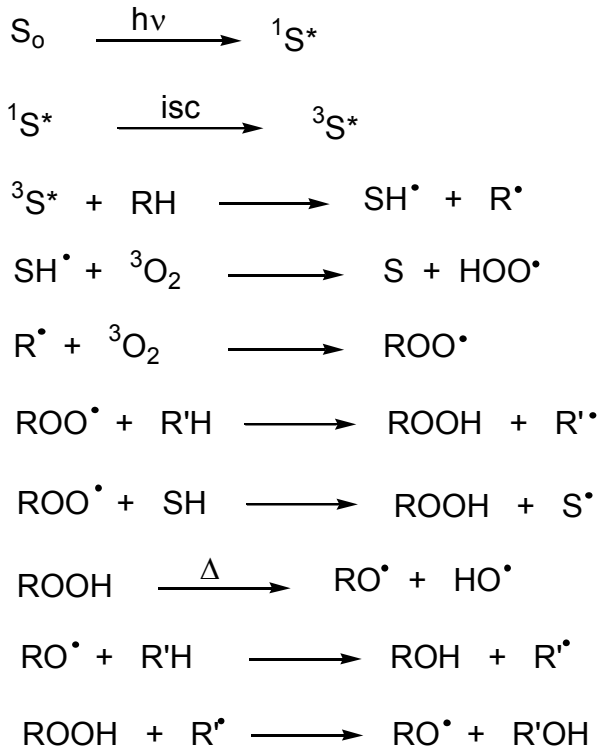


S = sensibilizadores como porfirinas e certos hidrocarbonetos poliaromáticos.  
isc = cruzamento entre sistemas;  
AH = acceptor de oxigênio singlete;  
RH = compostos com hidrogênio ativo.

**Figura 3:** Mecanismo de fotooxidação (reação com oxigênio singlete gerado por sensibilização).



**Figura 4:** Mecanismo de fotooxidação (reação de radicais com oxigênio do ar).



S = xantonas como sensibilizador  
 RH e R'H = compostos com hidrogênio ativo

**Figura 5:** Mecanismo de fotooxidação (reação de abstração de hidrogênio pelo sensibilizador).

## 1.5 Fluorescência

Todo petróleo, assim como algumas de suas frações quando isoladas, fluorescem, e por isso, a fluorescência tem sido largamente utilizada na prospecção de petróleo, na identificação e caracterização de óleo em rochas (Bertrand *et al.*, 1985) e em água (Martin & Cawley, 1991) e no monitoramento do ambiente quando ocorre um derrame (Brooks *et al.*, 1983).



O petróleo apresenta cromóforos que podem absorver luz e promover a sua fotoquímica, tais transformações alteram as propriedades químicas e físicas do óleo irradiado, mudando sua composição e o seu comportamento frente aos agentes ambientais. Obviamente um processo tão importante e relevante na mudança do comportamento do óleo não pode ser desconsiderado (Guedes, 1998).

Devido ao grande número de cromóforos, transferência de energia e processos de supressão dentro da matriz do petróleo, a fluorescência do petróleo depende do comprimento de onda de excitação e da concentração dos componentes (Wang & Mullins, 1994). Para reduzir a complexidade da análise, a fluorescência sincronizada de excitação/emissão é freqüentemente utilizada (Theobald, 1989).

Embora fluorescência seja amplamente utilizada na análise de petróleos, ela tem sido pouco usada em estudos fotoquímicos (Litherathy *et al.*, 1989), mesmo sendo a fluorescência um indicador sensível de transformações fotoquímicas. No estudo de óleo disperso em água do mar, tem-se observado que a fluorescência sincronizada decresce com a irradiação (Litherathy *et al.*, 1989). Um decréscimo mensurável na fluorescência foi observado após 2 horas de irradiação solar (Fernandes, 1994) e após 100h de irradiação observou-se um decréscimo de mais de 60% (Nicodem *et al.*, 1998).

Tem sido descrito que quase todas as frações do petróleo (aromática, polar e asfáltica) são fluorescentes (Corrêa, 1997). A fração aromática

absorve e emite principalmente no UV, a fração polar tem uma forte cauda de absorção em direção ao visível e emissão no visível, e a fração asfáltica é preta com absorção até o IR próximo e emissão no visível (Coutinho, 1999).

Análises por fluorescência mostraram que ao ser irradiado por luz solar, compostos alifáticos e aromáticos do petróleo são consumidos, observando a formação de compostos polares e asfálticos (Nicodem *et al.*, 2001).

## **1.6 Relevância deste Trabalho**

Como citado anteriormente a fração asfáltica é a fração do petróleo que mais está relacionada a problemas industriais e ambientais (item 1.2), principalmente por abaixar a tensão interfacial do petróleo favorecendo a formação e estabilização de emulsões *mousse* e por ser a fração mais recalcitrante e menos biodegradada do petróleo. De forma geral, estudos com petróleo tem mostrado que a fração asfáltica aumenta após a irradiação, podendo, com isso causar um aumento dos problemas relacionados ao impacto sobre o meio ambiente. Esses estudos porém são preliminares, e não mostraram o efeito do tempo de irradiação sobre a formação do asfalto, nem tão pouco as características deste asfalto formado, o que justifica um estudo mais detalhado sobre a fotoquímica de petróleo e sua relação com a fração asfáltica.

## 2. Objetivos

Estudar o efeito da irradiação, por luz solar, em amostras de petróleo brasileiro Bacia de Campos (BC) e Árabe Leve (AL) e em suas frações maltênicas e asfálticas, visando obter informações sobre o efeito da irradiação na formação e/ou transformação do asfaleno, buscando respostas para as seguintes questões:

- ❖ Qual é a relação entre tempo de irradiação e concentração de asfaleno?
- ❖ Qual a natureza do asfaleno formado?
- ❖ O asfaleno original é alterado?
- ❖ As alterações dependem do tipo de petróleo?

## **3. Experimental**

### **3.1 Materiais**

Os solventes pentano, tolueno e clorobenzeno grau espectroscópico (*VETEC*); clorofórmio deuterado estabilizado com prata (*Cambridge Isotope Laboratorie*); *meso*-tetrafenilporfina 95% pura (*Sigma Chemical Company*); peróxido de benzoíla (*VETEC*); foram utilizados sem qualquer tratamento prévio.

As amostras de petróleos Bacia de Campos e Árabe Leve foram fornecidas gentilmente pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES). O petróleo Bacia de Campos foi o mesmo utilizado nos trabalhos anteriores do Grupo de Fotoquímica (Nicodem, *et al.*, 1998; Nicodem *et al.*, 2001) . As amostras foram mantidas sob refrigeração durante a estocagem.

### **3.2 Métodos**

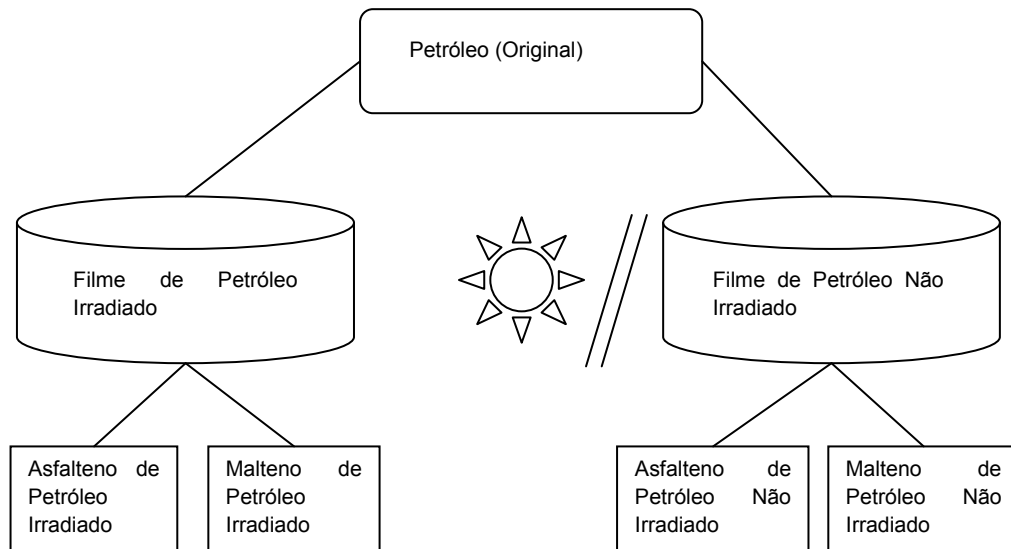
#### **3.2.1 Preparo das Amostras**

### **3.2.1.1 Obtenção das amostras de asfalto e malteno derivadas da irradiação solar de petróleo.**

As amostras de petróleo a ser irradiadas sob luz solar foram preparadas na forma de filmes finos, utilizando como recipiente de irradiação placas de Petri de diâmetro interno  $8,90 \pm 0,05$  cm, com tampa de vidro *pyrex*, o qual transmite 75% em 295nm e 85% em 300nm. (Nicodem *et al.*, 1998) Filmes de petróleo foram preparados com 4,1g de petróleo (~5mL), resultando em filmes com 0,8mm de espessura. Os filmes de petróleo foram irradiados por exposição à luz do solar em um terraço aberto no IQ-UFRJ em dias de céu claro no período entre 10 e 14 horas. As amostras foram estocadas no escuro em um refrigerador ( $10^{\circ}\text{C}$ ) entre os períodos de irradiações, até que o número total de horas fosse acumulado. Para cada amostra irradiada foi preparada uma outra não irradiada (branco) da mesma forma. No entanto, para estas as placas e tampas de vidro “*pyrex*” foram pintadas de preto para evitar a irradiação.

As amostras de filme de petróleo Bacia de Campos e Árabe Leve irradiados e não irradiados foram expostas à luz solar por 5h, 10h, 20h, 30h, 50h e 70h no período de junho/setembro de 2005. Ao final da irradiação, os filmes de petróleo foram separados em asfalto e malteno por procedimento padrão (ASTM D2007), mas com diluição (1:20) conforme utilizado por Corrêa (Corrêa, 1997) (Esquema 1). Os asfaltenos e maltenos

irradiados e não irradiados foram devidamente armazenados para posteriores análises.



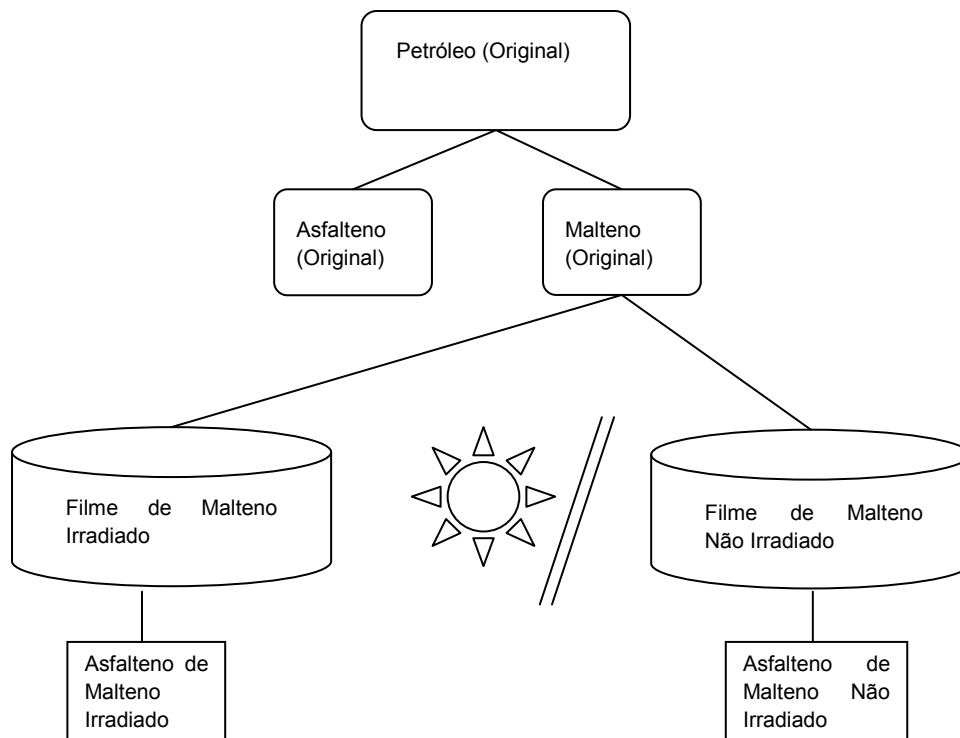
**Esquema 1**

### **3.2.1.2 Obtenção das amostras de asfalto derivadas da irradiação solar da fração maltênica.**

Os petróleos da Bacia de Campos e Árabe Leve (sem sofrerem irradiação) foram separados pelo procedimento padrão (ASTM D2007), diluição (1:20). A fração maltênica obtida foi também irradiada na forma de filme (conforme citado no item 3.2.1.1) e exposta à luz solar por 5h, 10h, 20h, 30h, 50h e 70h (malteno Bacia de Campos) e 5h, 10h, 20h e 30h (malteno Árabe Leve) no período de junho/setembro de 2006. Para cada amostra irradiada foi preparada outra não irradiada da mesma forma,

exceto que as placas e tampas foram pintadas de preto para eliminar a irradiação.

Ao final da irradiação, as amostras dos filmes de malteno foram separadas novamente em asfalto e malteno (Esquema 2). O asfalto do malteno irradiado e não irradiado foi devidamente armazenado para posteriores análises.

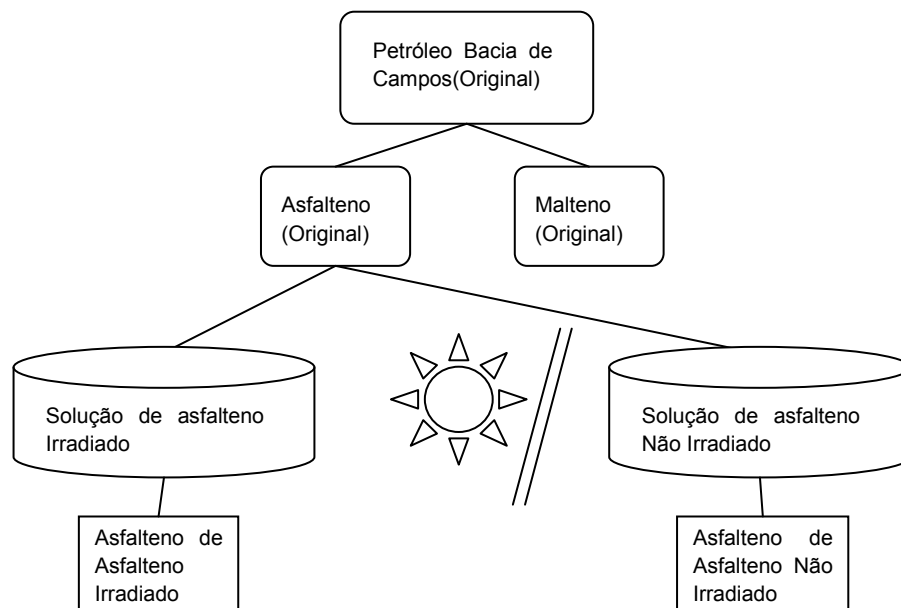


**Esquema 2**

### **3.2.1.3 Obtenção das amostras de asfalto derivadas da irradiação da fração asfáltica.**

O petróleo da Bacia de Campos (sem sofrer irradiação) foi separado pelo procedimento (ASTM D2007), diluição (1:20). As amostras obtidas da fração asfáltica foram diluídas em clorobenzeno, na concentração de 5% em peso. As soluções foram dispostas nas placas (conforme o item 3.2.1.1) com um volume final de 10 mL. As soluções de asfalto irradiadas e não irradiadas foram expostas à luz solar por 5h, 10h, 20h e 30h no período de junho/setembro de 2006, conforme metodologia utilizada por Souza (Souza 2004). Após a irradiação as soluções foram transferidas para balões de 50mL, cujo volume foi completado com clorobenzeno. As amostras foram evaporadas ao ar na capela devidamente protegidas de luz e após evaporação foram diluídas em 1mL de tolueno, sendo separadas em asfalto e malteno pelo procedimento padrão descrito no item 3.2.1.1. As amostras de asfalto foram devidamente armazenadas para posterior análises.





**Esquema 3**

#### **3.2.1.4 Obtenção das amostras de asfalteno derivadas da irradiação com lâmpada halógena, na presença de um fotosensibilizador.**

Foram preparadas 3 amostras contendo 7mg/L de asfalteno Bacia de Campos dissolvidos em tolueno. As amostras foram classificadas como: asfalteno não irradiado, asfalteno irradiado e asfalteno irradiado com tetrafenilporfina (TFP). As amostras (20mL) foram colocadas em um condensador envolvido em papel celofane vermelho (garantindo a absorção exclusiva de radiação entre 620–780nm), com suas extremidades seladas (evitando a volatilização do solvente), e irradiadas, uma de cada vez, por 40

horas. O sistema foi posicionado a 30cm de uma lâmpada halógena de 500W, com fluxo de água constante na jaqueta externa do condensador, de modo a compensar efeitos térmicos. Um volume de 150 $\mu$ L de uma solução 1,0 x 10<sup>-3</sup> M de tetrafenilporfina em tolueno foi adicionado na amostra irradiada na presença de TFP.

### 3.2.1.5 Obtenção das amostras de asfalto para estudos, envolvendo a ação de radicais livres (gerados a partir do peróxido de benzoíla).

Preparou-se uma solução 1,5 % p/p de asfalto em tolueno. Retirou-se uma alíquota de 0,1mL desta solução e diluiu-se com tolueno a 10,0mL. Em seguida, preparou-se uma solução 1,0 x 10<sup>-2</sup> M de peróxido de benzoíla em tolueno. Com essas soluções preparou-se 10,0 mL das seguintes amostras em balões volumétricos, Tabela 2.

**Tabela 2:** Preparo das soluções de asfalto

<b>Amostras</b>	<b>Solução de asfalto (mL)</b>	<b>Solução 1,0 x 10<sup>-2</sup> M de peróxido de benzoíla (mL)</b>	<b>Concentração final do peróxido de benzoíla na solução (M)</b>
<b>Branco</b>	1,0	0,0	0,00
<b>1</b>	1,0	0,5	0,0005
<b>2</b>	1,0	1,0	0,0010
<b>3</b>	1,0	1,5	0,0015
<b>4</b>	1,0	2,0	0,0020
<b>5</b>	1,0	2,5	0,0025
<b>6</b>	1,0	3,0	0,0030

## **3.2.2 Análise das Amostras**

### **3.2.2.1 Análise por espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis**

Espectros de fluorescência sincronizada das amostras de asfalto e malteno diluído em tolueno, (1,2mg/L e 13,3mg/L respectivamente), foram obtidos por um fluorímetro, modelo F-4500 da HITACHI. Foram utilizadas as seguintes condições: deslocamento Stokes: 20nm; emissão: 280nm – 650nm; excitação: 300nm; abertura das fendas: Exc= 5,0nm – Em= 5,0nm. As mesmas condições do instrumento foram utilizadas para as análises de supressão de fluorescência de asfalto por peróxido de benzoíla e para as análises das amostras irradiadas com lâmpada halógena, porém as amostras foram diluídas (50µL da amostra em 2mL de tolueno).

### **3.2.2.2 Análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Espectros na região do infravermelho das amostras de asfalto foram obtidos em pastilhas de KBr, enquanto que os espectros das amostras de malteno foram obtidos como filmes sem diluição, utilizando um

espectrômetro Nicolet 740-FT-IR. Os espectros na região do infravermelho foram corrigidos pela diferença da linha base e depois normalizados pelo sinal do maior pico de absorção ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) em 10%, utilizando software fornecido pela Nicolet.

### **3.2.2.3 Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio**

Espectros de RMN de hidrogênio das amostras de asfalto e malteno foram obtidos a 300MHz em clorofórmio deuterado utilizando um espectrômetro de RMN Varian Gemini-300. As amostras pesando entre 30-50mg foram preparadas para um volume final de 0,6mL.

### **3.2.2.4 Análise termogravimétrica**

Espectros termogravimétricos das amostras de asfalto e malteno foram obtidos em um aparelho TGA 51 Shimadzu. A temperatura foi programada para a faixa de análise entre  $23^{\circ}\text{C}$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , aumentando a uma taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em atmosfera de nitrogênio.

## **4 Resultados e Discussão**

### **4.1 Estudos Preliminares**

Foram realizados três estudos preliminares com o objetivo de verificar aspectos como reprodutibilidade do método e efeito da diluição na formação do asfaleno e no modo de irradiação (filme ou solução). Para estes experimentos foram utilizadas amostras de um único petróleo o da Bacia de Campos.

#### **4.1.1 Verificação da reprodutibilidade do método de formação do asfaleno por irradiação.**

As amostras em duplicatas dos filmes de petróleo e malteno da Bacia de Campos foram irradiadas por 5 e 10 horas de forma a verificar a reprodutibilidade da metodologia utilizada. Os valores encontrados para o peso dos asfalenos formados foram muito parecidos tanto para o filme de petróleo como o de malteno (Tabela 3). O erro médio encontrado foi de apenas 2%.

**Tabela 3.** Peso de asfalto formado por irradiação.

<b>Amostra</b>	<b>Peso do asfalto formado em 5h de irradiação</b>	<b>Peso do asfalto formado em 10h de irradiação</b>
Filme de Petróleo Irradiado	<ul style="list-style-type: none"><li>• 15,1 mg</li><li>• 15,8 mg</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 19,5 mg</li><li>• 20,1 mg</li></ul>
Filme de Malteno Irradiado	<ul style="list-style-type: none"><li>• 21,7 mg</li><li>• 21,3 mg</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 69,4 mg</li><li>• 68,9 mg</li></ul>

#### **4.1.2 Verificação da diluição para obtenção do asfalto com o método ASTM 2007.**

O método de separação ASTM 2007 é um método conhecido na literatura, sendo utilizado para separar a fração asfáltica do petróleo. O método original utiliza uma diluição de (1:40) de petróleo com o solvente pentano. Como nosso trabalho exigia o manuseio de muitas amostras, foi feito um estudo comparativo entre os volumes de diluição para a obtenção do asfalto. O teste foi feito em duplicata utilizando a diluição (1:20) e comparando com a diluição original (1:40). Nenhuma alteração foi verificada em relação à formação do asfalto em peso e as análises de fluorescência síncronas. Outros trabalhos realizados em nosso laboratório já haviam utilizado este método ASTM 2007 com diluição (1:20) (Corrêa, 1997).

#### **4.1.3 Verificação da diluição das amostras de petróleo e malteno para a obtenção do asfalteno.**

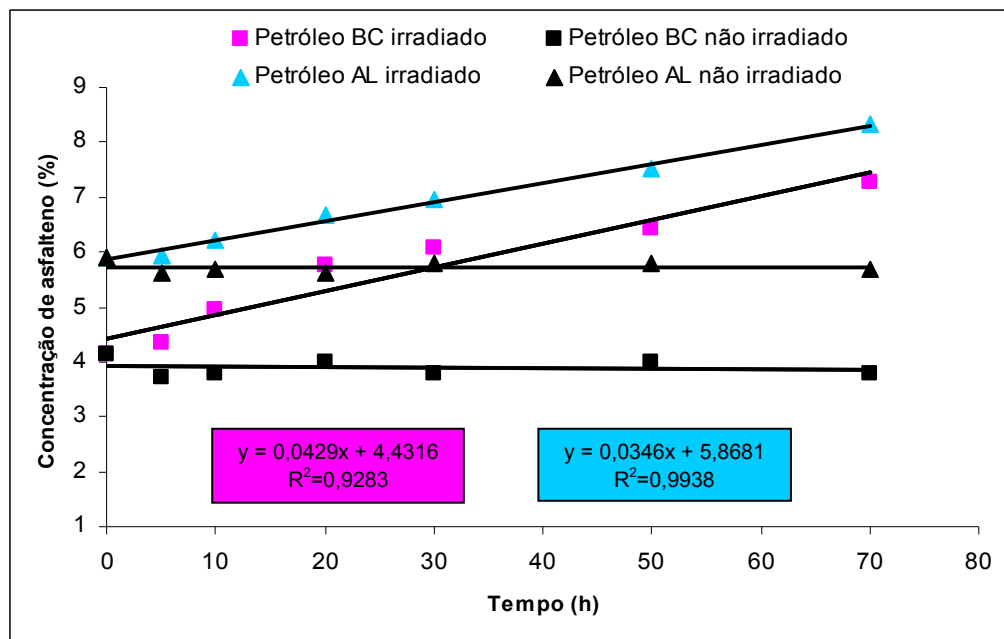
Para investigar se a formação do asfalteno estaria ocorrendo por fotodimerização e/ou devido à vaporização dos compostos leves, foi feito um estudo comparando as amostras de petróleo e de malteno da Bacia de Campos nos modos diferentes de irradiação (filme ou solução). As amostras de petróleo e de malteno em solução (5:15) em clorobenzeno e em filme foram irradiadas por 5 horas. As amostras irradiadas em soluções ou em filmes formaram a mesma porcentagem de asfalteno. Pode-se sugerir que a evaporação não faz com que os compostos mais pesados do petróleo e do malteno associem-se e que o processo de fotodimerização não deva ser importante na formação do asfalteno.

## 4.2 Irradiação de Petróleo

Estes estudos foram realizados com dois tipos de petróleo: o da Bacia de Campos (BC) e o Árabe Leve (AL). A escolha desses petróleos foi feita com base em suas características distintas para fins comparativos. O petróleo Bacia de Campos foi escolhido por ser bem utilizado e caracterizado pelo nosso laboratório, podendo ser classificado como um petróleo meio pesado (perde 20% de voláteis abaixo de 250<sup>0</sup>C). Já o petróleo Árabe Leve é classificado como sendo um petróleo leve, com alto volume de produção mundial, e utilizado em muitos estudos.

A figura 6 mostra o acréscimo na concentração de asfaleno presente no filme de petróleo da Bacia de Campos e Árabe Leve em função do tempo de irradiação.





**Figura 6:** Concentração de asfalto presentes nos filmes de petróleo Bacia de Campos (BC) e Árabe Leve (AL) em função do tempo de irradiação.

A irradiação solar produziu um aumento linear na quantidade de asfalto presente no petróleo irradiado, proporcional ao tempo de irradiação. As amostras que serviram como branco de irradiação submetida ao mesmo estresse físico, porém não irradiadas, não sofreram alteração na quantidade de asfalto presente no filme de petróleo. Para os óleos irradiados após um período de 70 horas, foi observado um aumento na concentração de asfalto, passando de 4% (asfalto original) para 7% no petróleo da Bacia de Campos e de 6% para 8% para o petróleo Árabe Leve. Embora as duas amostras de petróleo variem em densidade e

composição elas mostram taxas similares no aumento da porcentagem de formação de asfaleno.

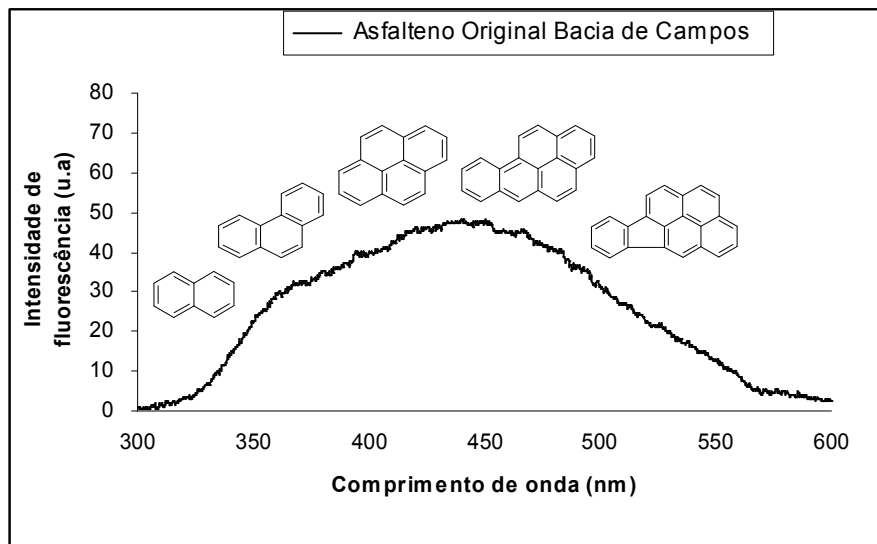
Como visto na introdução, após um derrame de petróleo, começam a ocorrer alterações na composição do óleo causados pelo intemperismo (Nicodem *et al.* 1997). Os resultados apresentados neste trabalho confirmam as observações feitas por Maki e colaboradores (Maki *et al.*, 2001), sob irradiação solar ocorrem um aumento da fração asfáltica. Embora as observações sejam similares à metodologia utilizada neste trabalho foi diferente. No trabalho de Maki e colaboradores foram feitos, primeiramente, tratamentos de biodegradação no petróleo, onde foram observadas significantes alterações na composição do óleo, só então, foi feito o tratamento fotoquímico. Neste trabalho não é possível saber a importância do pré-processo biológico sobre resultados do posterior processo de irradiação. Em nosso trabalho, foi estudado o efeito fotoquímico da irradiação solar em filmes dos petróleos Bacia de Campos e Árabe Leve, conforme metodologia desenvolvida no nosso laboratório (Nicodem *et al.* 1998). Mesmo com petróleos e pré-tratamentos bem diferentes os resultados obtidos foram similares, apontando para um aumento da fração asfáltica sob irradiação solar.

As amostras originais de asfalenos dos petróleos Bacia de Campos e Árabe Leve foram comparadas com as amostras de asfalenos formados nesses experimentos e analisadas por espectrometria de fluorescência síncrona, infravermelho, ressonância magnética de hidrogênio e análise termogravimétrica.

## 4.2.1 Espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis

### 4.2.1.1 Análise da fração asfáltica

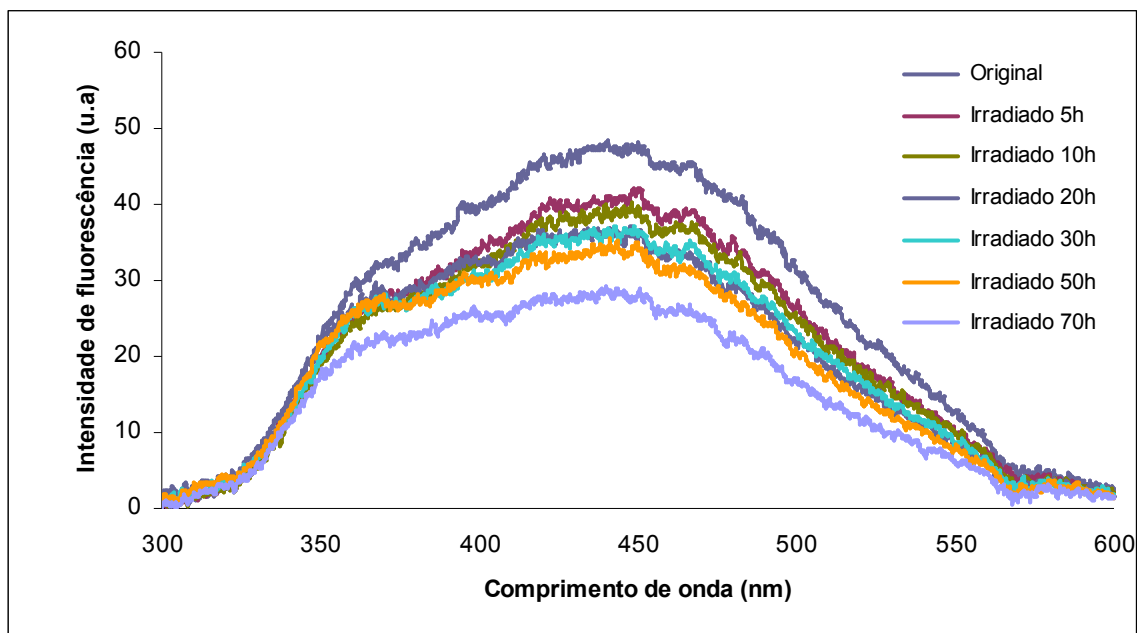
A fluorescência síncrona das amostras de petróleo é basicamente proveniente de compostos aromáticos condensados, pois essas moléculas em sua maioria fluorescem, e as regiões características de sua fluorescência são bem conhecidas (Bedding *et al.*, 1995; Kumke *et al.*, 1995). Na figura 7, observamos o espectro de fluorescência síncrona de asfalteno original da Bacia de Campos, na qual foram adicionados algumas sondas, com o objetivo de caracterizar algumas das diferentes regiões de fluorescência de constituintes do asfalteno.



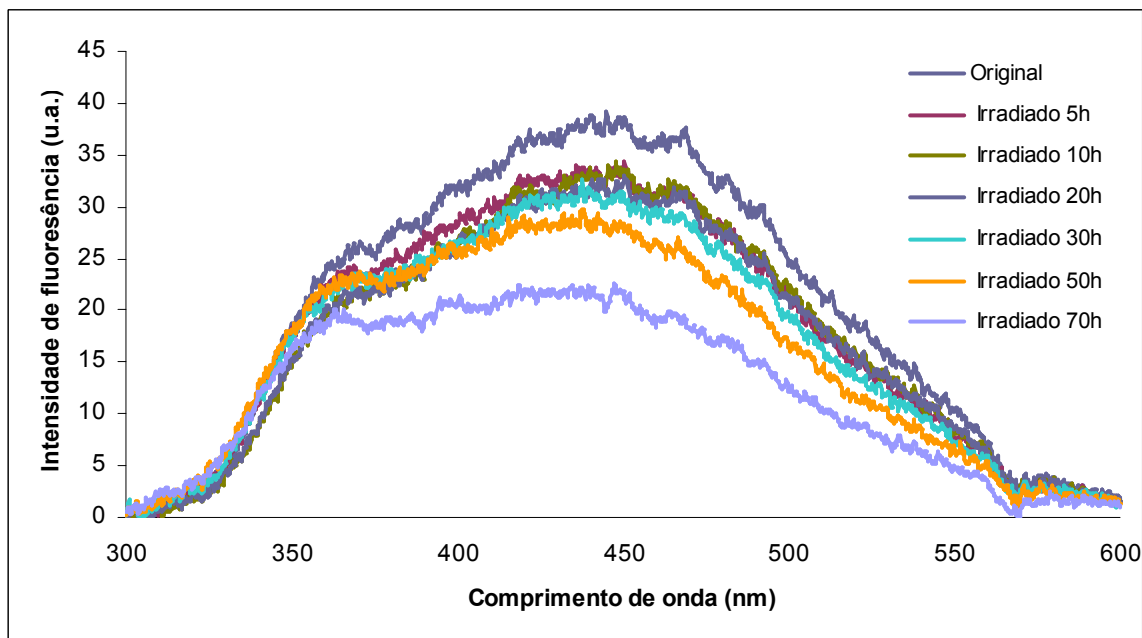
**Figura 7:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalteno original Bacia de Campos.

De certa forma neste tipo de análise, pode-se ter uma escala de estruturas com anéis condensados, onde quanto maior o grau de condensação, maior o comprimento de onda de emissão.

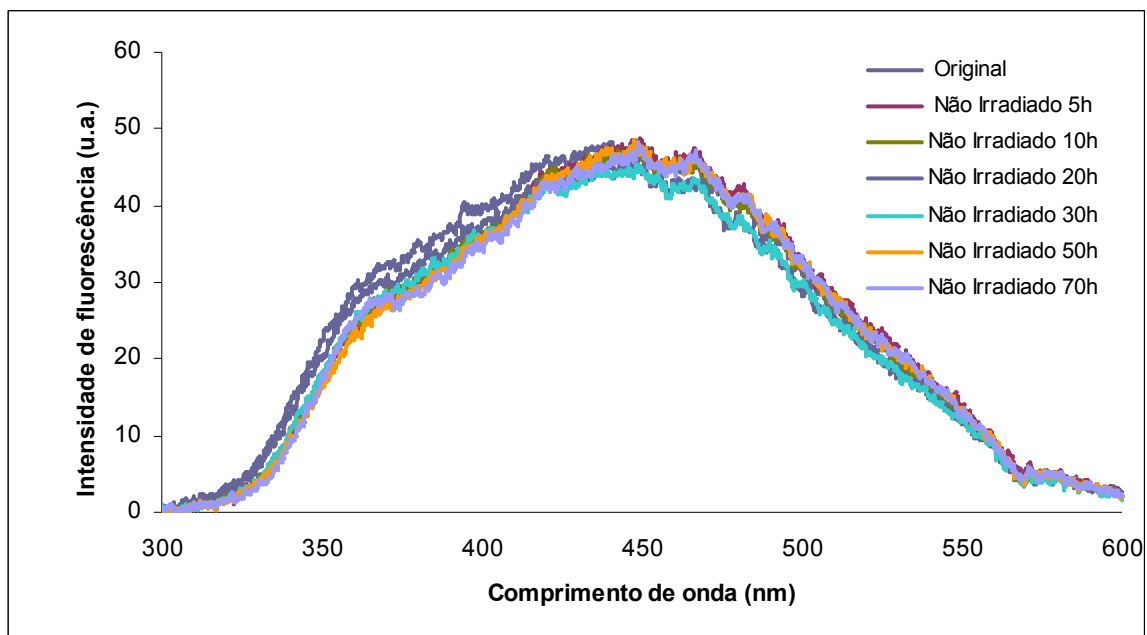
Os espectros de fluorescência síncrona das frações asfálticas originais e provenientes do petróleo da Bacia de Campos e Árabe Leve irradiados são mostrados nas figuras 8 e 9. Para as amostras branco de irradiação (não irradiadas) comparadas com as amostras originais, nenhuma alteração significativa foi notada na intensidade de fluorescência para os dois petróleos, figuras 10 e 11.



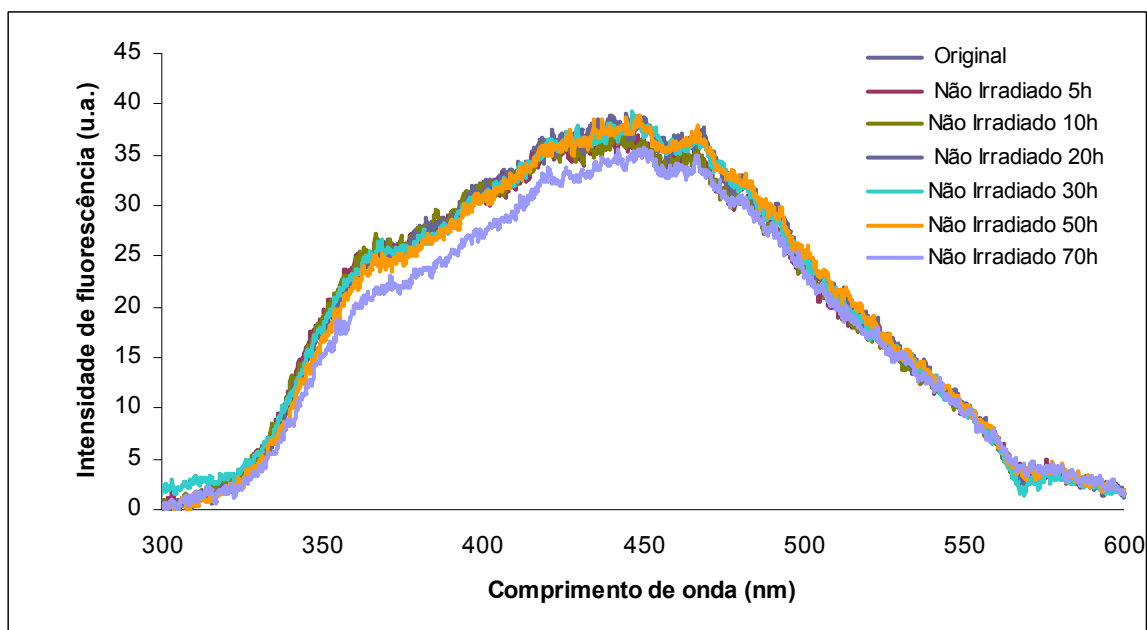
**Figura 8:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de petróleo Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.



**Figura 9:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de petróleo Árabe Leve em função do tempo de irradiação solar.



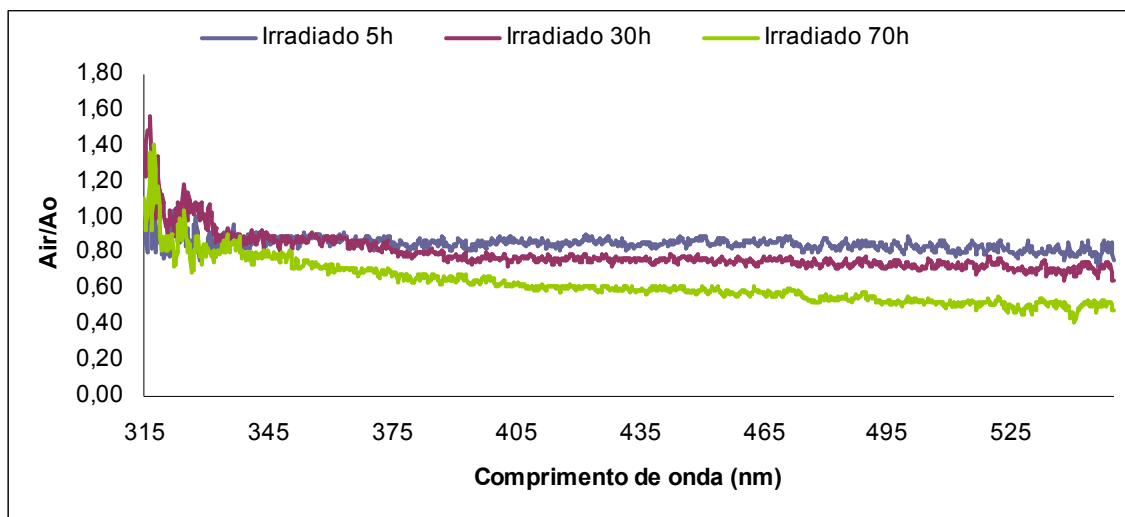
**Figura 10:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de petróleo Bacia de Campos não irradiado.



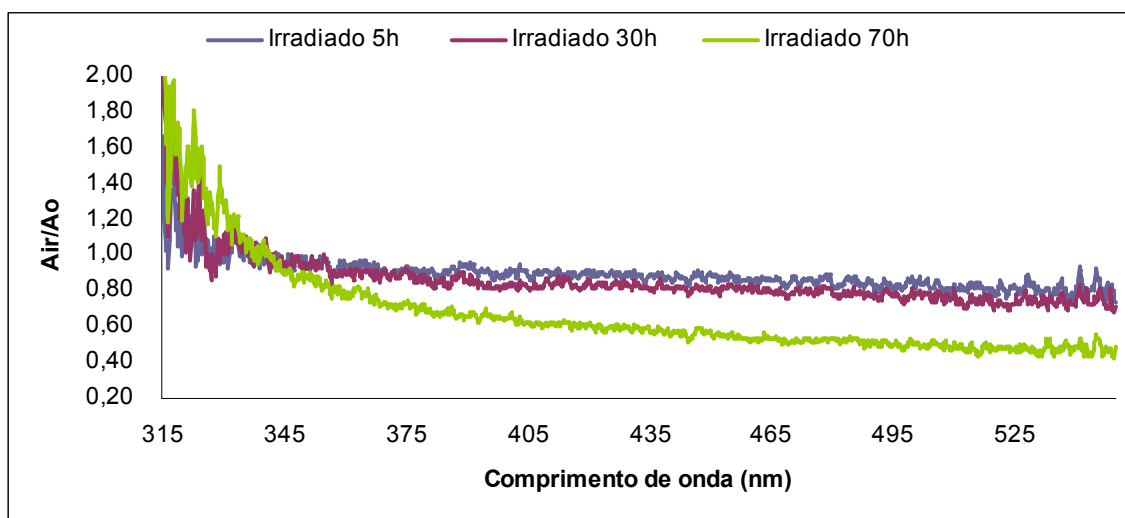
**Figura 11:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de petróleo Árabe Leve não irradiado.

As amostras irradiadas apresentaram uma diminuição progressiva na intensidade de fluorescência em função do tempo de irradiação. Como a quantidade de asfalto está aumentando em função da irradiação, isto sugere que o asfalto formado pode ser menos fluorescente ou que a irradiação possa estar consumindo componentes fluorescentes desta fração. Ambos os petróleos apresentam o mesmo comportamento quando analisados por fluorescência síncrona.

Através da comparação das intensidades de fluorescência síncrona das amostras irradiadas ( $A_{ir}$ ) relativa à correspondente amostra não irradiada ( $A_o$ ), pode-se calcular a razão  $A_{ir}/A_o$ , obtendo assim, os gráficos de intensidade relativa para as amostras de asfalto de ambos os petróleos irradiados, figuras 12 e 13.



**Figura 12:** Intensidade relativa de fluorescência de asfalto de petróleo da Bacia de Campos irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao.



**Figura 13:** Intensidade relativa de fluorescência de asfalto de petróleo Árabe Leve irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao.

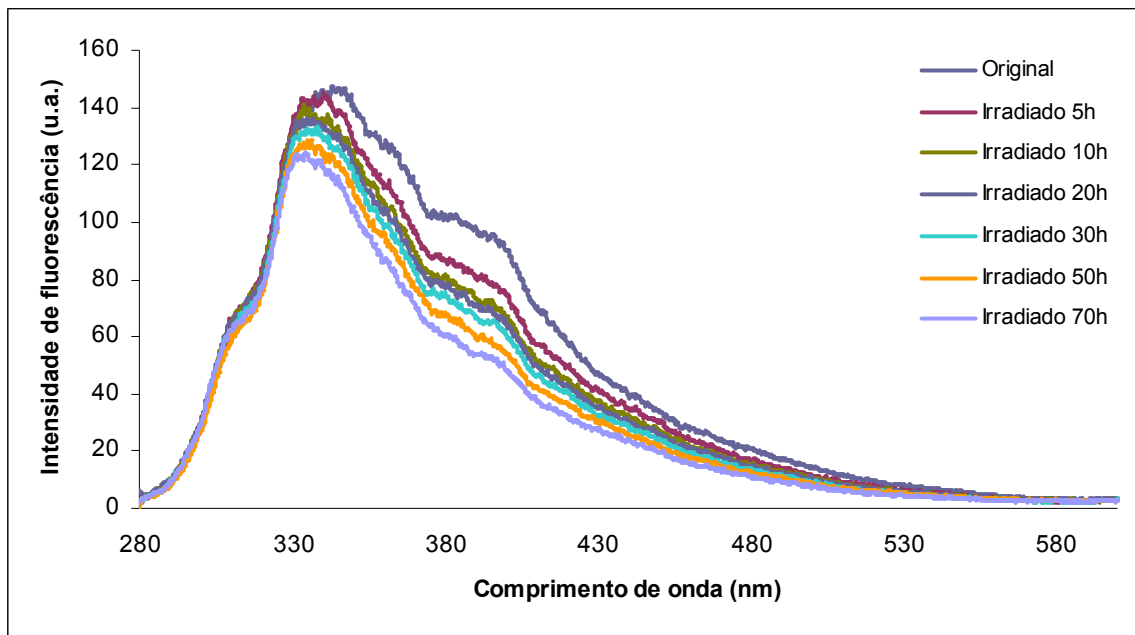
Através da análise das intensidades relativas, observa-se que em comprimento de onda maiores temos a maior redução de fluorescência,



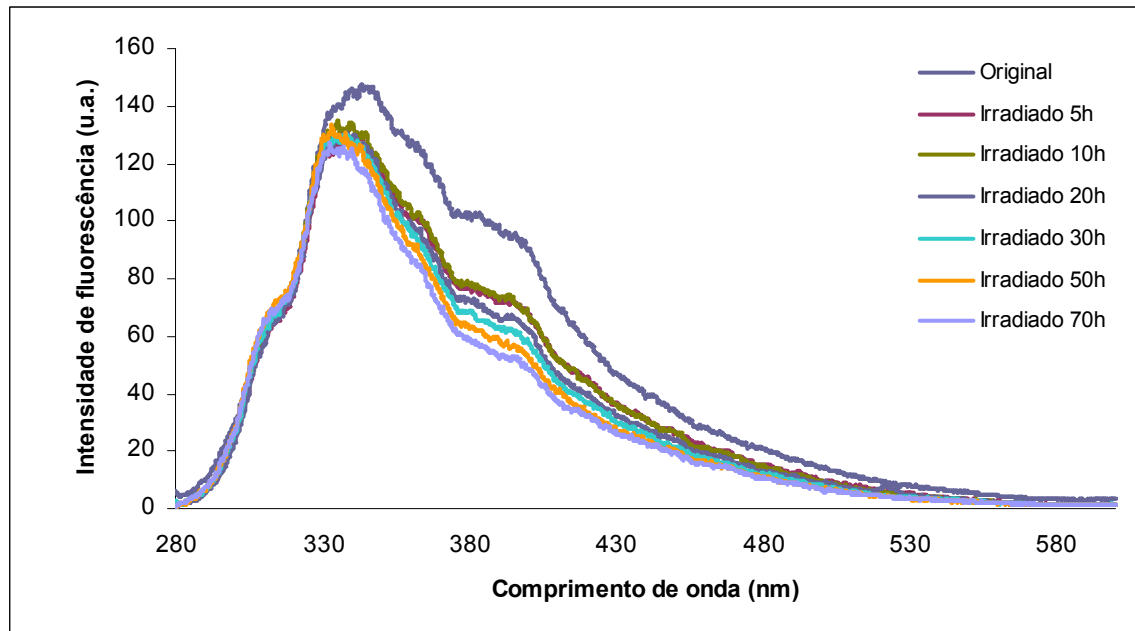
sobretudo para o petróleo irradiado por 70 horas, sugerindo que o asfaleno formado com o tempo de irradiação apresenta menos componentes fluorescentes poli aromáticos de maior número de anéis condensados. Em comprimentos de ondas menores correspondente a estruturas aromáticas menores, a composição do asfaleno é praticamente constante para todos os tempos de irradiação. A redução na fluorescência para os dois petróleos, dependente do comprimento de onda e do tempo de irradiação, devido à destruição de aromáticos policondensados maiores presentes no asfaleno original e/ou a falta destes componentes no asfaleno recém-formado.

#### **4.2.1.2 Análise da fração maltênica**

As amostras originais de malteno dos petróleos Bacia de Campos e Árabe Leve foram comparadas com as amostras de malteno de petróleo irradiados e analisadas através dos espectros de fluorescência síncronas, figuras 14 e 15.



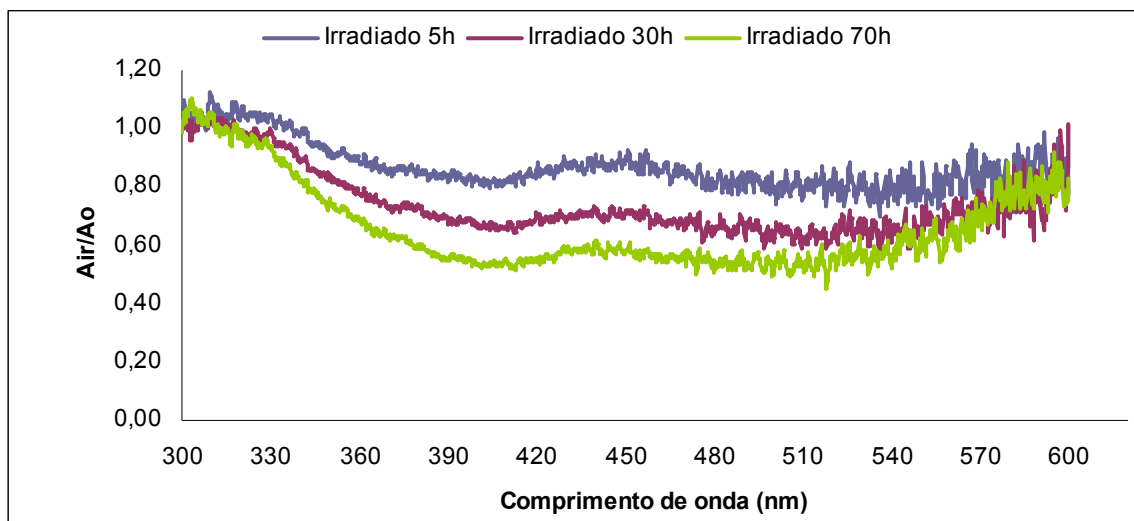
**Figura 14:** Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.



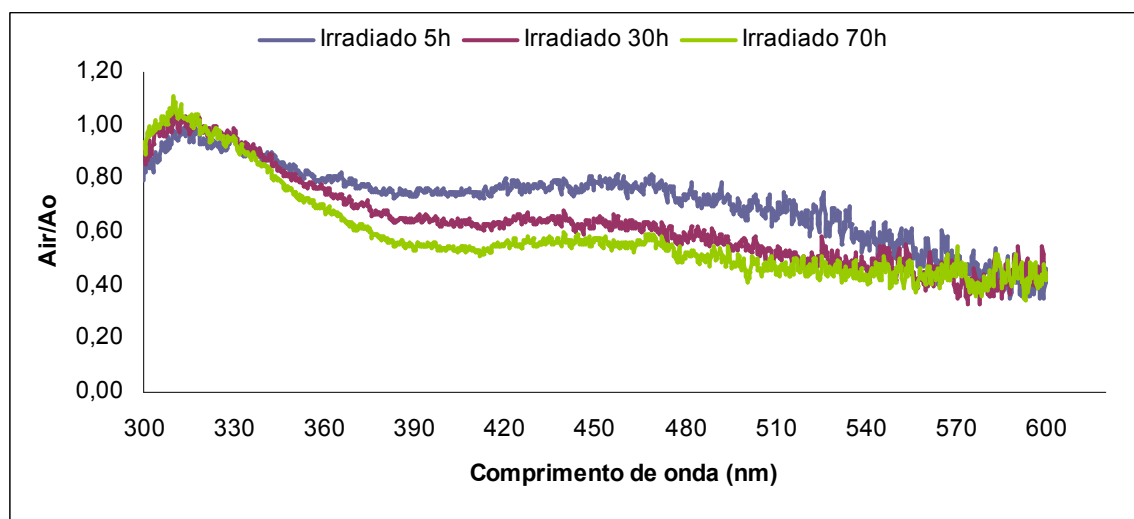
**Figura 15:** Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Árabe Leve em função do tempo de irradiação solar.

Os espectros das amostras de malteno de petróleo irradiado mostram uma redução gradativa na intensidade de fluorescência, conforme o tempo de irradiação. Comparando os dois petróleos pode-se observar que os espectros de fluorescência das amostras de malteno apresentam perfis similares.

Através das intensidades de fluorescência dos espectros síncrona, foram obtidos os gráficos de intensidade relativa para as amostras de malteno de ambos os petróleos irradiados, figuras 16 e 17.



**Figura 16:** Intensidade relativa de fluorescência de malteno de petróleo Bacia de Campos irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao.

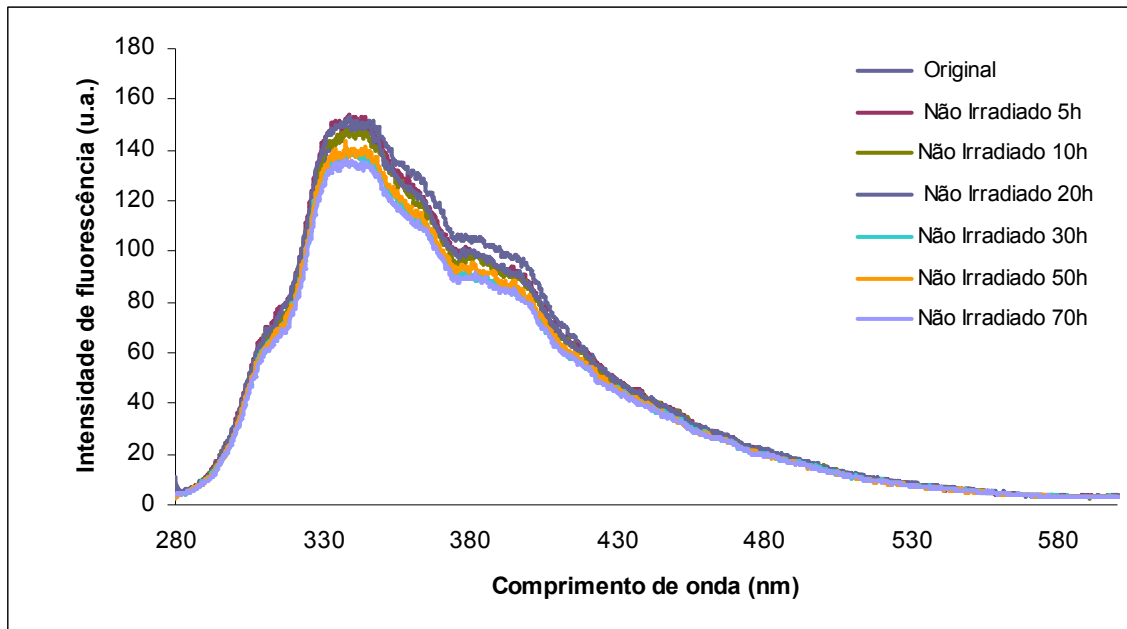


**Figura 17:** Intensidade relativa de fluorescência de malteno de petróleo Árabe Leve irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) presente neste petróleo, Air/Ao.

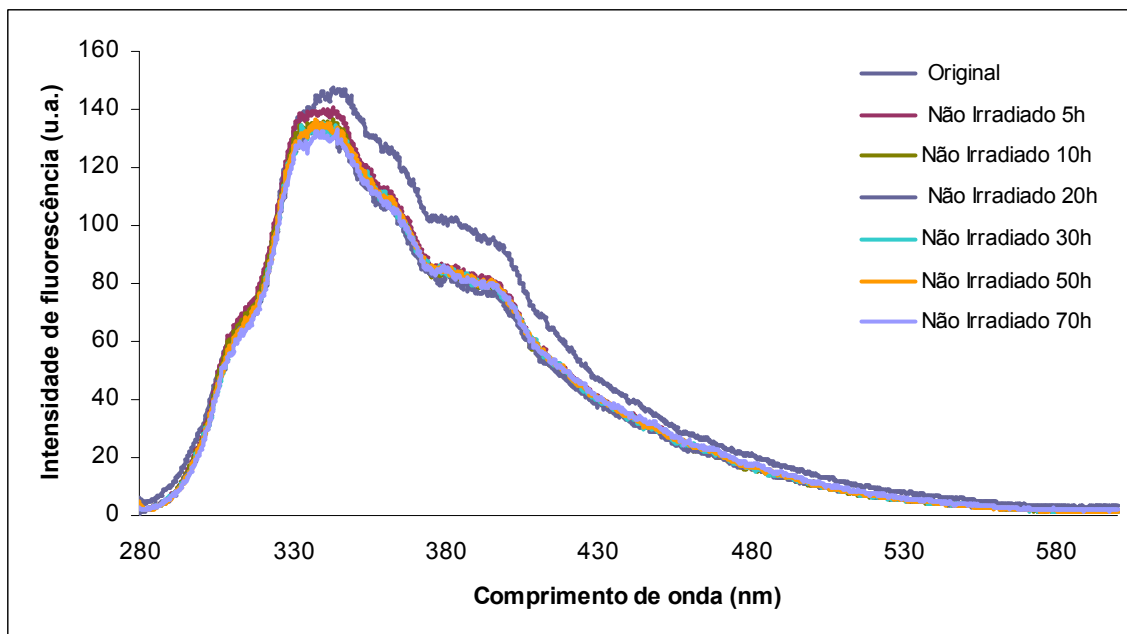
Pode-se verificar que as amostras de malteno Bacia de Campos (figura 16) apresentam variações na diminuição da intensidade de fluorescência conforme o comprimento de onda, nos limites do espectro de 300nm e 600nm não há transformações, enquanto que no meio em comprimentos de ondas menores observamos uma diminuição maior na intensidade de fluorescência do que nos comprimentos de ondas maiores. No comprimento de onda de 390nm temos um pico de diminuição na intensidade de fluorescência. Para as amostras de malteno Árabe Leve (figura 17) também é observado a diminuição na intensidade de fluorescência para o mesmo comprimento de onda de 390nm, sugerindo ser esta diminuição característica da fração maltênica gerada pela irradiação de petróleo. Há o mesmo efeito na região de 300nm onde não se observa transformações. Para comprimentos de ondas maiores a fração maltênica (Árabe Leve) apresenta diminuição constante na intensidade de fluorescência em todos os demais comprimentos de onda. Entretanto em comprimentos de ondas maiores é observado que a diminuição na intensidade de fluorescência ocorre logo nas primeiras 5 horas de irradiação e esta diminuição permanece constante nos demais tempos de irradiação, nesta região o asfalteno formado do petróleo Árabe Leve e Bacia de Campos são diferentes.

O efeito da redução na intensidade de fluorescência gerado pela fotodegradação; deve ser característico da perda dos compostos fluorescentes e/ou formação de produtos menos fluorescentes, uma vez

que as amostras não irradiadas quase não sofreram redução em suas intensidades de fluorescência, conforme as figuras 18 e 19.



**Figura 18:** Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Bacia de Campos não irradiado.



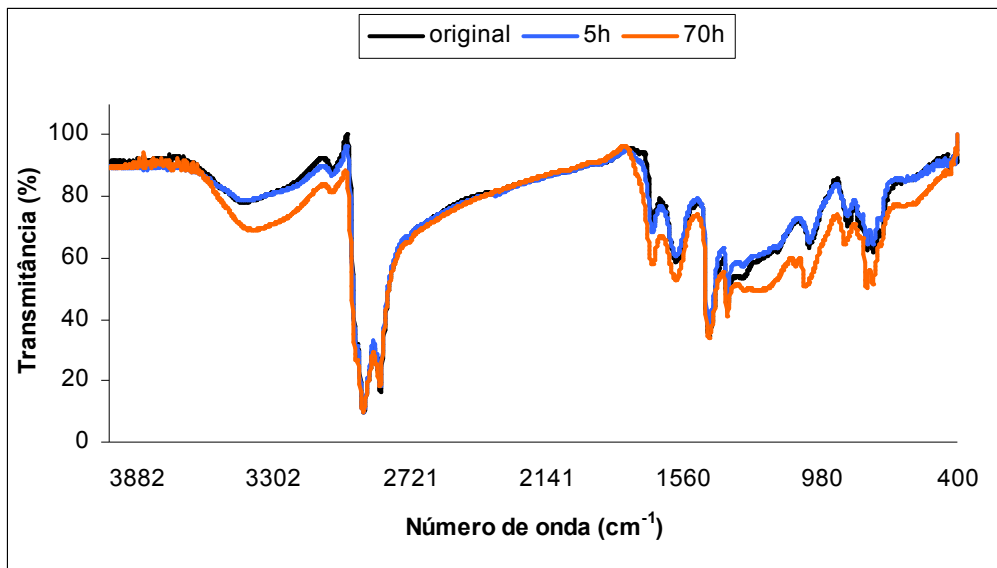
**Figura 19:** Espectro de fluorescência síncrona de malteno de petróleo Árabe Leve não irradiado.

Comparando os dois petróleos pode-se observar que os espectros de fluorescência das amostras de malteno apresentam perfis similares, tanto entre as amostras irradiadas como entre as amostra não irradiadas.

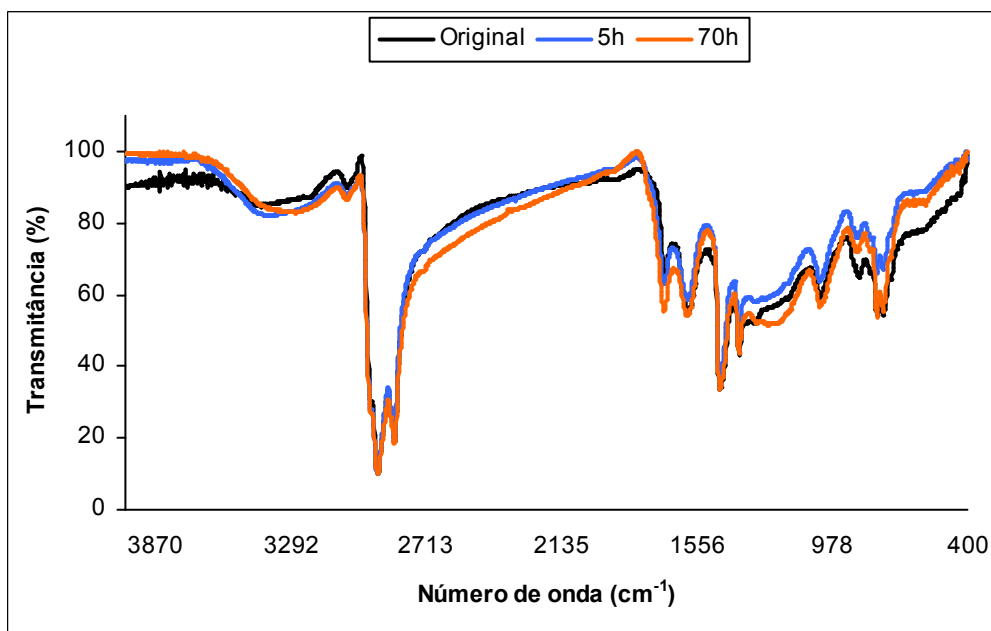
Como visto anteriormente, para ambos os petróleos as frações de asfalteno e malteno sofrem diminuição na intensidade de fluorescência. Fazendo uma comparação entre as porcentagens de redução da intensidade de fluorescência para as amostras de asfalteno e malteno pode-se verificar uma diminuição de 40% na intensidade de fluorescência para o asfalteno Bacia de Campos após 70 horas de irradiação e para o Árabe Leve 37%, enquanto que as amostras de malteno para ambos os petróleos sofreram diminuição de intensidade de fluorescência em torno de 15% nas mesmas 70 horas de irradiação. Com estes resultados pode-se sugerir que os maltenos são menos susceptíveis a processos de fotodegradação com menor perda de compostos fluorescentes e/ou formação de produtos menos fluorescentes, quando comparados com os asfaltenos.

#### **4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de infravermelho das amostras de asfalteno original dos petróleos Bacia de Campos e Árabe Leve foram comparados aos asfaltenos obtidos depois de 5 e 70 horas de irradiação, conforme apresentados nas figuras 20 e 21.



**Figura 20:** Espectro de infravermelho (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto de petróleo irradiado 5 e 70 horas e asfalto original da Bacia de Campos.



**Figura 21:** Espectro de infravermelho (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto de petróleo irradiado 5 e 70 horas e asfalto original da Árabe Leve.



Os espectros de asfalto original comparado ao asfalto após 5 horas de irradiação são similares para os dois petróleos. Entretanto, após 70 horas de irradiação, pode-se notar um aumento de absorção em praticamente todo o espectro analisado. Como visto em trabalhos prévios, os incrementos mais significativos correspondem às áreas de OH, carbonil e C-O, respectivamente (Nicodem, *et al.* 1998). Entretanto, quase não ocorre aumento de absorvância na região 3400 para o petróleo Árabe Leve. Boukir e colaboradores verificaram aumentos de absorção semelhantes ao encontrado neste trabalho em filmes de asfaltos irradiados com lâmpadas UV – visível, tabela 4, (Boukir, *et al.*, 1998<sup>a</sup>).

**Tabela 4:** Característica de alguns grupos funcionais na região do infravermelho.

Faixa de Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3500-3100	OH
3100-3000	CH aromático
3000-2800	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH
1742	C=O Ester
1695,1650	C=O cetona
1606-1590	C=C aromático
1030	S=O sulfóxido

Ziulli e Jardim observaram que em processos fotocatalíticos de petróleo, utilizando lâmpadas UV – visível, ocorre aumento na absorção para as regiões de: 1300-900 cm<sup>-1</sup> atribuído a álcool e éter, 1720-1650 cm<sup>-1</sup> grupamento carbonil e 1650 cm<sup>-1</sup> relativo à alcenos (Ziulli e Jardim, 2002).

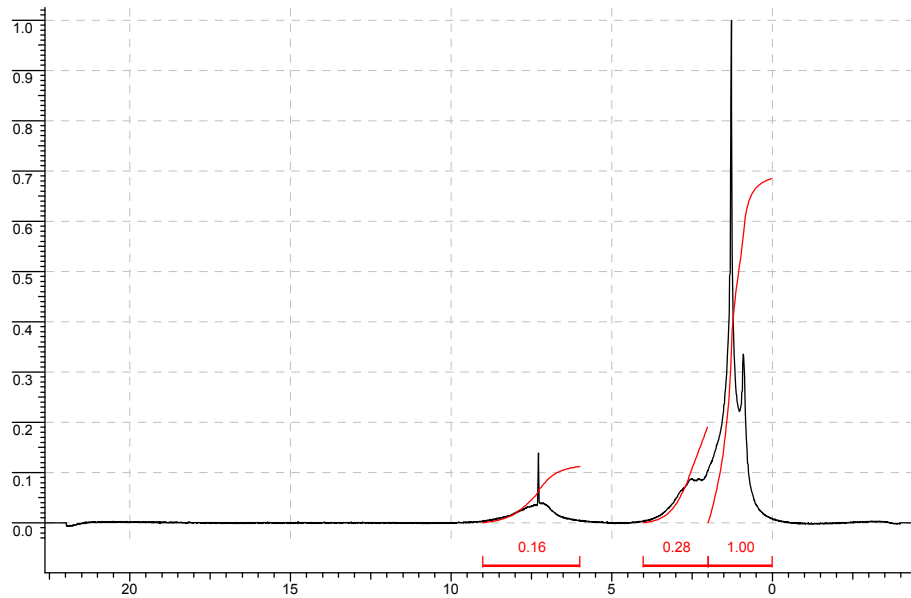
Como podem-se verificar os trabalhos da literatura apresentam resultados muito similares aos apresentados neste trabalho. Amostras irradiadas por 70 horas de ambos os petróleos, apresentaram incorporação de grupos funcionais, indicativo de oxidação. Comparando os dois petróleos pode-se verificar pelos espectros o petróleo da Bacia de Campos foi relativamente mais oxidado que o petróleo Árabe Leve, sugerindo que este petróleo, mais pesado, deve conter maior número de compostos de fácil oxidação.

#### **4.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio**

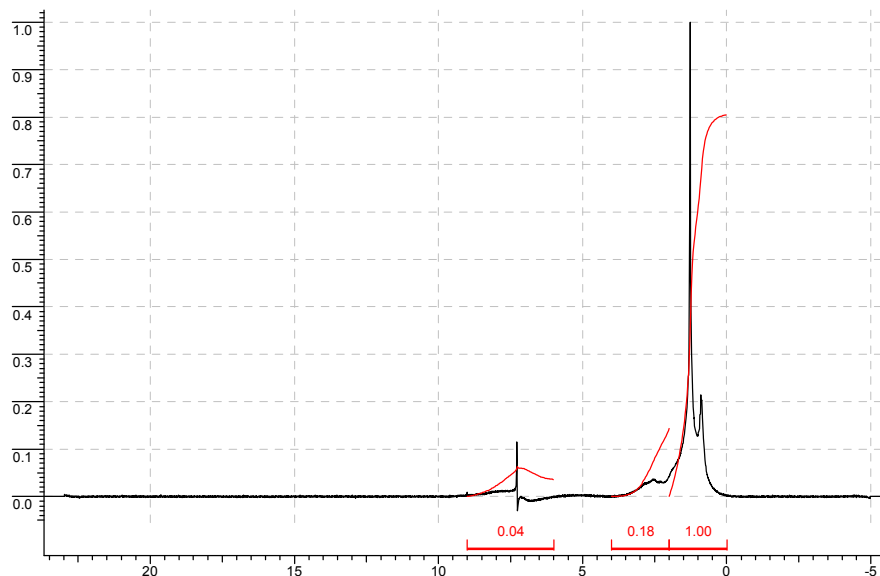
As amostras de asfalto dos petróleos Bacia de Campos e Árabe Leve originais, irradiadas e não irradiadas foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, como meio de acompanhar possíveis diferenças nas composições asfálticas. Diferenças nos espectros mostrando o surgimento e/ou desaparecimento de hidrogênios (ainda que em diferentes regiões do espectro) são capazes de indicar variações na composição das amostras.

Para esta análise, dividiram-se os espectros em faixas: 0-2 ppm, região de hidrogênio alifáticos; 2-4 ppm, hidrogênios polares próximos a heteroátomos (S,N,O); e 6-9 ppm para hidrogênios aromáticos (Nicodem *et al.*, 1997). Estas regiões foram integradas e normalizadas, fazendo-se com que a região de 0-2 ppm tenha sempre área igual à unidade. Com o

objetivo de referenciar as diferentes regiões dos hidrogênios, as figuras 22 e 23 mostram os espectros de RMN de hidrogênio dos asfaltenos originais Bacia de Campos e Árabe Leve.

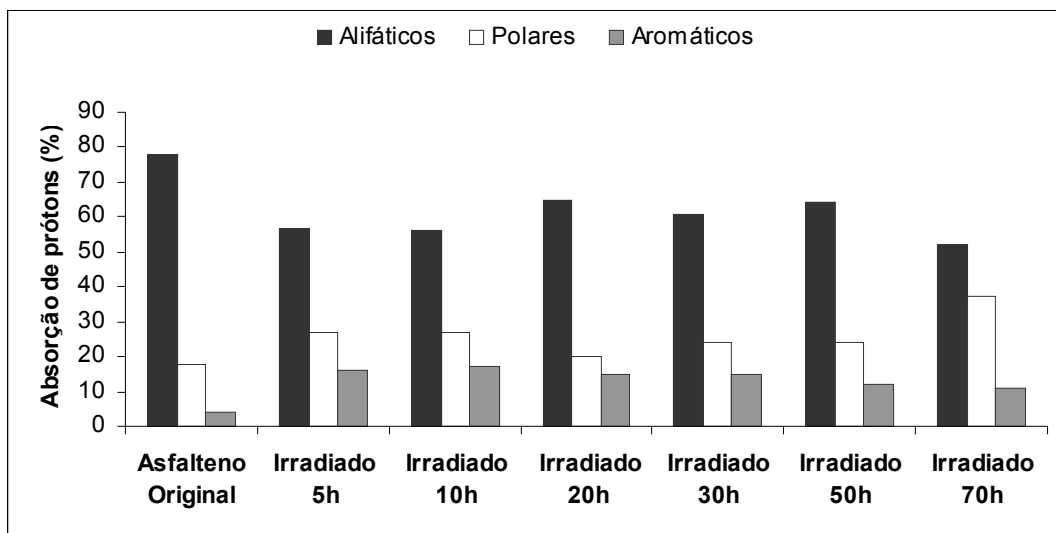


**Figura 22:** Espectro de RMN de hidrogênio da fração asfáltica original do petróleo Bacia de Campos.

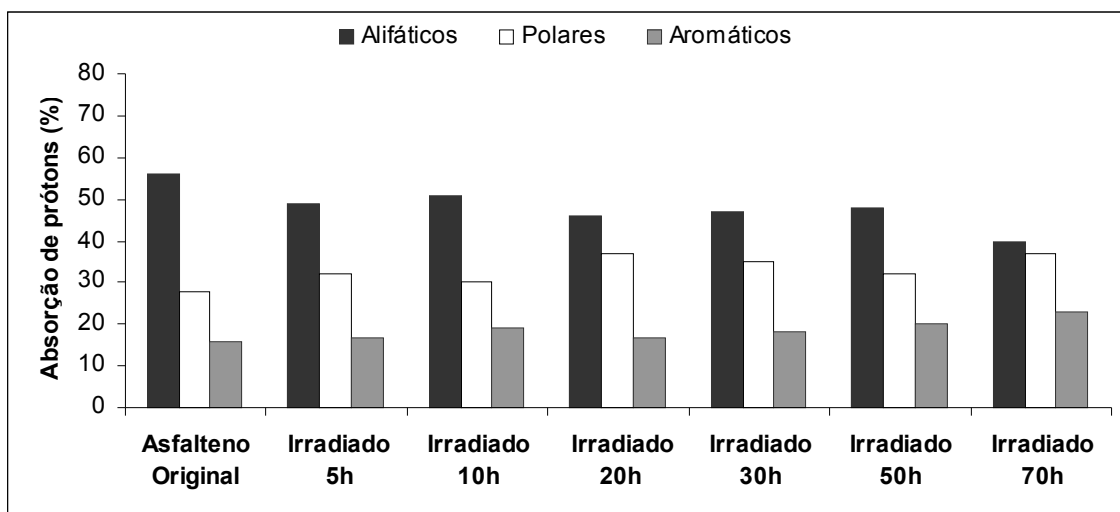


**Figura 23:** Espectro de RMN de hidrogênio da fração asfáltica original do petróleo Árabe Leve.

As áreas relativas aos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos dos asfaltenos originais e irradiados do petróleo Bacia de Campos e Árabe Leve são apresentados no gráfico de barras, figuras 24 e 25.



**Figura 24:** Análise de RMN de hidrogênio do asfalteno de petróleo Bacia de Campos irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos.



**Figura 25:** Análise de RMN hidrogênio do asfalteno de petróleo Árabe Leve irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos.

Nos asfaltenos obtidos dos petróleos irradiados da Bacia de Campos e Árabe Leve há uma tendência geral de redução na porcentagem de hidrogênio alifáticos, enquanto que para a porcentagem de hidrogênio polar e aromático a tendência é de aumento tabela 5 e 6.

**Tabela 5:** Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos (Bacia de Campos).

Amostras	Alifáticos (%)		Polares (%)		Aromáticos (%)	
	IRR	NIR	IRR	NIR	IRR	NIR
Asfalteno Original	78	78	18	18	4	4
5 horas	57	75	27	23	16	2
10 horas	56	75	27	21	17	4
20 horas	65	73	20	24	15	3
30 horas	61	76	24	21	15	3
50 horas	64	74	24	24	12	2
70 horas	52	73	37	23	11	4

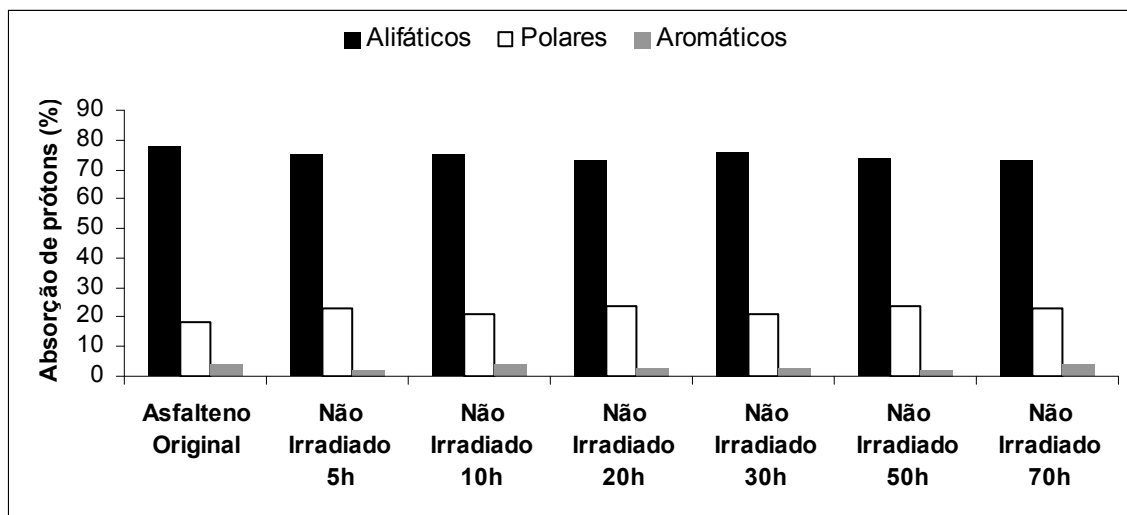
OBS: IRR: amostras irradiadas Bacia de Campos; NIR: amostras não irradiadas Bacia de Campos

**Tabela 6:** Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos (Árabe Leve)

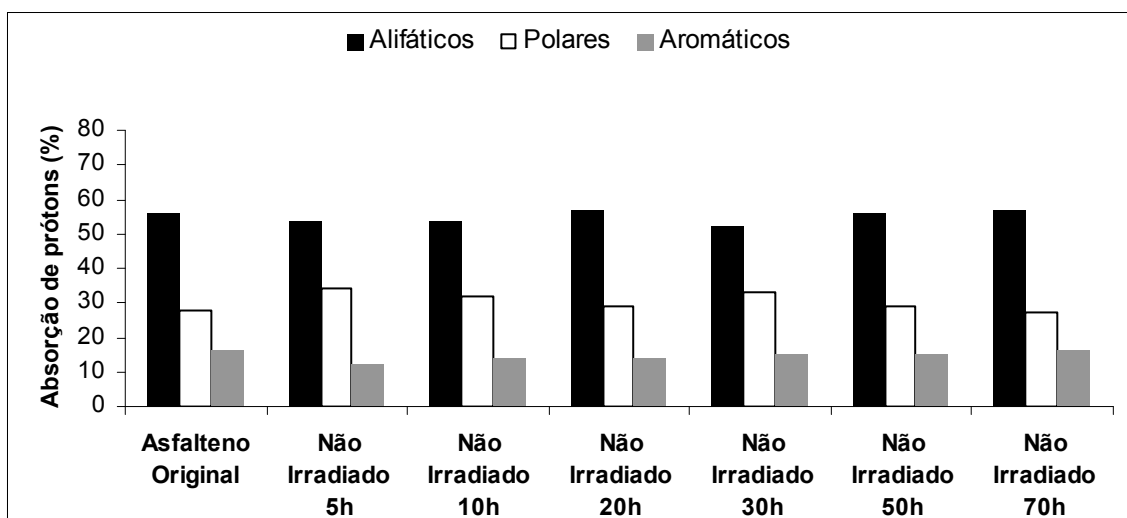
Amostras	Alifáticos (%)		Polares (%)		Aromáticos (%)	
	IRR	NIR	IRR	NIR	IRR	NIR
Asfalteno Original	56	56	28	28	16	16
5 horas	49	54	32	34	17	12
10 horas	51	54	30	32	19	14
20 horas	46	57	37	29	17	14
30 horas	47	52	35	33	18	15
50 horas	48	56	32	29	20	15
70 horas	40	57	37	27	23	16

OBS: IRR: amostras irradiadas Árabe Leve; NIR: amostras não irradiadas Árabe Leve.

Com 70 horas de irradiação, o asfalto derivado do petróleo da Bacia de Campos mostrou um aumento significativo na porcentagem de hidrogênio polar. No mesmo tempo de irradiação, o asfalto do petróleo Árabe Leve obteve uma diminuição relevante na porcentagem de hidrogênio alifático, tornando a porcentagem de hidrogênios alifáticos e polares muito similares. As amostras de asfalto não irradiado dos dois petróleos não apresentaram mudanças significativas e são mostradas nas figuras 26 e 27.



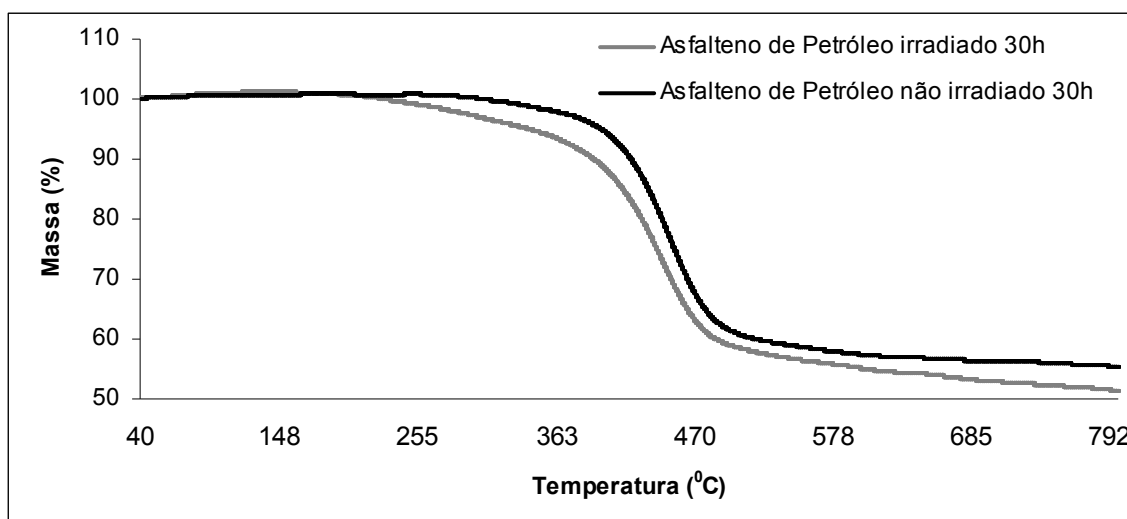
**Figura 26:** Análise de RMN de hidrogênio do asfalteno de petróleo Bacia de Campos não irradiado. Porcentagens das áreas relativas aos picos de hidrogênio alifáticos, polares e aromáticos.



**Figura 27:** Análise de RMN hidrogênio do asfalteno de petróleo Árabe Leve não irradiado. Porcentagens das áreas relativas aos picos de hidrogênio alifáticos, polares e aromáticos.

#### 4.2.4 Análise Termogravimétrica

As amostras de asfalteno de petróleo Bacia de Campos não irradiado e irradiado (30 h) foram analisadas por termogravimetria. Seus gráficos são apresentados na figura 28.



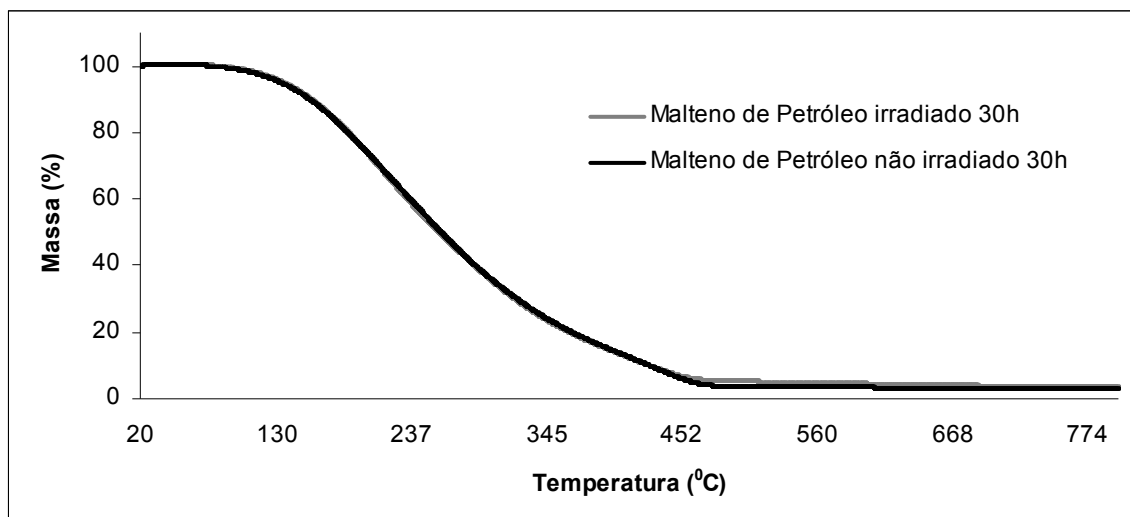
**Figura 28:** Análise termogravimétrica (TGA) de asfalteno de petróleo Bacia de Campos irradiado e não irradiado.

Pode-se observar que as curvas das amostras de asfaltenos irradiado e não irradiado apresentam o mesmo perfil geral. No entanto, asfalto irradiado da Bacia de Campos perde 51% de sua massa na faixa de temperatura mais baixas entre 320 a 530 °C, comparado ao asfalto não irradiado que perde 47% da massa na faixa de temperaturas entre 375 a 530°C, perdendo ligeiramente maior massa devido à evaporação e/ou



pirólise. Este resultado sugere que a irradiação do petróleo pode estar gerando asfaltenos mais voláteis, mostrando que o asfalteno original está sendo fotodegradado em um asfalteno mais leve e/ou formando espécies que possuem ligações mais fracas. O resultado obtido para o asfalteno não irradiado é semelhante aos valores termogravimétricos encontrados para o asfalteno de *Maya*, que consumiu 54% de sua massa em uma faixa de temperatura entre 400 a 647<sup>o</sup>C (Douda *et al.*, 2004), mas, diferentemente dos resultados obtidos para o asfalteno do petróleo *Daqing* que consumiu 91.6% de sua massa em uma faixa de temperaturas entre 390 a 500<sup>o</sup>C (Dong *et al.*, 2004).

Para as amostras de malteno de petróleo irradiado e não irradiado (30 horas) Bacia de Campos, o gráfico de TGA não apresentou nenhuma alteração, figura 29.



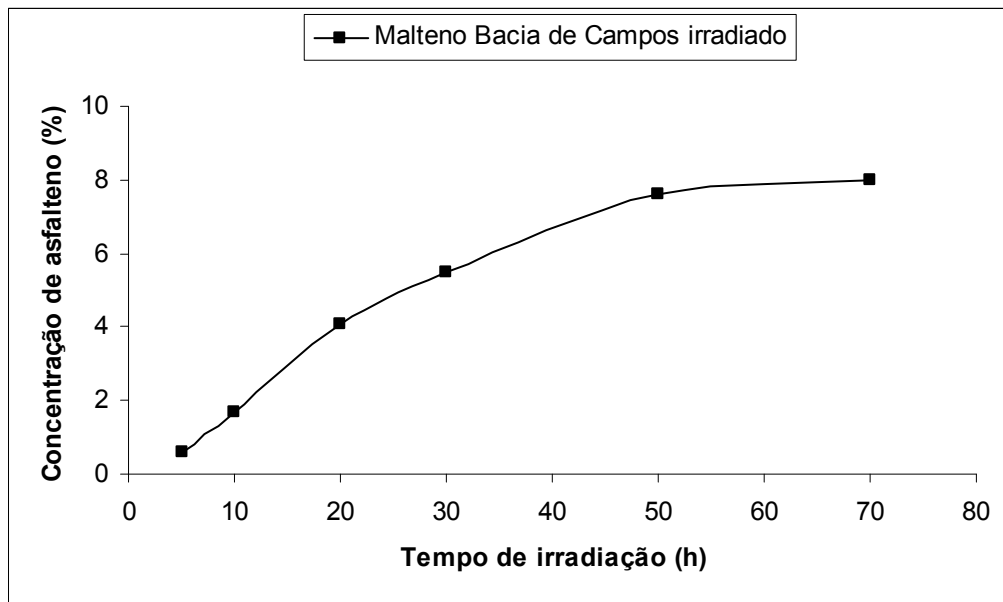
**Figura 29:** Análise termogravimétrica (TGA) de malteno de petróleo Bacia de Campos irradiado e não irradiado.

Comparando os resultados obtidos pela análise termogravimétrica e de fluorescência para as amostras de malteno, verifica-se que a fluorescência mostra 15% de diminuição na intensidade de fluorescência nas amostras de malteno após irradiação (figuras 14 e 15). Já nas análises de TGA não observamos alterações. Pode-se supor que os 98% de consumo do malteno apontado por termogravimetria deva ser principalmente resultado de evaporação. Estes resultados mostram que as transformações vistas por fluorescência não podem ser relacionadas à formação de compostos voláteis nem ao aumento do peso molecular. Possivelmente esta diminuição na intensidade de fluorescência deve-se a transformações de compostos fluorescentes em compostos não fluorescentes de peso molecular semelhante.

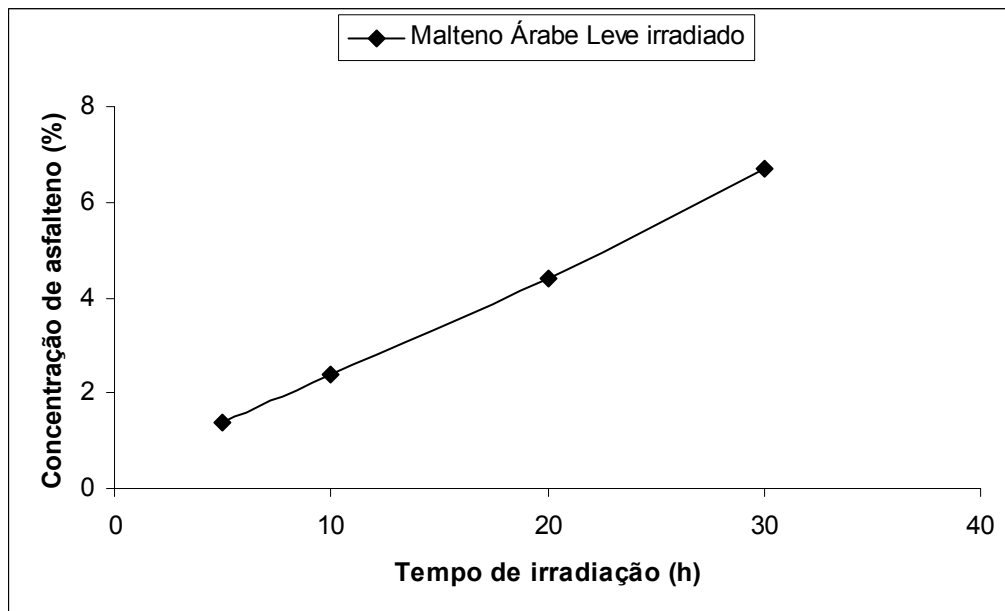
### **4.3 Irradiação de Maltenos**

Os resultados obtidos mostram que a irradiação solar do filme de petróleo aumenta a concentração da fração asfáltica para ambos os petróleos estudados. Entretanto, tais resultados não nos permitem saber o papel do asfalto original neste aumento da fração asfáltica. A questão é se a irradiação de um petróleo livre da fração asfáltica (malteno) gera asfalto, caso seja, este novo asfalto que vem sendo gerado pela irradiação solar apresenta as mesmas características do asfalto original (natural) do petróleo. Para tentar responder as estas dúvidas, resolvemos excluir dos petróleos analisados, as suas frações asfálticas, gerando assim, a fração maltênica.

Nesta parte do trabalho, foi estudada a formação do asfalto a partir da irradiação do malteno da Bacia de Campos e Árabe Leve. Os filmes de maltenos livres da fração asfáltica foram irradiados com luz solar por períodos de tempo de até 70 horas para o petróleo da Bacia de Campos e até 30 horas para o petróleo Árabe Leve; figuras 30 e 31.



**Figura 30:** Concentração de asfalto presente no filme de malteno Bacia de Campos em função do tempo de irradiação.



**Figura 31:** Concentração de asfalto presente no filme de malteno Árabe Leve em função do tempo de irradiação.

Foi verificado que as amostras de maltenos irradiados geram asfalto nos dois tipos de petróleo. Pode-se notar que a formação deste asfalto é linearmente dependente do tempo de irradiação para o petróleo Árabe Leve e por um período de 20 horas no caso do petróleo Bacia de Campos. Após este tempo, verificamos uma queda na taxa de conversão com tendência à estabilização na formação de asfalto para o malteno Bacia de Campos, conforme mostra a figura 30. Observamos que após 70 horas de irradiação, 8% da massa do malteno Bacia de Campos foram convertidas em asfalto, enquanto o malteno Árabe Leve, em 30 horas de irradiação gerou 7% de asfalto.

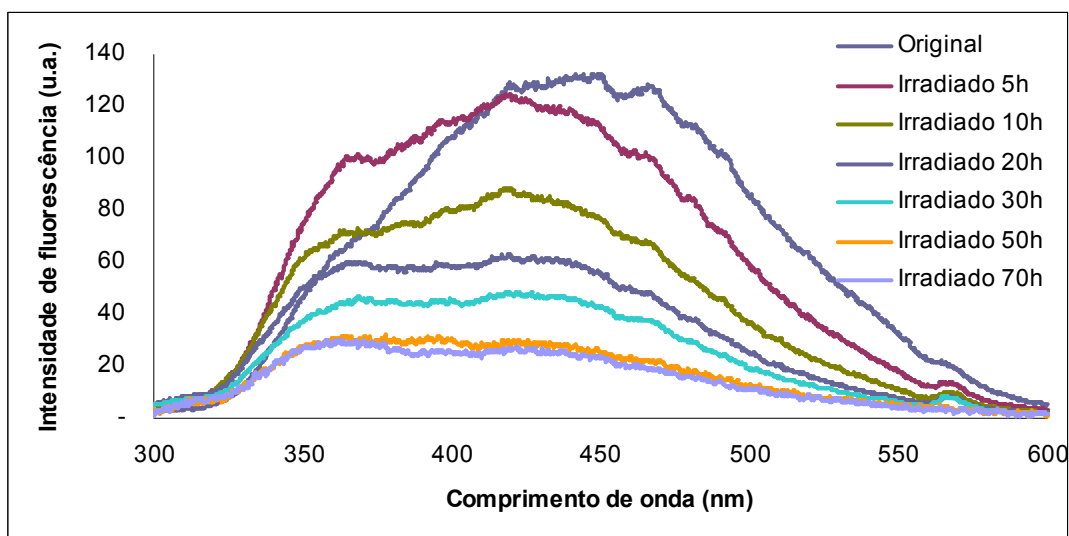
As amostras que serviram como branco de irradiação (não irradiadas), não apresentou formação de asfalto. Desse modo, pode-se sugerir que a formação de asfalto proveniente da irradiação de malteno deva-se apenas ao processo fotoquímico por irradiação com luz solar. O mecanismo proposto para a formação deste asfalto ainda não é conhecido. Para investigar se a formação deste asfalto estaria ocorrendo por fotodimerização e/ou devido à vaporização dos compostos leves, podendo levar a associação dos compostos mais pesados, foi irradiada uma amostra de malteno da Bacia de Campos em solução (5:15) de clorobenzeno por 10 horas. Os resultados indicaram que a solução de malteno irradiado forma asfalto com a mesma porcentagem verificada para o filme de malteno no mesmo tempo de irradiação de 10 horas. Como a formação de asfalto é independente da concentração, pode-se sugerir

que a evaporação não faz com que os compostos mais pesados do malteno associem-se, ou seja, o processo de fotodimerização não deve ser importante na formação de asfaleno.

As amostras de asfaleno formados após irradiação solar dos maltenos Bacia de Campos e Árabe Leve, similarmente ao que foi feito para as amostras de petróleo, foram comparadas com os asfalenos originais por análise de espectroscopia de fluorescência síncrona, infravermelho, ressonância magnética de hidrogênio e análise termogravimétrica.

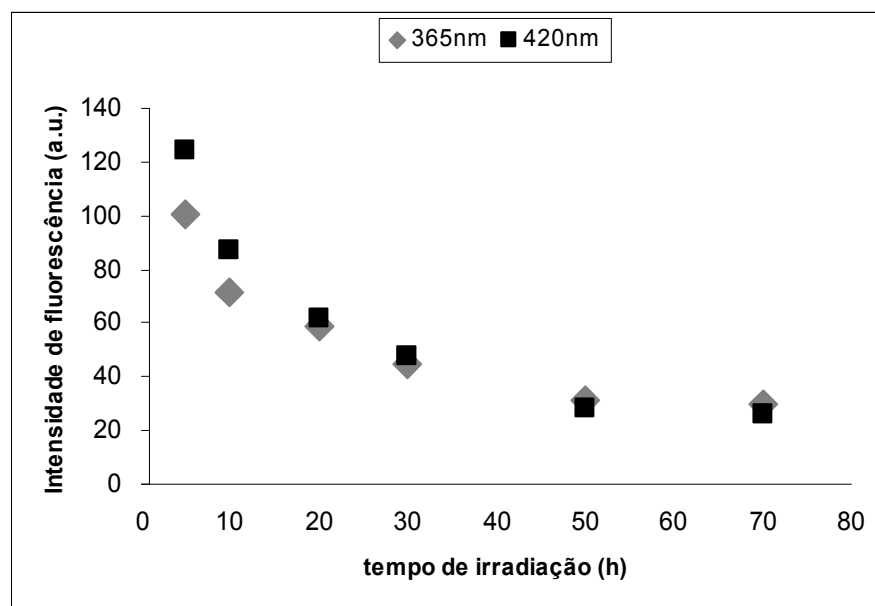
#### **4.3.1 Espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis**

Os espectros de fluorescência das amostras de asfaleno formado pela irradiação solar do malteno Bacia de Campos são mostrados na figura 32.



**Figura 32:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de malteno Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.

Os espectros de fluorescência das amostras de asfalto apresentam compostos fluorescentes menos poli condensados e gradativamente menos compostos fluorescentes, quando comparado com o espectro do asfalto original. O asfalto formado apresenta uma diminuição constante em sua intensidade de fluorescência, na medida em que o tempo aumenta até um período de 70 horas de irradiação. Podem-se observar dois picos característicos do asfalto formado nos comprimentos de 365 e 420 nm. A intensidade de fluorescência do asfalto formado a partir do malteno em relação ao tempo de irradiação para os comprimentos de onda 365nm e 420nm é mostrado na figura 33.



**Figura 33:** Intensidades de fluorescência do asfalto de malteno Bacia de Campos em relação ao tempo de irradiação para os comprimentos de onda 365nm e 420nm.

Comparando as intensidades relativas para os dois comprimentos de onda, é possível visualizar que nas primeiras horas o pico em 420 nm é mais consumido.

Observamos ainda, que os espectros de fluorescência dos tempos de irradiação de 50h e 70h, praticamente não apresentam diferença entre si, o que é extremamente relevante, uma vez que nesta faixa de tempo, é observada certa estabilização na formação do asfalto. Comparando apenas os comprimentos de onda de 356, 400 e 470nm para ambos os tempos, observam que em 400nm ocorre um decréscimo maior na intensidade de fluorescência, sugerindo um consumo de compostos

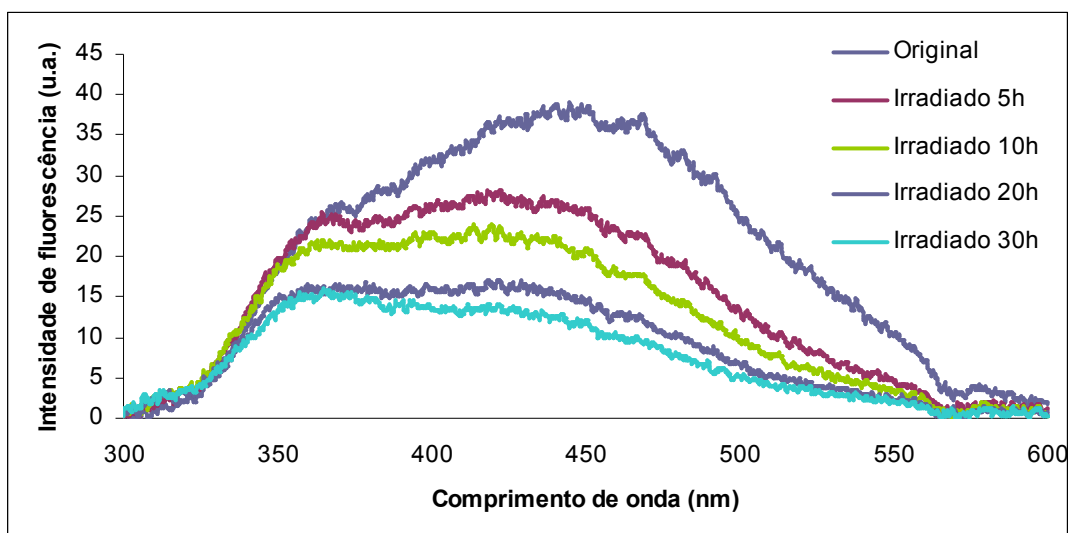


poliaromáticos de 5 anéis como benzopireno e ou benzoantraceno, ou ainda aromáticos com heteroátomos (Guedes, 2006), tabela 7.

**Tabela 7:** Intensidade de fluorescência em relação ao tempo de irradiação do asfalto de malteno Bacia de Campos.

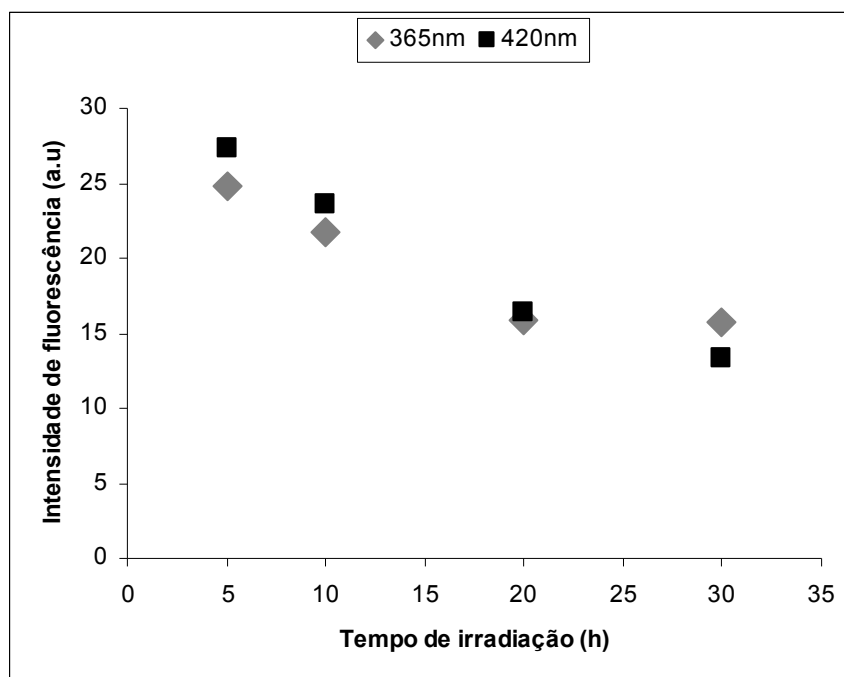
Tempo de Irradiação	Intensidade de Fluorescência (a.u)		
	356(nm)	400(nm)	472(nm)
50 horas	28,43	30,49	21,86
70 horas	27,21	25,26	20,28

O espectro de fluorescência do asfalto original e do asfalto formado de malteno Árabe Leve em relação ao tempo de irradiação é mostrado na figura 34.



**Figura 34:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto de malteno Árabe Leve em função do tempo de irradiação solar.

Pode-se observar que o asfalto formado diminuiu sua intensidade de fluorescência, conforme o tempo de irradiação e passou a apresentar compostos menos policondensados e gradativamente menos fluorescentes, quando comparado com o asfalto original. Para posterior comparação entre os dois petróleos foram analisados os mesmos picos 365 e 420nm, conforme figura 35.



**Figura 35:** Intensidades de fluorescência do asfalto de malteno Bacia de Campos em relação ao tempo de irradiação para os comprimentos de onda 365nm e 420nm.

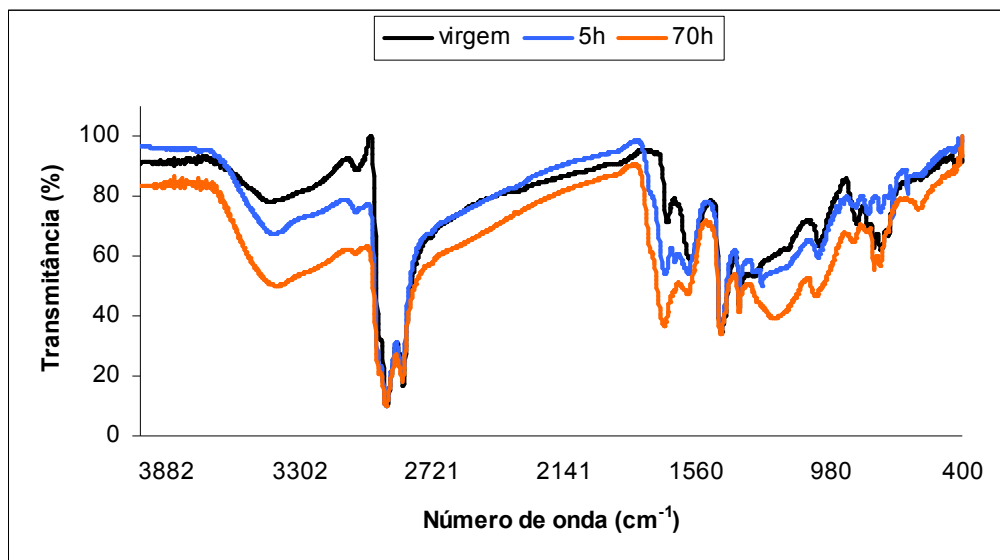
Comparando a intensidade de fluorescência dos comprimentos de onda de 365 e 420 nm para todos os tempos de irradiação, foi possível

observar que em 20 horas de irradiação o pico em 420nm é um pouco mais consumido. O pico em 365 nm tem sua intensidade de fluorescência decrescendo nas primeiras horas, atingindo um patamar relativamente estável em 20 horas de irradiação e, após este tempo, o pico de comprimento de onda de 420 nm continuou diminuindo sua intensidade de fluorescência, figura 35. Como observado em resultados anteriores, pode-se sugerir um consumo maior e/ou perda de compostos mais polares (aromáticos com heteroátomos) (Guedes, 2006).

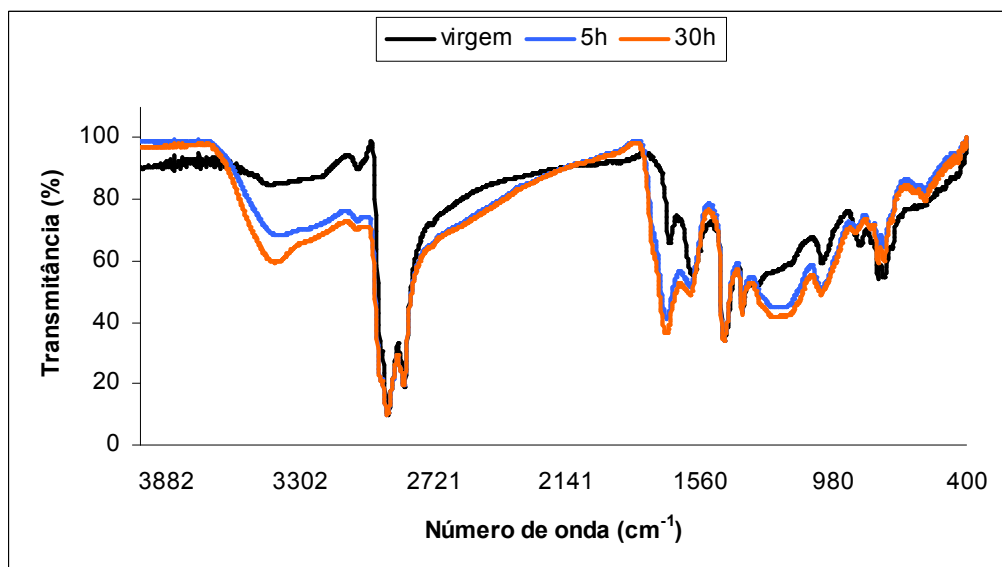
Ambos os petróleos apresentaram diminuição na intensidade de fluorescência. Porém, o asfalto formado pela irradiação do malteno Bacia de Campos apresentou um deslocamento para os comprimentos de ondas menores, conforme já visto na figura 32. No entanto, o asfalto formado do malteno Árabe Leve não apresentou nenhum deslocamento, apenas um maior consumo na intensidade de fluorescência em comprimentos de ondas maiores conforme observado na figura 34. Pode-se sugerir que o asfalto formado pela irradiação do malteno para ambos os petróleos formam asfalto que apresentam compostos poliaromáticos mais leves do que quando comparado com os respectivos asfaltos originais.

#### **4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

Os espectros de infravermelho de asfalto original, asfalto formado pela irradiação de maltene Bacia de Campos (5 e 70 horas) e Árabe Leve (5 e 30 horas) são mostrados nas figuras 36 e 37, respectivamente.



**Figura 36:** Espectro de infravermelho (4000-400 cm<sup>-1</sup>) de asfalto formado de maltene irradiado 5 e 70 horas e asfalto original Bacia de Campos.

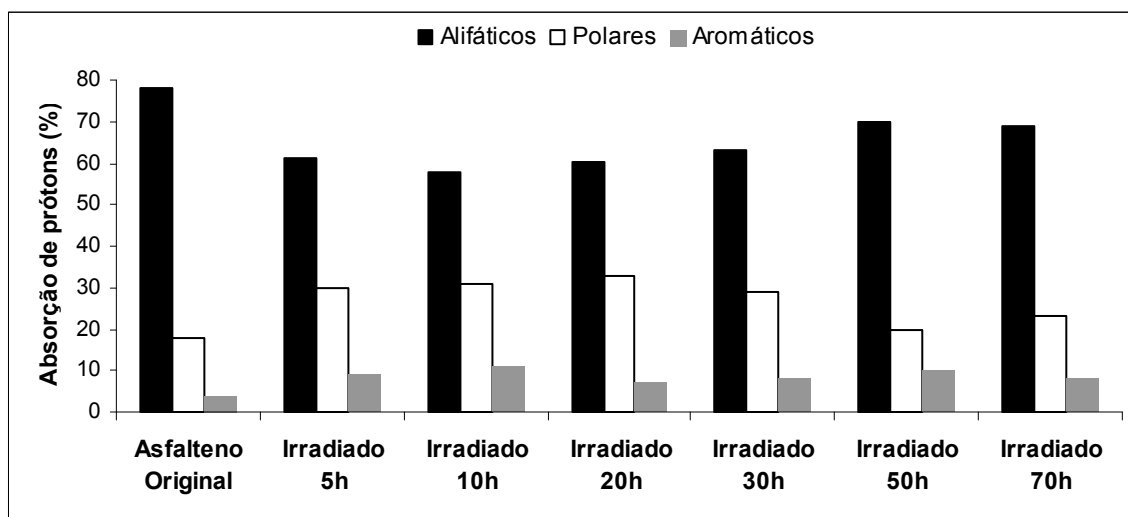


**Figura 37:** Espectro de infravermelho (4000-400 cm<sup>-1</sup>) de asfalto formado do maltene irradiado 5 e 30 horas e asfalto original Árabe Leve.

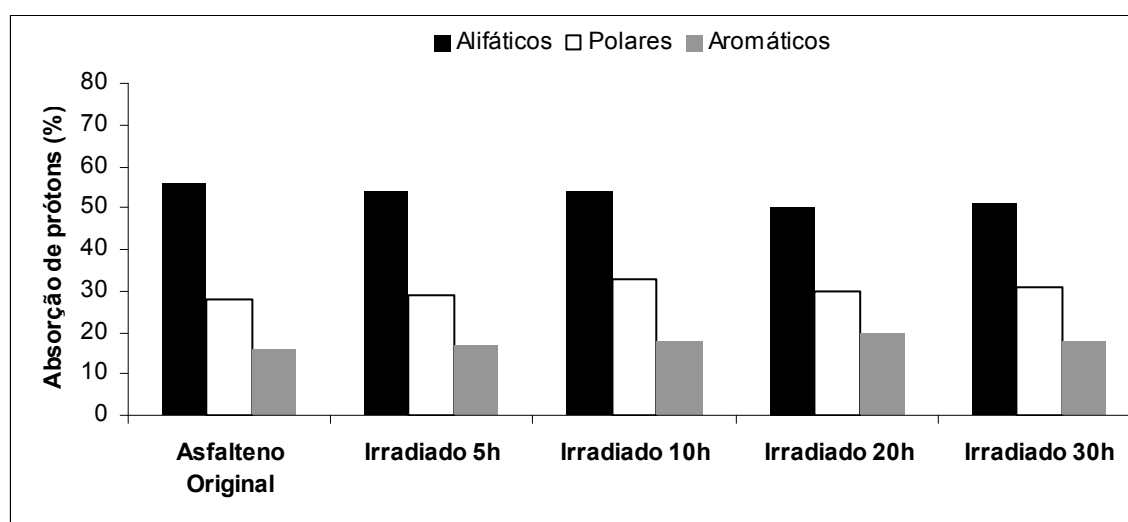
Os espectros de asfalteno Bacia de Campos e Árabe Leve apresentaram perfis muito similares entre si, entretanto, quando comparados ao asfalteno original, verificamos algumas alterações no espectro. De forma geral, pode-se verificar que o asfalteno formado com 70 horas de irradiação (Bacia de Campos) ou 30 horas de irradiação (Árabe Leve) provoca um aumento na absorção de picos nas regiões de 3400, 1700 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Como já foram apresentadas anteriormente, estas absorções correspondem a estiramentos de OH, carbonila e C-O, respectivamente. Em ambas as figuras após 70 horas (ou 30 horas) de irradiação é observado um pico discreto na região de 600 – 620  $\text{cm}^{-1}$  sugerindo vibração da ligação C-S. Estudos sobre ligações de hidrogênio em 2-mercapto-5-metil-1, 3,4 tiadiazole identificaram através de IR, as frequências correspondentes à transição vibracional da ligação C-S para a região de 530-970  $\text{cm}^{-1}$  (Hipler, *et al.*; 1980). A formação do novo asfalteno poderia estar relacionada com as ligações entre C-S, facilitada pela irradiação solar, uma vez que a oxidação e fotooxidação criam combinações mais polares (Finga & Fieldhouse, 2003), hipótese que acreditamos merecer futuras investigações. Com 70 ou 30 horas de irradiação solar, o asfalteno formado de malteno apresenta incorporação de grupos funcionais indicativo de fotooxidação.

#### **4.3.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio**

Foram analisados os espectros de RMN de Hidrogênio das amostras de asfaltenos formados dos maltenos irradiados e originais da Bacia de Campos e Árabe Leve, os percentuais relativos à absorção dos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos são apresentados nas figuras 38 e 39.



**Figura 38:** Análise de RMN de hidrogênio do asfalteno formado de malteno Bacia de Campos irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos.



**Figura 39:** Análise de RMN de hidrogênio do asfalteno formado de malteno Árabe Leve irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativas a alifáticos, polares e aromáticos.

Os asfaltenos formados a partir da irradiação do malteno apresentam diferenças na fração alifática. O asfalteno formado Bacia de Campos (Tabela 8) altera muito a quantidade de hidrogênio na fração alifática, enquanto que o petróleo Árabe Leve (Tabela 9) é muito mais constante para a fração alifática, porém ambos os asfaltenos formados a partir do malteno apresentam diminuição na quantidade de hidrogênio para a fração alifática, quando comparada com o asfalteno original. Observamos que o asfalteno formado do malteno Bacia de Campos quando comparado ao asfalteno original apresenta um grande aumento da fração aromática e um aumento na fração polar, já o asfalteno do malteno Árabe Leve apresentam uma constante para a fração aromática e uma leve alteração dos polares. Podem sugerir que o asfalteno de malteno Bacia de Campos sofre maiores alterações nas quantidades de hidrogênio com o tempo de irradiação, enquanto o asfalteno de malteno Árabe Leve é pouco alterado com o tempo de irradiação.

**Tabela 8:** Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos.

<b>Amostras</b>	<b>Alifáticos</b>	<b>Polares</b>	<b>Aromáticos</b>
Asfaleno Original	78	18	4
5h irradiado	61	30	9
10h irradiado	58	31	11
20h irradiado	60	33	7
30h irradiado	63	29	8
50h irradiado	70	20	10
70h irradiado	69	23	8

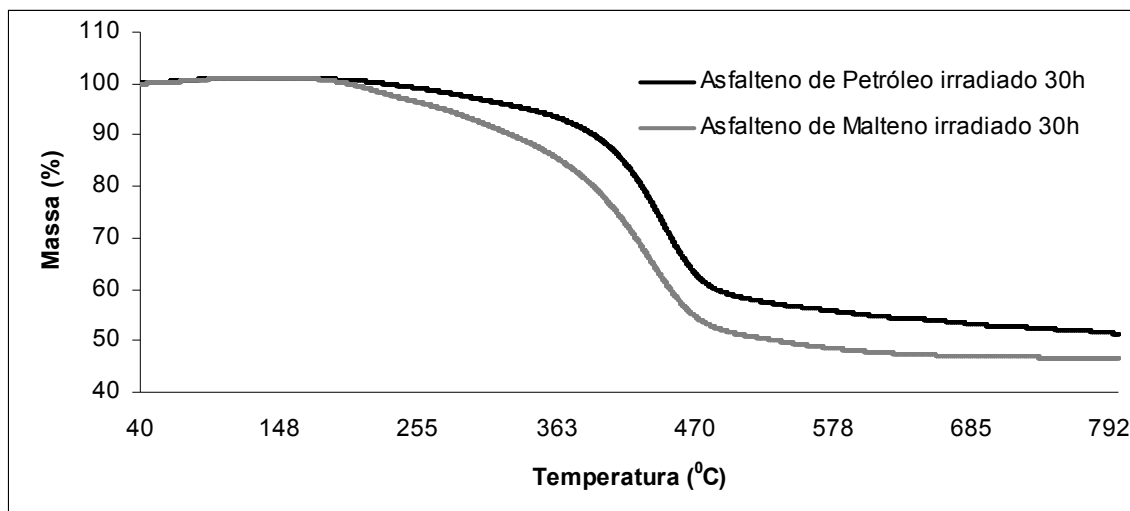
**Tabela 9:** Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos.

<b>Amostras</b>	<b>Alifáticos</b>	<b>Polares</b>	<b>Aromáticos</b>
Asfaleno Original	56	28	16
5h irradiado	54	29	17
10h irradiado	54	33	18
20h irradiado	50	30	20
30h irradiado	51	31	18

#### **4.3.4 Análises Termogravimétricas**

As amostras de asfaleno de petróleo irradiado e asfaleno de malteno irradiado 30 horas Bacia de Campos, foram analisadas por termogravimetria, figura 40.





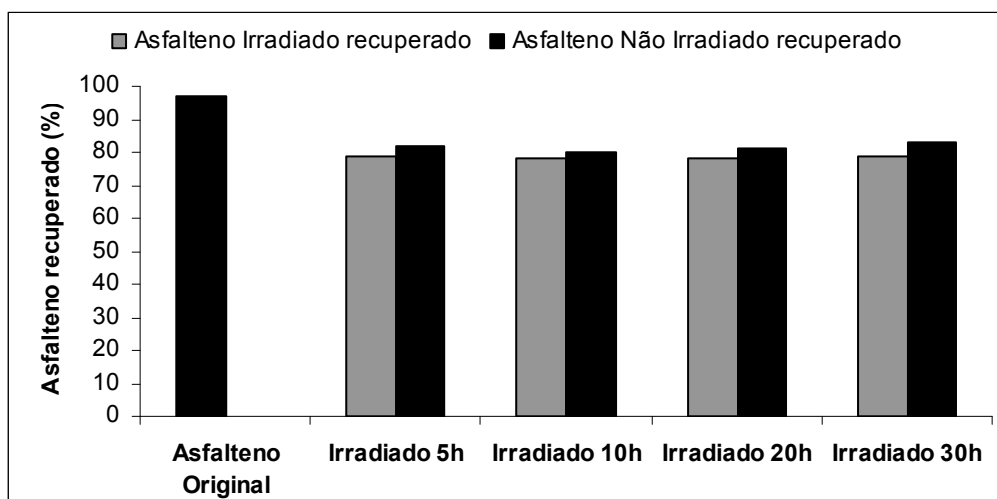
**Figura 40:** Análise termogravimétrica (TGA) de asfalto de petróleo e asfalto de malteno Bacia de Campos irradiado.

Pode-se observar que as curvas das amostras de asfaltos formado da irradiação de petróleo e de malteno apresentaram perfis similares. Porém, o asfalto formado do malteno perde 56% de massa na faixa de temperatura mais baixas entre 260 a 530°C, quando comparado ao asfalto formado de petróleo que perde menos massa 50% na faixa de temperatura mais elevada entre 320 a 530°C. Esta diferença pode estar relacionada com a facilidade do asfalto formado de malteno irradiado em sofrer evaporação e/ou pirólise com maior rapidez que o asfalto formado de petróleo. Este resultado pode sugerir que a irradiação de malteno forma asfalto mais volátil e/ou pode ser devido às ligações serem mais fracas quando comparado ao asfalto de petróleo. Asfalto de malteno apresenta menor conteúdo refratário.

#### **4.4 Irradiação de Asfalteno.**

Os resultados obtidos indicam que a fração asfáltica aumenta com o tempo de irradiação através de fotooxidação. Verificamos que a irradiação solar de um petróleo desasfaltizado forma asfalteno relativamente mais leve e que esta formação é dependente do tempo de irradiação disponível para fotooxidação. Porém, os experimentos realizados não esclareceram o comportamento do asfalteno irradiado livremente, ou seja, sem interferência de outras frações. Para verificar este comportamento, irradiamos asfalteno separado do petróleo da Bacia de Campos utilizando o solvente clorobenzeno como suporte para a formação do filme de petróleo, por ser o melhor “simulador das outras frações”, uma vez que o clorobenzeno é inerte com asfalteno e pouco susceptível à evaporação durante o processo de irradiação solar. Para que as amostras pudessem ser comparadas, o asfalteno foi diluído em clorobenzeno na mesma porcentagem p/p em que estava presente no petróleo original.

A figura 41 mostra as concentrações de asfalteno recuperadas após irradiação da solução asfalteno Bacia de Campos original, irradiado e não irradiado em clorobenzeno, em função do tempo de irradiação.



**Figura 41:** Percentagem de asfalto Bacia de Campos recuperado após irradiação do asfalto em relação à massa de asfalto utilizada.

Após a irradiação, foram verificadas as massas recuperadas dos asfaltos irradiado e não irradiado e então, comparadas com as massas recuperadas do asfalto original (apenas diluído no solvente) Tabela 10.

**Tabela 10:** Percentagem de asfalto recuperado do asfalto irradiado da Bacia de Campos.

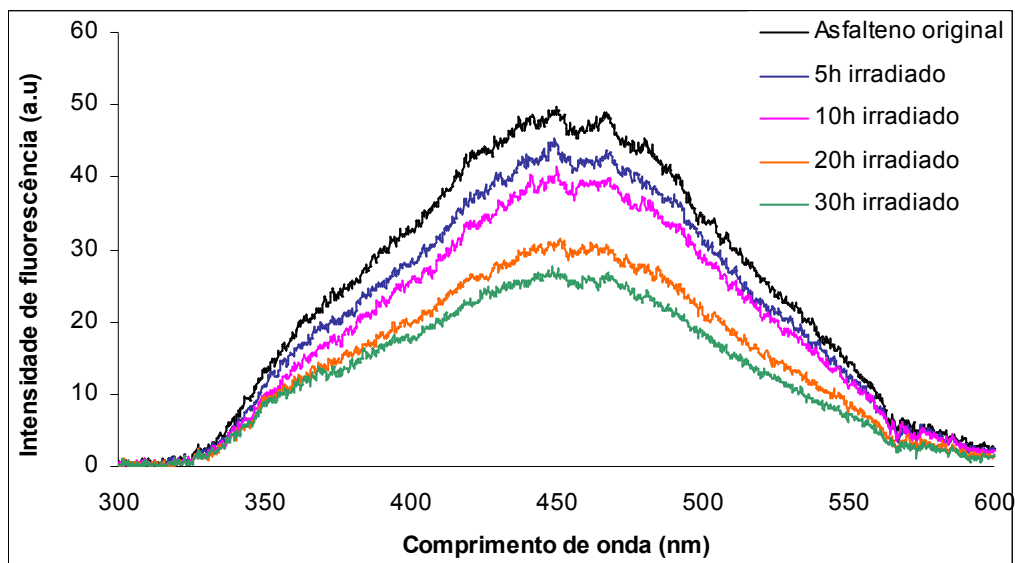
Amostras	Asfalto irradiado recuperado (%)	Asfalto não irradiado recuperado (%)
Asfalto Original	97	97
5h	79	82
10h	78	80
20h	78	81
30h	79	83

Com estes resultados, observamos uma diminuição na massa, constante em todos os tempos nas amostras irradiadas e não irradiadas. Tal observação nos permite sugerir que a diminuição da massa das amostras não irradiadas deva-se ao processo de evaporação, térmico e ao manuseio, e não como resultado do processo fotoquímico. No entanto a diferença entre os asfaltenos irradiados comparada com os asfaltenos não irradiados mostra uma diminuição constante em todos os tempos de irradiação de 4% na concentração de asfalto irradiado.

As amostras de asfalto Bacia de Campos irradiado até 30 horas com clorobenzeno foram analisadas por espectro de fluorescência síncrona, infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

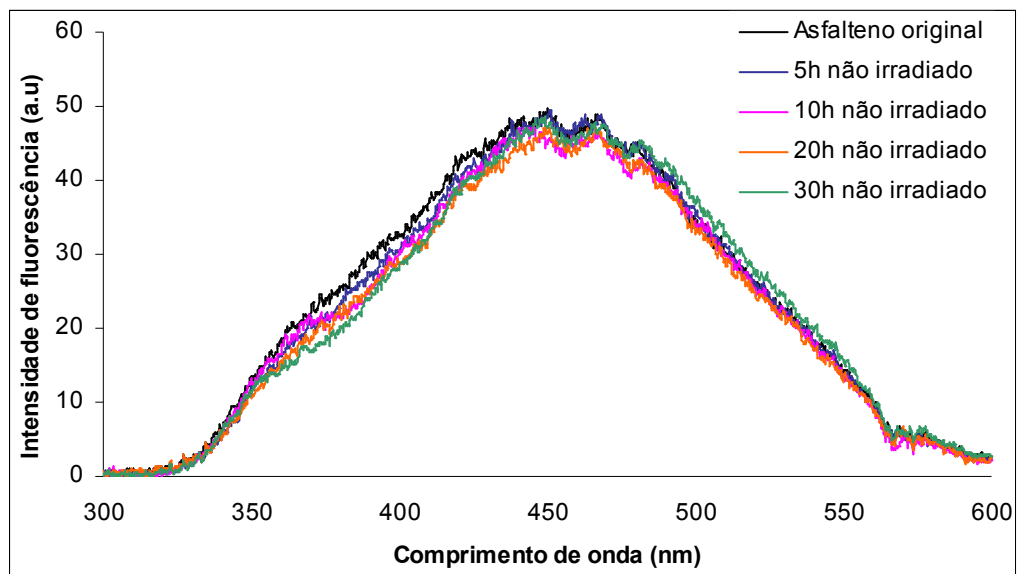
#### **4.4.1 Espectroscopia de emissão nas regiões do UV-Vis**

O espectro de fluorescência síncrona do asfalto irradiado com clorobenzeno é mostrado na figura 42.



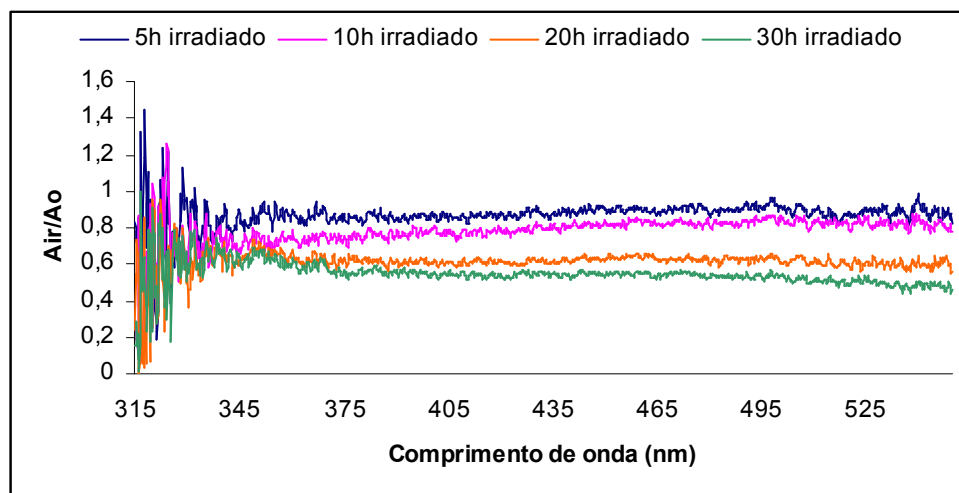
**Figura 42:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto irradiado Bacia de Campos em função do tempo de irradiação solar.

Pode-se observar que a intensidade de fluorescência decresce gradativamente com o tempo de irradiação e que os perfis gerais das curvas são pouco alterados. Isto nos sugere um consumo de compostos fluorescentes, sem alteração na composição básica dos asfaltos irradiados, e que este consumo deva ser produzido por fotodegradação, pois as amostras de asfalto não irradiadas não apresentam alterações significativas nas intensidades de fluorescência, figura 43.



**Figura 43:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto irradiado Bacia de Campos em função do tempo sem irradiação solar

Na figura 44 é mostrado a intensidade relativa de fluorescência de asfalto irradiado (Air) relativo ao asfalto original (Ao) Bacia de Campos, Air/Ao.

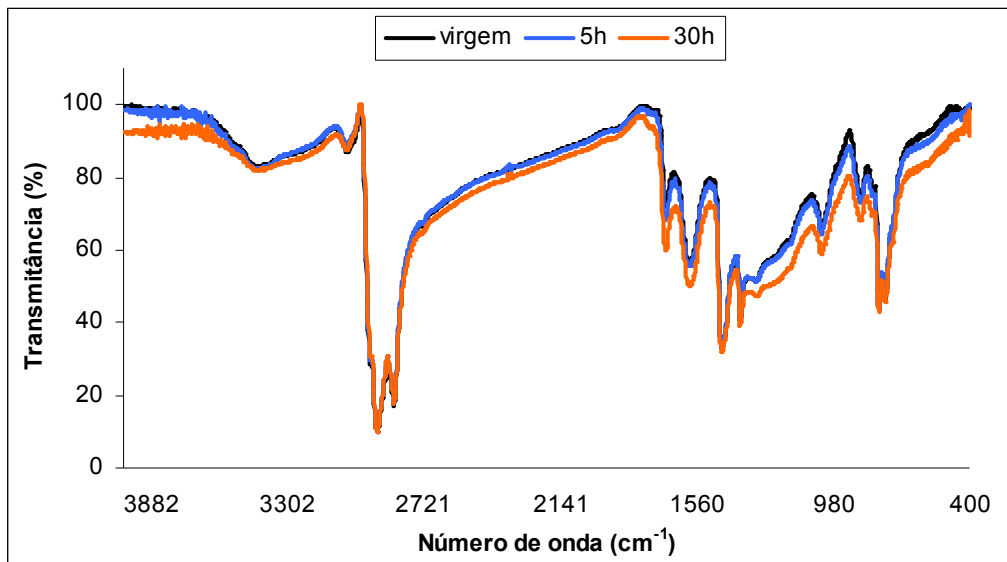


**Figura 44:** Intensidade relativa de fluorescência de asfalto irradiado da Bacia de Campos (Air) relativo ao asfalto original presente no petróleo (Ao), Air /Ao.

Pode-se observar que a intensidade de fluorescência decresceu gradativamente em quase todos os comprimentos de onda. Em comprimentos de ondas menores o consumo de componentes é relativamente pouco alterado, quase não é observado diferenças na intensidade de fluorescência. No entanto, a maior diminuição na intensidade de fluorescência é observada em comprimentos de ondas maiores, sugerindo assim uma diminuição dos compostos poliaromáticos mais condensados.

#### 4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho do asfalto original e asfalto irradiado 5 e 30 horas Bacia de Campos são mostrados na figura 45.



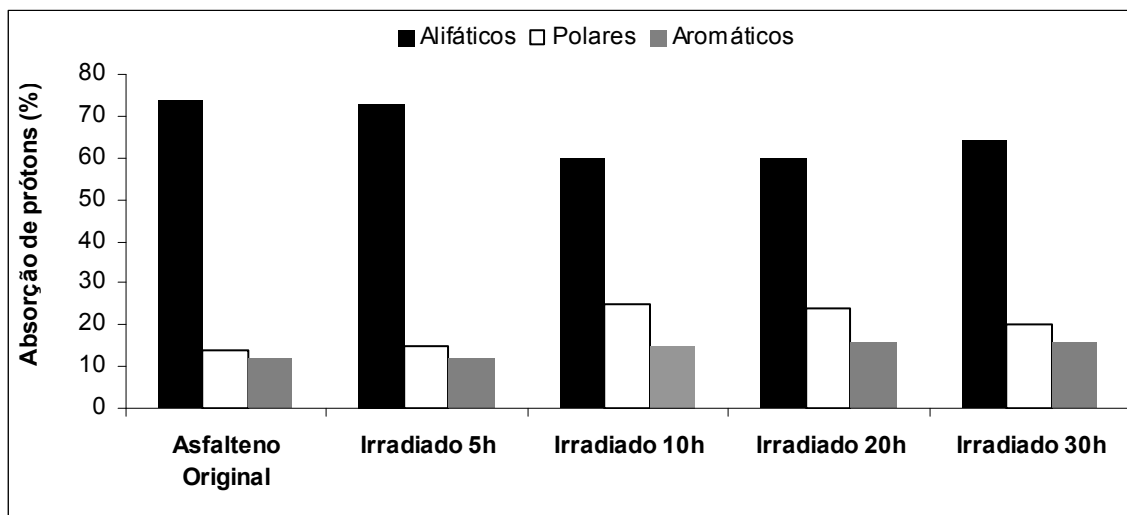
**Figura 45:** Espectro de infravermelho (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) de asfalto irradiado 5 e 70 horas e asfalto original da Bacia de Campos.

De forma geral, pode-se verificar que as amostras de asfalto irradiadas apresentam perfis muito semelhantes, sugerindo que asfalto irradiado seja pouco oxidado. Para a amostra de asfalto irradiada por 30 horas, observa-se um aumento na absorção de picos nas regiões de 1700 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Estas absorções correspondem aos picos de carbonila e C-O, respectivamente, indicando que o asfalto irradiado deva estar sendo oxidado. Entretanto, na irradiação de asfalto livre de outras frações, não foi observado aumento na região de 3400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos picos de OH, sugerindo que não deva estar ocorrendo formação de compostos contendo a função álcoois. Sugerindo que talvez a formação da ligação C-OH é importante para transformar malteno e petróleo em asfalto.

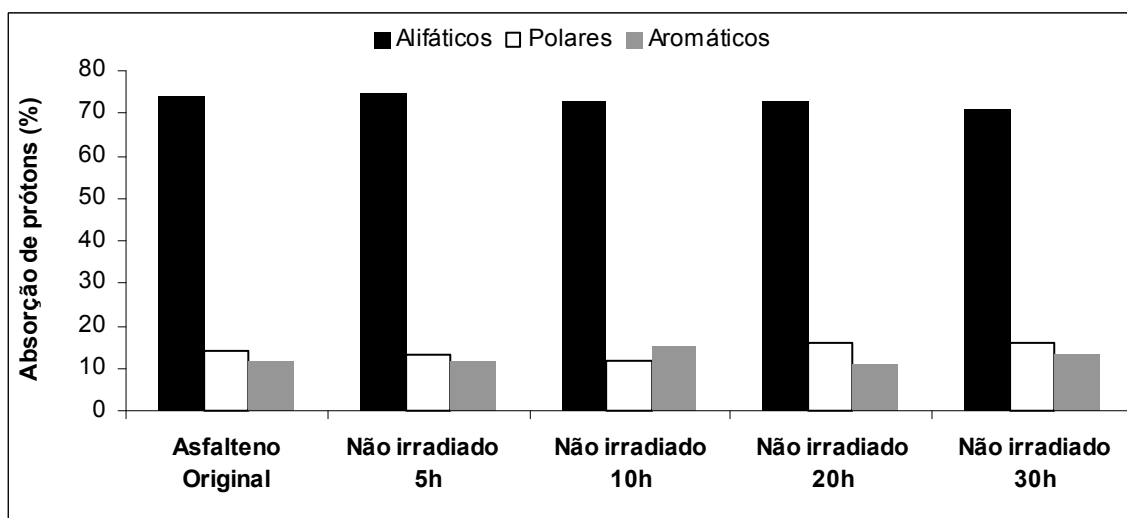
#### **4.4.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio**

Foram analisados os espectros de RMN de hidrogênio das amostras de asfaltos irradiados, não irradiados e originais Bacia de Campos. As porcentagens das absorções dos hidrogênios alifáticos, polares e aromáticos são apresentadas nas figuras 46 e 47.





**Figura 46:** Análise de RMN de hidrogênio dos asfaltenos Bacia de Campos irradiado, porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativos a alifáticos, polares e aromáticos.



**Figura 47:** Análise de RMN de hidrogênio dos asfaltenos de petróleo Bacia de Campos não irradiados (brancos), porcentagens dos picos de hidrogênio das áreas relativos a alifáticos, polares e aromáticos.

Pode-se observar na tabela 11, que de uma forma geral, o asfalteno irradiado 30 horas comparado com o asfalteno original, não apresentaram

grandes alterações, apenas uma discreta redução na porcentagem de hidrogênio de alifáticos e um sutil aumento nos percentuais de hidrogênio polares e aromáticos. Por outro lado, as amostras de asfalto original e não irradiado apresentaram praticamente as mesmas porcentagens de hidrogênios em todas as frações.

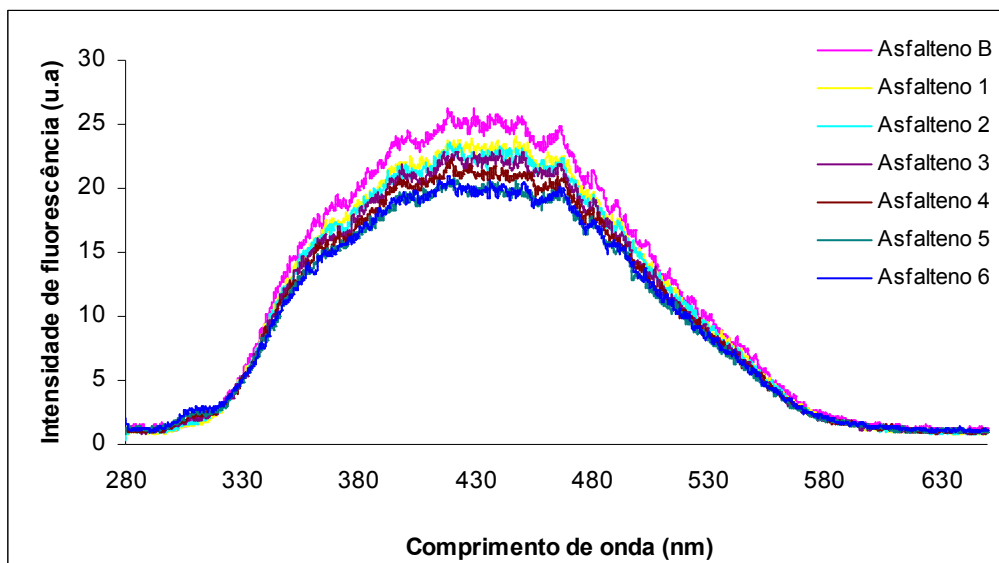
**Tabela 11:** Porcentagens referentes aos hidrogênios das áreas relativa aos alifáticos, polares e aromáticos.

Amostras	Alifáticos (%)		Polares (%)		Aromáticos (%)	
	IRR	NIR	IRR	NIR	IRR	NIR
Asfalto Original	74	74	14	14	12	12
5 horas	73	75	15	13	12	12
10 horas	60	73	25	12	15	15
20 horas	60	73	24	16	16	11
30 horas	64	71	20	16	16	13

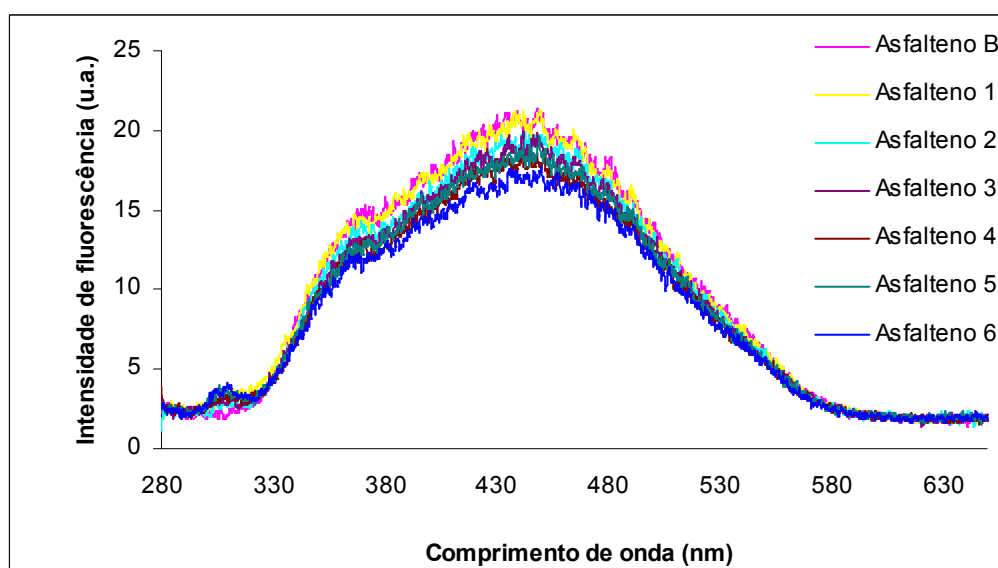
OBS: IRR: amostras irradiadas Bacia de Campos; NIR: amostras não irradiadas Bacia de Campos.

#### 4.4.4 Supressão da fluorescência de asfalto da Bacia de Campos por peróxido de benzoíla.

As figuras 48 e 49 apresentam os espectros de fluorescência sincronizada do asfalto da Bacia de Campos (original e irradiado 30 horas), quando expostos as crescentes concentrações de peróxido de benzoíla (0,0005M – 0,0030 M).

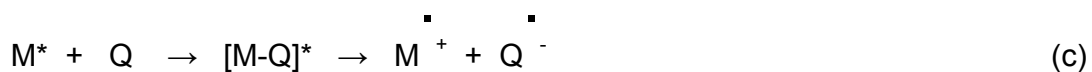


**Figura 48:** Espectro de Fluorescência síncrona de asfalteno Bacia de Campos original tratada com peróxido de benzoíla em diferentes concentrações.



**Figura 49:** Espectro de Fluorescência síncrona de asfalteno Bacia de Campos irradiado por 30 horas tratada com peróxido de benzoíla em diferentes concentrações.

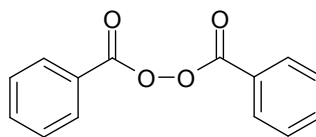
Observa-se que a adição do peróxido de benzoíla provocou a supressão da fluorescência nas duas amostras de asfaltenos. Em estudo anterior do nosso laboratório (Souza, 2004), constataram que o peróxido de benzoíla é capaz de suprimir a fluorescência de petróleo, asfalteno e malteno à temperatura ambiente. Takahara e colaboradores estudaram a supressão da fluorescência de compostos poliaromáticos por peróxido de benzoíla, e verificaram que o processo de supressão deveria ocorrer via transferência de elétrons (Takahara, et al., 1985). No esquema abaixo é proposta uma rota mecanística para a supressão.



Onde:

M é uma molécula ou uma mistura de constituintes petróleo

Q é o peróxido de benzoíla



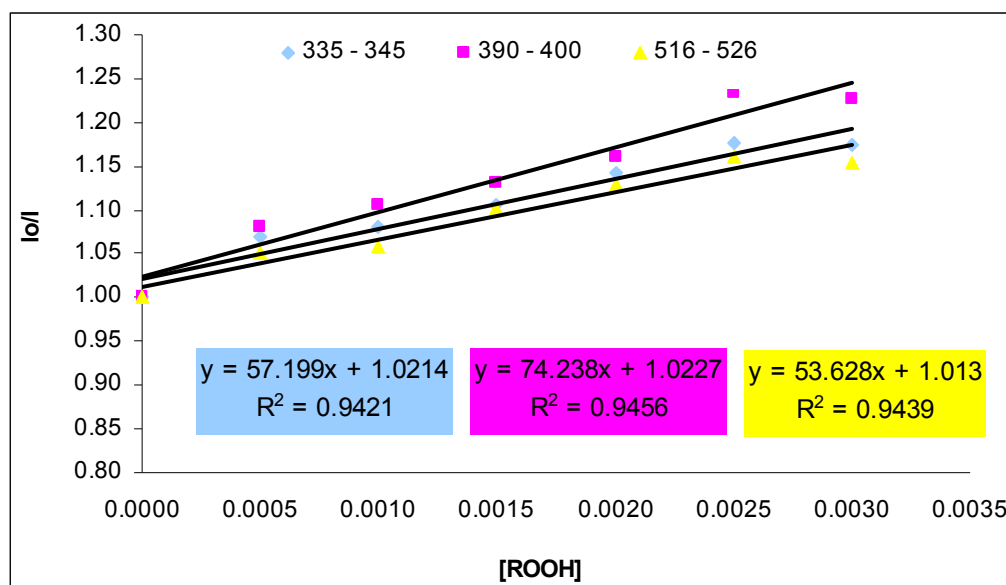
**Esquema 4**

No esquema 4 observa-se que em (a) ocorre a excitação da molécula, e em (c) ocorre o processo de transferência de elétrons formando um exciplexo,

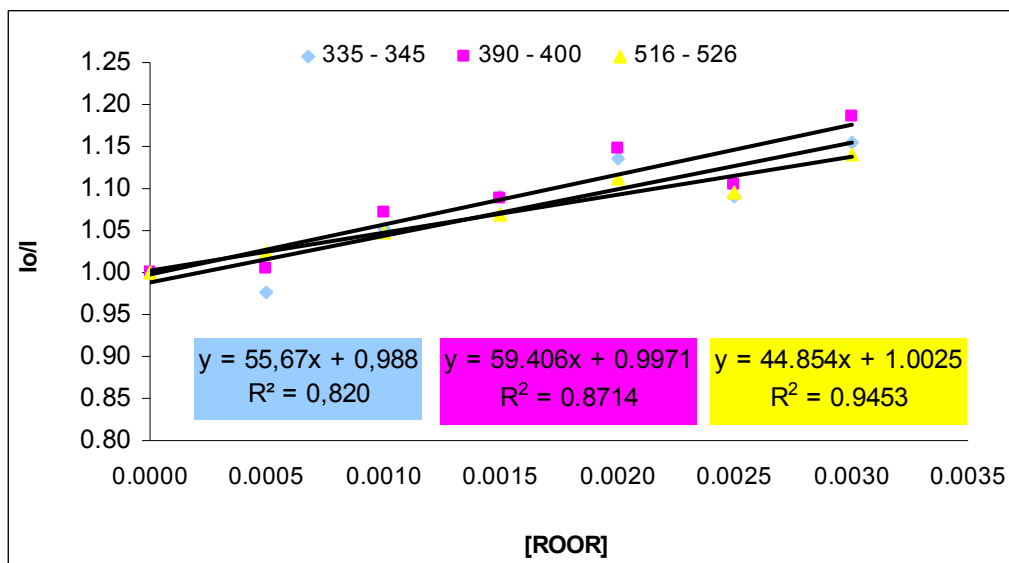
que é um complexo eletronicamente excitado, a partir da interação de uma molécula excitada ( $M^*$ ) com uma molécula no estado fundamental (Q).

Vale notar que a emissão de fluorescência (b) compete com processo de transferência de elétrons em (c), sendo a supressão desta emissão uma função da concentração do peróxido.

Foram analisadas as reduções da intensidade nas seguintes faixas: 335–345nm, 390–400nm e 516–526nm; nessas faixas de comprimentos de onda aplicou-se Stern-Volmer, onde construíram-se um gráfico de  $I_0/I$  versus a concentração de peróxido de benzoíla, figuras 50 e 51.



**Figura 50:** Stern-volmer de asfalto de Bacia de Campos original.



**Figura 51:** Stern-volmer de asfalto de Bacia de Campos irradiado 30 horas.

Stern-Volmer é um termo aplicado amplamente para medidas de velocidade de reação de processos fotoquímicos. O estudo se dá pela construção de um gráfico de  $\phi^0 / \phi$  (rendimento quântico de fluorescência de uma molécula na presença e na ausência de um supressor, por exemplo) ou  $M^0/M$  (concentrações da molécula de estudo na presença e na ausência de um supressor) versus a concentração do supressor, [Q], obedecendo à equação:

$$\phi^0 / \phi \text{ ou } M^0 / M = 1 + K_{sv} [Q] \quad (1)$$

Na equação (1)  $K_{sv}$  refere a constante de Stern-Volmer. A equação (1) é aplicada quando um supressor inibir uma reação fotoquímica ou processo fotoquímico por uma simples reação. No caso de supressão dinâmica a constante  $K_{sv}$  é o produto da constante de supressão  $K_q$  e o tempo de meia vida no estado excitado  $\tau_0$ , na ausência do supressor.  $K_q$  é a constante de

velocidade de uma reação bimolecular para reações elementares do estado excitado com o supressor Q. A equação (1), por isso, pode ser substituída pela expressão:

$$\varphi^0 / \varphi \text{ ou } M^0 / M = 1 + Kq \tau_0 [Q] \quad (2)$$

A tabela a seguir mostra os valores de  $kq \cdot \tau_0$  para as amostras de asfalto original e irradiado 30 horas.

**Tabela 12:** Valores de  $kq \cdot \tau_0$  para as amostras de asfalto original e irradiado por 30 horas.

Amostras	335 – 345 (nm)	390 – 400 (nm)	516 – 526 (nm)
Asfalto original	<b>57,20</b>	<b>74,24</b>	<b>53,63</b>
Asfalto irradiado 30 h	<b>55,68</b>	<b>59,41</b>	<b>44,85</b>

Analisando-se a tabela 11 observa-se que para o asfalto original que a velocidade de supressão é maior na faixa de 390 - 400 nm. Isto pode estar relacionado ao fato que à medida que nesta faixa, os compostos fluorescentes responsáveis pela fluorescência apresentam maior potencial de oxidação. Isto implica em maiores valores para o potencial de oxidação destes compostos, possibilitando assim uma melhor eficiência no processo de transferência de carga para o peróxido de benzofila.

Os valores de  $kq \cdot \tau_0$  encontrados para as duas amostras de asfalto na faixa de comprimento de onda de 335-345nm são muito próximos,

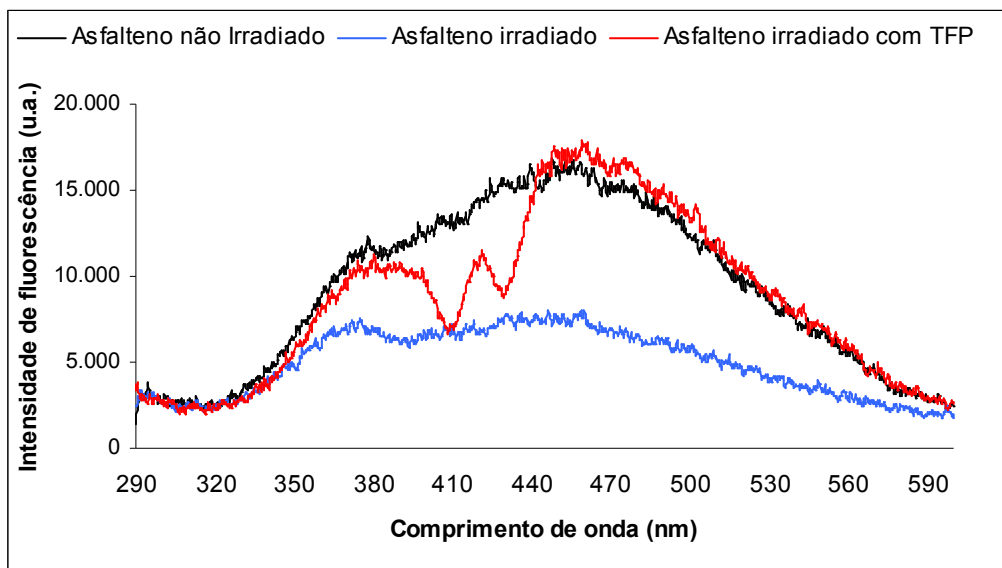
mostrando uma composição bastante semelhante entre os potenciais de oxidação.

Como os valores de  $k_q \cdot \tau_0$  para as amostras de asfalto irradiado são menores pode-se concluir que há menos compostos fluorescentes facilmente oxidáveis e que a faixa de comprimento de onda (335 – 345 nm) apresenta maior indicação de componentes oxidáveis, sendo a região que mostrou a maior alteração com a irradiação.

#### **4.4.5 Ação do oxigênio singlete sobre a fotodegradação do asfalto.**

As amostras de asfalto da Bacia de Campos não irradiado, irradiado e irradiado com a adição de tetrafenilporfina (TFP) que foram irradiadas com lâmpada halógena com filtro vermelho, foram comparadas por fluorescência sincronizada, figura 52.





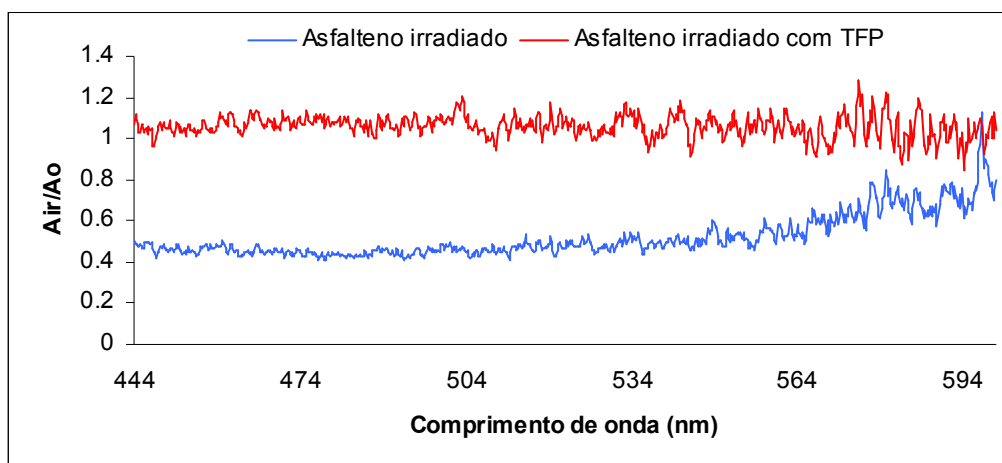
**Figura 52:** Espectro de fluorescência síncrona de asfalto não irradiado, irradiado e irradiado na presença de TFP (Bacia de Campos) em função do tempo de irradiação solar.

Como pode-se observar para a amostra de asfalto irradiado ocorre uma diminuição na intensidade de fluorescência. Porém as curvas de intensidade de fluorescência das amostras de asfalto não irradiado e asfalto irradiado com tetrafenilporfina são praticamente as mesmas. Entretanto, na região de 410 e 430nm é possível verificar dois picos invertidos na amostra de asfalto irradiado com tetrafenilporfina, que se devem ao efeito filtro causado pela intensa absorção da banda *soret* da tetrafenilporfina nesta região.

Tetrafenilporfina é um corante que apresenta energia do estado tripleto de 33Kcal/mol, portanto maior que os 23 kcal/mol, necessários para induzir a formação de  $^1\text{O}_2$  (Handbook Photochemistry, 1993), o que a torna hábil como sensibilizador na geração de oxigênio molecular, gerando oxigênio no estado

singleto ( $^1\text{O}_2$ ). A tetrafenilporfina é comumente utilizada como gerador de  $^1\text{O}_2$  em reação de fotooxigenação de olefinas (Edwards et al, 1990). A eficiência da tetrafenilporfina em gerar  $^1\text{O}_2$ , por exemplo, em  $\text{CCl}_4$ , foi determinada em 80% (por Olmsted 1980) ou em tolueno por Wilkinson (Olmsted *et al.*, 1980; Wilkinson *et al.*, 1993).

No nosso trabalho, a tetrafenilporfina foi utilizada como um gerador de oxigênio singlete para verificar a ação dessa espécie na fotodegradação da fração asfáltica. A figura 53 mostra a intensidade relativa do asfalto irradiado quando comparado com o asfalto irradiado com tetrafenilporfina.



**Figura 53:** Intensidade relativa de fluorescência de asfalto irradiado com TFP e irradiado Bacia de Campos (Air) relativo ao asfalto não irradiado (Ao), Air /Ao.

Como pode-se observar para a amostra de asfalto irradiada com tetrafenilporfina temos uma linha reta constante, sugerindo que na presença de tetrafenilporfirina não ocorre consumo dos componentes fluorescentes da fração asfáltica. Como um estudo preliminar pode supor que a

fotodegradação da fração asfáltica não deva ocorrer por meio do oxigênio singlete.

#### 4.5 Considerações Finais

De forma geral podemos verificar que o aumento na formação de asfalteno está relacionado com o tempo de irradiação tanto para as amostras de petróleo quanto de malteno. A relação do aumento na formação de asfalteno com o tempo de irradiação foi observada para os dois tipos de óleo, Bacia de Campos (figuras 6 e 30) e Árabe Leve (figuras 6 e 31). Para a irradiação da amostra de asfalteno Bacia de Campos foi observado nas primeiras 5 horas uma diminuição na concentração de asfalteno, tornando-se então constante.

O aumento da concentração de asfalteno formado após 70 horas de irradiação solar foi de 3% para o petróleo Bacia de Campos e de 2% para o Árabe Leve. Para as irradiações de malteno Bacia de Campos (70h), o aumento da concentração de asfalteno foi de 8% e para o malteno Árabe Leve (30 h) o aumento foi de 7%. Nas amostras de asfalteno irradiado 30 horas Bacia de Campos a diminuição da concentração do asfalteno foi de 4%.

Para as amostras provenientes da Bacia de Campos, temos as seguintes porcentagens de asfalteno após a irradiação: para o petróleo, um aumento de 3%; para o malteno um aumento, de 8%; e para o asfalteno, uma diminuição de 4%. Para efeito de comparação devemos lembrar que os 4% de asfalteno não são significativos quando comparados com as amostras de petróleo e de malteno, uma vez que estes 4% foram

calculados a partir de uma amostra de massa muito pequena (5%) quando comparados com petróleo (100%) e malteno (95%). Comparando as amostras de petróleo com as de malteno verificamos uma diferença na porcentagem de formação de asfalto após irradiação, no entanto petróleo contém asfalto enquanto o malteno é totalmente livre de asfalto. Sendo assim, podemos sugerir que esta diferença na porcentagem de asfalto deva-se a presença do asfalto no filme irradiado. Como visto anteriormente asfalto é a fração de petróleo que mais absorve luz, limitando assim as absorções de luz do malteno, impedindo a formação de mais asfalto no meio. Neste estudo podemos observar que o aumento da concentração de asfalto formado pela irradiação solar deva ser gerado das transformações fotoquímicas sofridas pela fração maltênica. Podemos observar o mesmo comportamento para o petróleo Árabe Leve, após a irradiação de petróleo um aumento de 2% na formação de asfalto e após irradiação de malteno um aumento de 7%. Para o malteno Árabe Leve a formação de asfalto ocorre mais rapidamente (em 30 horas de irradiação), comparado com a formação de asfalto do malteno da Bacia de Campos (70 horas de irradiação). Esta diferença de tempo de irradiação pode ser explicada, devido os petróleos apresentarem diferenças nas suas composições e densidades.

As análises dos espectros de fluorescência síncronos mostraram uma diminuição progressiva na intensidade de fluorescência em função do tempo de irradiação em todos os três tipos de amostras de asfaltos

(asfalteno formado pelo petróleo, figuras 8 e 9; fração maltênica, figuras 32 e 34 e fração asfaltênica, figura 42). Uma das questões levantadas em nosso estudo foi se, após irradiação, a intensidade de fluorescência diminuiu devido à formação de compostos menos fluorescentes ou se ocorre um consumo dos compostos fluorescentes existentes no meio.

Como a quantidade de asfalteno aumenta em função do tempo de irradiação em amostras de petróleo e de malteno, e diminuiu em asfalteno (não sendo dependente do tempo de irradiação), podemos sugerir que neste caso a irradiação consome compostos fluorescentes.

Outra questão levantada foi se a maior redução na fluorescência em comprimentos de ondas maiores foi devida ao consumo dos compostos aromáticos policondensados maiores de maior peso molecular presentes no meio, ou pela falta destes componentes no asfalteno recém-formado. Como observamos, esta redução da fluorescência mostrou-se dependente do comprimento de onda e do tempo de irradiação para os dois tipos de petróleos, e nos três tipos de asfaltenos formados, sugerindo que os compostos aromáticos policondensados de maior peso molecular sejam os mais consumidos.

Os espectros de infravermelho mostraram que todas as amostras após irradiação (figuras 20, 21, 36, 37 e 45) incorporaram grupos funcionais característicos de oxidação, o que é um indicativo de que as amostras foram fotooxidadas. O asfalteno derivado do asfalteno irradiado foi o que apresentou menor incorporação de grupos funcionais relativos à oxidação,

quando comparados com os demais asfaltenos. Já o asfaleno, proveniente do malteno, foi o que apresentou maior incorporação de grupos funcionais, mesmo quando se compara apenas as primeiras horas de irradiação. Um fato importante foi que a irradiação de asfaleno (livre das outras frações) não apresentou aumento na região correspondente ao pico de OH, mostrando que talvez a ligação C-OH seja importante na formação de asfaleno derivado de petróleo e principalmente do asfaleno derivado de malteno (onde ocorre a maior incorporação da ligação C-OH).

As análises de RMN de  $^1\text{H}$  mostraram que os asfaltenos derivados do petróleo da Bacia de Campos (figuras 24 e 25) e derivados do malteno (figuras 38 e 39) apresentaram as maiores transformações nas porcentagens de hidrogênio, quando comparado com as amostras de asfaltenos proveniente do petróleo Árabe Leve. Já o asfaleno proveniente da amostra de asfaleno irradiado da Bacia de Campos, (figura 46) as porcentagens de hidrogênio não apresentaram grandes alterações.

Apesar dos dois petróleos serem diferentes quanto à composição e densidade, as transformações verificadas nas amostras de uma forma geral foram as mesmas para ambos os petróleos. Ocorreu uma diminuição na porcentagem de hidrogênios nas fração alifática e um aumento nas frações aromáticas e polares (fração esta de maior aumento). Comparando os resultados de RMN de  $^1\text{H}$  e de infravermelho podemos sugerir que estes resultados foram complementares, uma vez que ocorre um aumento na

incorporação de grupos funcionais relativos a oxidação, e um aumento na porcentagem de hidrogênios polares.

As análises termogravimétricas das amostras, irradiados por 30 horas (figura 40), de asfalto de petróleo e de asfalto de malteno, proveniente da Bacia de Campos, mostraram que ambas as amostras são parecidas, e que o asfalto formado pela irradiação do malteno é mais volátil ou apresenta ligações mais fracas, quando comparado com o asfalto formado pela irradiação de petróleo. Quando comparamos a fração asfáltica (figura 28) e a fração maltênica (figura 29), geradas pela irradiação do petróleo, podemos verificar um consumo de 50% da massa em asfalto e 98% na massa de malteno, sugerindo que a perda da massa no malteno seja devida a evaporação.

Embora os resultados tenham mostrado que os asfaltos derivados da irradiação de petróleo, de malteno e de asfalto sejam diferentes, eles mostraram um comportamento semelhante para os dois tipos de petróleos analisados. Podemos assim sugerir que as transformações sofridas pelo efeito da irradiação solar sobre petróleo e suas frações siga um comportamento semelhante em outros tipos de petróleos.



## 5 Conclusões

O asfalto formado a partir da irradiação por luz solar do petróleo Bacia de Campos e Árabe Leve e de suas frações maltênicas e asfaltênicas sofrem alterações:

- ❖ Foi observada uma relação entre o tempo de irradiação e o aumento na concentração de asfalto para os dois tipos de petróleo. O mesmo comportamento foi observado para o asfalto formado a partir da irradiação do petróleo e da fração maltênica.
- ❖ O asfalto formado sob irradiação é proveniente da fração maltênica.
- ❖ O asfalto formado sob irradiação mostra diferenças em sua composição comparadas ao asfalto original. Este asfalto formado apresenta:
  - Uma redução na intensidade de fluorescência com o aumento do tempo de irradiação, indicando um maior consumo dos compostos aromáticos policondensados de maior peso molecular.
  - Incorporação de grupos funcionais polares decorrentes dos processos oxidativos, o que é um indicativo que sofreram

fotooxidação, apresentando menos compostos fluorescentes oxidáveis.

- Uma mudança na sua composição, diminuindo a fração alifática e aumentando das frações aromática e polar.

- ❖ As alterações observadas para as diferentes amostras de asfalto formados não são dependentes dos dois tipos de petróleo utilizados, indicando que este pode ser um processo geral, ocorrendo em outros tipos de petróleos.
- ❖ Resultados sugerem que a fotodegradação da fração asfáltica não deve ocorrer por ação de oxigênio singlete.

## 6 Referencias Bibliográficas

Albuquerque, F.C.; Nicodem, D.E.; Rajagopal, K. Investigation of asphaltene association by front-face fluorescence spectroscopy. ***Applied Spectroscopy* 57(7): 805-810, (2003).**

Andersen, S.I., Stenby, E.H. Thermodynamic of asphaltene precipitation and dissolution investigation of temperature and solvent effects. ***Fuel Science and Technology International* 14 (1-2): 261-287, (1996).**

Aske, N., Kallevik, H., Johnsen, E. E., Sjoblom, J. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy. ***Energy & Fuels* 16(5): 1287-1295, (2002).**

Atwood, D.K. and Ferguson, R.L., An example study of the weathering of spilled petroleum in a tropical marine environment: IXTOC-1 Bull. ***Mar Sci.* 32(1): 1-13, (1982).**

Barteau, M.A., Wastson, B.A. Imaging of petroleum asphaltenes using scanning tunneling microscopy. ***Industrial and Engineering Chemistry Research* 33 (10): 2358-2363, (1994).**

Bedding, N.D.; Taylor, P.N.; Lester, J.N., Physicochemical behavior of polynuclear aromatic-hydrocarbons in primary sedimentation. ***Environmental Tecnology* 16 (9): 801-812, (1995).**

Bertrand, P., Pittion, J.L. and Bernaud. C., Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition. ***Adv. Org. Geochem.* 10: 641-647 (1985).**

- Bressler, D.C.; Fedorak, P.M. Bacterial metabolism of fluorene, dibenzofuran, dibenzetiophene and carbazole. **Can. J. Microbiol. 46: 397-409, (2000).**
- Brooks, J. M., Kennicutt II M. C., Barnard, L. A., Denoux, G. J. and Carey Jr., B. D. Applications of total scanning fluorescence to exploration geochemistry. 15th **Ann. Offshore Tech. Conf. 3: 393-400, (1983)**
- Bongiovanni, R.; Borgarello, E.; Pelizzetti, E. Oil spills in the aquatic environment: the chemistry and photochemistry at the water/oil interface. **La Chimica e L'Industria 71(12): 12-17, (1989).**
- Bouas - Laurent, H., Castellan, A. and Desvergne, J.P., From anthracene photodimerization to jaw photochromic materials and photocrows. **Pure Appl. Chem. 52: 2633, (1980).**
- Boukir, A., Guiliano, M., Asia, L., E. I Hallaoui, A., Mille, G. A fraction to fraction study of photo-oxidation of BAL 150 crude oil asphaltenes. **Analusis, 26: 358-364, (1998)**
- Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G., Structural characterization of crude oil asphaltenes by infrared spectroscopy (FTIR). Application to photo-oxidation. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIC Chemistry 1(6): 597-602 (1998).**
- Burwood, R. and Speers, G.C., Photo-oxidation as a factor in the environmental dispersal of crude oil. **Estuar. Coas. Mar. Sci. 2: 117-135, (1974)..**

Carauta, A.N.M.; Seidl, P.R.; Chrisman, E.C.A.N.; Correia, J.C.G.; Menechini, P.O.; Silva, D.M.; Leal, K.Z.; Menezes, S.M.C.; Souza, W.F.; Teixeira, M.A.G. ***Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers Energy & Fuels 19: 1245-1251, (2005).***

Corrêa, R.J. Fotodegradação e formação de oxigênio singlete por petróleo e algumas de suas frações. ***Tese de Mestre em Ciências (Química Orgânica) – Instituto de Química, UFRJ, (1997).***

Coutinho, M.C., Estudo dos efeitos da irradiação solar no rendimento quântico de fluorescência de petróleo. ***Masters thesis, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (1999).***

Daling, P.S.; Brandvik, P. J.; Mackay, D.; Johansen, O. ***Oil and Chem. Pollut. 7: 199, (1990).***

Desmaison, M., Piekarski, C., Desmarquest, J. P., Formation et stabilisation des emulsions inverses eau de mer-petrole: role de la tension et de la viscosité d'interface. ***Rev. Inst. Franc. Petrol. 39(5): 603-615, (1984) .***

Dong, X. G., Lei, Q. F., Fang, W. J., Yu, Q. S. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. ***Thermochimica Acta, 427: 149-153 (2005).***

Douda, J., Llanos, E., Alvarez, R., Franco, C. L., de la Fuente, J. A. M. Pyrolysis applied to the study of a Maya asphaltene. ***Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 71(2): 601-612, (2004).***

Ducreux, J.; Berthou, F.; Bodennec, G. Etude du vieillissement d'un pétrole brut repandu à la surface de l'eau de mer dans des conditions naturelles. ***Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 24: 85-111, (1986).**

Ehrhardt, M.G.; Weber, R.R., Formation of low molecular Weight carbonyl compounds by sensitized photochemical decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater. ***Fresenius J. Anal. Chem.* 339: 772-776, (1991).**

Ehrhardt, M.G.; Burns, K.A.; Biceg, M.C. Sunlight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil. ***Mar. Chem.* 37: 53-64, (1992).**

Fernandes, M.C.Z. Efeito da 9, 10 Fenantrenoquinona na Fotodegradação do Petróleo. ***Tese de Mestrado Instituto de Química – UFRJ, (1994).***

Fingas, M., Fieldhouse, B.. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. ***Marine Pollution Bulletin.* , 47(9-12): 369-396 (2003).**

Gesser, H.D.; Wildman, T. A.; Tewaru, Y. B. Photooxidation of n-hexadecane sensitized by xanthone. ***Environ. Sci. Technol.* 11: 605-608, (1977).**

Gill, R.A. and Robotham, P.W.J. Composition sources and source identification of petroleum hydrocarbons and their residues. In: Green, J. and Trett, M.W. (eds) ***The fate and effects of oil in freshwater* 2: 11-40, (1989).**

Groenzin, H., Mullins, O.C. Asphaltene Molecular Size and Structure. ***J. Phys. Chem. A.* 103 (50): 1123-11245, (1999).**

Groenzin, H., Mullins, O.C. Molecular Size and Structure of Asfaltenes from Various Sources. ***Energy and Fuels.* 14 (3): 677-684, (2000).**

Guedes, C.L.B. Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água do mar: estudo do processo natural e efeito da adição de tetrafenilporfina. **Tese de Doutorado, Instituto de Química – UFRJ, (1998).**

Guedes, C. L. B., Di Mauro, E., De Campos, A., Mazzochin, L. F., Bragagnolo, G. M., De Melo, F. A , Piccinato, M. T. . EPR and Fluorescence Spectroscopy in the Photodegradation Study of Arabian and Colombian Crude Oils. **International Journal of Photoenergy, (2006).**

Hipler B.; Uhlig, E. Oxidative addition of Alpha, omega-dihalides to bis (triphenylphosphine)ethene. **Journal of Organometallic Chemistry 199(2): (1980)**

Jacquot, F., Guiliano, M., Doumenq, P. Munoz, D. and Mille, C., In vitro photo-oxidation of crude oil maltenic fractions: Evolution of fossil biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemosphere 33: 67-681, (1996).**

Jordan, R.E. Analytical photochemistry of prudhoe bay crude petroleum in simulated oil spills: **Identification of Major Lower Molecular Weight Photooxidation Products. Doctors Thesis. University of California and San Diego State University, (1991).**

Kallevik, H., Kvalheim, O.M., Sjöblom, J. Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability. **Journal of Colloid and Interface Science 255: 494-504, (2000).**

Kumke, M.U.; Li, G; MCGOWN, L.B. Hybridization of Fluorescein-Labeled dna oligomers detected by fluorescence anisotropy with protein-binding enhancement. ***Analytical Chemistry* 67 (21): 3945-3951, (1995).**

Lamathe, J. Sur le mécanisme de formation des émulsions d'eau de mer dans le pétrole lors des marées noires. ***C. R. Acad. Sc. Paris* 295(3): 301-302, (1982).**

Larson, R. A.; Rounds, S. A. Photochemistry in Aqueous Surface Layers; 1-Naphthol. In: Zika RG & Cooper WJ (Ed) ***Photochemistry of Environmental Aquatic Systems ACS Symposium Series #327, Am. Chem. Soc.: 207- 214, (1987).***

Litherathy, P.; Haider, S.; Samhan, O.; Morel, G. Experimental studies on biological and chemical oxidation of dispersed oil in seawater. ***J. Wat. Sci. Tech.* 24(21): 845-846, (1989).**

Maki, H., Sasaki, T., Harayama, S.. Photo-Oxidation of biodegraded crude oil and toxicity of the photo-oxidized products. ***Chemosphere*, 44: 1145 - 1151, (2001).**

Marques Jr., A.N.; Moraes, R.B.C.; Maurat, M.C. Poluição marinha. In: Pereira, R. C.; Soares-Gomes, A. (coords.) ***Biologia Marinha. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência* 311-334, (2002).**

Martin B.A. and Cawley S.J., Onshore and offshore petroleum seepage: Contrasting a conventional study in Papua New Guinea and airborne *laser* fluorosensing over the Arafura sea. ***APEA J.* 31: 333-353 (1991).**



Mcauliffe, C.; Smalley, A. E.; Goover, R. D.; Welsh, W. M. Proceedings of 1975 conference on prevention and control of oil pollution. ***Amer. Petroleum Inst., (1975).***

Mochopedis, S.E., Fryer, J.F., Speight, J.G. Investigation of asphaltene molecular weights. ***Fuel 55: 227-232, (1976).***

National Academy of Sciences. ***Oil in the sea, inputs, fates, and effects. Washington: National Academy Press, 43-88, (1985).***

Nicodem, D.E.; Fernandes, M.C.Z.; Guedes, C.L.B.; Corrêa, R.J., Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. ***Biogeochem. 39 (20):121-138, (1997).***

Nicodem, D.E., Guedes, C.L.B. and Correa. R.J., Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. ***Mar. Chem. 63: 93-104, (1998).***

Nicodem, D.E.; Guedes, C.L.B.; Fernandes, M.C.Z.; Severino, D.; Corrêa, R.J.; Coutinho, M.C.; Silva, J., Photochemistry of petroleum. ***Progress in Reaction Kinetics and Mechanism. (2001).***

Overton, E.B., Patel, J.R. and Laster, J.L., Chemical characterization of mousse and selected environmental samples from the Amoco Cadiz oil spill. ***Proc. 1979 Oil Spill Confer. 169-174, (1979).***

Patel, J.R., Overton, E.B. and Laster, J.L., Environmental photooxidation of dibenzothiophenes following the Amoco Cadiz oil spill. ***Chemosphere 8: 557-561, (1979).***

Payne, J. R. & Phillips, C. R. Photochemistry of petroleum in water. ***Environ. Sci. Technol.* 19: 569-579, (1985).**

Prince, R. C., Garret, R. M., Bare, R. E., Grossman, M. J., Townsend, T., Suflita, J. M., Lee, K., Owens, E. H., The roles of photooxidation and biodegradation in long-term weathering of crude and heavy fuel-oils. ***Spill Sci. Tech. Bull.* 8: 145-156, (2003).**

Radke, M., Rullkotter, J. and Vriend, S. P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects. ***Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 3675-3689, (1994).**

Seymour, R. J.; Geyer, R. A. Fates and effects of oils spills. ***Ann. Rev. Energy Environ.* 17: 26- 283, (1992).**

Souza, R.S., Estudo do papel de radicais livres no intemperismo fotoquímico do petróleo. ***Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2004).***

Speight, J. G. Asphaltene characterization and use in understanding process. In: Symposium on the ofasphaltene in Petroleum Exploration, Production and Refing. ***American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* 39 (2): 200-203, (1994).**

Stepnowski, A.; Siedlecka, E.M.; Behrend, P.; Jastorff. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. ***Water Research.* 36:2167- 2172, (2002).**

Storm, D.A., Sheu, E.Y. Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil. ***Fuel* 74(8): 1140-1145, (1995).**

Takahara, S.; Sakuragi, H.; Tokumaru, K.; Kitamura, A.; Shiga, A.; Mechanism for quenching of triplet excited sensitizers by diaryl peroxides. ***Journal of Photochemistry*, 31: 239-245, (1985).**

Thingstad, T.; Pengerud, B. The formation of "chocolate mousse" from Statfjord crude oil and seawater. ***Mar. Pollut. Bull.* 14: 214-216, (1983).**

Thomas, J.E. ***Fundamentos de engenharia de petróleo.1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, (2001).***

Thominette, F.; Verdu, J. Photo-oxidative behavior of crude oils relative to sea pollution part I. Comparative study of various crude oils and models systems. ***Mar. Chem.* 15: 91-104, (1984).**

Thyrion, F.C. Mise au point. Les asphaltènes: composition et propriétés. ***Bulletin de la Société Chimique de France.* 9 (10): 393-408, (1981).**

Tissot, B. Éochimie des résines et asphaltènes. ***Revue de L'Institut Français du Pétrole.* 39(5): 561-572, (1984).**

Tjessem, K. and Aaberg, A., Photochemical transformation and degradation of petroleum residues in the marine- environment. ***Chemosphere* 12: 1373, (1983).**

Tjessem, K.; Pedersen, D.; Aaberg, A. On the environmental fate of a dispersed Ekofisk crude oil in sea – immersed plastic columns. ***Water Res. 18: 1129-1136, (1984).***

Wang, X. and Mullins, O.C., Fluorescence lifetime studies of crude oils. ***Appl. Spect. 48(8): 97 -984 (1994).***

Wayne, R.P. Principles and applications of photochemistry. ***Oxford Science Publications. (1988).***

Wheeler, R.B. The fate of petroleum in the marine environment. ***Exxon Production Research Co., Especial Report, (1978).***

Ziulli, R.L.; Jardim, W.F. Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO<sub>2</sub>. ***J. Photochemistry and Photobiology A;Chem., 147: 205-212, (2002).***

Zurcher, F.; Thuer, M. Rapid weathering process of fuel oil in natural waters: analysis and interpretations. ***Environ. Sci. Technol. 12: 838-845, (1978).***

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)