



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



YUJI NASCIMENTO WATANABE

**SISTEMA EXPERIMENTAL COM RESOLUÇÃO ESPACIAL PARA
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DISPERSÃO DE PARAFINAS EM FLUXOS
DE PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (ELT)
COMBINADA COM FLUORESCÊNCIA TOTAL INDUZIDA POR LASER (LIF)
E DESPOLARIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (PLF)**

Salvador

2015

YUJI NASCIMENTO WATANABE

**SISTEMA EXPERIMENTAL COM RESOLUÇÃO ESPACIAL PARA
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DISPERSÃO DE PARAFINAS EM FLUXOS
DE PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (ELT)
COMBINADA COM FLUORESCÊNCIA TOTAL INDUZIDA POR LASER (LIF)
E DESPOLARIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (PLF)**

Tese apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Cristina Maria Assis Lopes Tavares da Mata Hermida Quintella

Salvador
2015

YUJI NASCIMENTO WATANABE

**SISTEMA EXPERIMENTAL COM RESOLUÇÃO ESPACIAL PARA
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DISPERSÃO DE PARAFINAS EM FLUXOS
DE PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (ELT)
COMBINADA COM FLUORESCÊNCIA TOTAL INDUZIDA POR LASER (LIF)
E DESPOLARIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (PLF)**

Tese apresentada ao Programa de Pesquisa e Pós-graduação em
Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como
requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.
COMISSÃO EXAMINADORA

Aprovada em 08 de junho de 2015.

Cristina M. A. L. T. M. H. Quintella – Orientadora _____
Doutora em Ciências Moleculares pela University of Sussex, Inglaterra.
Universidade Federal da Bahia

Leonardo Sena Gomes Teixeira _____
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia
Universidade Federal da Bahia

Iuri Muniz Pepe _____
Doutor em Física Nuclear pela Université Catholique de Louvain, Bélgica
Universidade Federal da Bahia

Ângelo Marcos Vieira Lima _____
Doutor em Química pela Universidade Federal da Bahia
Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras

Marilena Meira _____
Doutora em Química pela Universidade Federal da Bahia
Instituto Federal da Bahia

À memória de meu pai Shinichi Watanabe, pela **SAUDADE**.

À minha mãe Nadja Watanabe, pela **FÉ**.

À minha esposa Rose, pela **PERSEVERANÇA**, pela

PACIÊNCIA e, sobretudo pelo **AMOR**.

Aos meus filhos Pedro Haruki, Isabel Ayumi e quem mais

chegar, pela **ESPERANÇA**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Cristina Quintella pela paciência e pela perseverança em me “fazer doutor”. Aos meus colegas de trabalho, especialmente Ângelo, Alexandre e Ana Paula, que contribuíram de forma inestimável para a conclusão desta obra. À minha amiga Cristiane Carla, que pela primeira vez me levou ao LabLaser e mostrou a “mágica” que havia lá dentro. Ao LAPO, especialmente à Iuri Pepe, por tudo que me ensinou e pelo suporte no desenvolvimento do sistema experimental. Ao professor Leonardo Sena G. Teixeira pela cuidadosa (rigorosa) correção do manuscrito apresentado na qualificação. Ao CNPq que financiou uma parte importante dos meus estudos de doutoramento. À minha FAMÍLIA e aos meus AMIGOS e IRMÃOS, de sangue e de espírito, pelas orações. Ao Pai da Luzes, Autor da Fé e da Ciência.

*“E demais filho meu, atenta: não há limites para fazer livros, e o
muito estudar é enfado da carne.*

*De tudo o que se tem ouvido é: teme a Deus, e guarda o seus
mandamentos; porque este é o dever de todo o homem.”*

Eclesiastes 12:13,14.

RESUMO

Esta tese descreve o planejamento, construção, otimização e aplicação de um sistema experimental dedicado ao estudo do processo de dispersão de parafinas em microfluxos de petróleo. O sistema consiste na combinação das técnicas de Análise por Injeção em Fluxo (FIA), Fluorescência Induzida por Laser (LIF), Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF) e Lente Térmica (LT), com alta resolução espacial. Um dispositivo de injeção em fluxo, baseado em micro válvulas solenóides controladas remotamente, foi construído para gerenciar o fluxo de amostra. Esta consiste de petróleo parafínico, proveniente da Bacia do Recôncavo da Bahia, dissolvido em óleo mineral. A amostra é analisada numa cela de fluxo com seção reta de 1mm^2 disposta em um posicionador automático, de construção própria, capaz de varrer a zona de amostragem com resolução de 400 pontos/ mm^2 . Um laser de Argônio é responsável por gerar, simultaneamente, os sinais LT e LIF/PLF, que são detectados em duas linhas de luz distintas. A rotina de aquisição de dados consistiu em sucessivas injeções de amostra num percurso analítico de 30cm. Após as injeções os perfis de dispersão são individualmente detectados em diferentes posições da cela de fluxo e interpolados numa matriz de dados, gerando um mapa bidimensional de dispersão. Foram adicionados padrões de 3 tipos diferentes de parafina à amostra com o objetivo de determinar a sensibilidade do sistema à concentração e ao tamanho da cadeia parafínica. Os resultados mostram que os sinais fototérmico e fluorescente revelam informações distintas acerca da amostra, mas que ao mesmo tempo são complementares. Nas condições descritas nesta tese, tanto a LT quanto o LIF variaram linearmente com a concentração de petróleo, apresentaram boa resolução temporal e alta resolução espacial. Os mapas LIF mostraram um perfil de distribuição de massa compatível com um fluxo laminar. Foi verificado uma clara modificação no comportamento do fluxo de petróleo, a nível molecular, em função do tamanho da cadeia das parafinas adicionadas e da concentração em que estas se encontravam na solução. Durante o desenvolvimento do sistema foi possível implementar uma metodologia para a determinação do grau de polarização/anisotropia da amostra de petróleo em fluxo por absorção, à partir dos dados LT. Enfim, não apenas foi demonstrada a viabilidade de se utilizar detecção fototérmica em amostras de petróleo, como também se mostrou possível a adaptação de um sistema FIA com detecção simultânea de fluorescência em tempo real. Além disto, o sistema se mostrou eficiente na observação da dinâmica molecular do fluxo permitindo verificar a influência de moléculas parafínicas no processo de dispersão molecular de amostras de petróleo injetadas em óleo mineral, bem como a influência do tamanho da cadeia parafínica na estrutura e nas propriedades fotofísicas do fluido em processo de escoamento.

Palavras-chave: Parafinação. Espectroscopia de Lente Térmica. Fluorescência Induzida por Laser. Injeção em Fluxo. Alinhamento Molecular. Dinâmica Molecular.

ABSTRACT

This thesis describes the planning, construction, optimization and application of an experimental system dedicated to the study of paraffin dispersion process in oil micro flows. The system consists of the combination of Flow Injection Analysis (FIA), Laser Induced Fluorescence (LIF), Polarized Laser Induced Fluorescence (PLF) and Thermal Lens (TL) techniques, with high spatial resolution. An flow injection device based on solenoid valves, controlled remotely, was built to manage the flow of sample. This consists of paraffinic oil, from the Recôncavo da Bahia Basin, dissolved in mineral oil. The sample is analyzed in a flow cell with 1mm² cross section disposed in a homemade automatic positioner, able to scan the sample zone with a resolution of 400 dots/mm². An Argon-ion laser is responsible for generating both TL and LIF/PLF signals, which are detected in two different lines of light. The data acquisition routine consisted of successive injections of sample in a 30cm analytical path. After injections the dispersion profiles are individually detected at different positions of the flow cell and interpolated in a data matrix, generating a two-dimensional dispersion map. 3 different types of paraffin standards were added in to the sample in order to determine the sensitivity of the system to the concentration and size of the paraffinic chain. The results show that the photothermal and fluorescent signals show different information about the sample, but at the same time are complementary. Under the conditions described in this thesis, both the TL and the LIF varied linearly with oil concentration, showed good temporal resolution and high spatial resolution. The LIF maps showed a mass distribution profile compatible with a laminar flow. A clear change in the oil flow behavior was observed at the molecular level, depending on the size of the chain of added paraffins and concentration as they were in solution. During development of the system it was possible to implement a methodology for determining the degree of polarization/anisotropy of the oil sample in flow by absorption, starting by TL data. Finally, not only been demonstrated the feasibility of using photothermal detection on oil samples, such as adaptation of a FIA system with simultaneous detection of real-time fluorescence was also possible. In addition, the system was efficient in the observation of molecular dynamics flow allowing verifying the influence of paraffinic molecules in the molecular dispersion process of oil samples injected in mineral oil, as well as the influence of the size of the paraffin chain on the structure and photophysical properties of the fluid.

Keywords: Waxing. Thermal Lens Spectroscopy. Laser Induced Fluorescence. Flow Injection. Molecular Alignment. Molecular Dynamics.

Lista de Figuras

Figura 4.1: Diagrama simplificado de Jablonsky	9
Figura 4.2: Montagem básica de técnicas fluorescentes baseadas em laser. A-Fluorescência Induzida por Laser (LIF); B-Fluorescência Polarizada Induzida por Laser (PLF).	10
Figura 4.3: A-Sistema Lente Térmica Coaxial Feixe Simples; B- Forma Característica do Sinal Fototérmico.	17
Figura 4.4: A- Sistema Lente Térmica Coaxial Feixe Duplo; B- Forma Característica do Sinal Fototérmico.....	18
Figura 4.5: Sistema Lente Térmica Transversal Feixe Duplo.	19
Figura 4.6: Sistema Lente Térmica de Feixe Duplo por Reflexão.	20
Figura 4.7: Sistema ELT-LIF Coaxial de Feixe Duplo	24
Figura 5.1: Sistema LT-PLF Coaxial Feixe Duplo.	36
Figura 5.2: Sistema LIF-PLF (Detalhe).....	37
Figura 5.3: Detalhe Sistema LT Coaxial Feixe Duplo.	39
Figura 5.4: Diagrama de blocos do sistema de detecção.	40
Figura 5.5: Sinal Transiente.....	41
Figura 5.6: Sistema de fluxo (FIA).....	42
Figura 5.7: Célula de Detecção.	43
Figura 5.8: Esquema do funcionamento do programa de controle e aquisição de dados.....	44
Figura 5.9: Sistema LT-PLF Coaxial Feixe Duplo.	46
Figura 5.10: Instrumentação	47
Figura 5.11: Diagrama de blocos representando o funcionamento da interface.	48
Figura 6.1: Sinal de Fluorescência Induzida por Laser Verticalmente Polarizado.	50
Figura 6.2: Curvas de Calibração para Fluorescência de Petróleo Verticalmente Polarizada.	51
Figura 6.3: Mapas de Dispersão do Petróleo em Fluxo.....	52
Figura 6.4: Sinal de Lente Térmica. Perfil central, concentração 10,0g.L ⁻¹	53
Figura 6.5: Curvas de Calibração para Lente Térmica de Petróleo (excitação vertical).	54
Figura 6.6: Mapa de Dispersão do Petróleo em Fluxo (Lente Térmica).	55
Figura 7.1: Mapas de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral, sem adição de parafinas.....	56
Figura 7.2: Mapas de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral, baixa concentração de parafinas.....	57
Figura 7.3: Mapas de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral, alta concentração de parafinas.....	58
Figura 7.4: Perfis de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função da posição no duto (Baixa concentração de parafinas, 1,5g.L ⁻¹).....	59
Figura 7.5: Perfis de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função da posição no duto (Concentração intermediária de parafinas, 3,0g.L ⁻¹).....	60
Figura 7.6: Perfis de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função da posição no duto (Alta concentração de parafinas, 4,5g.L ⁻¹).	62
Figura 7.7: Perfis LT de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função do tamanho da cadeia parafínica adicionada.	64

Figura 7.8: Intensidade do sinal de Lente Térmica em função da concentração de Petróleo dissolvido em óleo mineral.....	66
Figura 7.9: Correlação entre concentração de petróleo e parâmetro estatísticos do sinal transiente (regressão linear – Lente Térmica).	68
Figura 7.10: Intensidade de Fluorescência Total em função da concentração de Petróleo dissolvido em óleo mineral (com adição de Padrão de C 22).	70
Figura 7.11: Correlação entre concentração de petróleo e parâmetro estatísticos do sinal transiente (regressão linear/exponencial – Fluorescência Total).....	71
Figura 7.12: Intensidade de Lente Térmica em função da concentração de Petróleo dissolvido em óleo mineral (com adição de Padrão de C 22).....	75
Figura 7.13: Polarização dos fluoróforos presentes no petróleo na região de subida do sinal transiente.....	78
Figura 7.14: Representação de como o sinal transiente de Lente Térmica foi dividido para melhor interpretação dos resultados.	79
Figura 7.15: Polarização do fluxo de Petróleo dissolvido em óleo mineral medido por Lente Térmica (considera-se que o desvio relativo é inversamente proporcional ao grau de alinhamento intermolecular).....	80

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Alguns elementos traço determinados por espectroscopia fototérmica e seus limites de detecção.....	14
Tabela 5.1: Set-up experimental.....	48
Tabela 7.1: Somatório de LIF e LT em função da posição no duto (perfil).....	63

Lista de Abreviaturas

ADC – Conversor Analógico Digital
Am – Amostra
AO – Amplificador Operacional
BP – Bomba Peristáltica
 C_0 – Concentração inicial, sem dispersão (volume infinito)
 C_{22} – $C_{22}H_{48}$
 C_{28} – $C_{28}H_{58}$
 C_{36} – $C_{36}H_{74}$
Ca – Carreador;
CL – Cromatografia Líquida;
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
 $C_{máx}$ – Concentração Máxima após Dispersão
 C_p – Capacidade calorífica (a pressão constante)
D – Coeficiente de Dispersão
DC – Dicroísmo circular
ddp – Diferença de Potencial Elétrico
Des – Descarte
Det – Detetor
DFC – Difenilcarbazida
dn/dT – Gradiente do índice de refração em função da temperatura
EFS – Extração por fluido supercrítico
ELT – Espectroscopia de Lente Térmica
 Φ – Rendimento Quântico
FA – Fotoacústica
FC – Filtro de corte
FD – Filtro dicroico
FI – Sistema de Injeção em Fluxo
FIA – Análise por Injeção em Fluxo
 Γ_{exc} – Tempo de vida do estado excitado
 I_{∞} a Intensidade do Feixe Laser no estado Estacionário
 I_0 a Intensidade do Feixe Laser no Instante Inicial e
Ir a Fenda; F o Filtro,
k – condutividade térmica
L – Lente
LD – Limite de detecção
LIF – Fluorescência Induzida por Laser
LT – Lente Térmica
MEG - Monoetilenoglicol
n – Índice de refração
Nd:YAG – Granda de Ítrio e Alumínio dopado com Neodímio (sistema laser)
P – polarização
PC – Microcomputador pessoal
PCA – Análise de Componentes Principais
PD – Fotodiodo
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEG – Polietilenoglicol

PIC – Pseudoisocianina

PLF – Despolarização da FLuorescência Induzida por Laser

PLS -

PTFE – Politetrafluoretileno (Teflon)

r – Anisotropia

R – Reagente

RPM – Revoluções por minuto

S/R – Relação sinal-ruído

SDS – Sódio Dodecilsulfonato

t – Período Rotacional

TEM 00 – Modo Transversal Eletromagnético 00

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

V – Válvula Solenóide

Vin – Tensão de entrada

W – $\frac{1}{4}$ wave plate (seletor do plano de polarização do feixe laser de excitação)

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas	xi
1-Introdução	1
2-Objetivos	3
2.1-Objetivo geral	3
2.2-Objetivos específicos	3
3-Justificativa	4
4-Fundamentação teórica	6
4.1-O fenômeno de parafinação.....	6
4.2 - Interação Luz-Matéria.....	8
4.3-A Espectroscopia Fluorescente	8
4.3.1-O Fenômeno de Fluorescência	8
4.3.2-Instrumentação Básica.....	10
4.3.3-Polarização, anisotropia e alinhamento intermolecular	11
4.4-Espectroscopia Fototérmica	13
4.4.1-O Fenômeno de Lente Térmica.....	13
4.4.2-A espectroscopia de Lente Térmica.....	15
4.4.2.1-Instrumentação Básica.....	15
4.4.2.2-Lente Térmica Coaxial	16
4.4.2.2.a-Feixe Simples	16
4.4.2.2.b-Feixe Duplo	17
4.4.2.3-Lente Térmica Transversal	19
4.4.2.4-Lente Térmica por Reflexão.....	20
4.5-Comparação entre LT e Espectrofotometria.....	22
4.5.1-Sensibilidade	22
4.5.2-Efeito de Matriz.....	23
4.5.3-Espalhamento de luz pela amostra	23
4.6-Acoplamento LT-LIF.....	24
4.7-Algumas Aplicações Relevantes	25
4.7.1-Sistemas de Análise em Fluxo	25
4.7.2-ELT-FI e Polarização.....	29
4.7.3-Determinação de propriedades termoópticas	31
4.7.4-Estudo de Sistemas Micelares	32
4.7.5-Estudo da dinâmica de agregação de asfaltenos em petróleo parafínico	34
5-Sistema experimental	35
5.1-Sistema Ótico	35
5.1.1-Geração de sinal	35
5.1.2-LIF/PLF	36
5.1.3-Lente Térmica.....	38
5.2- Sistema de Detecção e Armazenamento de Dados	39
5.3-Materiais e Sistema de Fluxo	41
5.4-Sistema de posicionamento automatizado da amostra	43
5.5-Metodologia de Aquisição de Dados.....	44
5.6-Seleção do plano de polarização do feixe de excitação.....	45

5.7-Instrumentação.....	46
6. Validação do sistema experimental.....	49
6.1-O Sistema de Fluxo.....	49
6.2-O Sistema Fluorescente.....	49
6.3-O Sistema Termoótico.....	52
6.3.1-A detecção do sinal LT.....	52
6.3.2-O perfil de dispersão da amostra.....	53
7. Resultados e Discussão.....	56
7.1 A Influência de parafinas no regime de fluxo de petróleo dissolvido.....	56
7.2 O efeito da polarização do feixe de excitação sobre o sinal de Lente Térmica.....	65
7.3 Influência da adição de parafinas nas propriedades estruturais do fluxo de petróleo.....	70
7.3.1 Fluorescência Total.....	70
7.3.2 Lente Térmica.....	74
7.4 Medidas de polarização por absorção.....	76
7.4.1- O estado da técnica de determinação do alinhamento intermolecular.....	81
8-Conclusões.....	85
8.1-Perspectivas Futuras.....	87
8.1.1-Montagem de um Sistema de Detecção com Arranjo de Diodo.....	88
8.1.2--Estudo da Influência de Aditivos Químicos no Fluxo de Petróleo.....	88
8.1.3-Aplicações de Métodos Estatísticos Multivariados.....	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

1-Introdução

O petróleo produzido na Bacia do Recôncavo da Bahia tem grande valor comercial por causa do alto teor de parafinas em sua constituição química. A presença de cadeias parafínicas grandes aumenta o valor agregado do óleo por permitir que, durante o seu processamento, outras moléculas menores sejam geradas. Por craqueamento ou reforma outros hidrocarbonetos podem ser obtidos e vendidos para a indústria de insumos básicos a preços atraentes.

O que a princípio parece ser uma vantagem econômica torna-se um potencial transtorno para a indústria petrolífera uma vez que, sob condições específicas de temperatura e pressão, depósitos parafínicos podem ser formados tanto nas tubulações utilizadas na extração do óleo cru, inviabilizando a utilização de alguns campos maduros, quanto nos dutos de transporte, obstruindo o fluxo do material produzido e, por conseguinte o escoamento da produção.

A consequência imediata do fenômeno de parafinação é o aumento dos custos de produção provocado pela demanda de recursos financeiros empregados na desobstrução das vias de transporte, bem como na recuperação de campos maduros.

Tendo em vista a importância econômica e tecnológica de uma melhor compreensão do processo de parafinação, é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem estudos mais profundos, inclusive em nível molecular, dos mecanismos que determinam a formação de tais depósitos. Isto permitiria não apenas desenvolver métodos eficientes e economicamente viáveis de desparafinação como também, e o que seria mais interessante, o desenvolvimento de tecnologias de revestimento e aditivação que inibam a nucleação e conseqüentemente adesão dos cristais de material parafínico à interface sólido-líquido e a subsequente obstrução dos dutos e reservatórios.

Com base nesta perspectiva, este trabalho relata o planejamento, construção e desenvolvimento, no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular – LabLaser, do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, de um sistema experimental que combina a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIF), a Espectroscopia baseada na Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF) e a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) aplicadas ao estudo de processos moleculares de micro volumes em fluxo ou estático.

Este aparato experimental consiste na montagem simultânea de duas linhas de luz: uma para detecção de emissão molecular de fluoróforos dispersos no fluido, outra para a detecção do sinal fototérmico gerado pela desativação não radiativa destas mesmas espécies fluorescentes ou de outras capazes de absorver luz na região do espectro visível.

Basicamente, o trabalho consistiu nas seguintes etapas:

- Planejamento, construção e desenvolvimento de um aparato experimental para funcionamento de uma linha de Lente Térmica (LT) de feixe duplo coaxial;
- Adaptação deste sistema a uma linha de detecção de Fluorescência Induzida por Laser (LIF) e da Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF);
- Acoplamento de um módulo de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) utilizando simultaneamente LT, LIF e PLF como sistemas de detecção;
- Monitoramento de alterações físico-químicas em fluxos de petróleo em função do teor de parafinas e do tamanho da cadeia parafínica.

O produto final deste trabalho permite aplicar a espectroscopia de Lente Térmica em associação com as técnicas fluorescentes na determinação de propriedades estruturais (anisotrópicas) e físico-químicas do petróleo em fluxo. Medidas precisas na variação destas propriedades em processos simulados em laboratório ou em processos reais *in situ* poderão propiciar um melhor entendimento do mecanismo de precipitação e deposição de parafinas bem como permitir o desenvolvimento de tecnologias que evitem a obstrução de reservatórios e dutos. A combinação destas técnicas também pode ser útil na descrição de parâmetros cinéticos, dinâmicos e químicos relacionados à degradação de petróleo e parafinas.

2-Objetivos

2.1-Objetivo geral

- Construir e otimizar um sistema experimental dedicado ao estudo do processo de dispersão de parafinas em microfluxos de petróleo, com alta resolução espacial, combinando a Análise por Injeção em Fluxo (FIA), a Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIF), a Espectroscopia baseada na Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF) e a Espectroscopia de Lente Térmica (ELT).

2.2-Objetivos específicos

- Montar um sistema de detecção baseado em ELT, sensível a micro volumes de petróleo parafínico, para o estudo de processos moleculares de microvolumes em fluxo ou estáticos;
- Adaptar ao mesmo sistema uma linha de detecção de fluorescência polarizada que suporte medidas LIF e PLF;
- Desenvolver uma metodologia de amostragem que permita simular o escoamento de uma amostra de petróleo em condições de microfluxo;
- Avaliar o desempenho do sistema experimental com base na resolução espacial, na sensibilidade e na linearidade da resposta em relação à concentração da amostra;
- Identificar parâmetros físico-químicos, observáveis pela combinação destas técnicas espectroscópicas, que permitam avaliar a eficiência deste sistema experimental no estudo do processo de dispersão de parafinas em fluxos de petróleo;
- Explorar as potencialidades da combinação destas diferentes técnicas espectroscópicas na elucidação de processos relacionados à dispersão de parafinas em fluxos de petróleo.

3-Justificativa

Ultimamente muitas empresas e agências de fomento têm financiado pesquisadores com o intuito de investigar os mecanismos físico-químicos que culminam na formação dos depósitos parafínicos em reservatórios e linhas de transporte de petróleo cru na esperança de que uma melhor compreensão deste processo permita o desenvolvimento de métodos que inibam a formação destes cristais e conseqüentemente a interrupção da produção e transporte do óleo (Diran, 1998; Santos, 2004; Wuhua, 2006). Em geral as técnicas utilizadas visam determinar propriedades como difusividade térmica, Capacidade calorífica, coeficiente de difusão molecular (de parafinas), viscosidade cinemática, dentre outras com o objetivo de desenvolver métodos alternativos para caracterizar os diversos tipos de óleo (Zílio, 2002; Fazelabdolabadi, 2012; Casili, 2014). Além disto, relacionando estas propriedades com a sua composição química, como teor de parafinas e asfaltenos (Agarwal, 1989; Evdokimov, 2005; Corra, 2007; Li, 2013), pode ser possível estabelecer critérios que sirvam de referência para determinar a probabilidade de ocorrer parafinação em função das condições de trabalho. Estas informações podem ser úteis no gerenciamento de toda a cadeia econômica do petróleo subsidiando inclusive o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem monitorar em tempo real as condições de produção e transporte.

O Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular – Lablaser do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia tem obtido resultados promissores utilizando o LIF e o PLF na investigação de fenômenos moleculares em fluidos complexos. Alguns destes trabalhos resultaram na identificação de superfícies poliméricas capazes de retardar o processo de parafinação por diminuir a interação das moléculas de hidrocarbonetos com a superfície sólida, inibindo assim a deposição dos cristais parafínicos (Quintella, 2006a; Quintella 2006b). Estas técnicas, muito embora revelem informações importantes sobre a dinâmica molecular do sistema, apresentam limitações relacionadas ao próprio processo de geração da grandeza física a ser medida, a fluorescência. Parâmetros como rendimento quântico fluorescente, tempo de vida do estado excitado dos fluoróforos, período rotacional das moléculas em fluxo, dentre outros, precisam ser rigorosamente controlados. Além disto, parte da energia absorvida pelo sistema obrigatoriamente é convertida em radiação não luminosa, por conversão interna e outros processos térmicos mais rápidos, provocando modificações no sistema que não podem ser observadas diretamente pela detecção da radiação fluorescente emitida.

Com vistas a amplificar a capacidade de detecção de fenômenos moleculares relacionados ao escoamento de um fluido complexo, como o petróleo, esta tese propõe combinar num único

sistema experimental técnicas espectroscópicas que possibilitem tanto a detecção da radiação luminosa quanto a investigação dos processos não radiativos induzidos por laser, cobrindo de uma única vez todas as possibilidades relacionadas à desativação do estado citado das espécies absorvedoras de luz presentes na amostras.

A ELT foi a primeira técnica espectroscópica de natureza fototérmica utilizada na investigação de parâmetros químicos (Bialkowski, 1996) e as suas aplicações vêm evoluindo constantemente, passando da caracterização de propriedades térmicas de solventes (Gordon, 1965) e análise química de alta sensibilidade (Martín-Biosca, 1997) até medidas de variação de volume de proteínas (Khan, 2006).

Nos últimos anos diversos trabalhos têm utilizado a ELT na avaliação de propriedades físico-químicas de fluidos, dentre os quais podem ser citados a investigação da influência de surfactantes e nano-eletrólitos sobre a água (Baptista, 1995), o monitoramento de parâmetros térmicos de diferentes óleos comestíveis (Jiménez-Pérez, 2009), a detecção indireta de compostos minoritários em misturas complexas (Fontes, 2001) e a avaliação da influência de interações intermoleculares sobre as propriedades termofísicas de misturas líquidas binárias (Bhattacharyya, 2011; Silva, 2014).

Neste trabalho a ELT foi acoplada à Fluorescência Induzida por Laser (LIF) e à técnica de Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF) com vistas a investigar diferentes características da mesma amostra sob condições próprias de um sistema de Injeção em Fluxo (FI). Muito embora não seja novidade o acoplamento LIF-ELT (Georges, 1993; Xiong, 2012), este trabalho descreve uma montagem experimental inovadora, na qual a fluorescência emitida pela amostra é resolvida em suas componentes vertical e horizontal. Isto permite inferir, à partir do princípio da fotoseleção (Lakovicz, 1987), o grau de alinhamento intermolecular e consequentemente avaliar, a nível microscópico, a estrutura do líquido e suas propriedades em fluxo. Pretende-se que estas informações sejam complementadas pelos dados fototérmicos obtidos por ELT e que a combinação destas duas técnicas de naturezas distintas permita estruturar uma visão mais complexa da influência das parafinas no regime de fluxo do petróleo e consequentemente dos mecanismos que levam à formação dos depósitos parafínicos.

4-Fundamentação teórica

4.1-O fenômeno de parafinação

A parafinas são hidrocarbonetos, mais precisamente alcanos, de cadeia linear que podem variar de poucas unidades a centenas de átomos de carbono. A sua fórmula molecular geral pode ser representada como C_nH_{2n+2} . Apesar de não existir uma discriminação formal entre alcanos lineares de baixo peso molecular (normalmente líquidos em condições ambientes) e os de alto peso molecular (normalmente sólidos nas mesmas condições) convencionou-se na indústria petroquímica considerar como parafinas aquelas que se encontram no estado sólido de agregação em condições padrão de temperatura e pressão (Bordalo, 2007).

Muito embora estes alcanos de cadeias longas sejam solúveis em condições de reservatório as ceras de parafinas são, na grande maioria dos casos, os principais constituintes das incrustações presentes em dutos de transporte de óleo cru. Isto se deve tanto ao abaixamento das condições de pressão e temperatura quanto, em menor intensidade, à volatilização de alcanos mais leves os quais são responsáveis por aumentar a solubilidade dos compostos de cadeia mais longa no óleo cru (Santana, 2004). A parafina existente na fase sólida se apresenta com forma cristalina ortorrômbica quando a temperatura é reduzida lentamente, se a redução de temperatura for brusca os cristais serão hexagonais ou amorfos (Araújo 2008).

Atualmente as companhias petrolíferas, em particular a Petrobras, tem investido na exploração *offshore*, isto é, o reservatórios e campos de produção estão localizados em alto mar, em profundidades cada vez maiores. A principal consequência disto é o aumento da possibilidade de ocorrerem precipitações de cristais parafínicos, parafinação, durante o transporte do óleo cru, uma vez que a baixa temperatura da água, que pode chegar a 4°C, provoca um súbito resfriamento do meio, diminuindo a solubilidade das moléculas parafínicas de cadeias mais longas (Gentili 2004).

A literatura, de um modo geral, considera o fenômeno de parafinação como consequência de três fatores, (i) o efeito termodinâmico, caracterizado pelo abaixamento da temperatura e da pressão; (ii) o efeito da estrutura molecular, no qual se considera a influencia do peso molecular e da linearidade das moléculas como fator responsável para a formação dos depósitos; e (iii) o efeito fluido-dinâmico, em que um regime turbulento pode dar mecanismos de deposição como os que seguem (Gentili, 2004; Bordalo, 2007; Leiroz, 2007; Aiyejina, 2011):

- Deposição por difusão molecular: O gradiente de temperatura na mistura óleo/parafina induz um gradiente de concentração que conduz a massa de parafinas em direção à parede dos dutos, onde os cristais se separam do fluido e aderem à superfície sólida.
- Deposição por difusão browniana: é muito provável que em algumas regiões do fluido a temperatura esteja abaixo da Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais (TIAC), neste caso cristais de parafina vão precipitar e permanecer em suspensão. A interação destas partículas com moléculas agitadas termicamente dá origem a um deslocamento aleatório destes cristais. No caso de haver um gradiente de concentração destas espécies ocorrerá uma rede de transporte dos cristais em direção às regiões de mais baixa concentração. Muitos autores não consideram este mecanismo relevante no processo de formação dos depósitos de parafina, muito embora não existam, ao que o autor saiba, evidências experimentais que confirmem esta suposição de forma inequívoca.
- Deposição por decantação gravitacional: Cristais de parafina tendem a ser mais densos que o óleo/solvente, de modo que a decantação pode ser outro mecanismo associado à formação dos depósitos. No entanto estudos conduzidos por Burguer e col. (Burguer, 1981) dão conta de que este fator é irrelevante para o processo;
- Deposição por dispersão cisalhante: Estudos indicam (Hampton, 1997; Tetlow, 1998) que o deslocamento destas partículas ocorre na direção em que as tensões de cisalhamento são menores, ou seja, em direção à parede, uma vez que a referida tensão é proporcional à diferença de velocidade entre as correntes de fluxo. Alguns estudos, no entanto, indicam que na ausência de qualquer fluxo de calor não é possível detectar qualquer deposição de parafina em fluxos de petróleo (Burguer, 1981; Bidmus, 2004). Uma vez que na ausência de fluxo de calor não deve existir também difusão radial da parafina dissolvida a deposição das parafinas deveriam depender exclusivamente de fenômenos de fluxo, como a dispersão de cisalhamento. Os autores concluem, portanto que este mecanismo não é relevante para a parafinação.

A parafinação pode ocorrer tanto na interface sólido-líquido quanto no volume do fluido, neste caso os cristais formados podem migrar para as paredes do duto formando os depósitos. Estes cristais também podem ser carregados pelo meio para regiões em que a concentração de parafinas está abaixo do limite de solubilidade, sofrendo redissolução. Em qualquer destes casos a formação dos cristais pode ser iniciada por impurezas em suspensão ou imperfeições na parede do tubo os quais servem como núcleo de crescimento (Leiroz 2007).

Existe um consenso de que a difusão molecular é o principal mecanismo responsável pela incorporação das moléculas de n-alcenos dispersas no petróleo aos depósitos parafínicos na interface sólido-líquido. Por outro lado embora tanto a difusão browniana quanto a difusão de cisalhamento não apresentem, isoladamente, contribuições diretas para o processo de parafinação estes podem contribuir de forma determinante para o transporte de cristais sólidos em suspensão até os depósitos formados nas paredes dos dutos (Leiroz 2007).

4.2 - Interação Luz-Matéria

Desde o final do século XIX a ciência tem se dedicado de forma sistemática à interpretação de fenômenos naturais relacionados à absorção de luz por corpos materiais (Bialkowsky, 1996). Esta interação entre radiação luminosa e matéria está diretamente relacionada com a estrutura química do sistema observado, dependendo não apenas das espécies capazes de absorver determinado tipo de radiação, mas também do meio em que estas moléculas estão inseridas.

A energia luminosa absorvida por uma determinada molécula pode ser dissipada através de diversos mecanismos como mostra a equação 4.1. De forma simplificada podemos dividi-los em: radiativos (emissão de fluorescência ou fosforescência, ΔE_{Emiss}), não-radiativos rápidos (conversão interna e relaxação vibracional, $\Delta E_{\text{nr-rap}}$) e não radiativos lentos (translação e geração de transientes que liberam calor numa escala de tempo mais lenta, $\Delta E_{\text{nr-len}}$). A luz absorvida ainda pode provocar reações fotoquímicas sendo esta energia responsável pela conversão de uma espécie química em outra (ΔE_{reac}).

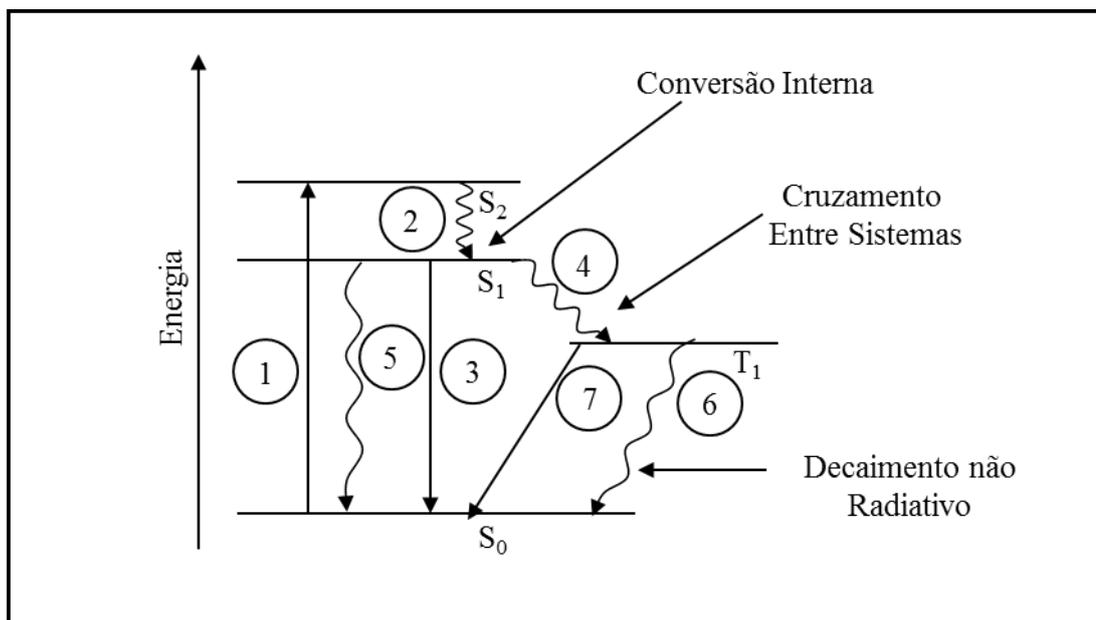
$$\Delta E_{\text{Abs}} = \Delta E_{\text{Emiss}} + \Delta E_{\text{nr-rap}} + \Delta E_{\text{nr-len}} + \Delta E_{\text{reac}} \quad \text{Eq.4.1}$$

4.3-A Espectroscopia Fluorescente

4.3.1-O Fenômeno de Fluorescência

De forma geral os mecanismos envolvidos nos processos de excitação e relaxação do estado excitado de uma molécula podem ser descritos pelo diagrama de Jablonsky como mostra a Figura 4.1. Esta representação genérica e simplificada mostra as transições eletrônicas e transferências de energias responsáveis por processos fotoluminescentes e fototérmicos (Lakowicz, 1987).

Figura 4.1: Diagrama simplificado de Jablonsky



Legenda: 1- Absorção de luz; 2- Conversão interna; 3- Fluorescência; 4- Cruzamento intersistemas; 5 e 6- Decaimento não radiativo; 7- Fosforescência. S_n - Estado singlete; T_n - Estado tripleto.

Fonte: O Autor, 2015.

Inicialmente a espécie absorve fótons de uma fonte de luz externa (1 na Figura.4.1). A absorção de radiação aumenta a população de elétrons no estado singlete excitado S_2 por um período de tempo cuja vida média é denominada tempo de vida do estado excitado (Γ_{exc}). Na segunda etapa os elétrons no nível S_2 sofrem decaimento não radiativo, dissipando parte de sua energia por relaxação vibracional, através de emissão de calor e colisões, o que provoca uma conversão interna para o estado S_1 (2 na Figura 4.1).

A terceira etapa é caracterizada pela transição HOMO-LUMO quando os elétrons que ocupam o estado S_1 voltam ao estado fundamental (3 na Figura 4.1) emitindo fótons. Considerando que, antes da emissão, os elétrons dissiparam parte da energia na forma de calor deve existir uma diferença entre os comprimentos de onda de excitação e emissão. Este processo é chamado deslocamento de Stokes e é responsável pela alta sensibilidade dos métodos fluorescentes de análise química. Esta diferença entre os comprimentos de onda da luz absorvida e emitida é fundamental para as técnicas analíticas baseadas na detecção de fluorescência, uma vez que a radiação luminosa pode ser coletada sem a interferência dos fótons de excitação.

Outros processos de transferência de energia como cruzamento intersistemas (4 na Figura 4.1), decaimento não radiativo (5 e 6 na Figura 4.1) e fosforescência (7 na Figura 4.1) são também descritos pelo diagrama de Jablonsky sendo os dois primeiros melhor discutidos no tópico 4.3.1.

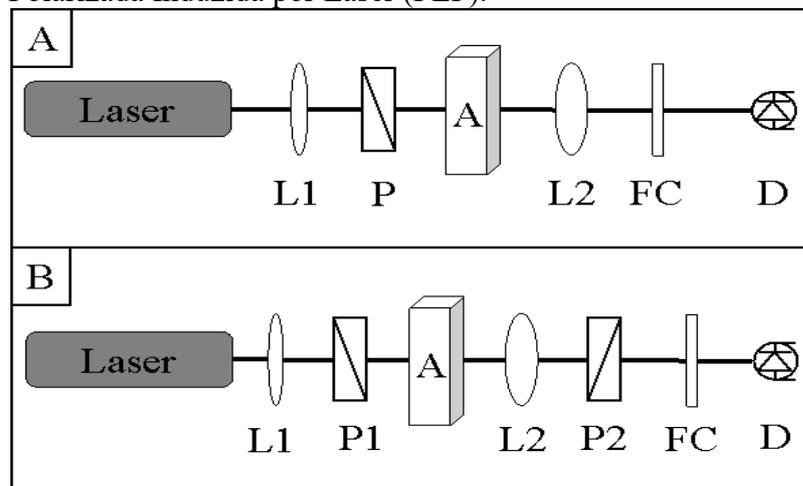
4.3.2-Instrumentação Básica

Existem no mercado diversos equipamentos de análise que se baseiam em sistemas fluorescentes, como espectrofluorímetros (Shimadzu RF6000), citômetros de fluxo (BD ACCURI C6) e sistemas de microscopia fluorescente (Zeiss Axio Imager 2)), entre outros. De forma geral qualquer destes espectrômetros apresenta simplicidade de operação, podem ser adaptados a uma interface de controle remoto e, em alguns casos, possuem versatilidade suficiente para a aplicação em diversas metodologias de análise.

Em linhas gerais, a instrumentação empregada em espectroscopia fluorescente não difere muito dos demais métodos óticos de análise, sendo composta basicamente por uma fonte de excitação, amostra, um sistema de filtros para eliminar a luz de fundo proveniente da fonte de excitação, um monocromador opcional para selecionar o comprimento de onda desejado, lentes focalizadoras e um fotodetector.

Neste trabalho será enfatizada a aplicação de técnicas fluorescentes baseados em laser como a Fluorescência Induzida por Laser (LIF) e a Polarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF) (Figuras 4.2A e 4.2B), sendo L1 e L2 Lentes, P1 e P2 Polarizadores, A Amostra, FC Filtro de Corte e D Detetor. A montagem experimental destas duas técnicas difere apenas na colocação de um segundo polarizador antes do detetor, no caso do PLF. Este elemento ótico tem como objetivo resolver a fluorescência emitida pela amostra nas suas componentes paralela e perpendicular em relação ao plano de polarização dos fótons do feixe de excitação.

Figura 4.2: Montagem básica de técnicas fluorescentes baseadas em laser. A-Fluorescência Induzida por Laser (LIF); B-Fluorescência Polarizada Induzida por Laser (PLF).



Legenda: L1 e L2- Lentes; P, P1 e P2- Polarizadores; A- Cela de amostragem; FC- Filtro de corte; D- Detetor.

Fonte: O Autor, 2015.

A utilização de um laser como fonte de excitação tem como principal objetivo incrementar a razão sinal/ruído garantindo alta sensibilidade ao método, em função da alta eficiência de absorção alcançada. Além disto, as propriedades da luz laser garantem alta resolução espectral por conta de suas características monocromáticas e alta resolução espacial. No caso específico de detecção de fluorescência polarizada, o uso de uma fonte laser é obrigatório em função da polarização intrínseca destas fontes de radiação. Esta propriedade permite calcular a polarização das moléculas do sistema, uma vez que é possível garantir 100% de polarização do feixe de excitação (Lakowicz, 1987).

Quando a cela de detecção, ou a amostra, é fina e transparente o suficiente e a luz de excitação pode ser devidamente atenuada com filtros sem prejuízo no sinal, o detetor pode ser posicionado em linha, na mesma direção do feixe de excitação, após a amostra. Quando esta configuração é impossível de ser aplicada por não atender aos critérios mencionados acima pode-se utilizar a detecção frontal ou lateral. Na configuração frontal a fluorescência é coletada na mesma face da amostra iluminada pela fonte de excitação.

4.3.3-Polarização, anisotropia e alinhamento intermolecular

A polarização é uma das medidas possíveis do grau de alinhamento intermolecular. Atualmente as medidas de polarização se baseiam em técnicas de emissão molecular (fluorescência) de modo que em sistemas dinâmicos, isto é, onde o líquido flui, a polarização revela a porcentagem média do deslocamento angular de moléculas absorvedoras de luz (sondas fluorescentes) que ocorre entre a absorção e subsequente emissão de um fóton (Lakowicz, 1987). Utilizando sondas adequadas, de preferência moléculas de geometria assimétrica em duas ou três dimensões, pode-se calcular o grau de alinhamento intermolecular entre as moléculas do solvente utilizando a polarização (P) ou a anisotropia (r).

Estas grandezas diferem no fato de que a primeira é bidimensional, enquanto a segunda considera um terceiro eixo de emissão polarizada perpendicular ao plano de polarização original. A quantificação destas grandezas pode ser estabelecida com base no princípio da fotoseleção, isto é, a probabilidade de absorção de radiação por um molécula com um momento de dipolo elétrico oscilante é proporcional ao $\cos^2\theta$, em que θ é o ângulo que o dipolo de absorção da molécula fluorescente faz com a componente elétrica da radiação de excitação. Como a distribuição espacial da energia irradiada por esta molécula é análoga à energia irradiada por uma antena, que segundo a física clássica, também é um dipolo oscilante, pode-se relacionar a intensidade de luz polarizada absorvida pelo sistema com a

intensidade da fluorescência polarizada emitida. Assim, durante a etapa de excitação a fotoseleção garante que moléculas com momento de dipolo paralelo ao campo elétrico do feixe de excitação absorvam a radiação a maior parte dos fótons emitidos pela fonte luminosa.

Antes de sofrer decaimento radiativo uma parte destas moléculas pode rotacionar, em função das condições impostas pelo solvente em fluxo, emitindo fluorescência polarizada em outras direções. Medindo a proporção de moléculas que permaneceram alinhadas, isto é, a intensidade de fluorescência polarizada paralelamente ao campo elétrico do feixe de excitação e comparando com a fluorescência perpendicular, pode-se obter a polarização do sistema. A utilização de laser como fonte polarizada de excitação constitui a base da técnica denominada de fluorescência polarizada induzida por laser (PLF do inglês “*polarized laser induced fluorescence*”). Esta técnica permite quantificar a fluorescência polarizada emitida pela amostra através do cálculo da polarização.

As equações 4.1 e 4.2 mostram como a polarização e a anisotropia podem ser calculadas para a luz linearmente polarizada em função das componentes paralela e perpendicular da fluorescência emitida.

$$P = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$r = \frac{(I_{//} - 2xI_{\perp})}{(I_{//} + 2xI_{\perp})} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde P é a polarização, r é a anisotropia, $I_{//}$ a intensidade da fluorescência paralela ao campo elétrico do feixe de excitação e I_{\perp} a intensidade da fluorescência perpendicular ao campo elétrico do feixe de excitação.

Considerando que a luz laser utilizada é 100% polarizada na vertical, as equações 4.1 e 4.2 podem ser escritas da seguinte forma:

$$P = \frac{V - H}{V + H} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$r = \frac{V - 2H}{V + 2H} \quad \text{Equação 4.4}$$

onde V é fluorescência verticalmente polarizada e H a fluorescência horizontalmente polarizada.

Atualmente as medidas de polarização em fluxos líquidos usualmente encontradas na literatura (Kenyon, 1991; Quintella, 2001) consistem de medidas indiretas, uma vez que se baseiam na interação entre uma sonda fluorescente e as moléculas do solvente. De fato, apenas a polarização da sonda fluorescente pode ser medida. Esta grandeza pode ser estendida

a todo o sistema desde que exista uma correlação entre a difusão rotacional da sonda no solvente e o tempo de vida de seu estado excitado (Γ_{exc}). Assim, o que de fato é medido é a liberdade rotacional da molécula fluorescente no meio em que está dissolvida.

4.4-Espectroscopia Fototérmica

4.4.1-O Fenômeno de Lente Térmica

Nem todos os elétrons excitados voltam ao estado fundamental por emissão de fluorescência. Uma série de outros mecanismos pode desativar o estado S_1 sem que haja emissão de fótons, como colisões e transferências de energia que podem gerar relaxação térmica ou cruzamento intersistemas, no qual os elétrons podem ser levados a um estado de tripleto (4 na Figura 4.1) e voltam ao estado fundamental de forma não radiativa (5 e 6 na Figura 4.1). O calor liberado neste processo não radiativo de relaxação do estado excitado modifica a densidade do meio que por sua vez altera outras propriedades da amostra passíveis de serem detectadas pela espectroscopia fototérmica (Bialkowsky, 1996; Snook, 1995; Ramis-Ramos, 1993; Georges, 1999a; Baptista, 1999).

A Espectroscopia Fototérmica consiste de um grupo de técnicas baseadas na detecção de alterações nas características estruturais de uma determinada amostra em consequência da absorção de luz e subsequente decaimento não radiativo. Estas mudanças estruturais estão diretamente relacionadas com alterações localizadas de temperatura.

Assim, para se ter uma descrição quantitativa do sinal fototérmico é importante considerar três aspectos: (1) o mecanismo de absorção e de desativação do estado excitado, (2) a relaxação hidrodinâmica (caracterizada pelas mudanças de temperatura, densidade e pressão da amostra) e (3) o processo de geração de sinal. Este último define a técnica a ser utilizada e, conseqüentemente, as informações que podem ser obtidas do experimento.

Alguns métodos, como a calorimetria fototérmica, são capazes de medir diretamente a temperatura ou outros parâmetros termodinâmicos através de dispositivos colocados diretamente na amostra como dispositivos piroelétricos, termistores, etc. A emissão ou radiometria fototérmica mede indiretamente a mudança de temperatura na amostra através da radiação infravermelha emitida. Todavia, os parâmetros termodinâmicos mais usados para medidas indiretas de absorção pela amostra são o índice de refração e as ondas de pressão geradas quando a amostra é aquecida de forma intermitente (Bialkowsky, 1996).

A fonte de excitação utilizada neste ramo da espectroscopia é frequentemente um laser. Isto se deve basicamente à sua pureza espectral, ou seja, à possibilidade de se obter bandas de emissão extremamente estreitas (luz monocromática) e à potência alcançada por um feixe laser, uma vez que o sinal fototérmico é diretamente proporcional à quantidade de radiação absorvida. Uma outra característica decisiva para a utilização destas fontes de radiação em medidas fototérmicas é a coerência espacial uma vez que o sinal fototérmico é inversamente proporcional ao volume de amostra irradiada. Esta propriedade permite que o feixe seja focalizado em áreas muito pequenas possibilitando não apenas medidas em volumes de amostra da ordem de nano litros sem perda de sensibilidade como também a análise de amostras heterogêneas com alta resolução espacial.

Como já foi observado nesta introdução a absorção de luz pela amostra na espectroscopia fototérmica é medida de forma indireta ao contrário de outros métodos espectroscópicos de absorção, ou seja, não se mede a luz transmitida (Transmitância) ou espalhada (Reflectância Difusa), mas as modificações nas propriedades termodinâmicas geradas pela absorção de radiação, que podem ser ondas de pressão (Espectroscopia Fotoacústica), gradiente do índice de refração (Espectroscopia de Lente Térmica, dentre outras), mudança de temperatura (Calorimetria Fototérmica) ou radiação infravermelha emitida pela amostra (Radiometria Fototérmica). Esta característica confere à espectroscopia fototérmica uma sensibilidade não comum aos métodos óticos de análise e, em consequência, diversas metodologias têm sido desenvolvidas para análise de traços como se pode ver de forma condensada na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Alguns elementos traço determinados por espectroscopia fototérmica e seus limites de detecção

Analito	LD (pg.mL ⁻¹)
Al(III)	1,2 x 10 ⁶
Cd(II)	8
Cr(III)	30 x 10 ³
Cu(II)	15
Fe(II)	10
Mo(III)	10
U(VI)	5 x 10 ³
Zn(II)	90 x 10 ³
Fosfato	5
Nitrito	9

SO ₂	1,3 x 10 ³
Sulfito	5 x 10 ³

Fonte: O Autor, 2015. Construído a partir de dados de Martín-Biosca (1997).

Neste trabalho são discutidas as principais características, a evolução, as principais aplicações e tendências da Espectroscopia de Lente Térmica, bem como as potencialidades desta técnica no estudo de fluidos complexos, especialmente o petróleo.

4.4.2-A espectroscopia de Lente Térmica

A Espectrometria de Lente Térmica (ELT) se baseia na absorção de luz laser por uma determinada espécie química e no consecutivo decaimento não radiativo desta com liberação de energia térmica (Bialkowsky, 1996). O calor liberado durante o processo de desativação do estado excitado provoca um aquecimento pontual na região exposta ao feixe laser. Quando se utiliza lasers em Modo Transversal Eletromagnético 00 (TEM00) ou seja, feixes com perfil de distribuição de energia gaussiana, forma-se na região afetada um gradiente de temperatura proporcional à distribuição de energia no feixe laser. Esta distribuição de calor por sua vez modifica a densidade do meio provocando um gradiente também no índice de refração que modifica a direção de propagação dos fótons tal como uma lente ótica convencional.

A quantidade de calor liberado é diretamente proporcional à energia absorvida. Esta absorção depende, dentre outras coisas, (1) da absorvidade molar da amostra em relação ao comprimento de onda utilizado, (2) da potência do feixe laser e (3) da concentração da espécie absorvente. O gradiente do índice de refração por sua vez depende basicamente, (1) do rendimento quântico fluorescente, (2) da velocidade com que o calor se propaga no meio, i. e., condutividade térmica (k) do sistema, além (3) da capacidade calorífica (C_p).

De forma geral em líquidos e gases o gradiente do índice de refração tem valor negativo e o elemento ótico formado é uma lente divergente, enquanto que nos sólidos se forma uma lente convergente em função do valor positivo do gradiente do índice de refração.

4.4.2.1-Instrumentação Básica

Não existem no mercado sistemas de ELT prontos comerciais. Alguns fabricantes já tentaram comercializar sistemas para detecção fotoacústica (FA) mas o retorno financeiro não foi suficiente para manter estes equipamentos no mercado (Bialkowsky, 1996). O principal motivo é

fato de que a montagem de um sistema fototérmico, do tipo FA ou ELT, por um laboratório ou grupo de pesquisa é mais barato e flexível do que comprar uma “caixa-preta”, tendo ainda a vantagem adicional de ter uma manutenção barata.

Um espectrômetro baseado em ELT não difere muito dos espectrofotômetros convencionais, sendo composto basicamente de uma fonte de luz, uma lente para focalizar o feixe de excitação na amostra, uma cela de detecção, alguns filtros e por fim um fotodetector. As diferenças são por conta da fonte de radiação, obrigatoriamente um laser, de um instrumento para modulação da fonte, um shutter ou choper, e na utilização de uma fenda circular para definir a região do feixe que será observada enquanto o fenômeno se desenvolve.

Algumas variações sobre esta configuração básica foram implementadas ao longo dos anos com o objetivo de aumentar a versatilidade e a sensibilidade da técnica. Atualmente, com relação ao tipo de montagem experimental, podemos dividir a ELT em três grupos principais: LT Coaxial (Feixe Simples ou Feixe Duplo), LT Transversal e LT por Reflexão.

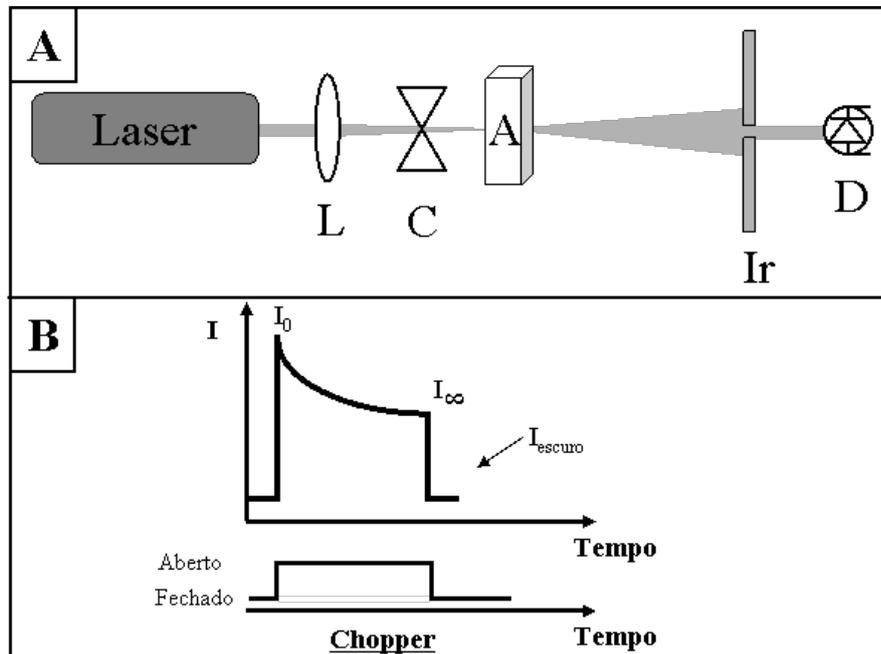
4.4.2.2-Lente Térmica Coaxial

4.4.2.2.a-Feixe Simples

A Figura 4.3A mostra a montagem experimental pioneira de LT (Gordon, 1965), um sistema coaxial de feixe simples consistindo de L-Lente; C-Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda; D-Detector. Nesta configuração um único feixe laser provoca e sofre os efeitos da lente térmica, ou seja, funciona simultaneamente como feixe de excitação e prova. A principal vantagem deste arranjo é a simplicidade e a sensibilidade inerente à técnica.

Todavia algumas restrições estão associadas a esta configuração. Nesta montagem, além do sinal correspondente ao fenômeno em si, existe um sinal de claro-escuro na mesma frequência como mostra a Figura 4.3B, na qual I_0 é a Intensidade do Feixe Laser no Instante Inicial; I_∞ é a Intensidade do Feixe Laser no estado Estacionário e I_{Escuro} o Laser Bloqueado. Este fenômeno se configura como um empecilho para o processo de aquisição de dados, uma vez que não se pode usar amplificadores síncronos (Lock-In), sendo recomendado o uso de osciloscópios ou “Box-Cars”. Adicionalmente existe a impossibilidade de se obter informações espectrais à cerca da amostra, o que diminui de forma significativa a versatilidade do sistema.

Figura 4.3: A-Sistema Lente Térmica Coaxial Feixe Simples; B- Forma Característica do Sinal Fototérmico.



Legenda: L-Lente; C-Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda; D- Detetor; I_0 é a Intensidade do Feixe Laser no Instante Inicial; I_∞ é a Intensidade do Feixe Laser no Estado Estacionário e I_{escuro} é o Laser Bloqueado.

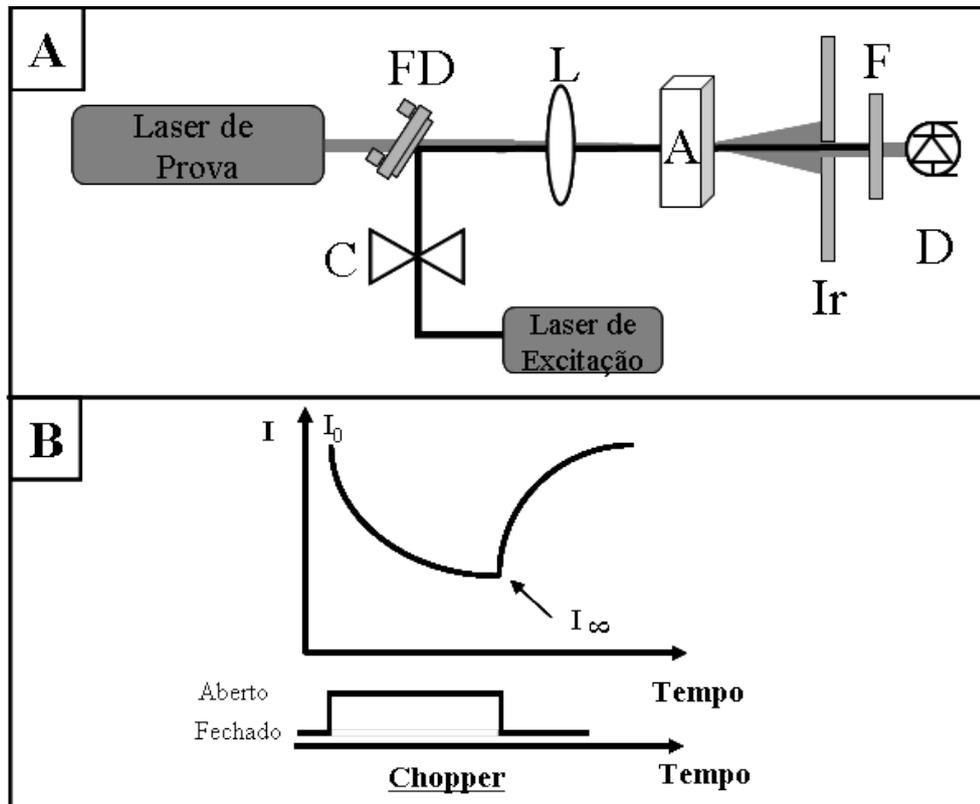
Fonte: O Autor, 2015.

4.4.2.2.b-Feixe Duplo

Nesta montagem um feixe é utilizado exclusivamente para promover a excitação da amostra, enquanto um segundo laser, que obviamente não pode ser absorvido pelo analito, sofre os efeitos da Lente Térmica (LT) como mostra a Figura 4.4A, na qual L é a Lente, C o Chopper, A a Amostra, Ir a Fenda; F o Filtro, FD o Filtro Dicroico, D o Detetor, I_0 a Intensidade do Feixe Laser no Instante Inicial e I_∞ a Intensidade do Feixe Laser no estado Estacionário.

Dentre outras vantagens, esta configuração aumenta a sensibilidade do experimento por conta dos ajustes finos realizados durante o alinhamento, principalmente na relação entre os focos dos feixes de excitação e prova. Além disto, é possível fazer espectros de absorção fazendo uso de um laser com comprimento de onda sintonizável como feixe de excitação. Alguns trabalhos relevantes nesta área podem ser encontrados na literatura (Kurian, 2003; Cabrera, 2013; Basheer 2013).

Figura 4.4: A- Sistema Lente Térmica Coaxial Feixe Duplo; B- Forma Característica do Sinal Fototérmico.



Legenda: L- Lente; C- Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda; F- Filtro; FD- Filtro Dicroico; D- Detetor; I_0 - Intensidade do Feixe Laser no Instante Inicial e I_∞ - Intensidade do Feixe Laser no estado Estacionário.

Fonte: O Autor, 2015.

A configuração coaxial com feixe duplo simplifica o sistema de detecção uma vez que somente o feixe de excitação precisa ser modulado. A principal consequência disto é o fato de que não existem sinais de claro-escuro (Figura 4.4B), permitindo a utilização de um lock-In, uma vez que a variação de sinal na frequência de modulação é diretamente proporcional à magnitude do sinal de LT.

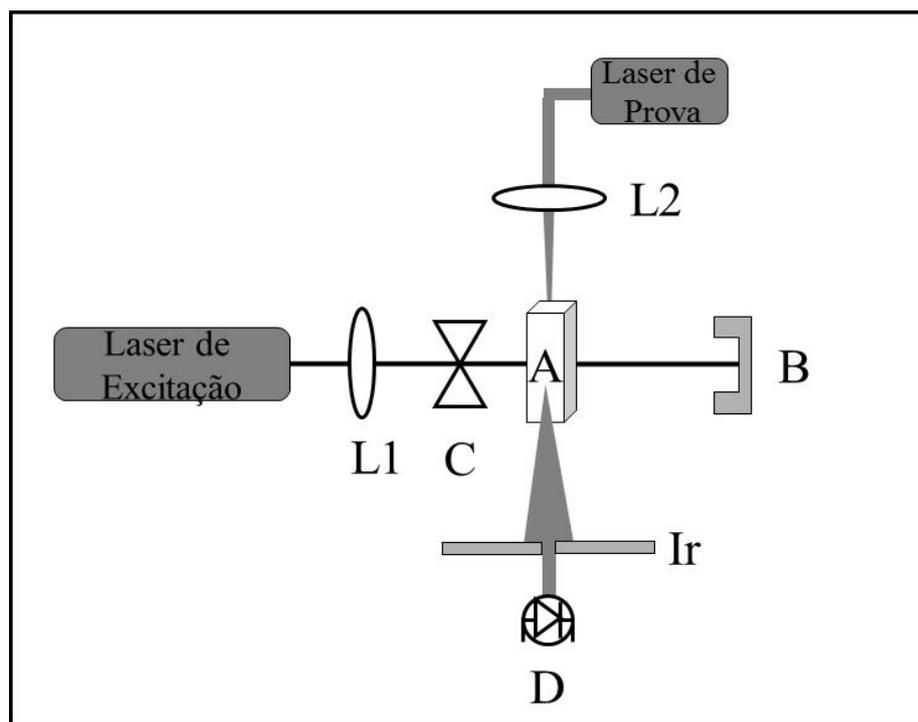
Outras vantagens do feixe duplo em relação ao feixe simples incluem a possibilidade de se desenvolver diferentes configurações óticas e geométricas, o que permite o uso de feixes de excitação com propriedades específicas como polarização circular dentre outras. Isto é de enorme interesse da cinética e dinâmica molecular uma vez que possibilita o estudo de meios anisotrópicos e quirais.

4.4.2.3-Lente Térmica Transversal

A diferença entre este arranjo e o Coaxial de Feixe Duplo consiste no fato de o gradiente do índice de refração ser monitorado na interseção entre os feixes de excitação e prova num determinado ponto dentro da amostra (Figura 4.5, sendo B um bloqueador). O elemento ótico gerado é equivalente a uma lente cilíndrica ao contrário do formato equivalente a uma esfera das outras configurações, daí esta montagem ser também denominada de refração fototérmica (Dovich, 1984; Teramae, 1989).

Uma vantagem desta configuração em relação às descritas anteriormente é que o sinal não depende do tamanho da cela de detecção, ou seja, o volume de amostragem é definido pelo volume do cilindro de interseção gerado pelo cruzamento dos feixes.

Figura 4.5: Sistema Lente Térmica Transversal Feixe Duplo.



Legenda: L1 e L2- Lentes; C- Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda; D- Detetor; B- Bloqueador.

Fonte: O Autor, 2015.

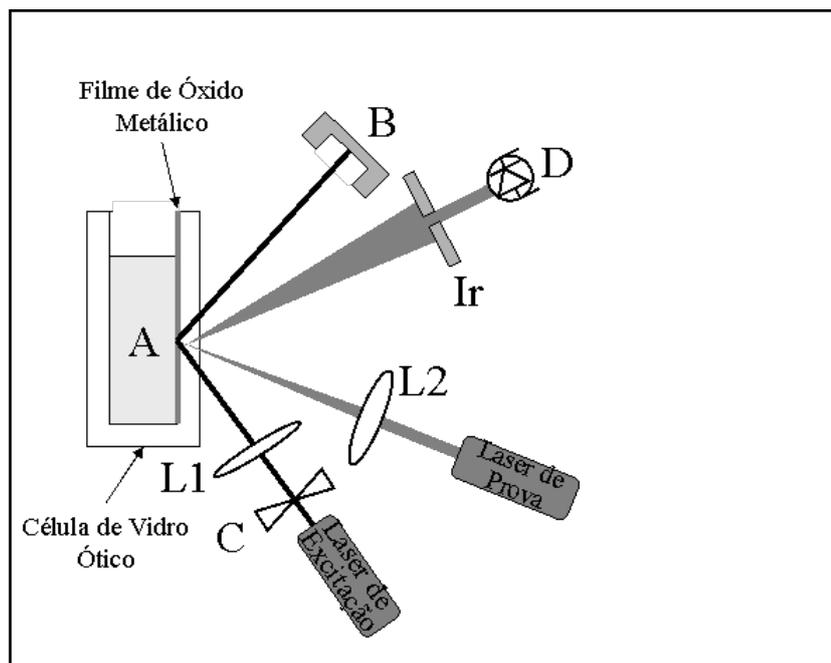
Esta variante da ELT é particularmente indicada quando se deseja maximizar os limites de quantificação do analito em função da quantidade de amostra e não da sua concentração, como em CLAE e Eletroforese Capilar. Esta montagem também seria interessante na análise de sólidos

heterogêneos com alta resolução espacial. Os limites de detecção deste sistema podem alcançar as proximidades de femtomols por unidade de volume (Nolan, 1984).

4.4.2.4-Lente Térmica por Reflexão

Comeau e colaboradores se baseiam no fato de que a LT se manifesta tanto na transmissão quanto na reflexão, para desenvolver um arranjo experimental para detecção ELT em interfaces sólido/líquido (Comeau, 2003). Ao contrário da transmissão, na qual o deslocamento de fase do feixe ocorre na medida em que este se propaga através da amostra, na reflexão a mudança de fase se deve a uma alteração local da superfície provocada por um deslocamento térmico.

Figura 4.6: Sistema Lente Térmica de Feixe Duplo por Reflexão.



Legenda: L1 e L2-Lentes; C- Chopper; A- Amostra; Ir- Íris; D- Detetor; B- Bloqueador.

Fonte: O Autor, 2015.

Além da posição de incidência dos feixes, o sistema experimental difere das montagens tradicionais por conta de um filme de óxido depositado na superfície de uma cubeta de vidro (Figura 4.6). Este filme tem o objetivo de refletir os feixes de prova e

excitação, minimizando as perdas por espalhamento. As medidas podem ser feitas tanto através do líquido quanto através do substrato (vidro). No primeiro caso o feixe de prova diverge numa forma de rosca “*donnut*” enquanto que no segundo o feixe tende ao foco.

O arranjo, ao que tudo indica, pode ser adaptado para qualquer sistema envolvendo filmes líquidos escoando sobre superfícies sólidas, podendo ser utilizado no estudo de efeitos transientes na interface líquido/sólido, sendo especialmente indicado para amostra opacas como petróleo cru.

Outros autores têm usado montagens experimentais semelhantes para avaliar propriedades termoópticas de diversos sistemas químicos, inclusive em amostras de derivados de petróleo, como os asfaltenos (Jaimes, 2010). Mawatari e col. relatam o desenvolvimento de um sistema LT baseado em reflexão, semelhante ao de Comeau, montado em um *microchip* com o objetivo de tornar a técnica portátil sem perder a sensibilidade e a robustez. O efeito de reflexão foi obtido pela deposição de um filme de alumínio diretamente sobre a placa principal de um *microchip* por evaporação à vácuo e os resultados indicam um limite de detecção de 80 nmolL^{-1} para o xileno cianol (Mawatari, 2006). Mais recentemente Pleitez e col. demonstraram a aplicabilidade desta técnica, de forma não invasiva, em amostras biológicas (Pleitez, 2015). Utilizando um feixe de excitação no Infravermelho e com detecção no visível os autores demonstraram ser possível correlacionar o nível de glicose epidérmica com a glicose presente no sangue de pacientes portadores de diabetes tipo 1.

Lee (2007) e Jeon (2009) utilizam uma montagem semelhante às descritas acima, mas medem um efeito diferente. Ao invés de detectar a refração do feixe de prova em função do aquecimento pontual da amostra promovido pelo feixe de excitação a técnica utilizada por estes autores consiste em promover um deslocamento no ângulo de reflexão do feixe prova, como acontece com o fenômeno de deflexão fototérmica (Jeon, 2008). Enquanto o feixe de bombeamento aquece um ponto específico do sistema um segundo laser é movimentado do centro do *spot* de aquecimento em direção à sua borda. Uma vez que o perfil de distribuição de energia do primeiro laser seja gaussiano (TEM00) o ângulo de reflexão do feixe de prova deve mudar em função do gradiente de temperatura formado. As variações neste deslocamento são medidas com uma série de espelhos e micro posicionadores, de modo que os dados resultantes permitem avaliar propriedades fotofísicas de sólidos e líquidos como difusividade e condutividade térmica.

4.5-Comparação entre LT e Espectrofotometria

Sendo a LT e a espectrofotometria baseados em absorção molecular, é conveniente compararmos as duas técnicas, inclusive para justificar a escolha da primeira como ponto central deste trabalho em detrimento da segunda. Para tanto vamos nos basear em três aspectos importantes para as duas técnicas: sensibilidade, efeitos de matriz e espalhamento de luz pela amostra. Estes critérios têm importância fundamental para qualquer técnica analítica baseada em absorção ótica pois definem, dentre outras coisas, os campos de aplicação da técnica e os limites de detecção e quantificação que podem ser alcançados.

4.5.1-Sensibilidade

Bialkowsky (1996) discute a sensibilidade dos métodos fototérmicos em geral a partir de duas características intrínsecas destes. Primeiro, o efeito fototérmico pode amplificar a medida do sinal ótico. Esta amplificação é descrita como fator de incremento, ou “*enhancement factor (E)*”, definido como a razão entre o sinal obtido utilizando a espectroscopia fototérmica e a espectroscopia de transmitância. Georges mostra matematicamente que, para uma mesma amostra, o sinal LT corresponde à absorbância medida por absorção molecular convencional multiplicada pelo fator E (Georges, 1999a).

O fator E depende das propriedades termoópticas da amostra, da potência ou energia da fonte de excitação e do arranjo ótico usado. Como muitas destas variáveis podem ser ajustadas durante a montagem do experimento, o fator E pode assumir valores muito altos até para amostras com propriedades termoópticas não favoráveis.

A segunda razão para a maior sensibilidade dos métodos fototérmicos está na precisão intrínseca da detecção indireta em relação aos métodos de detecção direta como os baseados em transmissão. Esta diferença é importante na diminuição do ruído associado a variações nas medidas, o que contribui de forma decisiva para a redução dos limites de detecção.

Em contrapartida, devido a restrições impostas pelas descrições teóricas do sistema, o sinal LT nem sempre é proporcional ao caminho ótico, ao contrário da espectrofotometria. Para que estas teorias possam ser aplicadas à interpretação do sinal obtido num espectrômetro LT o diâmetro dos feixes dentro da amostra deve ser constante, assim, a cela de detecção deve ter dimensões reduzidas em relação aos feixes.

4.5.2-Efeito de Matriz

A principal limitação da ELT é a absorvância de fundo, neste ponto podemos dizer que a espectrofotometria leva vantagem. Isto se deve à alta dependência do sinal LT com a natureza do solvente, de tal forma que matrizes com alta absorvância impedem a aplicação desta técnica para fins analíticos.

Além dos ruídos comuns às técnicas baseadas em laser, a ELT sofre do chamado ruído convectivo. Podemos descrever este fenômeno como sendo movimentos de convecção da solução induzidos pelo aquecimento gerado na região definida pelo feixe de excitação. Estes movimentos produzem deformações no gradiente do índice de refração gerando distorções aleatórias na propagação do feixe de prova. Em consequência, os limites de detecção são maiores do que os esperados.

Algumas sugestões descritas na literatura podem ser úteis na minimização dos efeitos de matriz, dentre as quais podemos destacar a arranjo de LT diferencial (Erskine, 1989). Neste sistema celas de detecção contendo respectivamente amostra e branco são posicionadas de forma simétrica ao foco do feixe de excitação, assim os efeitos gerados pela absorção da matriz são anulados. Outras opções incluem um aumento na resolução espectral e a utilização e adaptações do arranjo transversal.

4.5.3-Espalhamento de luz pela amostra

Na espectrofotometria convencional o sinal analítico é definido pela relação entre a quantidade de luz transmitida através da amostra e a quantidade de luz absorvida pela amostra. Em outras palavras, qualquer fator que contribua para a diminuição da transmitância provoca um aumento irreal da absorvância medida, distanciando o sinal experimentalmente medido do seu valor verdadeiro.

A princípio para a LT esta situação seria inconveniente tendo em vista o fato de que amostras turvas poderiam afetar tanto a propagação do feixe de excitação quanto do feixe de prova, todavia não é isto o que é observado de fato.

Soluções analíticas para as equações que descrevem a magnitude do sinal LT mostram que a luz espalhada não afeta o sinal medido quando se consideram mudanças de propagação no feixe de prova (Georges, 1999a), da mesma forma que a perda de energia do feixe de excitação provocada pelo espalhamento deste na amostra não tem influência significativa se comparada às

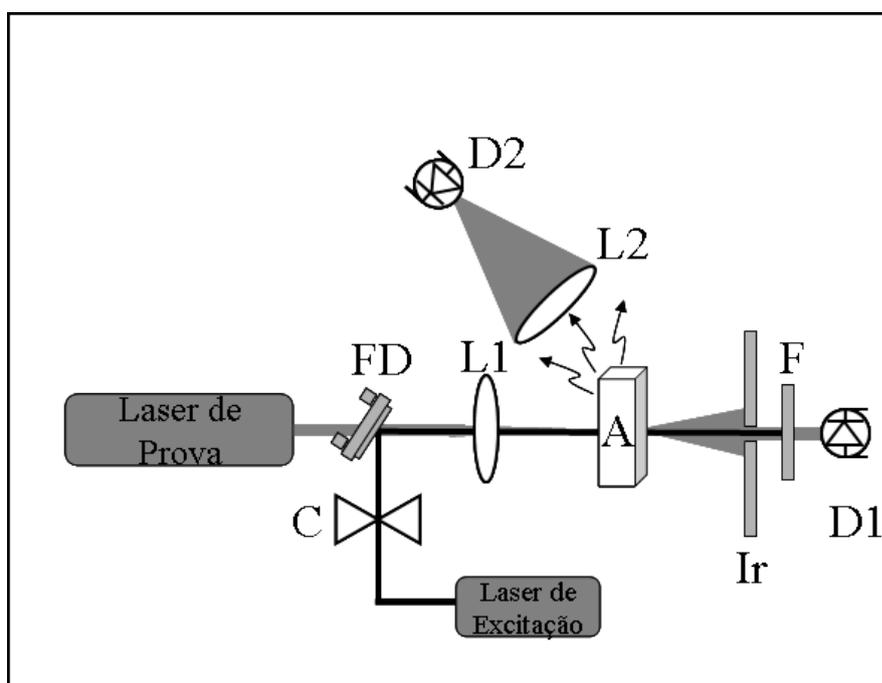
mudanças produzidas pela fração de energia absorvida sobre as propriedades do meio. Em relação a este último, podem ser encontrados na literatura trabalhos experimentais que avaliam a influência do espalhamento do feixe de excitação sobre o sinal fototérmico (Thorne, 1993).

4.6-Acoplamento LT-LIF

Uma das propostas deste trabalho foi avaliar a possibilidade da aplicação da ELT acoplada a técnicas fluorescentes baseadas em laser no estudo de fluidos complexos. Já existem na literatura trabalhos que mostram aplicações interessantes da ELT quando acoplada a LIF.

Num deles Georges e colaboradores (Georges, 1993) investigam as transferências de energia intramoleculares em complexos de Európio. Para tanto lançam mão de um sistema capaz de medir simultaneamente, e com resolução temporal, o sinal LIF e LT como mostra a Figura 4.7.

Figura 4.7: Sistema ELT-LIF Coaxial de Feixe Duplo



Legenda: L1 e L2-Lentes; C-Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda; F- Filtro; FD- Filtro Dicroico; D1eD2- Detectores.

Fonte: O Autor, 2015.

Os resultados mostram que transferências intramoleculares de energia nestes compostos provocam um forte aumento na fluorescência do Eu, ao mesmo tempo em que ocorre um

aumento em uma das componentes temporais da curva de LT da ordem de μs (microsegundos). Estas medidas podem ser diretamente relacionadas a processos radiativos e não-radiativos que acontecem de forma concomitante no interior dos complexos.

Este mesmo sistema foi usado por Brenetot (Brenetot, 2000) em trabalhos posteriores, também com o objetivo de investigar propriedades fotofísicas de complexos à base de Európio. Mais recentemente Xiong e colaboradores (Xiong, 2012) usaram uma montagem que acoplava LIF, ELT e uma técnica denominada Interferência de Feixe Retro-refletido (tradução livre do inglês *retro-reflected beam interference*) como sistema de detecção em eletroforese capilar.

Os resultados obtidos por Georges, Brenetot e Xiong fornecem não apenas as bases experimentais para a construção de um sistema conjugado ELT-LIF, como também para o desenvolvimento de um arranjo experimental baseado em LT com polarização da fluorescência, objeto desta tese. Este arranjo experimental pode ser útil na investigação de propriedades estruturais e anisotrópicas de fluidos complexos, inclusive em fluxo, com o objetivo de avaliar a importância de processos radiativos ou não-radiativos na físico-química de sistemas deste tipo, como o escoamento de petróleo.

4.7-Algumas Aplicações Relevantes

4.7.1-Sistemas de Análise em Fluxo

Sem dúvida os sistemas de injeção têm fluxo tem servido aos propósitos químicos com grande eficiência já há algum tempo. As principais vantagens destes métodos de análise são a rapidez, a minimização da interferência humana no procedimento e a versatilidade. Atualmente os sistemas de análise em fluxo, sejam FIA, Análise por Injeção Sequencial (SIA) ou Cromatografia podem ser acoplados a praticamente todas as técnicas analíticas como potenciometria, titrimetria, espectrofotometria convencional, absorção e emissão atômica e, como não poderia deixar de ser, ELT.

A conjugação de ELT com sistemas de análise em fluxo foi sugerida pela primeira vez por Dovichi em 1981 (Dovichi, 1981). As mais diversas possibilidades tem sido investigadas, desde análise de traços a investigação de parâmetros físico-químicos, passando pelos estudos de cinética e termodinâmica química além de caracterização de materiais orgânicos.

O primeiro trabalho publicado efetivamente fazendo uso de um sistema em fluxo, no caso Cromatografia Líquida (CL) com detecção fototérmica, foi publicado ainda em 1981 por

Leach e Harris (Leach, 1981). Os autores propõem um método para ajustar numericamente os dados do sinal transiente da LT para monitorar em tempo real a absorvância de uma dada amostra em função da temperatura. O método é indicado para compostos com rendimento quântico fluorescente insignificante e apresentou LD's para absorvância da ordem de 10^{-5} .

O desenvolvimento de sistemas baseados em fluxo com detecção fototérmica todavia não é tão simples. Diversos fatores associados ao fluxo, como dispersão da amostra, o próprio regime de fluxo, além das propriedades termoópticas da amostra influenciam diretamente na relação Sinal/Ruído (S/R) e portanto na sensibilidade da técnica.

Ao contrário do que acontece com outros métodos ópticos de análise, na ELT o uso de confluências para mistura de mostra e reagente, ou fluido carreador, aumenta significativamente a sensibilidade, incrementando em contrapartida a relação S/R. Baseado nesta observação Simo-Alfonso (Simo-Alfonso, 1993) publicou em 1993 um trabalho no qual a ELT é utilizada para avaliar a eficiência de reatores de mistura do tipo “*Bead Strings*”.

Os resultados mostram que, quanto mais eficiente o reator, menor o ruído no sinal de lente térmica. Isto se deve principalmente a uma homogeneização mais eficiente. Amostras heterogêneas provocam mudanças refrativas na direção do feixe de prova sendo esta a principal fonte de ruído em sistemas ELT-FI.

Os autores associam esta heterogeneidade com irregularidades na interface líquido/líquido que conduzem a modificações locais nas propriedades termoópticas e, conseqüentemente, à diminuição da relação S/R. Neste trabalho também é avaliada a influência dos reatores de mistura na relação S/R em LT na presença de uma reação química. Em alguns casos os autores recomendam o uso de um reator eficiente para minimizar o ruído.

Este trabalho apresenta informações importantes que podem ser utilizadas na interpretação dos dados termoópticos relativos ao estudo do processo de parafinação em dutos e reservatório de petróleo. Com base nas conclusões dos autores é possível relacionar o aumento ou diminuição da relação S/R com mudanças locais das propriedades termoópticas em um determinado fluxo, no caso desta tese um fluxo de petróleo, e/ou imperfeições na interface líquido/líquido. De forma geral estas modificações influenciam na detecção do sinal fototérmico e podem ser associadas, por exemplo, ao início da formação de depósitos parafínicos nas paredes dos dutos ou mesmo da nucleação de cristais de parafinas no próprio fluxo. O comportamento do sinal com a adição de parafinas ou surfactantes também pode ser uma importante fonte de dados sobre a cinética e/ou dinâmica de parafinação.

Um outro trabalho que merece consideração foi o desenvolvido por Amador-Hernández e colaboradores (Amador-Hernández, 1999). Desta feita os autores apresentam um sistema que acopla espectrometria de infravermelho próximo (NIR) baseada em LT para monitoramento “*in-line*” e em tempo real de um processo de extração de orgânicos em sólidos por fluido supercrítico (EFS) utilizando CO₂ como solvente. O arranjo experimental consiste de um equipamento SFE comercial acoplado a um sistema de detecção de absorção por LT com arranjo de duplo-feixe coaxial. Como feixe de excitação foi utilizado um laser de Nd:YAG operando em 1064 nm.

O trabalho foi dividido em duas partes. Um estudo preliminar avaliou a performance da detecção por LT na região do infravermelho próximo, neste caso em 1064 nm. Esta primeira etapa foi importante para confirmar a viabilidade de estudos deste tipo com detecção fototérmica, além de definir o analito a ser utilizado na fase seguinte. Na segunda parte do trabalho os autores mostram o desenvolvimento do sistema conjugado EFS-ELT. A resposta do sistema é avaliada em função da densidade do fluido extrator e da temperatura de extração.

Com relação à aplicação da ELT no infravermelho próximo, os resultados confirmam a alta sensibilidade da técnica ao passo em que também observam a baixa seletividade, uma vez que muitos compostos absorvem em torno de 1064nm. Para contornar esta dificuldade uma boa opção seria a utilização de lasers sintonizáveis. Um outro resultado importante foi a constatação de uma tendência linear entre a variação de concentração do material extraído e o sinal analítico no sistema EFS-ELT. É importante também ressaltar o fato desta técnica permitir o estudo cinético do processo de extração ao determinar a concentração do material extraído em linha e em tempo real.

O principal mérito deste trabalho, dentro do que se propõe esta monografia de tese, está no fato de que fica comprovada a eficiência da ELT no monitoramento em linha da concentração de compostos orgânicos em fluxo com detecção na região do infravermelho próximo.

Partindo do princípio de que parafinas são hidrocarbonetos e que portanto respondem a estímulos radiativos nesta faixa do espectro eletromagnético, pode ser possível estudar em fluxo modificações estruturais do petróleo relacionadas à formação de aglomerados destas espécies.

Com o crescente interesse dos pesquisadores pelo uso de sistemas FI com detecção fototérmica, uma série de estudo sistemáticos sobre estes arranjos experimentais foram publicados. Um exemplo interessante é o trabalho de Chanlon e colaboradores (Chanlon,

2002). Os autores utilizam tubos capilares como célula de detecção em sistemas em fluxo e estático avaliando a influência da taxa de fluxo e do off-set do feixe de excitação sobre o sinal fototérmico. É interessante comentar este trabalho tendo em vista o fato de já haver sido desenvolvido um sistema experimental no LabLaser-UFBA com características muito semelhantes (Quintella, 2004a; Watanabe, 2002).

O arranjo experimental descrito pelos autores consiste de uma fonte de excitação pulsada que incide sobre um tubo capilar posicionado verticalmente com a amostra líquida fluindo de baixo para cima. Como feixe de prova foi utilizado um laser He-Ne que intercepta perpendicularmente o feixe de excitação dentro do tubo capilar.

As observações iniciais se referem à difração do feixe de excitação em consequência da geometria cilíndrica da célula, fato também observado no LabLaser. Por conta deste inconveniente os autores adotam o uso de filtros de interferência para minimizar a influência da luz espalhada na detecção do sinal.

Como ponto de partida os autores fazem um varredura transversal no capilar, com o fluido estático, constatando o fato de que a posição relativa entre os feixes de prova e excitação modifica o elemento ótico gerado no meio, ou seja, o off-set gerado pelo espalhamento do feixe de excitação pode gerar uma lente térmica com propriedades divergentes ou convergentes a depender da região observada.

Um outro ponto discutido neste trabalho é a influência da velocidade do fluxo no sinal LT. Os resultados mostram sucessivos efeitos de convergência e divergência da LT como uma função do regime de fluxo e do tempo. Os dados apresentados pelos autores são muito semelhantes aos obtidos em testes preliminares no LabLaser. Estes mesmos resultados mostram que o melhor efeito LT é obtido quando ambos os feixes, de prova e excitação, se encontram coplanares dentro da amostra.

Por fim, um teste de desempenho do método é proposto. Os resultados mostram um comportamento linear entre o sinal LT e absorvância da amostra injetada. Em média, a concentração da amostra foi determinada em 6.7×10^{-9} mol L⁻¹, sendo o volume de amostragem calculada em 0.3 nL para uma alíquota de 10 µL injetada.

Pode-se concluir deste trabalho que é perfeitamente viável a utilização de células de fluxo cilíndricas para ELT como as utilizadas anteriormente em estudos de meios anisotrópicos por espectroscopias fluorescentes (PLF e LIF) (Quintella, 2004a).

Mais recentemente podemos perceber o avanço do uso da ELT em campos antes completamente dominados pela Espectrofotometria, por exemplo, Madzgalj e colaboradores

desenvolveram um sistema de FIA para análise de cromo hexavalente em água usando ELT como sistema de detecção (Madzgalj, 2008). Basicamente o trabalho consistiu na geração em linha do complexo Cr(VI)-Difenilcarbazida (DFC) e na detecção desta espécie por absorção molecular, neste caso substituindo o espectrofotômetro convencional por um sistema de detecção fototérmica coaxial de duplo feixe. Uma das limitações deste método é suscetibilidade do complexo Cr(VI)-DFC em ser fotodegradado. A exposição à luz de uma laser de Argônio, ajustado em 514,5nm e 140mW de potência, nos testes com a amostra estática, mostraram o diminuição do sinal LT com tempo. Todavia com a amostra em fluxo a redução do sinal foi significativamente atenuada, de modo que, após ajustar a composição do solvente e a taxa de fluxo do carreador, foi possível estabelecer um limite de detecção de $0,07\mu\text{g.L}^{-1}$, uma taxa de amostragem de 60 amostras por minuto e um desvio padrão relativo de 2,1% para cinco replicatas.

Por fim Korte e colaboradores descrevem um sistema para determinação simultânea de prata iônica e coloidal em amostras do suprimento de água russa usado na Estação Espacial Internacional (Korte, 2011). Mais uma vez foi utilizado um sistema coaxial de duplo feixe, tendo como fonte de excitação um laser de Criptônio, ajustado em 407nm e com potência de 115mW. Um feixe de prova utilizado foi um laser de Hélio-Neônio em 632,8nm e 2mW. Os experimentos foram reproduzidos por espectrofotometria convencional e os dados comparados. Inicialmente foi determinada a concentração de prata coloidal, na linha de 407nm do Criptônio, muito próxima do máximo de absorção da prata coloidal em 400nm. Por meio da redução do íon prata com NaBH_4 , reação responsável pela geração das nano partículas coloidais de prata à partir dos íons livres dissolvidos, a prata total foi quantificada, sendo a concentração de íons prata livres obtida por diferença. Como principal resultado pôde-se determinar um limite de detecção por FIA-ELT de $1,5\mu\text{g.L}^{-1}$, 30 vezes menor do que o obtido por espectrofotometria.

4.7.2-ELT-FI e Polarização

Uma das principais propriedades dos lasers é a polarização. A depender do tipo de alinhamento ou dos elementos opto-eletrônicos utilizados na montagem da linha de luz pode-se obter feixes com praticamente 100% de polarização linear (vertical ou horizontal), ou circular (direita ou esquerda). Esta propriedade possibilitou o surgimento de técnicas importantes para o estudo de meios anisotrópicos e fluidos complexos como cristais líquidos e

misturas racêmicas. Dois exemplos importantes são a Fluorescência Induzida por Laser Polarizado (PLF) e o Dicroísmo Circular (DC). Neste último a luz laser é circularmente polarizada para direita e para esquerda consecutivamente por um modulador fotoelástico, ou elemento opto-eletrônico equivalente. A absorção destes dois tipos de polarização da fonte luminosa depende do tipo de enantiômero presente na mistura.

Em geral a variação de absorbância entre as duas polarizações é muito pequena, algo em torno de 10^{-2} por unidade de absorbância, de sorte que sistemas de detecção mais sensíveis como por exemplo a ELT podem contribuir significativamente para a diminuição dos limites de detecção e quantificação.

Tendo em vista este objetivo, em 1985 Synovec e Yeung desenvolveram o primeiro espectropolarímetro com detecção por LT. Em 1989 um outro espectropolarímetro acoplado CD-LT foi utilizado por Tran e Xu (Tran, 1989), para determinar isômeros quirais. O feixe de excitação é circularmente polarizado (ora para a direita, ora para a esquerda) e a atividade quiral dos enantiômeros é determinada pela diferença entre os espectros de absorção. O sistema é cerca de 3 ordens de grandeza mais sensível do que um espectropolarímetro convencional.

Em 1990 foi proposto, também por Xu (Xu, 1990), um equipamento semelhante ao anterior. A peculiaridade desta nova proposta entretanto estava no fato do sistema estar acoplado a um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE), sendo os isômeros previamente separados e em seguida determinados por esta técnica. O limite de detecção foi 7.2 ng para uma mistura racêmica de (-)-tris(etilenodiamina)Cobalto(III) e (+)-tris(etilenodiamina)Cobalto(III) separada por cromatografia íon-par de fase reversa com bis(μ -d-tartarato)diantimoniato(III).

Rosenzweig e colaboradores (Rosenzweig, 1993) descrevem um sistema CD-LT-CLAE utilizando a mesma técnica para também determinar a quiralidade de complexos inorgânicos.

O que chama a atenção nestes trabalhos citados é a possibilidade de medir propriedades anisotrópicas por absorção. Nos casos descritos foram medidas diferenças de absorção de acordo com a atividade ótica das espécies de interesse. É possível, todavia especular a possibilidade de fotoselecionar as moléculas a serem observadas de acordo com a orientação do seu momento de dipolo (Lakovicz, 1987). Isto permitiria medir por absorção e em tempo real o grau de alinhamento das moléculas de interesse num determinado fluxo.

Um dos objetivos deste trabalho foi discutir a possibilidade de se estudar o processo de parafinação do petróleo por ELT. Uma das formas interessantes de se fazer este estudo é monitorar o alinhamento das moléculas de parafina em fluxo com o objetivo de associar pequenas modificações na estrutura do fluido durante o processo de parafinação. Normalmente isto seria feito com certa facilidade utilizando PLF. Exemplos de estudos desta natureza podem ser encontrados na literatura (Quintella, 2001), todavia esta técnica só pode ser aplicada satisfatoriamente em sistemas com alto rendimento quântico fluorescente, o que não é o caso das parafinas.

Usando um arranjo experimental semelhante ao descrito para CD-LT pode ser possível medir por absorção diferenças no alinhamento das moléculas de parafina, ou de sondas absorvedoras, no fluxo durante o processo de parafinação. Uma vantagem desta proposta sobre o método convencional baseado em fluorescência seria a relativa simplicidade do arranjo experimental além de ser um método potencialmente muito mais sensível.

4.7.3-Determinação de propriedades termoópticas

Nos últimos anos a ELT tem sido empregada na avaliação de propriedades físico-químicas de diversos fluidos. Alguns dos principais trabalhos descritos na literatura são a investigação da influência de surfactantes e nano-eletrólitos sobre a água (Baptista, 1995), o monitoramento de parâmetros térmicos de diferentes óleos comestíveis (Jiménez-Pérez, 2009), a detecção indireta de compostos minoritários em misturas complexas (Fontes, 2001) e a avaliação da influência de interações intermoleculares sobre as propriedades termofísicas de misturas líquidas binárias (Bhattacharyya, 2011; Silva, 2014).

Trabalhos mais recentes descrevem a utilização da ELT em metodologias para avaliar combustíveis, como *blends* de óleo-biodiesel (Ventura, 2013), e comprovam a sensibilidade da técnica ao teor de biodiesel no diesel (Ventura, 2012) permitindo, dentre outras possibilidades, a detecção de não-conformidades e adulteração no biodiesel comercializado nos postos de combustíveis. Silva e colaboradores (Silva, 2014) descrevem uma tentativa de se estabelecer uma correlação fenomenológica entre as propriedades reológicas e físico químicas de diversos tipos de biodiesel. Neste trabalho a ELT é utilizada para caracterizar diferentes tipos de óleos vegetais e os respectivos biodiesels a partir de medidas de difusividade térmica. Ao relacionar esta propriedade com a viscosidade das amostras os autores pretendem qualificar o biodiesel produzido com base na capacidade deste de sofrer

atomização e conseqüente de ser queimado nos motores de combustão interna dos veículos automotores, fato que está diretamente relacionado à qualidade do combustível.

Uma aplicação interessante da ELT foi proposta por Fontes e colaboradores (Fontes, 2001). Neste trabalho a presença de adulterantes em café é avaliada pela medida de propriedades termoópticas utilizando-se LT como método de detecção.

Os autores medem propriedades termoópticas de várias amostras de café com e sem adulterantes. Alterações nestas propriedades são relacionadas com modificações na estrutura físico-química da amostra devido à presença de aditivos proibidos como, no caso, farelo de milho. Os parâmetros utilizados na análise da amostra são determinados ajustando-se os resultados experimentais por meio de equações teóricas.

O trabalho desenvolvido por Fontes apresenta uma possibilidade interessante que é a aplicação de da ELT não apenas para o estudo do processo de parafinação, como já foi proposto neste capítulo, mas também como uma opção alternativa para caracterização de petróleo e seus derivados, sendo possível desenvolver metodologias não apenas para controlar a qualidade dos derivados comercializados como também caracterizar o petróleo associando parâmetros de controle termoópticos com a procedência do óleo.

Uma outra possibilidade é a determinação de situações críticas em reservatórios e dutos de transporte como perigo de obstrução e/ou ruptura por formação de depósitos parafínicos. Isto pode ser feito relacionando dados referentes a estas propriedades termoópticas adquiridos por um sensor instalado numa área de monitoramento com a formação de depósitos parafínicos

4.7.4-Estudo de Sistemas Micelares

Sistemas micelares têm atraído a atenção de diversos pesquisadores no mundo todo. Isto se deve ao fato destes sistemas estarem presentes em inúmeras situações na natureza e, principalmente, em processos biológicos. A compreensão da físico-química de ambientes micelares pode trazer soluções para diversos problemas tecnológicos inclusive para a indústria do petróleo.

Georges e colaboradores estudaram um efeito fototérmico secundário, chamado efeito Soret, em sistemas micelares e poliméricos gerado pela LT (George, 1999b; Georges, 2003). Podemos entender o efeito Soret como o gradiente de concentração de uma determinada espécie gerado por um gradiente de temperatura localizado. Normalmente este efeito é

medido numa célula específica constituída por duas placas metálicas fechadas por duas janelas de vidro. As duas placas, acima e abaixo da célula, são aquecidas de forma a gerar um gradiente de temperatura entre elas, assim pode ser observado um gradiente de concentração vertical.

Os dois trabalhos merecem uma consideração especial. No primeiro é estudado como este fenômeno interfere na interpretação do sinal fototérmico (Georges, 1999b). No segundo é estudado como pode ser utilizado como fonte de informação sobre a mobilidade de macromoléculas, a saber micelas e polímeros, em solução (Georges, 2003).

Pode-se concluir que nos sistemas estudados a formação do gradiente de concentração provocado pela migração das moléculas da região mais quente para a região mais fria resulta numa modificação localizada das propriedades termoópticas do meio após o estabelecimento da LT. Em consequência um sinal adicional será observado que, se não for considerado como um efeito fototérmico secundário, pode levar a interpretações errôneas dos dados obtidos.

Deve-se considerar que o efeito Soret difere da LT tanto pela origem quanto pela constante de tempo no qual se desenvolve. Em função disto, o sinal obtido após o estabelecimento do fenômeno apresenta um segundo decaimento exponencial que não está relacionado com as propriedades absorptivas originais do ambiente uma vez que é consequência secundária do aquecimento localizado deste pelo feixe de excitação.

Após avaliar a influência do efeito Soret no sinal fototérmico em fluidos complexos, o próprio Georges (2003) utiliza a evolução temporal deste para derivar tempos de difusão de micelas e polímeros cujos coeficientes de difusão de massa foram calculados. Foram usadas duas soluções de nitrato de cobalto e o corante inerte pseudoisocianina (PIC) como absorvedor de referência, encarregado de absorver o feixe de excitação e promover o aquecimento pontual da amostra.

As soluções micelares consistiram de uma solução não-iônica e uma mistura de surfactantes não-iônico e iônico com Triton-X100 e SDS. As soluções poliméricas foram preparadas com uma série de Polietileno Glicóis (PEG's) com massa molecular variando de 400 a 10.000 g mol⁻¹.

A principal contribuição deste trabalho é a possibilidade de se observar modificações estruturais no petróleo relacionadas à migração de macromoléculas como as parafinas ou de micelas geradas pela adição de surfactantes como função da temperatura. Estas informações podem ser diretamente relacionadas com o processo de formação de depósitos parafínicos gerando alternativas para o desbloqueio de dutos obstruídos à partir da adição de surfactantes.

4.7.5-Estudo da dinâmica de agregação de asfaltenos em petróleo parafínico

Asfaltenos podem ser definidos como a fração do petróleo insolúvel em n-alcenos leves, mas solúvel em solventes aromáticos. Estes compostos apresentam uma relativa polaridade derivada da presença de heteroátomos em seus anéis condensados poliaromáticos e curtas cadeias alifáticas (Ancheyta, 2005). Lima (Lima, 2009) utilizou um sistema experimental baseado em ELT, com resolução temporal de 100ms, acoplado a um sistema de detecção instantânea de espectros de fluorescência para investigar a dinâmica da formação de agregado asfaltênicos em petróleo parafínico proveniente da Bacia do Recôncavo da Bahia.

Em geral os resultados mostram que a ELT resolvida no tempo pode, em conjunto com a fluorescência induzida por laser, ser uma técnica eficiente para a investigação dos processos relacionados à formação e precipitação de agregados asfaltênicos em solução de óleo mineral, sem a necessidade de realizar uma separação prévia dos constituintes da amostra. Dentre os principais resultados podem ser citados a determinação do raio hidrodinâmico dos aglomerados asfaltênicos, medidos com base no efeito Soret, e a constatação de que estes aglomerados são preferencialmente solvatados por parafinas de maior peso molecular, como a C₂₂ e a C₃₆, C₂₂H₄₆ e C₃₆H₇₄ respectivamente.

Este trabalho mostra a potencialidade do acoplamento entre técnicas que medem grandezas físicas diferentes correlacionadas por um mesmo mecanismo de excitação (indução por fonte laser) e mecanismos concorrentes de desativação do estado excitado (térmico e radiativo). Muito embora as medidas tenham sido realizadas com o fluido em repouso, este trabalho torna evidente que a combinação destas técnicas pode ser aplicada na investigação dos mecanismos responsáveis pela formação de cristais parafínicos, pela migração destes cristais para a camada limite e a fixação destes cristais na interface sólido-líquido, fato evidenciado pela detecção do deslocamento das moléculas de asfaltemos em função do gradiente de temperatura gerado pela fonte laser (efeito Soret).

5-Sistema experimental

Um dos objetivos deste trabalho foi planejar, construir e otimizar um sistema experimental que conjugasse as melhores qualidades da absorção molecular e subsequente decaimento térmico, medida através da técnica de Lente Térmica (LT), e da emissão molecular, detectadas por meio da Fluorescência Induzida por Laser, aplicando-as na investigação da dinâmica molecular em sistemas de microfluxo. Com base neste princípio, foi planejado, construído e desenvolvido um sistema provido de detecção simultânea do sinal de Lente Térmica e da Fluorescência Induzida por Laser, bem como da quantificação da despolarização desta fluorescência, perfeitamente adaptado a um módulo clássico de Análise por Injeção em Fluxo.

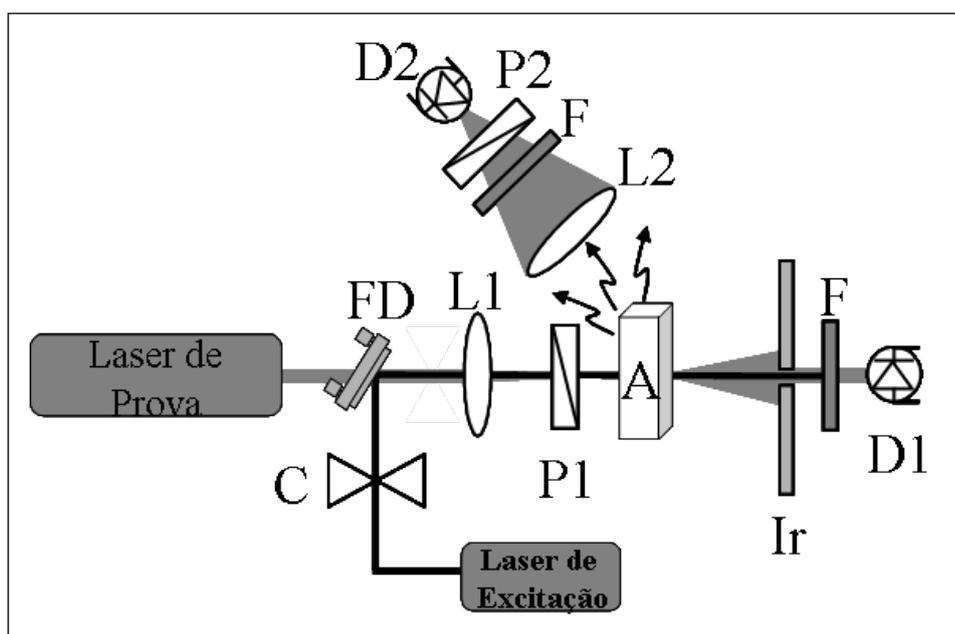
Neste capítulo é descrito em detalhes todo o sistema experimental, enfatizando a montagem das linhas de luz relativas aos processos termoópticos e radiativos, além do sistema de controle e aquisição de dados em tempo real. O sistema de detecção por LT está associado a uma montagem típica para detecção de fluorescência total (LIF). Um sistema de injeção em fluxo previamente descrito (Watanabe, 2002; Quintella, 2004a) é utilizado para gerenciar o fluxo de amostra. Esta consiste numa solução de petróleo parafínico em óleo mineral, no fluido carreador (óleo mineral). Todo o sistema de detecção e controle é gerenciado remotamente por um micro computador através de uma interface comandada diretamente pela porta de impressora (Quintella, 2001).

5.1-Sistema Ótico

5.1.1-Geração de sinal

O sistema escolhido para as observações iniciais do fenômeno de LT em petróleo consiste de um arranjo coaxial de duplo feixe acoplado a um sistema de detecção de fluorescência como mostrado na Figura 5.1. Esta montagem consiste na implementação de um sistema ELT num arranjo semelhante ao usado por Quintella e colaboradores (Quintella, 2004a) em trabalhos anteriores baseados em emissão de fluorescência e tem o objetivo de associar às metodologias LIF e PLF à técnica fototérmica, ampliando o potencial de aplicação do sistema no estudo da cinética e dinâmica molecular.

Figura 5.1: Sistema LT-PLF Coaxial Feixe Duplo.



Legenda: L1 e L2-Lentes; C-Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda Circular; F- Filtros; FD- Filtro Dicroico; D1 e D2- Detetores; P1 e P2- Polarizadores.
Fonte: O Autor, 2015.

A fonte de excitação utilizada consistiu de um laser de argônio (Coherent – Innova 70C) em modo TEM 00 (padrão gaussiano de distribuição de energia), em 488 nm e 50 mW de potência. A luz laser emitida é focalizada na amostra posicionada a 40 cm por uma lente convergente, L₁, sendo modulada por um chopper mecânico e desviada por um filtro dicróico que reflete o feixe de excitação. Entre o filtro dicróico e a amostra é posicionado um polarizador, P₁, do tipo Glan-Thompson da Newport para garantir 100% de polarização vertical dos fótons de excitação. Após absorver a radiação laser a amostra sofre tanto decaimento não-radiativo, gerando o sinal de LT, quanto decaimento radiativo evidenciado pela emissão de fluorescência.

A detecção do sinal foi dividida em duas partes distintas, gerenciadas simultaneamente pelo sistema automatizado de detecção, controle e posicionamento de amostra de construção própria (Watanabe, 2002; Gonçalves, 2000).

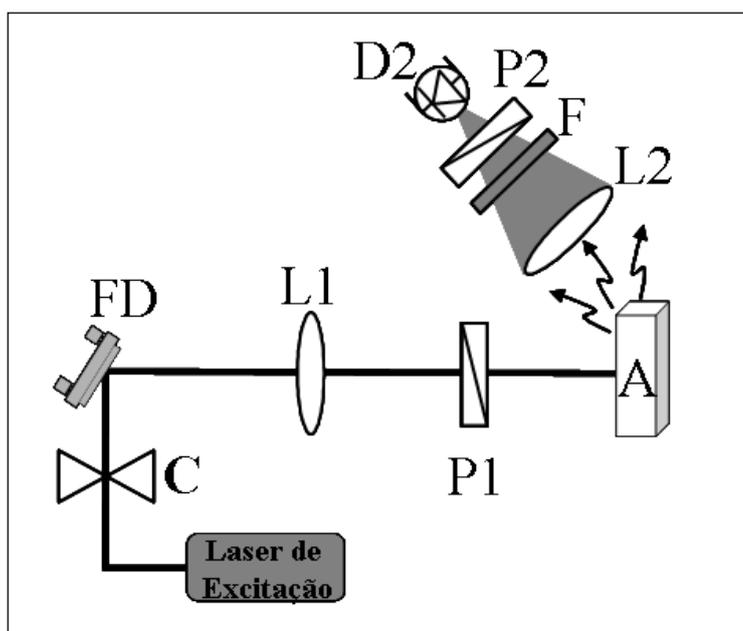
5.1.2-LIF/PLF

Após a excitação com a fonte laser verticalmente polarizada, parte da energia absorvida é novamente transformada em radiação luminosa, emitida por fluoróforos presentes

na amostra. Devido a um processo de conversão interna, a banda de emissão sofre um deslocamento em relação ao que seria a banda de absorção destas espécies fluorescentes. O chamado deslocamento de *Stokes* faz com que, em geral, a banda de emissão apresente comprimentos de onda maiores que a banda de absorção de modo que a fluorescência emitida pode ser facilmente separada da radiação primária por meio de filtros de corte.

Particularmente neste trabalho a detecção da fluorescência emitida pela amostra foi executada em ângulo como mostra a Figura 5.2 (detalhe da linha LIF/PLF). Este arranjo se faz necessário por dois motivos: Primeiro a maior parte da energia luminosa proveniente da fonte e não absorvida pela amostra atravessa a célula de amostragem em linha reta como consequência das propriedades dos lasers, em particular a coerência. Detectando a fluorescência em ângulo elimina-se, portanto a maior parte da luz espúria, restando apenas a luz de excitação refletida pelas paredes da célula de amostragem que pode ser eliminada facilmente com um filtro de corte (F). Por outro lado, a detecção termoóptica deve ser feita justamente no feixe de prova que, no caso específico deste trabalho, é coaxial ao feixe de excitação, ou seja, deve ser obrigatoriamente detectada na mesma linha de propagação dos lasers. Isto obviamente impede o posicionamento de qualquer elemento óptico entre a amostra e o detetor que bloqueie a passagem do laser de prova, inviabilizando completamente a detecção frontal.

Figura 5.2: Sistema LIF-PLF (Detalhe).



Legenda: L2- Lente; C- Chopper; A- Amostra; F- Filtro; FD- Filtro Dicróico; D2- Detetor; P2-Polarizador.

Fonte: O Autor, 2015.

Entre o filtro F e a amostra foi posicionada a lente L2, numa distância focal de aproximadamente 5,0 cm. A função deste elemento ótico é coletar, dentro de um determinado ângulo sólido, a fluorescência emitida, colimando-a no fotodetector. Esta lente convergente é composta de vidro tipo BK7 e, após ser feita a marcação das distâncias dos componentes da linha, o seu posicionamento foi ajustado manualmente com vistas a intensificar o sinal detectado pelo fotodiodo.

Após o filtro de corte F (Newport – OG 550) foram posicionados o polarizador P2 e o fotodiodo D2 (RS Electronics - BPW21). O primeiro tem por função selecionar alternadamente as componentes vertical e horizontal da fluorescência emitida pela amostra. Esta seleção é feita girando o corpo central deste componente em 90°. Este corpo central nada mais é do que um pequeno bloco de material birrefringente com dois prismas justapostos. Inicialmente foi determinada a posição na qual apenas os fótons com orientação vertical do campo elétrico podem passar. Esta etapa é realizada com ajuda do laser de excitação que é verticalmente polarizado. Nesta posição, apenas a componente vertical da fluorescência será detectada. Em seguida, o corpo central do componente foi girado em 90° permitindo a passagem apenas da componente horizontal do sinal fluorescente.

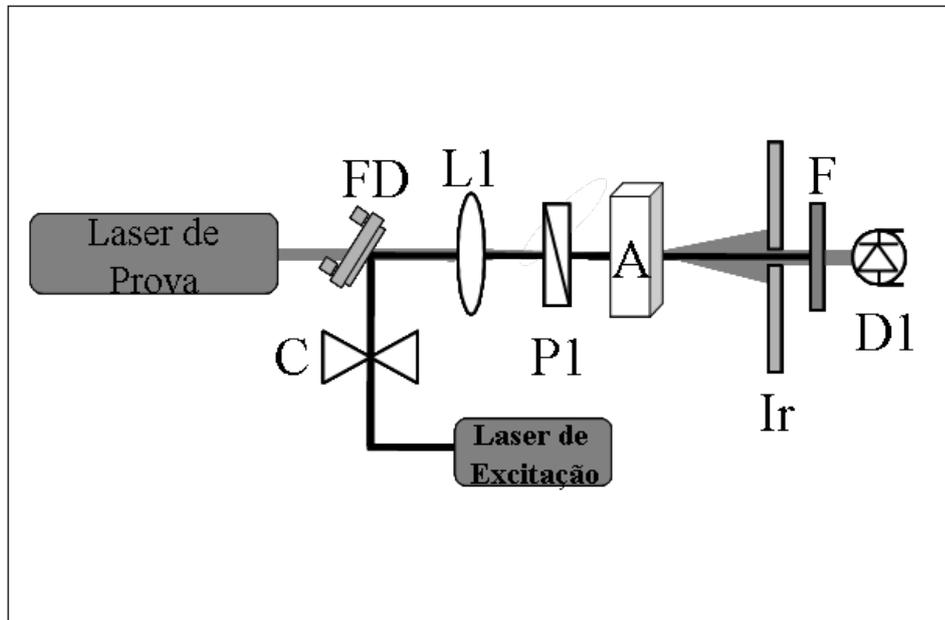
O último elemento da linha LIF/PLF é o fotodetector, um fotodiodo posicionado a aproximadamente 20 cm da amostra. Neste elemento o sinal fluorescente é convertido em um sinal elétrico que é, por conseguinte, transferido ao aparato eletrônico que fará a conversão de sinal analógico a digital.

5.1.3-Lente Térmica

A detecção do sinal LT foi feita utilizando-se um arranjo de duplo feixe coaxial como já foi comentado no tópico anterior e pode ser visto na Figura 5.3 (detalhamento da linha LT). Esta montagem apresenta virtudes interessantes para o tipo de investigação a que se presta este sistema experimental. Um dos aspectos mais importantes é a possibilidade de se utilizar amplificadores síncronos (Lock-In) para quantificar em tempo real a magnitude do sinal LT uma vez que neste arranjo não há alternância de claro/escuro como é comum no arranjo de feixe simples. Outro fator importante é a possibilidade de variar o comprimento de onda do feixe de excitação, sintonizando-o para vários tipos de substâncias diferentes, tornando o sistema mais robusto e versátil. Por fim, ao contrário da montagem com feixes transversais, o caminho ótico neste arranjo é maior, o que significa que um maior número de espécies

absorvedoras será influenciado pelo feixe de excitação, tornando o sinal mais intenso e mais representativo do que, em média, está acontecendo no meio.

Figura 5.3: Detalhe Sistema LT Coaxial Feixe Duplo.



Legenda: L1- Lente; C- Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda Circular; F- Filtro; FD- Filtro Dicróico; D1- Detetor; P1- Polarizador.

Fonte: O Autor, 2015.

A linha de detecção termoóptica partiu de um laser de Hélio-Neônio (Coherent – 31-2009-000), com λ em 632,8 nm e potência de 0,5mW, posicionado perpendicularmente à fonte de excitação, exercendo a função de feixe de prova. Um filtro dicróico FD, transparente a este comprimento de onda, encarrega-se de tornar ambos os feixes coaxiais como mostra a Figura 5.3. Após a amostra foram posicionados um filtro de corte F (Newport OG 550) e uma íris Ir. O primeiro tem a função de eliminar a radiação de fundo proveniente do laser de aquecimento e da fluorescência emitida pela amostra, enquanto o segundo elemento delimita a região do feixe de prova a ser monitorado pelo fotodetector, no caso um fotodiodo D1 (Melles Griot – 13 DAD 001).

5.2- Sistema de Detecção e Armazenamento de Dados

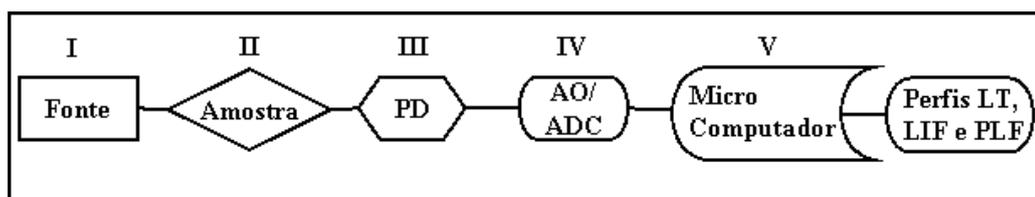
Como descrito anteriormente, o sinal de LT é proporcional à variação de intensidade no centro do feixe de prova. Como não há alternância de claro-escuro, esta variação é

detectada em tempo real com a ajuda de um amplificador síncrono (*Lock-In*) e enviada à interface de aquisição de dados na qual será convertida para o sistema digital e armazenados em um microcomputador para serem posteriormente tratados.

A segunda parte do sistema de detecção corresponde à coleta da radiação fluorescente emitida pela amostra e já foi satisfatoriamente descrita neste capítulo restando-nos pormenorizar o sistema eletrônico de detecção e processamento do sinal.

Como o sinal é contínuo, ele pode ser diretamente enviado à interface de aquisição de dados para ser convertido para o sistema digital e armazenado num microcomputador de forma semelhante ao descrito para LT. Todavia, antes mesmo de chegar à interface de aquisição de dados, o sinal passa por um integrador que nada mais é do que um filtro passa-baixa e tem por finalidade amortizar o ruído gerado no próprio sistema de aquisição de dados.

Figura 5.4: Diagrama de blocos do sistema de detecção.

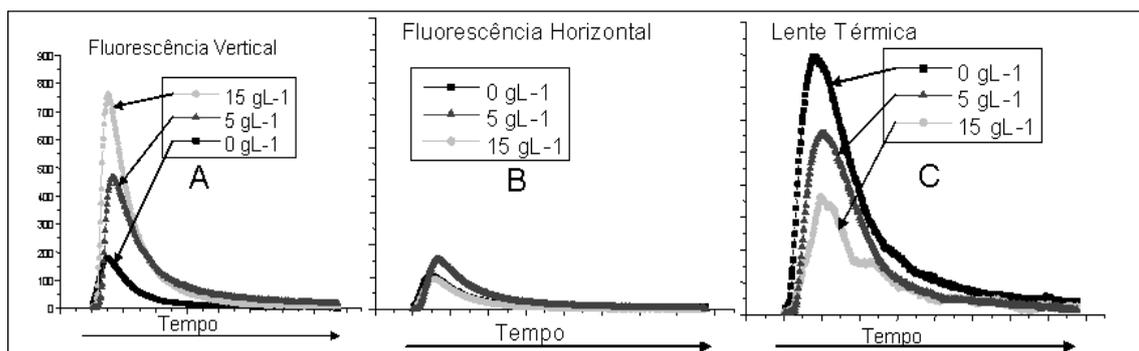


Legenda: I- Fonte de excitação; II- Fonte sinal (fluoróforo); III- Transdutor de entrada (PD- Detetor de fluorescência); IV- Processador de sinal (AO-Amplificador operacional; ADC- Conversor analógico-digital) e V- Processador de dados/Transdutor de saída.

Fonte: O Autor, 2015.

Após os dados serem adquiridos, eles são tratados num microcomputador dando origem a gráficos que representam a variação do sinal analítico, seja LT ou fluorescência, em função do tempo, como mostra o diagrama de blocos da Figura 5.4, sendo I a Fonte de excitação, II a Fonte de sinal (fluoróforo) III o Transdutor de entrada (PD- Detetor de fluorescência) IV o Processador de sinal (AO- Amplificador operacional; ADC- Conversor analógico-digital) e V o Processador de dados/Transdutor de saída. Tais gráficos são transientes característicos de sistemas de injeção em fluxo como mostra a Figura 5.5 e, dentre outras informações, revelam a forma com a amostra se dispersa no solvente carreador. No tratamento de dados, tanto o sinal LT quanto o de fluorescência medidos correspondem às áreas sob estas curvas. Foram utilizados também a altura (valor máximo) do sinal transiente como referência da magnitude do sinal e a razão entre altura e largura do sinal transiente como referência da dispersão sofrida pela amostra ao longo do processo de injeção em fluxo.

Figura 5.5: Sinal Transiente.



Fonte: O Autor, 2015.

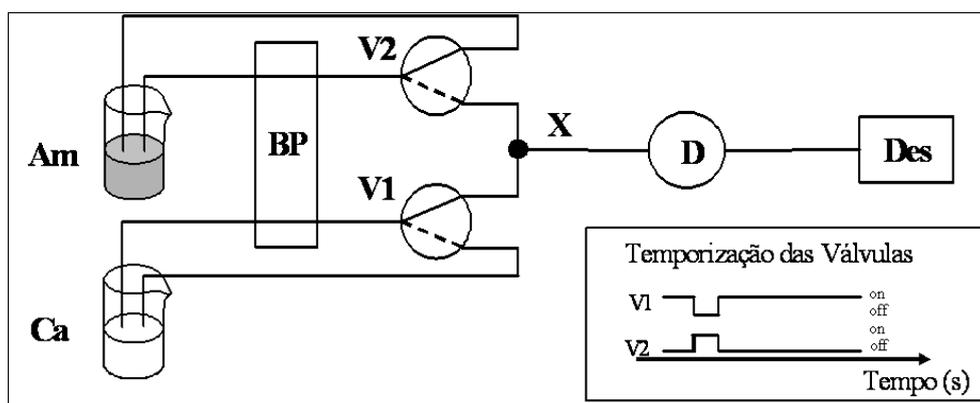
5.3-Materiais e Sistema de Fluxo

A amostra consistiu em petróleo parafínico da Bacia do Recôncavo Baiano (petróleo B, conforme sistema interno de catalogação de amostras), com teor parafínico da ordem de 14,7 %, densidade de aproximadamente $0,8 \text{ g mL}^{-1}$ a 15°C , ponto de fluidez a 39°C e ponto de névoa a 49°C , dissolvido em óleo mineral. O fluido carreador utilizado é o próprio solvente da amostra. Foram adicionadas à amostra quantidades definidas dos seguintes padrões de parafina:

- Docosano, fórmula linear $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ -C22), Número CAS 629-97-0, 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Octacosano, fórmula linear $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ -C28), Número CAS 630-02-4, 99% de pureza, Sigma-Aldrich;
- Hexatriacontano, fórmula linear $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ -C36), Número CAS 630-06-8, 98% de pureza, Sigma-Aldrich.

O sistema de fluxo utilizado neste trabalho tem configuração em linha única, como mostra a Figura 5.6, na qual Am é a amostra, Ca o carreador (óleo mineral), BP é uma bomba peristáltica, V1 e V2 são válvulas solenóides, X é uma confluência de acrílico, D é o sistema de detecção e Des o descarte.

Figura 5.6: Sistema de fluxo (FIA).

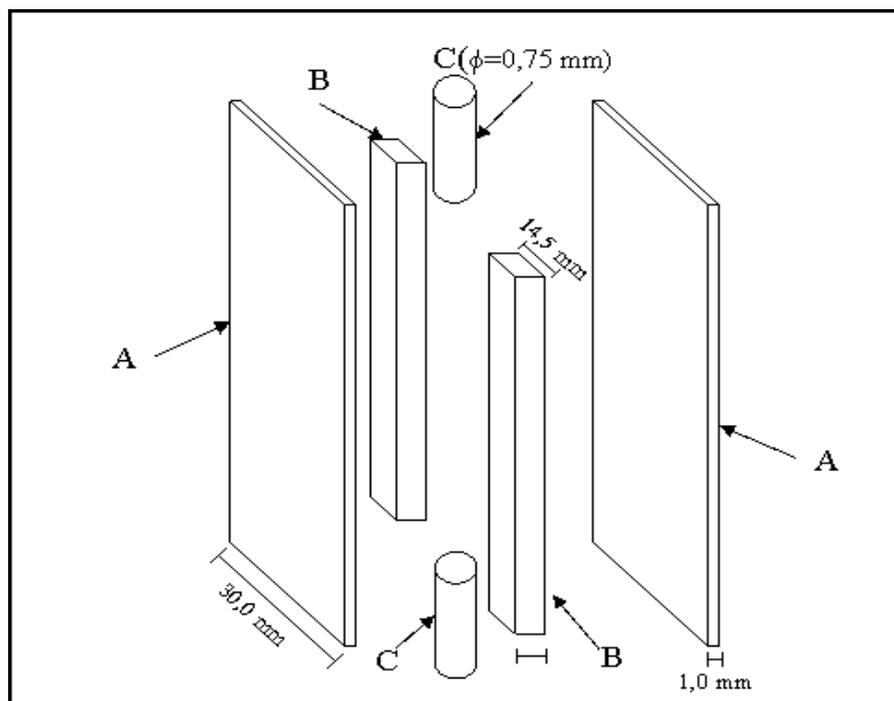


Legenda: Am- amostra; Ca- carreador (óleo mineral); BP- bomba peristáltica; V1 e V2- válvulas solenóides; X- confluência de acrílico; D- sistema de detecção e Descarte.

Fonte: O Autor, 2015.

O carreador é “empurrado” até o descarte por uma bomba peristáltica, sendo o seu fluxo temporariamente interrompido quando a amostra é injetada. A injeção da amostra é realizada por um dispositivo de comutação baseado em tempo constituído por duas válvulas solenóides (Neptune Research - 161K031) de três vias controladas remotamente por um microcomputador. O sistema de propulsão consiste de uma bomba peristáltica (Gilson - MP4), com quatro canais, e taxa de fluxo máxima de aproximadamente $1,1 \times 10^{-4} \text{ L s}^{-1}$ para tubo peristáltico de 1,75 mm de diâmetro interno. Os tubos de conexão utilizados no percurso analítico foram de teflon[®] (PTFE[®]) e todo o sistema foi sincronizado com a bomba e controlado automaticamente via PC. A cela de detecção, de construção própria, consiste de duas janelas de vidro espaçadas em 3,0 mm com largura de 1,0 mm (Figura 5.7). Este modelo de cela de detecção apresenta uma face plana implementada com objetivo de evitar a difração do feixe como é possível ocorrer com células tubulares (Chanlon, 2002), evitando a possibilidade destas se comportarem como uma lente cilíndrica.

Figura 5.7: Célula de Detecção.



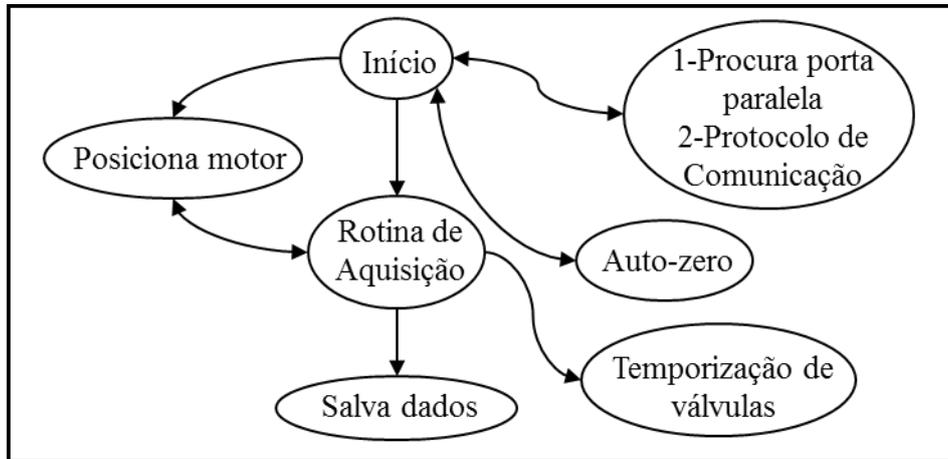
Legenda: A- Janelas de vidro (borossilicato); B- Espaçadores de vidro (borossilicato); C Conectores de PVC.

Fonte: O Autor, 2015.

5.4-Sistema de posicionamento automatizado da amostra

A Figura 5.8 mostra, por meio de um fluxograma, o funcionamento do sistema automatizado de amostra. O desenvolvimento de um posicionador automático de amostra, realizado anteriormente por Gonçalves e col. (2000), teve como principal objetivo permitir um controle preciso e confiável do posicionamento da cela de fluxo em relação à fonte de excitação. A grande vantagem de se conseguir isto é a possibilidade de medir a intensidade de fluorescência emitida e o sinal de lente térmica gerado pela amostra em pontos diferentes da cela de detecção. As curvas correspondentes a cada um destes pontos de coleta podem ser analisadas independentemente ou interpoladas gerando mapas bidimensionais (Quintella, 2004a).

Figura 5.8: Esquema do funcionamento do programa de controle e aquisição de dados.



Fonte: O Autor, 2015.

O arranjo mecânico do posicionador consiste de dois parafusos-sem-fim perpendiculares entre si, montados numa base de latão. Dois motores de passo estão acoplados em cada um dos parafusos e são responsáveis pela translação bidimensional da amostra. O sistema ainda pode ser equipado com um fixador de amostra com liberdade de movimento em três dimensões.

O sistema desenvolvido pode varrer uma região de 30,9 mm de largura por 25,4 mm de altura, totalizando uma área de aproximadamente 850 mm². A precisão dos motores é de 10µm em cada direção, com um erro menor que 0,1%. A depender do diâmetro do feixe de excitação a resolução dos mapas pode alcançar a marca de 400 pontos por mm² (Quintella, 2002).

Por medida de segurança, um sistema de chaves eletrônicas determinam o fim-de-curso dos parafusos evitando assim danos provocados por manobras inadequadas.

5.5-Metodologia de Aquisição de Dados

A rotina de aquisição de dados começa com a injeção de um plugue de amostra no circuito no tempo zero. Esta injeção é feita abrindo-se automaticamente a válvula correspondente por um determinado período de tempo que corresponde a um volume injetado de aproximadamente 13 µL. Para corrigir variações de volume provocados por oscilações de pressão da bomba peristáltica, todo o sistema é sincronizado por um dispositivo optoeletrônico desenvolvido especialmente para esta aplicação (Watanabe, 2002).

Após a injeção da amostra, a válvula da solução carreadora é mantida aberta até que toda a zona de amostra seja retirada do sistema e se encerre o ciclo analítico. Durante este ciclo os sinais de LT e fluorescência são coletados pelos seus respectivos sistemas de detecção e enviados simultaneamente para o microcomputador.

5.6-Seleção do plano de polarização do feixe de excitação

Uma outra das contribuições deste trabalho, e que o distingue também daquilo que já foi descrito na literatura, é a implementação de um módulo de seleção do plano de polarização do feixe de excitação.

Normalmente, nas medidas de despolarização da fluorescência induzida por laser (PLF), o feixe de excitação tem o seu plano de polarização definido pelo fabricante, e todo o sistema experimental é adaptado a essas condições de fábrica. Tal limitação não chega a ser um problema para as técnicas fluorescentes como o PLF, uma vez que as propriedades anisotrópicas médias do sistema são calculadas resolvendo a fluorescência emitida pela amostra nos seus planos de polarização. No entanto impede decisivamente a investigação de propriedades anisotrópicas de um dado sistema por medidas de absorção. Isto é, nos sistemas convencionais de detecção termoóptica não é comum utilizar a possibilidade da fotoseleção no processo de geração da Lente Térmica, de tal modo que o potencial de estudo das propriedades estruturais do meio ficam restritas a medidas de quiralidade em soluções por meio do efeito *Cotton* induzido por laser circularmente polarizado (Xu, 1990).

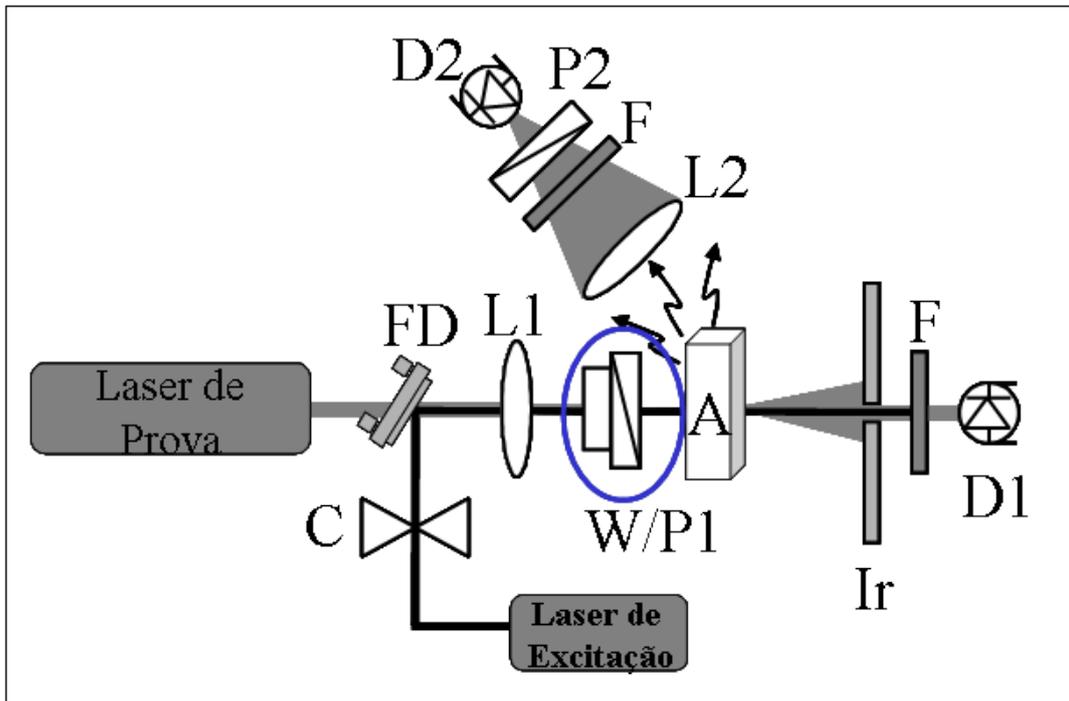
Com esta motivação foi adaptado ao sistema gerador de sinal descrito no item 5.1.1 um dispositivo capaz de modificar o plano de polarização da fonte de excitação de forma simples e econômica.

Este módulo consiste basicamente do polarizador P1 já presente no sistema e de um $\frac{1}{4}$ *wave plate*. Este último tem a propriedade de rotacionar o vetor campo elétrico dos fótons incidentes em 90° a cada $\frac{1}{4}$ de volta, isto é, se o eixo central do cristal estiver deslocado 45° em relação ao vetor campo elétrico dos fótons incidentes, estes terão seus campos elétricos rotacionados em 90° . Se os fótons têm campo elétrico verticalmente polarizado ao incidir no $\frac{1}{4}$ *wave plate* a sua transmissão ocorre com mudança do plano de polarização para a direção horizontal, algo semelhante ao que acontece em alguns mostradores de cristal líquido.

Na montagem desenvolvida neste trabalho o $\frac{1}{4}$ *wave plate* foi posicionado na face de entrada do polarizador, o mais próximo possível sem atrapalhar a rotação de ambos os

dispositivos, como mostra a Figura 5.9. Nas medidas em que a influência do plano de polarização do feixe de excitação foi avaliada o $\frac{1}{4}$ wave plate (W, grifado na figura) era rotacionado até a posição desejada e, em seguida, o polarizador era alinhado e posicionado de modo a garantir que passasse apenas a componente selecionada.

Figura 5.9: Sistema LT-PLF Coaxial Feixe Duplo.



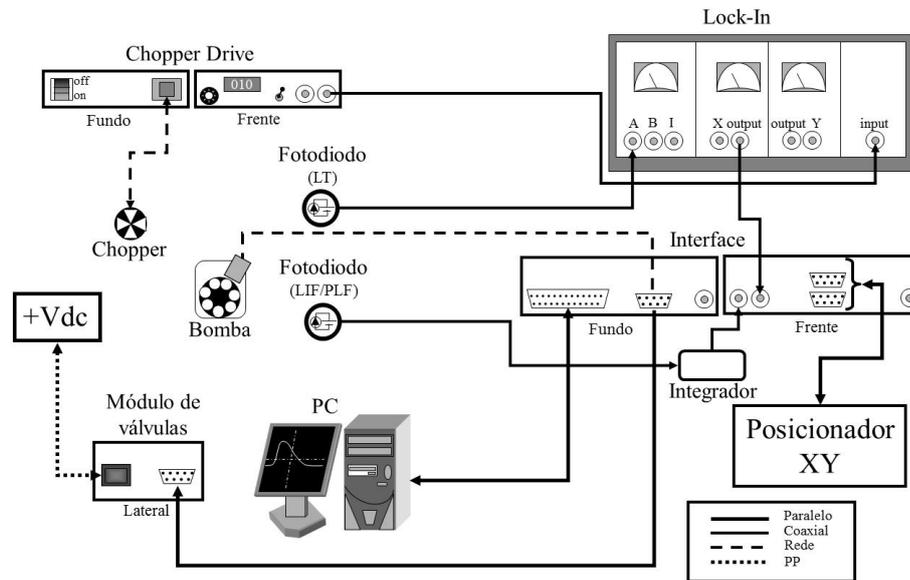
Legenda: L1 e L2-Lentes; C-Chopper; A- Amostra; Ir- Fenda Circular; F- Filtro; FD- Filtro Dicroico; D1 e D2- Detetores; W/P1- $\frac{1}{4}$ wave plate/polarizador P2-Polarizador.

Fonte: O Autor, 2015.

5.7-Instrumentação

A Figura 5.10 mostra um fluxograma estilizado da instrumentação utilizada neste trabalho. Pode-se observar duas linhas de aquisição de dados, uma para o sinal LIF/PLF outra para o LT. Na primeira um fotodiodo manda um sinal elétrico (ddp) a um dispositivo integrador que o filtra e em seguida o conduz para um dos conversores analógico-digitais (ADC - Burr Brown ADS7804) da interface. Este sinal, agora digitalizado, é armazenado em um PC para posterior tratamento.

Figura 5.10: Instrumentação

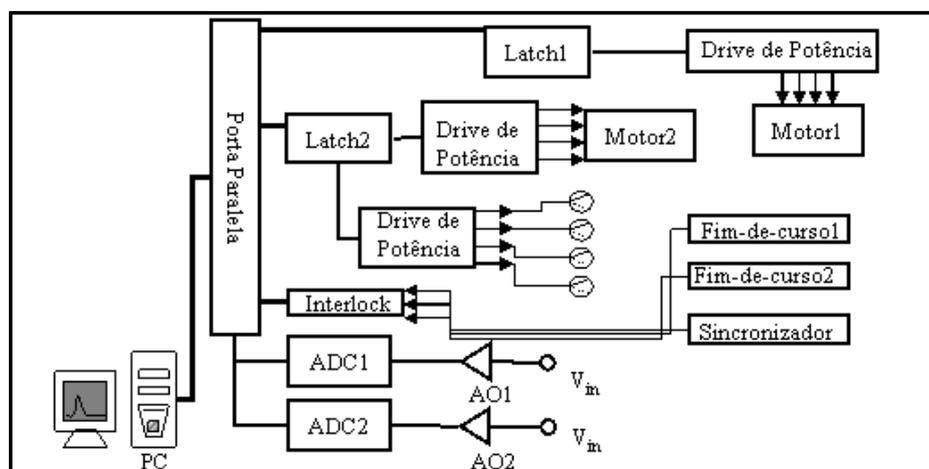


Fonte: O Autor, 2015.

O sinal LT, antes de ser enviado para a interface passa por um amplificador síncrono (Stanford Research SR-530), ou simplesmente *Lock-In*. Tal dispositivo age de forma semelhante ao integrador, mas de modo mais sofisticado. Ele na verdade é capaz de reconhecer um sinal modulado com base em uma referência que pode ser interna ou não. No caso deste trabalho é o próprio componente eletrônico que gera a modulação do sinal, no caso o *chopper* (Stanford Research SR-540), que envia o sinal de referência que será usado pelo *Lock-In* para reconhecer o sinal de LT. O amplificador recebe o sinal e calcula a sua intensidade média, ou seja, integra a área dos pulsos de sinal elétrico (também ddp) que chega na frequência de interesse. Este sinal também é enviado à interface aonde será digitalizado e armazenado em um PC.

A mesma interface que digitaliza a informação proveniente dos detetores também se encarrega de controlar todo o experimento. Um software proprietário, desenvolvido para este fim, recebe os dados de comando do operador e em seguida os envia, via porta paralela, para a interface que se encarregará de destinar os comandos aos devidos dispositivos periféricos. Estas informações estão devidamente compiladas no diagrama de blocos da Figura 5.11, na qual ADC1 e ADC2 são Conversores Analógico-Digitais; AO1 e AO2 são Amplificadores Operacionais (Burr Brown S9D076T), PC é um Micro Computador e Vin a Tensão de Entrada. Dentre estes os mais importantes são o módulo de controle de válvulas, e o posicionador automatizado de amostra, descritos nos itens 5.3 e 5.4.

Figura 5.11: Diagrama de blocos representando o funcionamento da interface.



Fonte: O Autor, 2015.

A tabela 5.1 mostra as configurações utilizadas durante os experimentos.

Tabela 5.1: Set-up experimental.

Carreador- Óleo Mineral	Tempo de Injeção-2s
Percorso Analítico- 30 cm (PTFE)	Freq. Shutter-5Hz
Potência Laser- 50 mW	Nº de passos- Perfil Central
RPM-10 ($0,024 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	λ Laser excitação- 488 nm

Fonte: O Autor, 2015.

6. Validação do sistema experimental

6.1-O Sistema de Fluxo

Como discutido no capítulo 5, o sistema de fluxo utilizado foi o mesmo de trabalhos anteriores (Watanabe, 2002; Quintella, 2004a) sendo feitas apenas adaptações com relação ao solvente/carreador por conta das características do petróleo usado como amostra. Esta adaptação consistiu em substituir o mono etilenoglicol (MEG) por Óleo Mineral Nujol®, tanto como carreador quanto solvente do petróleo usado nos experimentos. O volume morto calculado para este sistema foi de 235 μ L e o volume injetado de 0,8 μ L, de modo que o fator de diluição médio ao longo do percurso analítico é de aproximadamente 1/294.

Este fluido é composto por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos com cadeias que variam de 5 a 12 átomos de carbono. A viscosidade é semelhante à do MEG e, por conta da baixa polaridade, apresenta-se como um excelente solvente para o óleo morto usado como amostra.

Como se esperava, o sistema funcionou de modo satisfatório, com as válvulas solenóides respondendo prontamente aos comandos provenientes da interface de controle e aquisição de dados. Mesmo com frequências de acionamento elevadas (até 10 Hz) não foram percebidos defeitos no mecanismo das válvulas. O volume de amostra injetado no circuito líquido, definido pelo tempo de acionamento da válvula, também apresentou uma repetibilidade satisfatória, tendo em vista os resultados obtidos nas curvas de calibração tanto do sistema fluorescente quanto do sistema termoótico que serão discutidos nos próximos tópicos deste capítulo.

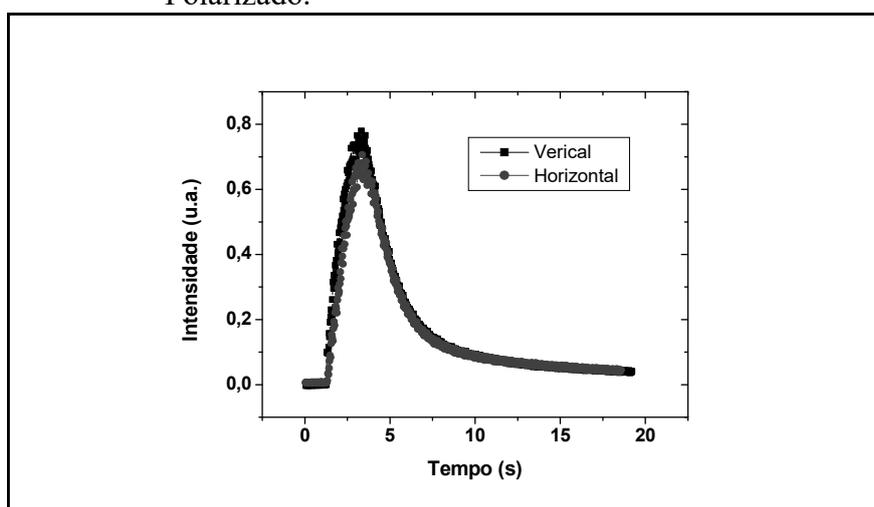
6.2-O Sistema Fluorescente

O sistema de detecção de fluorescência inicialmente também não sofreu grandes modificações. Foram feitos ajustes na posição dos componentes óticos apenas com o objetivo de otimizar o espaço para justamente poder adaptar o sistema de detecção termoótico. Uma vez montada a ótica, o sinal foi percebido no fotodiodo e adquirido pelo sistema de aquisição de dados. A utilização de um integrador se fez necessária em função do ruído proveniente da modulação da fonte de excitação, fato semelhante ocorreu em trabalhos anteriores quando se utilizou um sistema Nd:YAG pulsado para induzir a fluorescência da amostra (Watanabe,

2002; Quintella, 2004a). Como discutido no capítulo anterior o integrador acumula o sinal luminoso por um período de 10s mandando um sinal contínuo para os ADC's independente da frequência de modulação do feixe de excitação.

Logo que se injetou o plugue de amostra no fluxo carreador pôde-se observar um sinal transiente como o da Figura 6.1. A Figura já mostra a fluorescência total resolvida nas suas componentes vertical e horizontal. Como se sabe os sinais não são coletados simultaneamente. Numa primeira injeção a polarização vertical é selecionada sendo a polarização horizontal detectada numa injeção subsequente. Para garantir a coerência dos resultados, as medidas foram feitas sempre em triplicatas de modo que as curvas mostradas nesta tese são a média destas medidas.

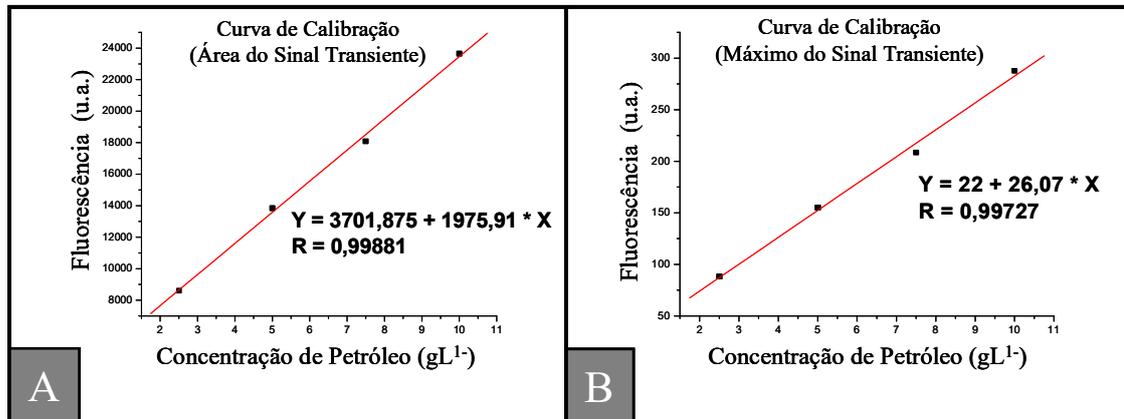
Figura 6.1: Sinal de Fluorescência Induzida por Laser Verticalmente Polarizado.



Fonte: O Autor, 2015.

A figura 6.2 mostra as curvas de calibração de Intensidade de Fluorescência, em unidades arbitrárias, contra concentração de petróleo, adquiridas para a fluorescência total emitida pela amostra de petróleo. Como o sinal é um transiente foram utilizados como parâmetro a área (6.2 A) e o máximo (6.2 B) das curvas.

Figura 6.2: Curvas de Calibração para Fluorescência de Petróleo Verticalmente Polarizada.



Legenda: Y-Fluorescência; X-Concentração.

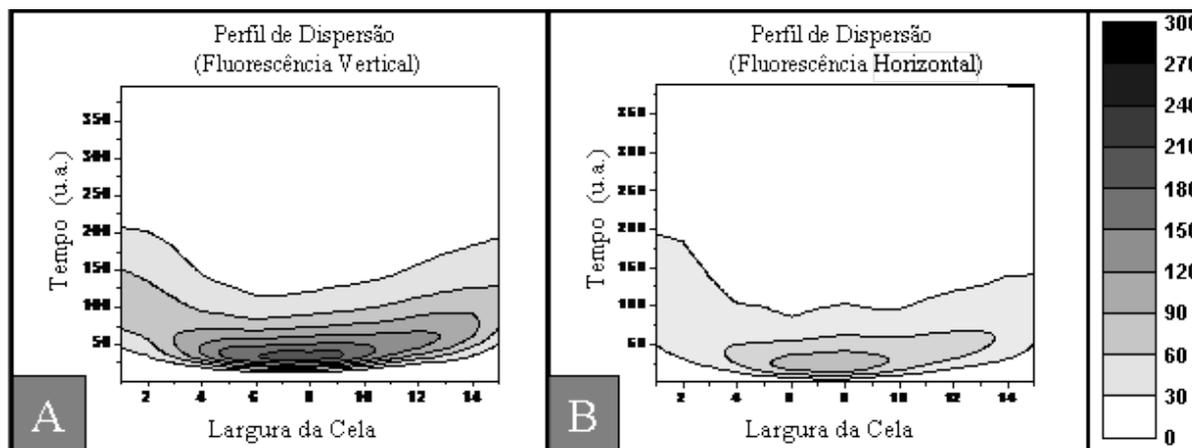
Fonte: O Autor, 2015.

O coeficiente de regressão linear, R, foi de 0,99881 para a área e de 0,99727 para o máximo, mostrando um comportamento linear para ambos os parâmetros. Isto evidencia, portanto que nas condições de operação a resposta do sistema em relação à concentração de petróleo é linear.

Como última etapa de testes de viabilidade do sistema experimental foram adquiridos sucessivos perfis de dispersão para uma mesma amostra de petróleo, na concentração de 5,0gL⁻¹. Manteve-se a concentração constante e variou-se a posição de incidência do laser de excitação na cela de fluxo. Estes perfis foram transformados em uma matriz de pontos dando origem a um mapa de dispersão da amostra em função do tempo e da posição radial da cela de fluxo, mostrados na figura 6.3 como curvas de nível.

Como esperado tanto os mapas de fluorescência vertical quanto de fluorescência horizontal mostraram um perfil parabólico de distribuição de concentração, compatível com um fluxo laminar, isto é, existe um gradiente de velocidades entre as correntes de fluxo do fluido, de modo que a velocidade de escoamento é máxima no centro do tubo e diminui em direção às suas paredes, até se tornar nula na camada limite. Este padrão já havia sido previsto em modelagens teóricas encontradas na literatura (Wentzel, 1993) e observado experimentalmente em trabalhos anteriores (Watanabe, 2002; Quintella, 2004a).

Figura 6.3: Mapas de Dispersão do Petróleo em Fluxo.



Fonte: O Autor, 2015.

6.3-O Sistema Termoótico

6.3.1-A detecção do sinal LT

Dentre os testes de avaliação da eficiência e viabilidade do novo sistema experimental desenvolvido, os referentes ao fenômeno de Lente Térmica sem dúvida são os que apresentam maior relevância, uma vez que este tipo de aparato experimental ainda não havia sido implementado em condições semelhantes à deste trabalho.

Inicialmente o sinal termoótico foi detectado em uma amostra de petróleo, dissolvido em óleo mineral, em repouso na cela de detecção. Esta etapa foi necessária para que fosse definido o procedimento de alinhamento dos feixes de excitação e prova discutido no capítulo anterior.

Na segunda etapa um volume de amostra com concentração definida foi mantida sob fluxo constante enquanto o procedimento de alinhamento era executado. Esta fase visou corrigir falhas no alinhamento provocadas pelo próprio fluxo. O sinal LT adquirido com a amostra estática é diferente do adquirido com a amostra em fluxo. No segundo caso o resfriamento da amostra é acelerado pela renovação da área sob irradiação em consequência do próprio fluxo, por causa disto o sinal não chega ao estado estacionário provocado uma subida abrupta do sinal termoótico ao fim do ciclo. De fato, como descrito no capítulo 2, o sinal de LT é gerado pelo aquecimento pontual da amostra por um feixe laser com distribuição de energia gaussiana. Este aquecimento gera um gradiente do índice de refração por conta de mudanças na densidade do meio. Normalmente a modulação do feixe de

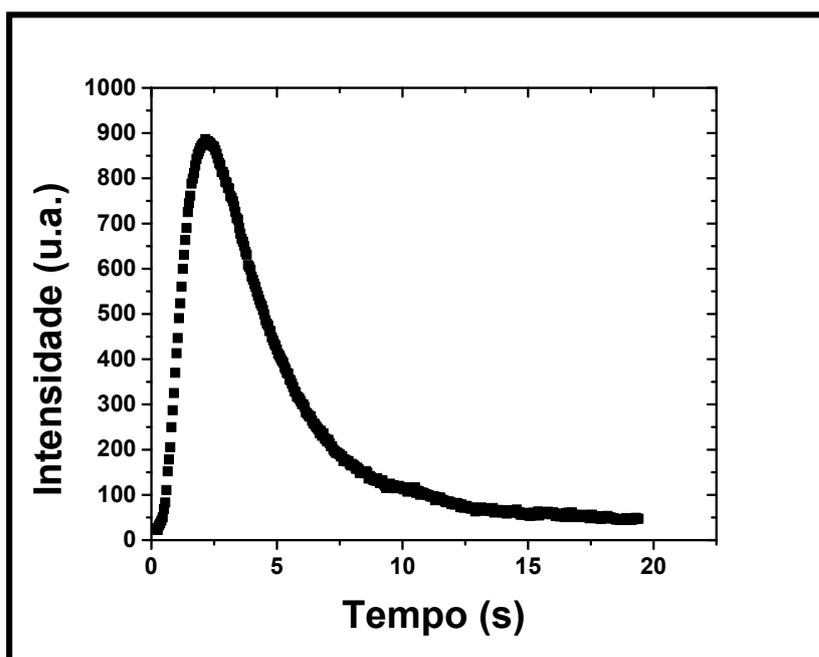
aquecimento faz com que sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento provoquem divergência e convergência do feixe de prova. Este processo é observado pelo decaimento do sinal elétrico gerado no fotodetector e, quando capturado por um osciloscópio, pode-se observar a repetição deste ciclo na forma de uma onda tipo dente de serra.

Quando a amostra está estacionária, a mesma região é exposta ao aquecimento. Quando a amostra está em circulação o processo de resfriamento é provocado pelo próprio fluxo, que remove a zona de amostragem continuamente, fazendo as sucessivas curvas adquirirem um formato semelhante a uma onda quadrada reduzindo a magnitude do sinal termoóptico por conta da menor amplitude. O fluxo, além de mudar a forma e intensidade do sinal, também pode provocar pequenos desvios no feixe de prova em relação à íris. Todos estes fatores exigem que a otimização do alinhamento seja feita com a amostra circulando.

6.3.2-O perfil de dispersão da amostra

Na figura 6.4 é possível observar um perfil transiente de Lente Térmica característico de sistemas de injeção em fluxo no qual, ao longo do percurso analítico, a amostra se dispersa no fluido carreador formando um gradiente de concentração.

Figura 6.4: Sinal de Lente Térmica. Perfil central, concentração $10,0\text{g.L}^{-1}$.

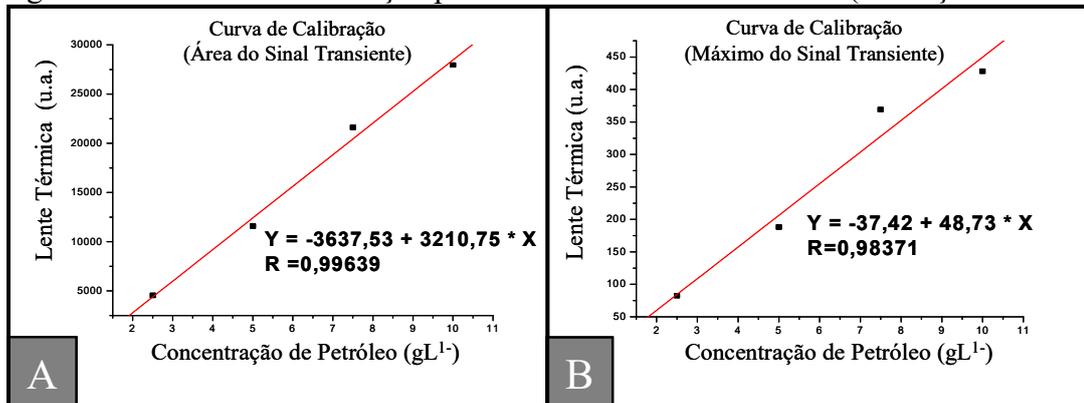


Fonte: O Autor, 2015.

Este padrão de dispersão é, portanto, coerente com a literatura e principalmente com os dados de fluorescência adquiridos concomitantemente e descritos no tópico anterior, mostrando que a técnica é sensível a fluxos de petróleo nas condições de operação descritas neste trabalho.

Variando a concentração de petróleo na amostra outros perfis foram adquiridos e tiveram seus máximos e áreas calculados, Figura 6.5. Observa-se um comportamento linear tanto para a área quanto para o máximo de sinal, evidenciado pelos coeficientes de regressão linear R, de 0,99639 e 0,98371, respectivamente.

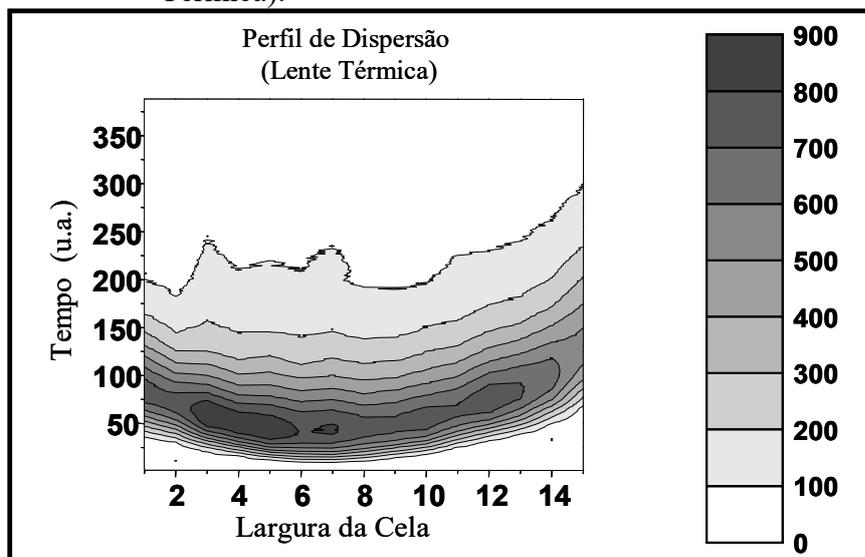
Figura 6.5: Curvas de Calibração para Lente Térmica de Petróleo (excitação vertical).



Fonte: O Autor, 2015.

A exemplo do que ocorreu com a linha de fluorescência na última etapa dos testes de validação, uma série de perfis de dispersão foram adquiridos nas mesmas condições descritas para o processo radiativo. A matriz de dados gerada pela combinação destes transientes deu origem ao mapa de dispersão mostrado na figura 6.6.

Figura 6.6: Mapa de Dispersão do Petróleo em Fluxo (Lente Térmica).



Fonte: O Autor, 2015.

Observa-se que o padrão parabólico, característico de um sistema de fluxo laminar, continua presente, muito embora pequenas oscilações na parte inicial do plugue provoquem algumas distorções na frente da zona de amostragem. Estas oscilações também podem estar associadas a modificações no gradiente dn/dT consequentes de turbulências geradas pelo fluxo nesta região e só perceptíveis pelo método termoóptico. Isto é, pequenos deslocamentos de massa provocados pelas tensões de cisalhamento associadas com diferenças de densidade e viscosidade podem, também, influenciar no índice de refração do líquido. Assim, o sistema de detecção por Lente Térmica é eficiente para descrever amostras de petróleo em fluxo, o sinal varia linearmente com a concentração, tem resolução temporal e espacial além de ser sensível a modificações estruturais imperceptíveis à técnica fluorescente.

Estes dados iniciais, portanto, mostram resultados positivos com relação à viabilidade de se aplicar Espectroscopia de Lente Térmica associada à Espectroscopia de Fluorescência Induzida a Laser ao estudo da físico-química do petróleo, em especial na descrição dos processos associados ao escoamento do fluido, evidenciando mudanças na distribuição de massa, viscosidade e densidade do fluido. Não apenas foi demonstrada a viabilidade de se utilizar detecção fototérmica em amostras de petróleo, como também se mostrou possível a adaptação de um sistema FI com detecção simultânea de fluorescência em tempo real.

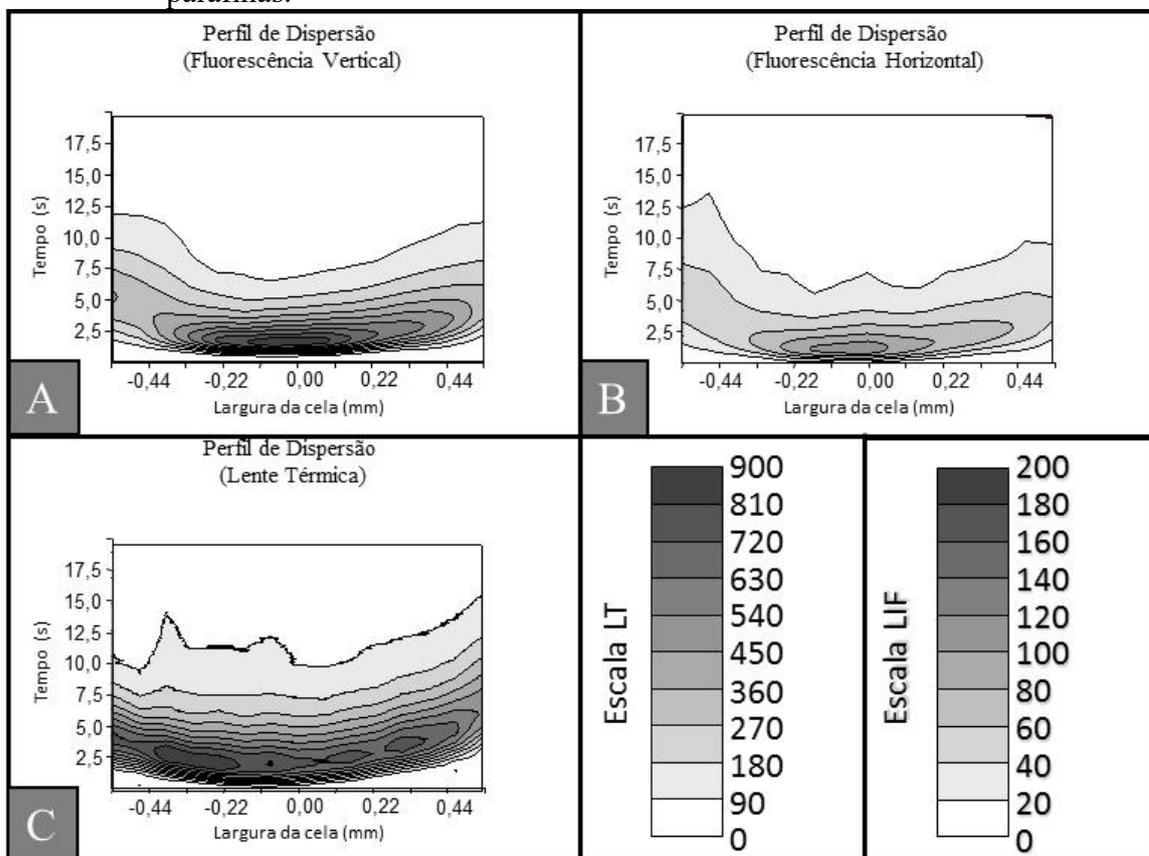
7. Resultados e Discussão

Uma vez estabelecidas as condições mais adequadas de uso do sistema experimental alguns ensaios foram realizados com o objetivo de investigar o comportamento de fluxos de petróleo, de alto teor parafínico, diluídos em óleo mineral.

7.1 A Influência de parafinas no regime de fluxo de petróleo dissolvido

As Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram mapas de dispersão num sistema de Injeção em Fluxo de petróleo. Em 7.1 uma amostra de petróleo na concentração de $5,0 \text{ gL}^{-1}$ foi injetada em um fluxo de óleo mineral numa vazão de $0,024 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Após um percurso analítico de 30 cm em tubo de teflon de 1,0 mm de diâmetro interno a amostra foi analisada por LIF (vertical e horizontalmente polarizado) e LT. Os mapas A, B e C mostram estes sinais, respectivamente.

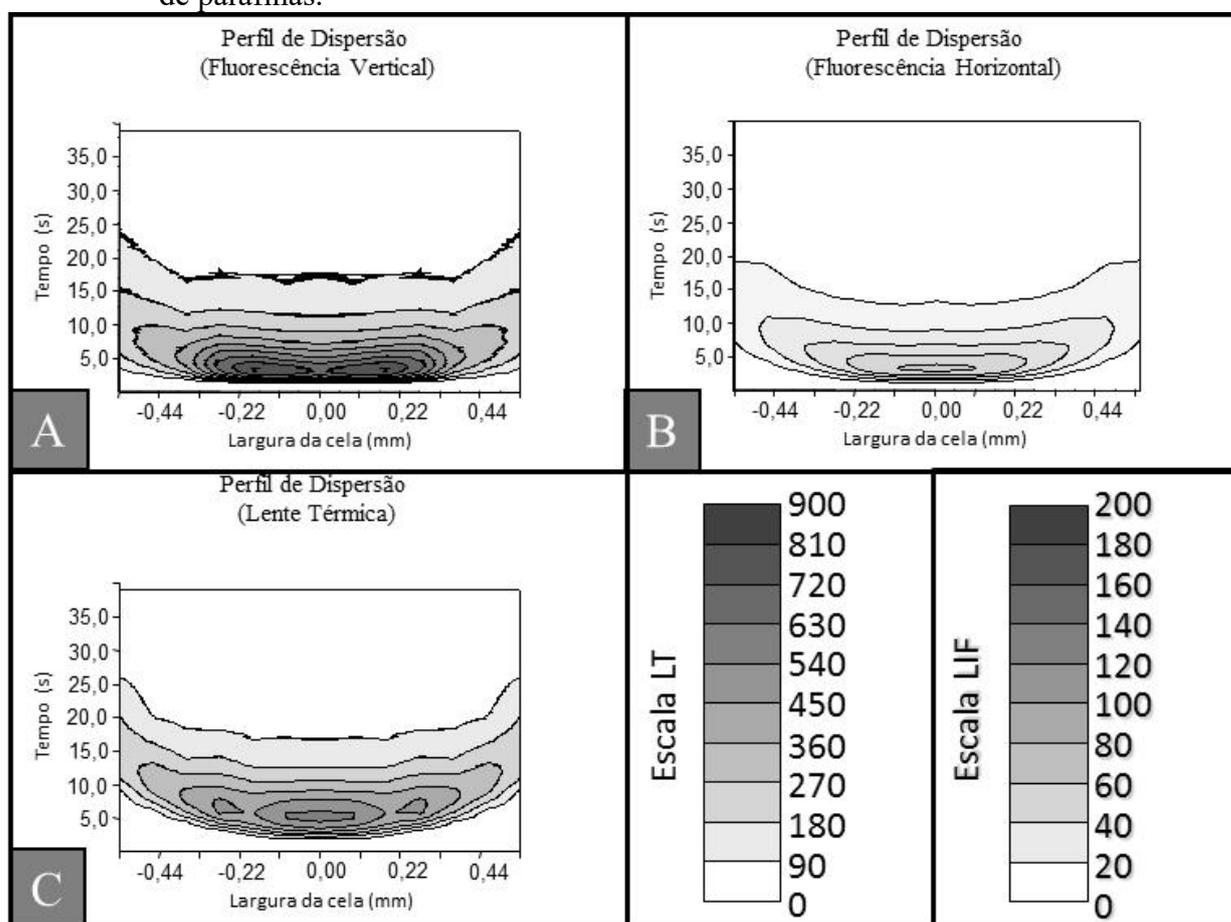
Figura 7.1: Mapas de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral, sem adição de parafinas.



Fonte: O Autor, 2015.

Nas Figuras 7.2 e 7.3 mostram-se os resultados quando foi adicionada uma mistura de padrões de parafinas, a saber C22, C28 e C36. Na Figura 7.2 todas as concentrações das amostras foram de 5 g.L^{-1} . Na Figura 7.3 todas as concentrações das amostras foram de 10 g.L^{-1} . Como no primeiro ensaio os perfis de distribuição apresentaram uma nítida simetria em relação ao eixo central, nos demais experimentos apenas metade dos perfis foi adquirida, sendo a totalidade do mapa bidimensional produto do rebatimento destes.

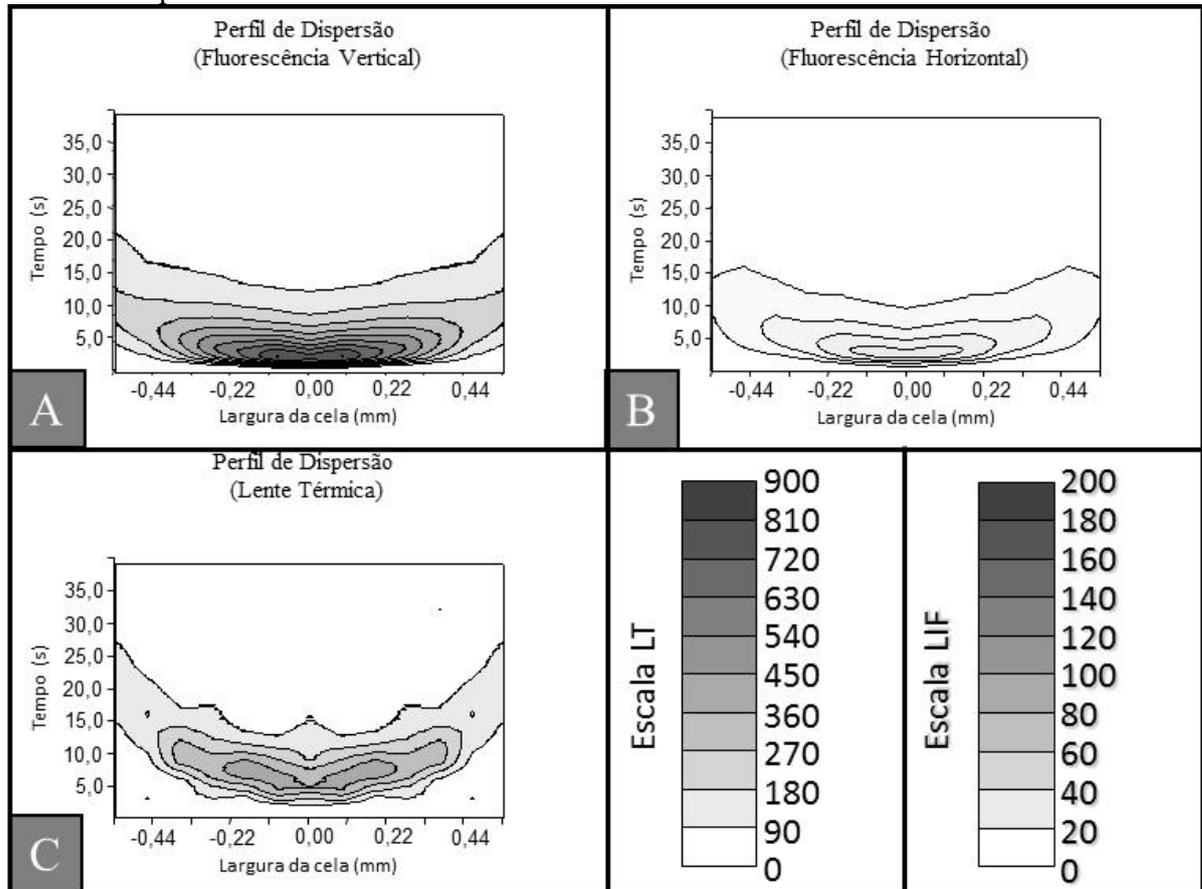
Figura 7.2: Mapas de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral, baixa concentração de parafinas.



Fonte: O Autor, 2015.

Pode-se observar uma clara modificação no comportamento do fluxo de petróleo em função da presença de parafinas e da concentração em que estas se encontram. Há, da Figura 7.1 à 7.3, uma redução do sinal LT acompanhado de um incremento na intensidade da fluorescência verticalmente polarizada. Esta informação é coerente com o que se pode esperar de uma mudança no regime microscópico do fluido atribuído às propriedades físico-químicas do fluxo líquido que serão melhor discutidas mais adiante.

Figura 7.3: Mapas de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral, alta concentração de parafinas.



Fonte: o Autor, 2015.

Uma outra evidência a ser considerada é uma clara diferença do comportamento do fluxo quando analisado por fluorescência ou por LT. Considerando que a detecção é referente sempre à mesma amostra e que os sinais de LIF e LT foram obtidos simultaneamente é possível concluir, antes de qualquer coisa, que o modo de investigação, seja radiativo ou termoóptico, revela propriedades distintas, mas complementares da amostra. Com relação ao LIF pode-se observar que a frente do plugue de amostra chega no instante inicial ao detetor sempre com a mesma curvatura, similarmente ao observado com LT na solução de petróleo sem aditivos. Os mapas obtidos por absorção termoóptica, no entanto, revelam um aumento na curvatura nesta mesma região, chegando na Figura 7.3 a apresentar uma frente de pulso quase plana, característica de fluxos turbulentos.

Há que se ressaltar, todavia, a aplicação de conceitos da mecânica de fluxo tradicional nestes sistemas de fluxo reduzido, isto é, trabalhos anteriores (Quintella, 2004a; Watanabe, 2002) mostram que parâmetros como número de Reynolds e conceitos como o de camada

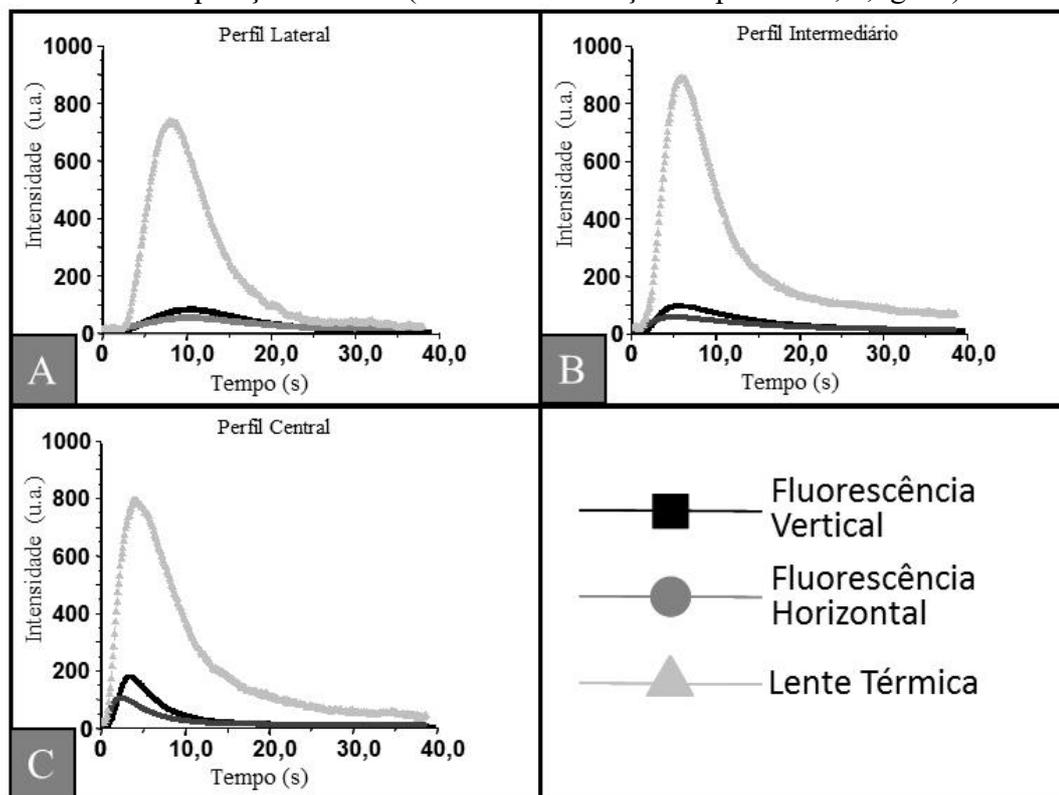
limite são pouco ajustáveis ao deslocamento de fluxos tão pequenos em tubulações de dimensões milimétricas.

Uma prova de que o conceito de fluxo laminar ou turbulento em fluxos muito reduzidos não descreve de forma adequada o comportamento molecular do sistema é o que se pode ver nos mapas de LIF resolvidos nas componentes vertical e horizontal. A adição de parafinas provoca um aumento da componente vertical em detrimento da horizontal.

Este fato caracteriza uma preferência dos fluoróforos em fluxo por uma orientação espacial alinhada com o próprio sentido do fluxo, isto é, as moléculas fluorescentes de algum modo passam mais tempo numa determinada orientação preferencial o que contraria a ideia de um fluxo turbulento, pelo menos, em nível microscópico como sugere o mapa LT da Figura 7.3.

Para que pontos como estes fossem evidenciados alguns perfis de dispersão foram separados do conjunto e representados à parte nas Figuras 7.4, 7.5 e 7.6. Estes perfis representam a dispersão do plugue de amostra que se encontram respectivamente no centro do duto, numa posição intermediária (entre o centro e as paredes do duto) e próximo à parede do tudo.

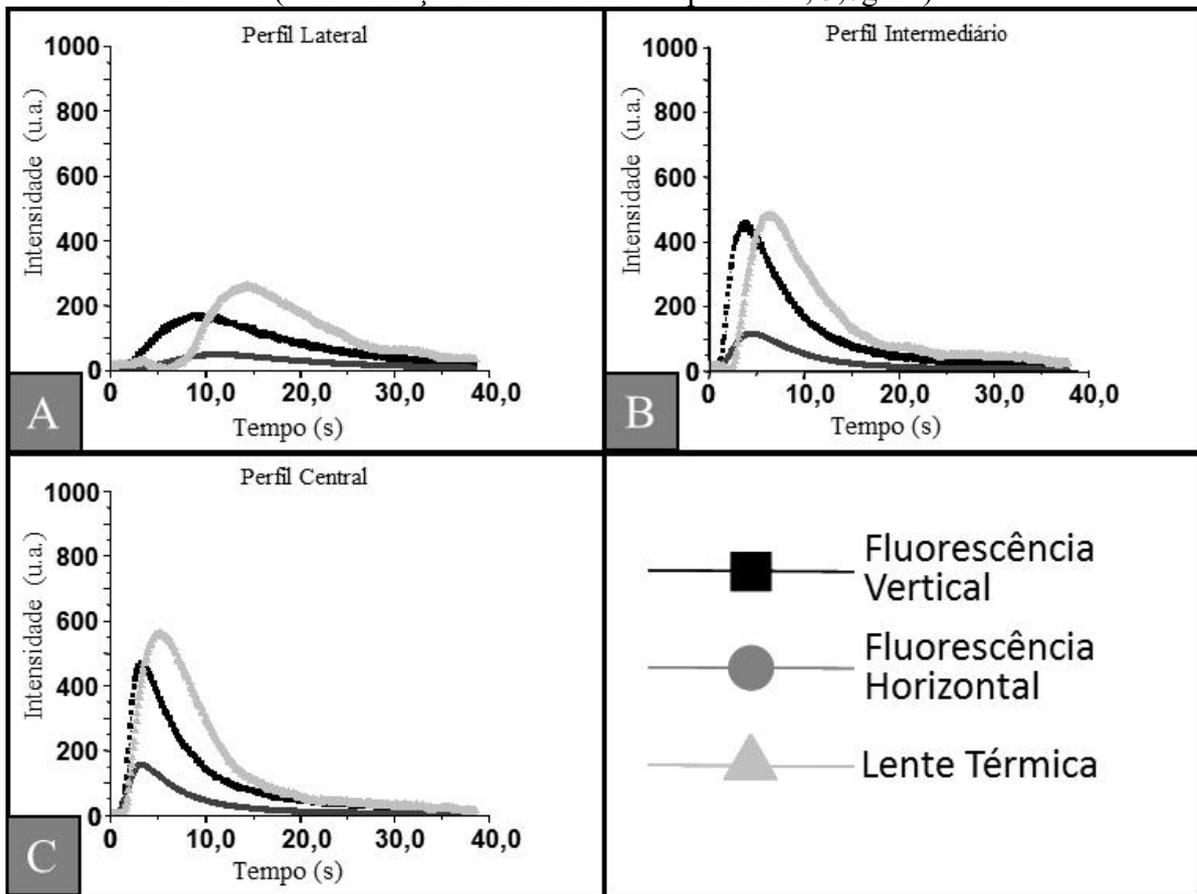
Figura 7.4: Perfis de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função da posição no duto (Baixa concentração de parafinas, $1,5\text{g.L}^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2015.

Estas curvas de dispersão reforçam a ideia de que a adição de parafinas ao fluxo de petróleo faz com que os fluoróforos inicialmente se encontrem aleatoriamente orientados ao longo da zona de amostra, o que pode ser facilmente confirmado com base no fato de que na amostra sem aditivos praticamente não há diferença entre o perfil de dispersão observado por fluorescência vertical e horizontal. Em tese a turbulência molecular provoca a rotação da espécie absorvedora após a absorção da radiação incidente, o que resulta numa emissão radiativa sem polarização preferencial, ou seja nestas condições o sistema apresenta um baixo grau de anisotropia inclusive na direção do escoamento do fluxo.

Figura 7.5: Perfis de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função da posição no duto (Concentração intermediária de parafinas, $3,0\text{g.L}^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2015.

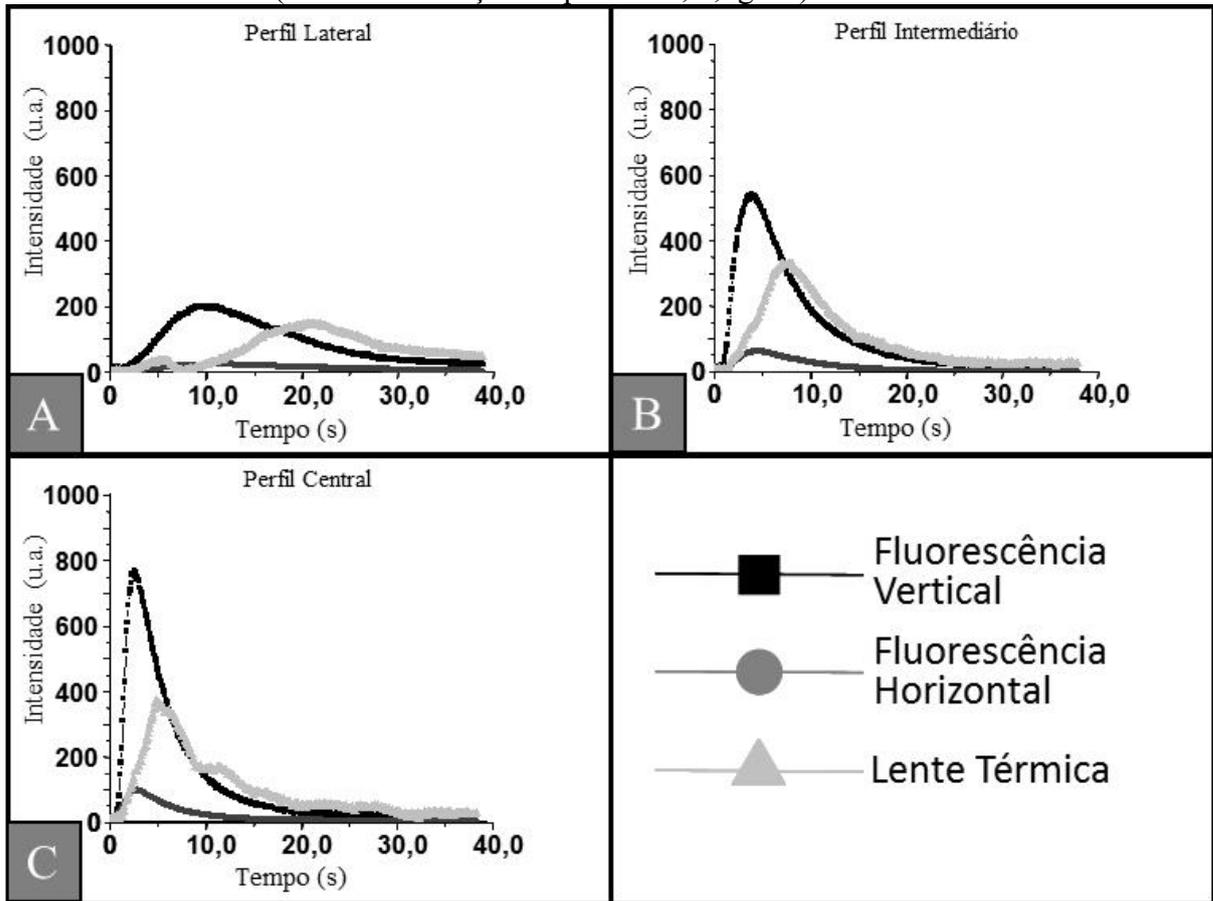
Na medida em que a concentração de parafinas aumenta o sinal vertical nitidamente se afasta do horizontal dando a entender que, após a absorção de radiação, os fluoróforos mantêm o alinhamento com o fluxo. Na verdade o processo de rotação não deixa de acontecer, mas o tempo de vida do estado excitado se ajusta ao período rotacional e, como a turbulência molecular está reduzida, a emissão de radiação se dá no mesmo plano de polarização da absorção.

Como o plano de polarização preferido tem a mesma direção do fluxo, é possível inferir que as moléculas de parafina se orientam longitudinalmente na mesma direção do fluxo por conta das forças de cisalhamento, como foi sugerido por Quintella e colaboradores em trabalhos envolvendo corantes fluorescentes em alto fluxo (Quintella, 2001). Ao se alinharem desta forma as moléculas responsáveis pelo processo radiativo devem ser comprimidas e têm a sua liberdade rotacional restringida.

As Figuras 7.4, 7.5 e 7.6 também mostram o comportamento do sinal LT em relação à adição dos padrões de parafina e ao fluxo.

Antes de qualquer outra constatação é evidente a redução da intensidade do sinal LT quando as parafinas são adicionadas. Observando-se os perfis com um pouco mais de cuidado pode-se também perceber que esta redução é mais intensa na amostra mais concentrada nos hidrocarbonetos. Em tese as mesmas moléculas responsáveis pela fluorescência respondem também pelo sinal termoóptico, sendo este relacionado com o rendimento quântico fluorescente, ou seja, o calor gerado no meio e causador do sinal LT é consequência da desativação do estado excitado destas espécies por mecanismos não radiativos. À priori, portanto, pode-se tentar associar a diminuição do sinal LT com um possível aumento do sinal LIF total.

Figura 7.6: Perfis de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função da posição no duto (Alta concentração de parafinas, $4,5\text{g.L}^{-1}$).



Fonte: O Autor, 2015.

Na Tabela 7.1 pode-se observar na coluna em destaque que o somatório do LIF no perfil central aumenta na medida em que o sinal LT diminui. Este fato corrobora a ideia inicial de que a presença de parafinas limita a liberdade rotacional dos fluoróforos de forma que uma menor quantidade de energia é dispersada na forma de calor. “Impedida” de rotacionar os processos de desativação não radiativos são preteridos e uma maior parte das moléculas são “obrigadas” a voltar ao estado fundamental emitindo fluorescência.

Tabela 7.1: Somatório de LIF e LT em função da posição no duto (perfil).

Perfil	Somatório LIF	Somatório LT
Lateral sem parafina	22.619,52	75.755,03
Intermediário sem parafina	102.915,63	93.810,77
Central sem Parafina	21.368,62	85.106,68
Lateral baixa concentração de parafina	37.182,56	39.546,60
Intermediário baixa concentração de parafina	51.708,58	52.079,80
Central baixa concentração de parafina	52.013,98	55.351,20
Lateral alta concentração de parafina	40.064,63	26.830,00
Intermed alta concentração de parafina	53.114,96	37.543,25
Central alta concentração de parafina	53.406,66	37.640,75

Fonte: O Autor, 2015.

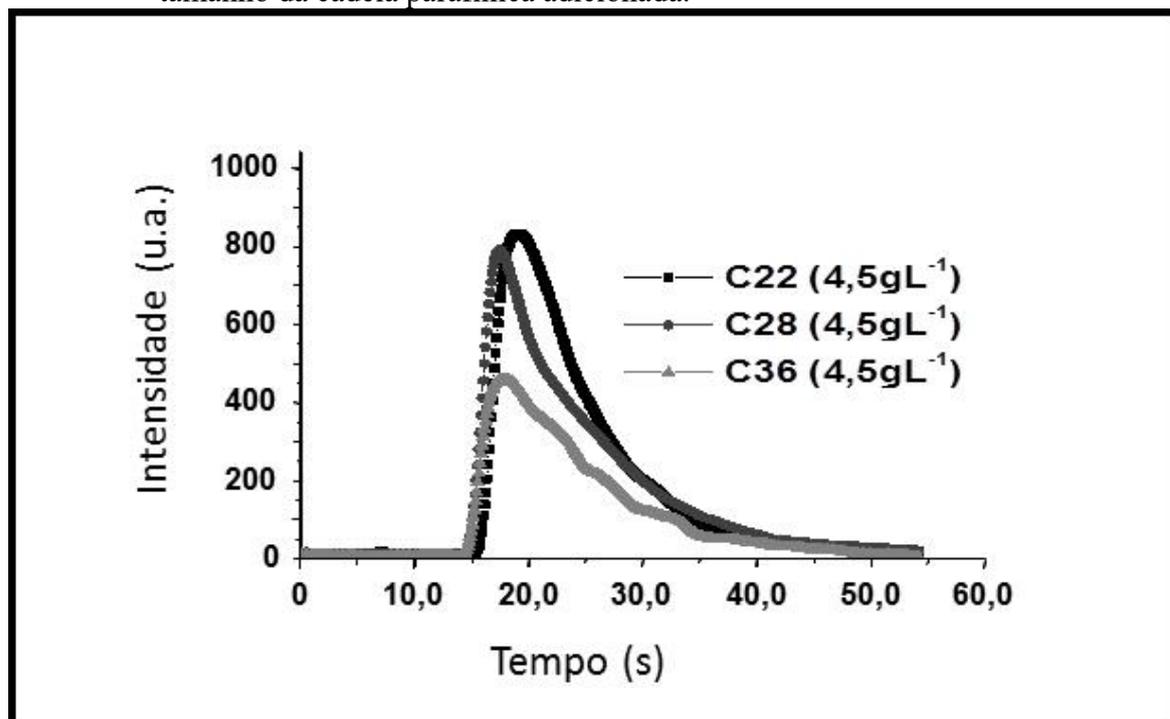
Outra situação que também pode estar relacionada a este fenômeno é o fato de que a presença desta quantidade adicional de parafina altera as propriedades físico-químicas da solução, principalmente a capacidade calorífica e a difusividade térmica. Estes parâmetros estão diretamente relacionados à formação do gradiente do índice de refração. Um aumento na capacidade calorífica do meio deve ser acompanhado por uma diminuição da magnitude do fenômeno fototérmico, dificultando a formação do gradiente de temperatura. A consequência disto é um sinal termoóptico menos intenso provocado pela baixa divergência do feixe de prova.

Outra observação importante com relação ao comportamento do sinal LT nestas figuras diz respeito ao que ficou caracterizado nos mapas de dispersão como uma possível mudança no regime de escoamento da solução. Pode-se ver por estes perfis que a adição dos hidrocarbonetos provoca um atraso acentuado no deslocamento das correntes de fluxo quando a zona de amostragem se aproxima da parede do duto. A comparação com o sinal fluorescente desfaz a ideia de que há uma mudança no modo como o fluido escoava uma vez que há sinal fluorescente nesta região consistente com um padrão de fluxo laminar.

O que se pode inferir na verdade é um deslocamento de massa, mas relativo apenas às moléculas parafínicas. Este deslocamento pode ser consequência da diferença de densidade destes compostos em relação aos outros componentes da solução. É bem provável que a

menor densidade das cadeias parafínicas mais longas favoreça o seu deslocamento para a periferia do fluxo (representado pelo perfil lateral na Figura 7.6) gerando uma espécie de dispersão radial. Como pode ser observado na Figura 7.7 quanto maior o tamanho da cadeia de parafina adicionada menor o sinal fototérmico gerado.

Figura 7.7: Perfis LT de dispersão de Petróleo dissolvido em óleo mineral em função do tamanho da cadeia parafínica adicionada.



Fonte: O Autor, 2015.

No caso deste trabalho, sugere-se que as moléculas dos hidrocarbonetos migrem durante o fluxo em direção às paredes dos dutos impelidas pelas tensões de cisalhamento e como consequência de sua baixa densidade. Ao se aglomerarem nesta região ocorre com maior intensidade uma espécie de supressão do sinal termoóptico, como consequência dos processos sugeridos neste capítulo, dando a falsa impressão de que a distribuição de velocidades das correntes de fluxo foi alterada. É razoável pensar que este gradiente não foi modificado, mas a supressão do processo não radiativo mascara a quantidade de matéria disposta nesta região.

Como foi observado por Hampton e Tetlow (Hampton, 1997; Tetlow, 1998) a dispersão cisalhante pode ser um dos mecanismos responsáveis pelo processo de parafinação, mais especificamente, pelo transporte de cristais parafínicos em suspensão em direção à camada limite e sua consequente incorporação à cera localizada na interface sólido-líquido. No entanto muitos autores concordam que este mecanismo não é relevante (Leiroz 2007), uma

vez que na ausência de fluxo de calor não foi possível detectar, ao que o autor saiba, qualquer deposição de parafina em fluxos de petróleo (Burguer, 1981; Bidmus, 2004). Esta conclusão se deve ao fato de que nestas condições a deposição de parafinas deveria depender exclusivamente de fenômenos de fluxo, por não haver difusão radial.

Uma possível explicação para a não comprovação da influência da dispersão cisalhante na formação de depósitos parafínicos pode ser o fato de que sob altas taxas de escoamento os efeitos moleculares (interações na interface sólido-líquido) se sobrepõem aos fenômenos de fluxo [Quintella 2006a], isto é, muito embora a tensão de cisalhamento direcione as moléculas de parafina para a camada limite o processo de parafinação só deverá ocorrer de fato se houver uma forte interação entre a fase sólida e os hidrocarbonetos dispersos na fase líquida. Esta interação é ainda mais importante se a taxa de fluxo for alta, uma vez que o tempo de interação entre as espécies diminui. Quintella e colaboradores ainda afirmam que a estrutura da superfície sólida, bem como a sua composição, pode ser determinante no processo de formação das ceras, especialmente em altas taxas de fluxo [Quintella 2006b]. Estudando a influência de revestimentos poliméricos na precipitação de parafinas em fluxos de petróleo os pesquisadores descobriram que os grupos metila do polipropileno (PP), perpendiculares ao escoamento do fluido, diminuem a interação deste com a superfície sólida enquanto a estrutura linear do polietileno de alta densidade (PEAD) permite uma maior interação entre as fases, facilitando a deposição de parafina.

Muito não seja possível comprovar se a tensão de cisalhamento realmente é significativa para o processo de parafinação podemos sugerir, com base nos resultados apresentados nesta tese, que a dispersão cisalhante pode ser observada por ELT e ele definitivamente contribui para o transporte de moléculas de hidrocarbonetos de alto peso molecular em direção à camada limite.

Esta observação reforça a importância deste sistema experimental conjugado, uma vez que a combinação das respostas dos diferentes sistemas de detecção mostra um conjunto de informações que não poderia ser percebido de forma segregada.

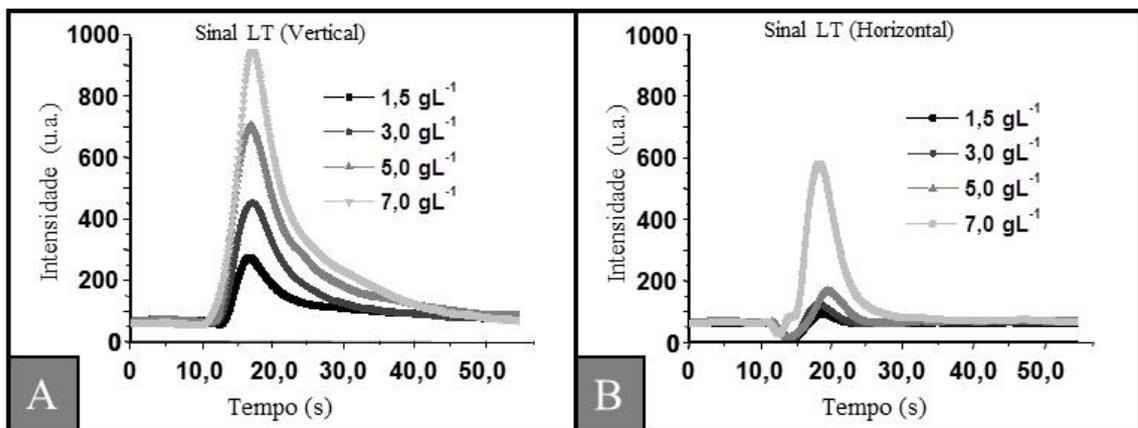
7.2 O efeito da polarização do feixe de excitação sobre o sinal de Lente Térmica

Com o objetivo de investigar os efeitos anisotrópicos sobre as propriedades termoópticas utilizou-se durante este trabalho um dispositivo de seleção do plano de polarização do feixe laser de excitação (*1/4 wave plate*). Tradicionalmente medidas de

polarização e anisotropia são feitas medindo a despolarização da fluorescência emitida pela amostra com relação ao feixe laser gerador de sinal. Nesta etapa, no entanto o objetivo é investigar como a foto-seleção influencia no processo de geração da lente térmica e quais as informações que podem ser obtidas por meio deste fenômeno quando associado à emissão fluorescente.

As Figuras 7.8 A e B mostram o comportamento do sinal LT em função da concentração de petróleo dissolvido em óleo mineral e do plano de polarização do feixe de excitação (A- vertical e B- horizontal).

Figura 7.8: Intensidade do sinal de Lente Térmica em função da concentração de Petróleo dissolvido em óleo mineral.



Legenda: A- Sinal gerado por Laser verticalmente polarizado; B- Sinal gerado por Laser horizontalmente polarizado.

Fonte: O Autor, 2015.

Com o feixe polarizado verticalmente, a mesma direção do fluxo líquido, a distribuição de concentração, evidenciada pelo sinal fototérmico gerado em fluxo, obedece ao que já foi amplamente descrito neste trabalho: o sinal cresce rapidamente na frente da zona de amostragem e decai na parte final com uma taxa de variação menor em consequência da dispersão que ocorre mais intensamente nesta região, gerando uma curva em forma de sino assimétrica.

De modo geral o sinal fototérmico gerado com o laser horizontalmente polarizado foi menor que o obtido com a polarização vertical, evidencia que se justifica no fato de que a tensão de cisalhamento entre as correntes de fluxo do próprio fluido induzem um orientação preferencial em suas partículas. Desta forma um maior número de moléculas tem os seus períodos rotacionais alinhados com a direção do deslocamento do fluxo, neste caso um

deslocamento vertical. Ainda nesta figura (7.8 B) pode-se ver claramente que o plano de polarização do feixe de excitação influencia de modo determinante na forma do sinal termoóptico, fato que vai além de modificações na intensidade. Quando a polarização do laser gerador de sinal muda para uma orientação perpendicular à direção de escoamento do fluido alguns aspectos peculiares do fluxo se tornam evidentes.

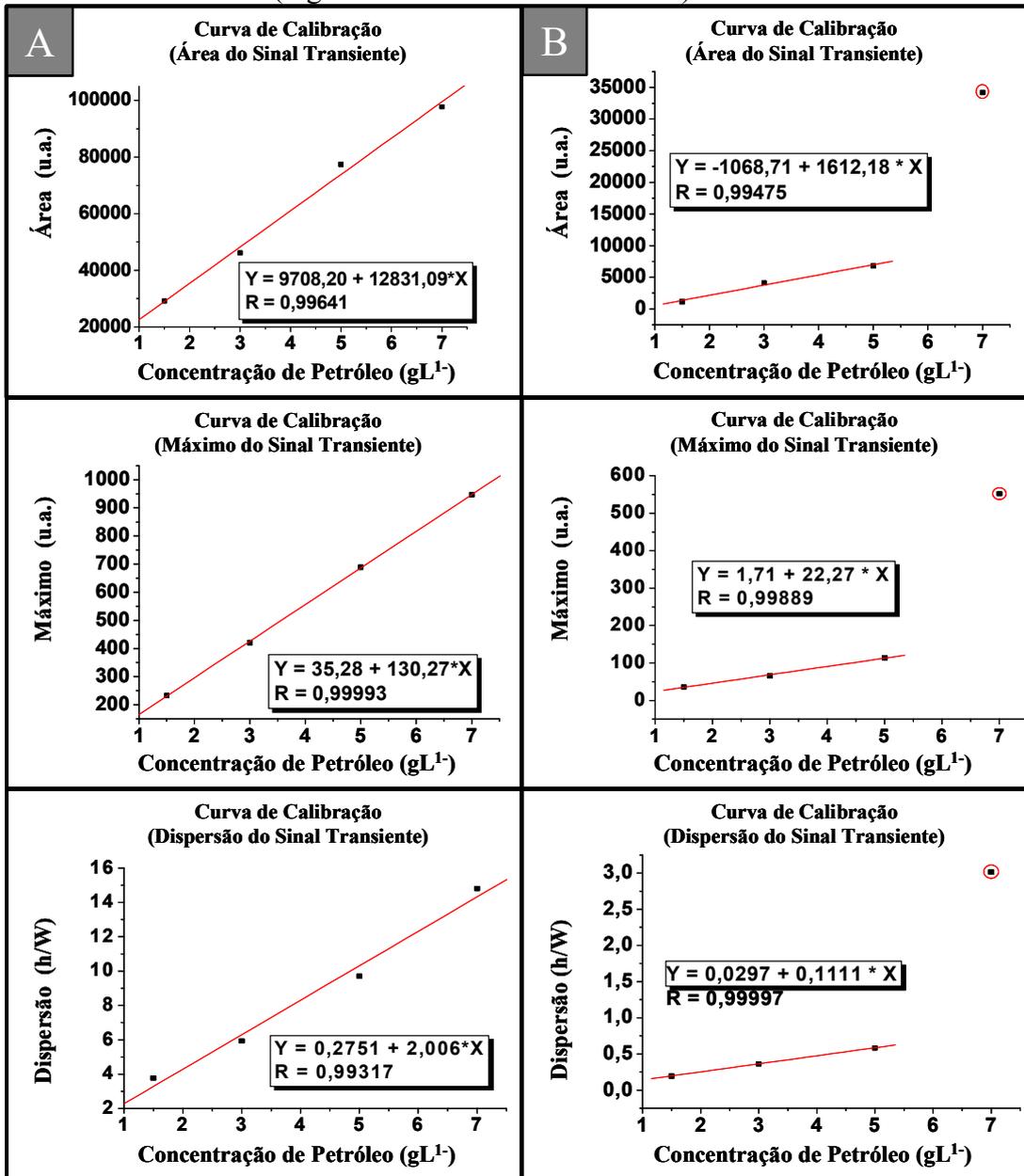
A primeira observação diz respeito ao surgimento de uma anomalia na frente do plugue de amostra. Antes da intensidade do sinal aumentar, como normalmente acontece com um sinal transiente qualquer, ocorre uma depressão já documentada pela literatura. Segundo Chanlon (2002) este comportamento é provocado por uma aberração ótica provocada pelo gradiente do índice de refração nesta região e já foi observada durante a execução deste trabalho principalmente quando se tratava de soluções fracamente concentradas. Seria possível inferir, portanto que poucas moléculas no momento da excitação estão perpendicularmente orientadas em relação ao fluxo, de tal modo que o comportamento da amostra é definido pela distribuição destas moléculas que inicialmente foram excitadas.

A segunda observação é mais interessante, apesar de a aberração permanecer em todas as concentrações observadas com excitação horizontal, na concentração de $7,0 \text{ gL}^{-1}$ a intensidade aumenta consideravelmente em comparação com os outros perfis transientes deste conjunto de dados. Isto nos conduz a duas indagações que merecem maiores esclarecimento: primeiro porque o sinal continua a apresentar um comportamento anômalo mesmo quando a sua intensidade alcança valores próximos à do sinal gerado por excitação vertical e, segundo, por que a intensidade do sinal aumenta tão intensamente entre 5 e 7 gL^{-1} ?

Um tratamento estatístico dos dados permite visualizar mais claramente as diferenças no comportamento do sistema. A Figura 7.9 mostra a evolução do sinal medido em relação à área total do transiente, ao máximo de sinal e à razão entre o máximo e largura à meia altura representando numericamente o quociente de dispersão do plugue de amostra no fluido carreador (D). Quanto maior o valor de D menor a dispersão (neste caso longitudinal) da amostra.

Quando a excitação é feita verticalmente todos os parâmetros apresentam um comportamento tipicamente linear em relação à concentração de petróleo, evidenciado por uma fator de correlação (R) muito próximo a 1 (Figura 7.9 A). Quando o sinal é gerado por uma fonte horizontalmente polarizada, no entanto o último ponto foge completamente do comportamento observado nas três primeiras concentrações (Figura 7.9 B).

Figura 7.9: Correlação entre concentração de petróleo e parâmetro estatísticos do sinal transiente (regressão linear – Lente Térmica).



Fonte: O Autor, 2015.

Pode-se tentar ajustar uma função não linear aos pontos experimentais, mas ao se excluir a concentração de $7,0 \text{ gL}^{-1}$ é evidente a linearidade do conjunto de dados em relação aos três primeiros pontos. Em suma, os dados remetem a uma mudança de comportamento entre 5 e 7 gL^{-1} perceptível apenas quando se utiliza um modo de excitação perpendicular ao escoamento do fluido. Infelizmente a turbidez apresentada em concentrações acima de 7 gL^{-1} não permitiu a realização de novos experimentos que permitissem o ajuste de uma outra função que descrevesse o comportamento de tais soluções, todavia a impossibilidade de haver

uma única função matemática que descreva satisfatoriamente todo o conjunto de dados reforça a hipótese de que, no intervalo de concentrações destacado, ocorre uma mudança na estrutura do fluido que por sua vez pode estar relacionada com possível transição de fase.

Em verdade tal transição pode ser consequência tanto de modificações no fluxo como na estrutura do fluido, no entanto o fato deste fenômeno não ser percebido com a polarização vertical do feixe de excitação favorece a segunda possibilidade, ou seja, modificações na forma como as moléculas se distribuem ao longo do escoamento podem estar alterando a liberdade rotacional dos compostos absorvedores e, por conseguinte mudando a resposta do sistema em relação à polarização do feixe gerador de sinal. Inicialmente, e até a concentração de 5gL^{-1} , pelo menos, há uma predominância absoluta de moléculas alinhadas com o fluxo, à partir de então a liberdade rotacional aumenta exponencialmente, possibilitando um incremento significativo na fração de moléculas que se deslocam com outros tipos de alinhamento e cuja detecção pode ser melhor efetivada com um laser de polarização perpendicular ao deslocamento, neste caso horizontalmente polarizado.

Enfim, pode-se supor que uma mudança na liberdade rotacional destes cromóforos estaria sendo provocada pela variação na razão entre as suas concentrações e a concentração de moléculas parafínicas livres e agrupadas em microcristais ou mesmo ancoradas na interface sólido-líquido. Em tese, o aumento da concentração de parafinas deve aumentar a viscosidade do meio, além de alterar outras propriedades físico-químicas já discutidas neste capítulo. Neste caso, no entanto, o comportamento não linear do fluxo em relação à excitação horizontal não corrobora a ideia de que estas alterações ocorrem de modo semelhante em qualquer faixa de concentração, isto é, é possível que o aumento da concentração de cromóforos não seja acompanhado na mesma proporção pelo aumento na concentração de parafinas livres. Uma parte significativa destes hidrocarbonetos pode estar formando microcristais, que continuam dispersos no fluxo, ou ancorando na superfície sólida do duto (percurso analítico). Assim é possível que algumas moléculas absorvedoras não interajam com as cadeias carbônicas das parafinas da maneira como foi proposto no início deste capítulo e permaneçam livres para rotacionar sem impedimentos ou ainda tenham seu período rotacional modificado pela colisão com as partículas ancoradas na interface sólido líquido, possibilidade já explorada por Quintella e col. (Quintella, 2001). Como consequência pode-se observar um aumento desproporcional no sinal LT gerado por excitação horizontal.

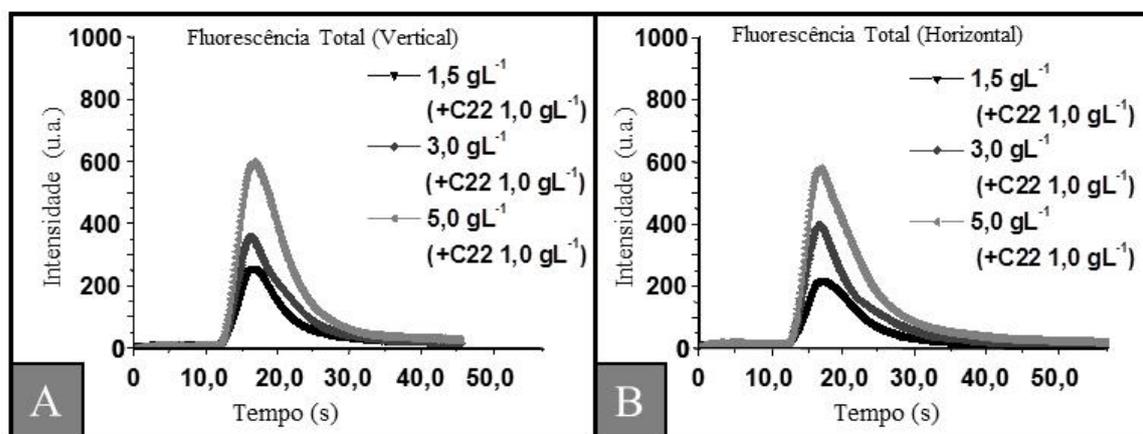
7.3 Influência da adição de parafinas nas propriedades estruturais do fluxo de petróleo

7.3.1 Fluorescência Total

Uma vez que a influência da polarização do feixe de excitação sobre o sinal LT foi investigada mais uma vez foram adicionados padrões de parafina ao fluxo de petróleo, desta feita C22 numa concentração constante de $1,0 \text{ gL}^{-1}$.

Tendo em vista o desvio observado em relação à concentração de $7,0 \text{ gL}^{-1}$ foram utilizados apenas três pontos, $1,5$, $3,0$ e $5,0 \text{ gL}^{-1}$. As Figuras 7.10 e 7.11 mostram os perfis de dispersão do fluxo sob o ponto de vista da fluorescência total e o comportamento dos parâmetros que têm sido utilizados neste capítulo, a saber área, altura e dispersão (h/W) do sinal transiente.

Figura 7.10: Intensidade de Fluorescência Total em função da concentração de Petróleo dissolvido em óleo mineral (com adição de Padrão de C 22).

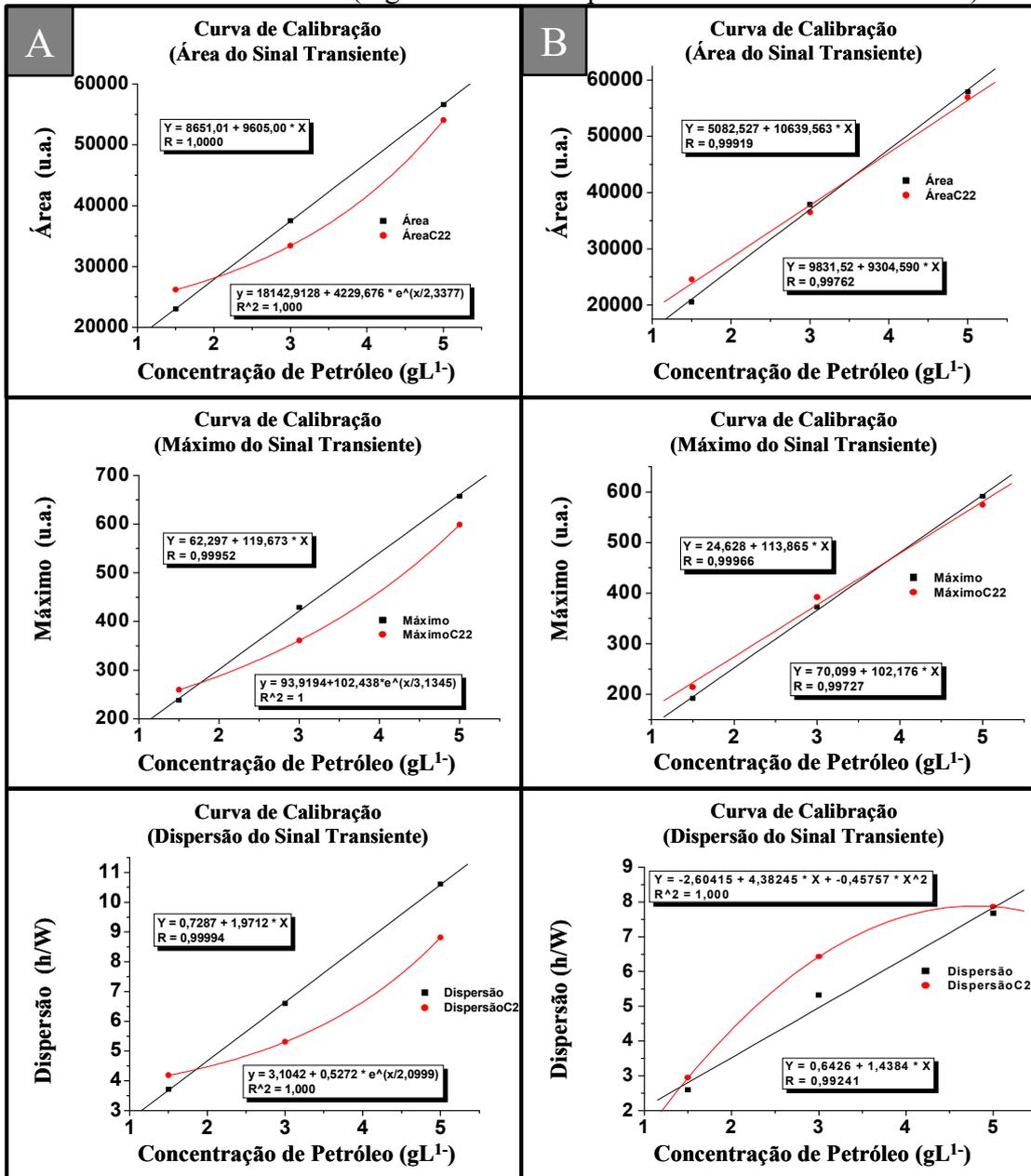


Legenda: A- Fluorescência induzida por laser verticalmente polarizado; B-- Fluorescência induzida por laser horizontalmente polarizado.

Fonte: O Autor, 2015.

Pode-se ver claramente que a presença de C22 a $1,0 \text{ gL}^{-1}$ em todas as amostras muda o comportamento do sistema tanto com excitação vertical quanto horizontal, mas de modos diferentes. No primeiro caso (excitação vertical) o sinal fluorescente aumenta na concentração de $1,5 \text{ gL}^{-1}$ quando se adiciona C22 para todos os parâmetros e diminui nas concentrações maiores.

Figura 7.11: Correlação entre concentração de petróleo e parâmetro estatísticos do sinal transiente (regressão linear/exponencial – Fluorescência Total).



Legenda: A- Fluorescência induzida por laser verticalmente polarizado; B-- Fluorescência induzida por laser horizontalmente polarizado.

Fonte: O Autor, 2015.

Considerando que o novo conjunto de dados continua a apresentar um comportamento linear, é possível perceber a redução no coeficiente angular da curva. O fato é facilmente explicado por argumentos que já foram utilizados anteriormente, isto é, como a concentração de C22 é constante a relação entre a parafina de referência e os fluoróforos naturais do petróleo muda. Na concentração mais baixa as parafinas adicionadas são suficientes para

limitar os graus de liberdade das espécies potencialmente emissoras, aumentando a probabilidade de emissão de fluorescência em detrimento dos mecanismos não radiativos de desativação do estado excitado. Tendo limitados seus movimentos de rotação e translação pela presença das parafinas, os cromóforos são obrigados a voltar ao estado fundamental emitindo luz.

Nas concentrações maiores a razão C22/fluoróforo cai, diminuindo também a capacidade da parafina de reduzir os graus de liberdade dos emissores, em consequência o rendimento quântico fluorescente é prejudicado.

O que não se explica com facilidade é este rendimento ter ficado menor que o da solução original de petróleo. Sabendo que a quantidade relativa de parafinas originais da amostra permanece a mesma, esta variável deveria ser alterada para maior com a adição de C22, de modo que o rendimento quântico fluorescente deveria aumentar para todas as concentrações, mesmo que em proporções menores para as soluções mais concentradas em petróleo.

Dados de Quintella e colaboradores (Quintella, 2001; Quintella, 2003a) dão conta de que um possível aumento da turbulência molecular, isto é, a diminuição da polarização das espécies emissoras em um fluxo, pode estar associado a fenômenos de interface. Segundo estes estudos o aumento da interação entre a superfície sólida e a camada limite pode favorecer o ancoramento de algumas moléculas do fluido na interface sólido/líquido, este fenômeno, sugerido no tópico 7.2 como justificativa para o “aumento desproporcional no sinal LT gerado por excitação horizontal”, dificulta o escoamento do próprio fluido provocando uma diminuição no período rotacional das moléculas fluorescentes e a consequente diminuição da polarização e da anisotropia.

Observando o comportamento da fluorescência total com excitação horizontal vê-se uma diferença em relação ao comportamento do máximo e da dispersão. Ao contrário do que acontece com a FT vertical o valor da área e do máximo do sinal transiente muda muito pouco em relação à amostra sem parafinas adicionadas à partir $3,0 \text{ gL}^{-1}$, de modo que o máximo da curva de FT horizontal com C22 só fica menor que na amostra original na concentração mais alta. Esta observação indiretamente indica um aumento da fluorescência horizontal em detrimento da vertical e tem como implicações lógicas a diminuição da polarização e da anisotropia no fluido.

Também é possível ver na Figura 7.11 que, ao contrário dos dados anteriores, a dispersão diminui na concentração de $5,0 \text{ g.L}^{-1}$, fato evidenciado pelo aumento da razão máximo/largura à meia altura (D).

Talvez estes fatos expliquem a questão levantada três parágrafos acima, isto é, os dados sugerem que a diminuição do sinal FT vertical com a adição de C22 nas concentrações de 3 e 5 g.L^{-1} seja um fenômeno de fluxo provocado por modificações na estrutura do fluido.

O que se pode inferir dos dados é que a partir de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$ a amostra tem maior dificuldade de se distribuir ao longo do deslocamento do fluido, esta distribuição mais restrita pode ser interpretada como uma diminuição do processo dispersão longitudinal associado provavelmente com um aumento da turbulência molecular.

Em outras palavras (1) é possível que com a adição da C22 uma certa quantidade de parafinas tenha interagido com as paredes do tubo, durante o percurso analítico e ancorado nesta superfície; (2) os fluoróforos deslocados pelo fluxo ao se aproximarem da camada limite colidem com estas partículas e acabam por mudar a velocidade com que se deslocam em torno do seu próprio eixo. (3) A consequência disto é que durante a excitação vertical menos moléculas podem absorver a radiação incidente reduzindo também a radiação emitida. Não há, presume-se, uma diminuição do rendimento quântico fluorescente, mas uma redução no número de centros absorvedores que podem ser fotoselecionados pelo feixe de excitação verticalmente polarizado.

O ajuste exponencial nas curvas que representam os parâmetros de controle na FT vertical induzem à idéia de que nas proximidades de $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ o sistema apresenta uma tendência a voltar às condições originais (sem adição de parafinas), uma vez que uma extrapolação destas funções mostrariam, em torno desta concentração, uma possível convergência das amostras com C22 em relação às amostras originais. Tanto na fluorescência total com excitação vertical quanto com excitação horizontal os parâmetros tendem aos valores registrados nos ensaios sem adição de C22. Isto fica mais evidente no valor da dispersão medido pela FT horizontal.

A razão para este padrão se afastar do comportamento original numa concentração intermediária e se aproximar destes mesmos valores em concentrações maiores pode estar na proporção de parafina no fluido. Como já foi dito anteriormente a razão parafina/petróleo diminui, pois a concentração da amostra aumenta ao passo em que a quantidade relativa de parafina adicionada continua $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Não negligenciando a possibilidade de fatores externos como temperatura e pressão estarem associados ao processo de formação de depósitos parafínicos em dutos de transporte de óleo, é possível que esta proporção seja decisiva para o surgimento dos primeiros agregados parafínicos junto às paredes do tubo, direcionados inclusive pela diferença de densidade da fração parafínica. Considerando que o processo de agregação seja iniciado por alguma espécie dissolvida, talvez íons metálicos, pode-se considerar que a 1gL^{-1} não há centros nucleadores suficientes para iniciar o processo de agregação enquanto que a 5gL^{-1} a quantidade relativa de parafinas não é suficiente para alimentar o processo. Assim em torno de 3gL^{-1} , nas condições em que este estudo foi desenvolvido, reúnem-se as concentrações ideais para o ancoramento das primeiras moléculas e crescimento dos cristais na interface sólido/líquido.

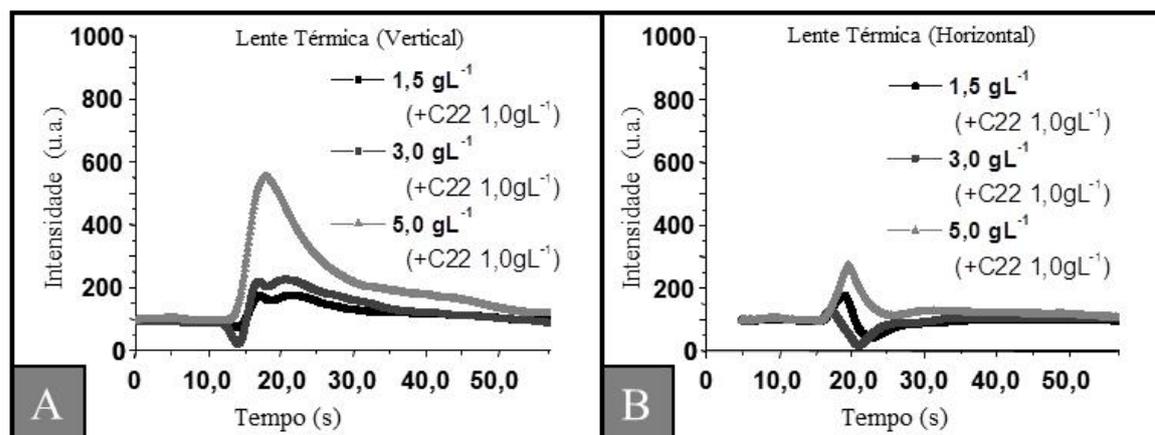
De certa forma estas conclusões encontram respaldo nos dados de LT dispostos no tópico 7.2, quando o sinal de Lente Térmica gerado por laser horizontalmente polarizado mostrou um comportamento anômalo do sistema em concentrações acima de $5,0\text{gL}^{-1}$. Neste caso específico não havia adição de parafina ao petróleo dissolvido em óleo mineral, de modo que não é inesperado constatar que esta “anomalia” possa ter sido observada via fluorescência total em concentrações mais baixas.

O fato mais relevante relacionado ao sistema experimental desenvolvido e aos dados obtidos por intermédio dele não é exatamente determinar as condições ideais para o surgimento de cristais de parafinas na superfície interna dos dutos de transporte, à priori, pelo menos, é mais interessante propor com este aparato a instrumentação adequada para detectar estas condições em tempo e condições reais. Em suma, com este sistema montado parece ser possível detectar mudanças de fase que levam à formação dos aglomerados responsáveis pela obstrução de poços e dutos de transporte.

7.3.2 Lente Térmica

As Figuras 7.12 A e B mostram os perfis de dispersão da amostra de petróleo em óleo mineral detectado com Lente Térmica gerada por laser verticalmente polarizado (A) e horizontalmente polarizado (B).

Figura 7.12: Intensidade de Lente Térmica em função da concentração de Petróleo dissolvido em óleo mineral (com adição de Padrão de C 22).



Fonte: O Autor, 2015.

Tais dados foram coletados concomitantemente aos mostrados no tópico anterior (Fluorescência Total) e, portanto também apresentam a concentração constante de $1,0 \text{ gL}^{-1}$ de C22 adicionado a todas as soluções.

É possível perceber que a adição de C22 modifica o perfil de distribuição de concentração dos cromóforos do petróleo apenas nas concentrações mais baixas. Especificamente o que se observa é um corte no que seria o máximo de sinal LT nas concentrações menores ($1,5$ e 3 g L^{-1}) quando a excitação é vertical. Quando a excitação é horizontal ocorre uma espécie de “mordida” na parte final do sinal transiente, a área da curva correspondente a 3 g L^{-1} é menor que $1,5 \text{ g L}^{-1}$. Com 5 g L^{-1} o fenômeno não ocorre e a amostra apresenta um sinal transiente característico.

Em ambos os casos acima de 3 g L^{-1} , aparentemente, as moléculas de C22 não provocam distorções no sinal de LT nem alterações na fluorescência produzida por excitação horizontal (como visto no tópico anterior).

Como este padrão não é observado nos dados de fluorescência pode-se concluir que as modificações são consequências de alterações nas propriedades termoóticas do meio, e não propriamente no mecanismo de distribuição das moléculas absorvedoras. As deformações em LT podem ser atribuídas à formação de estruturas que modificam as propriedades termoóticas do sistema. Muito provavelmente estas estruturas devem ser constituídas por uma distribuição irregular de parafinas, ou outras espécies, que alteram estas propriedades. Como discutido no tópico 7.1 quanto maior a cadeia carbônica maior a capacidade calorífica e se esta propriedade é incrementada espera-se, como consequência, que a magnitude do fenômeno de LT diminua, comprometendo a intensidade do sinal. Neste caso específico é possível que a presença de

uma quantidade adicional de C22 esteja suprimindo o fenômeno fototérmico, independentemente da polarização do laser de excitação e que, pelo menos entre 1,5 e 3,0 gL⁻¹ há uma grande concentração destas espécies no centro do plugue de amostragem. Na concentração de 5,0 gL⁻¹ a concentração de C22 em relação aos cromóforos naturais do petróleo diminui, uma vez que a concentração do petróleo aumenta enquanto que a da parafina adicionada permanece a mesma, como resultado a atenuação não acontece ou não é percebida pelo sistema experimental.

Os dados podem não ser conclusivos, mas aparentemente é possível perceber mudanças na estrutura de um fluido complexo, como o petróleo, durante o seu escoamento, em tempo real usando Lente Térmica acoplada à Fluorescência com resolução do plano de polarização. Estudos mais aprofundados associados a outras técnicas de análise e com maior resolução espacial devem ser realizadas.

7.4 Medidas de polarização por absorção

Como consequência natural das medidas realizadas anteriormente a polarização dos fluxos de petróleo e parafina foram calculados para Lente Térmica e Fluorescência vertical e horizontalmente polarizadas.

Partindo do princípio de que tanto a polarização quanto a anisotropia são medidas relativas e determinam a razão entre moléculas que se deslocam em determinada orientação foi utilizada a equação 4.3 para quantificar o alinhamento intermolecular entre as espécies absorvedoras de radiação laser.

Em qualquer situação é possível inferir a dinâmica molecular do processo de dispersão de parafinas e outros constituintes do petróleo pelos dados de polarização. Esta inferência é possível graças às interações existentes entre as moléculas absorvedoras de luz, chamadas neste tópico de sondas fluorescentes, e as parafinas, e também pela mecânica de escoamento do fluido. Em outras palavras o alinhamento, ou a ausência deste, entre as moléculas de parafinas é determinado indiretamente com base no comportamento das sondas.

Considerando que as moléculas de parafina normalmente deslocam um volume hidrodinâmico muito maior que as espécies fluorescentes, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), é razoável deduzir que o acúmulo daquelas moléculas pode limitar os graus de liberdade destas últimas, por impedimento estérico, por interação química ou mesmo pelas tensões de cisalhamento geradas durante o escoamento do fluido. Isto quer

dizer que se medirmos a dinâmica de distribuição destas sondas e a forma como elas se orientam no volume é possível ter uma ideia do que ocorre com o fluido de modo geral e em especial com as cadeias parafínicas.

As informações extraídas destes dados (LT e PLF), no entanto, têm dimensões diferentes. Tradicionalmente os dados de polarização e anisotropia são calculados com base na despolarização da fluorescência induzida por laser, como foi discutido nos capítulos introdutórios. Para tanto é necessário manter o período rotacional das espécies fluorescente na mesma ordem de grandeza que o tempo de vida do estado excitado.

Este cuidado garante que a maior parte das moléculas vai reemitir parte da radiação absorvida em posição análoga a que absorveu, permitindo ao analista determinar a percentagem de moléculas que escoavam com orientação semelhante.

Neste trabalho foi proposto a medida deste nível de alinhamento por absorção, isto é, em tese é possível obter um “instantâneo” do deslocamento do fluido se medirmos em termos proporcionais a quantidade de moléculas que absorvem a luz laser numa ou outra polarização. Pelo princípio da fotoseleção podemos estimar a percentagem de moléculas alinhadas durante o escoamento.

Neste caso cuidados com a correlação entre período rotacional e tempo de vida do estado excitado não seriam prioritários uma vez que a detecção do alinhamento é feito em função da própria absorção de radiação, isto é, moléculas que no instante inicial se deslocam com a mesma orientação espacial do plano de polarização do feixe têm maior probabilidade de absorver os fótons, como a desativação é não radiativa não importa a direção em que a energia vai ser dissipada (normalmente as ondas de calor se propagam em todas as direções).

O fato de não depender do período rotacional traz algumas complicações. Como foi dito, detectar a polarização por absorção é como tirar um instantâneo do fluido. Sem resolução temporal é difícil obter informações de como o processo evolui, se a informação realmente é significativa ou se é obra do acaso e, portanto, é possível medir alinhamentos diferentes para cada instante. Esta dificuldade conduz à possibilidade de se trabalhar com a média da polarização ou anisotropia ao longo de um período de tempo, caso a amostra seja um fluxo contínuo.

No caso específico deste trabalho a amostra foi injetada num fluxo carreador, e, portanto não se pode esperar que a média ao longo do tempo traga alguma informação relevante. Propõe-se assim que o nível de alinhamento intermolecular no fluido seja relacionado não propriamente ao valor de “P” ou “r” calculados pelos transientes do sinal LT

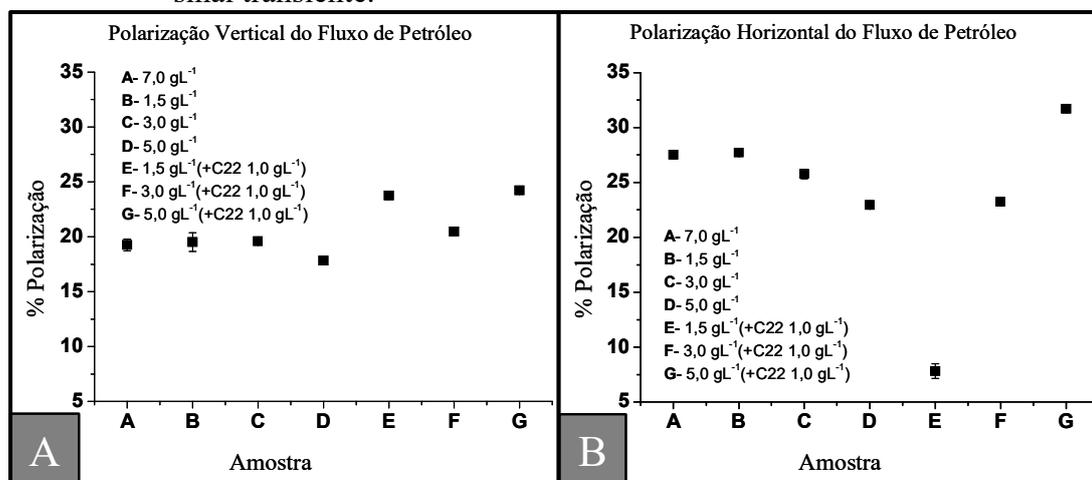
vertical e horizontal, mas que esta relação seja estabelecida com o desvio relativo entre as várias medidas de uma mesma amostra.

É fácil perceber que um fluxo turbulento, em nível molecular, deve ter uma resposta menos reprodutível, sendo a recíproca verdadeira, de tal modo que o grau de alinhamento deve ser melhor quantificado pela variação do sinal, menor desvio significa maior homogeneidade na distribuição espacial das moléculas

Neste trabalho foi proposto investigar a dinâmica da dispersão das parafinas presentes numa amostra de petróleo não apenas medindo a despolarização da fluorescência induzida por laser polarizado, como também pelos desvios associados a medidas de polarização por absorção fototérmica.

A Figura 7.13 mostra a polarização do fluido na região de subida da curva de dispersão do petróleo B em óleo mineral. A despolarização da fluorescência foi detectada tanto para excitação vertical como para excitação horizontal.

Figura 7.13: Polarização dos fluoróforos presentes no petróleo na região de subida do sinal transiente.



Legenda: A- Feixe de excitação verticalmente polarizado; B - Feixe de excitação horizontalmente polarizado.

Fonte: O Autor, 2015.

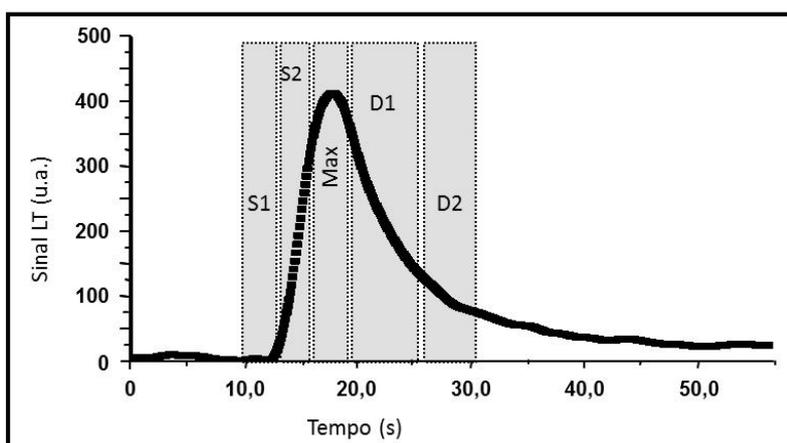
Imediatamente se observa que o padrão percebido em ambos os conjuntos de dados se equivalem quanto à amostra de petróleo sem adição de C22, com o aumento da concentração de petróleo a polarização tende a diminuir. No tópico 7.3, no qual se discutiu a influência da adição de parafinas nas propriedades estruturais do fluxo de petróleo, o aumento da turbulência molecular foi percebido e justificado com base no ancoramento de moléculas de parafinas na interface sólido-líquido, este ancoramento funciona como um obstáculo ao escoamento do fluido provocando um aumento na velocidade de rotação das moléculas.

Ao se adicionar C22 o comportamento muda completamente a depender do modo como as moléculas são excitadas. Para a excitação vertical em 3gL^{-1} a polarização cai bruscamente voltando a valores próximos aos iniciais em 5gL^{-1} . Com excitação horizontal a polarização se apresenta diretamente proporcional à concentração de petróleo descrevendo um comportamento perfeitamente ajustável por uma função linear, como mostra a Figura 7.13 (B).

Um fato que deve ser pontuado é que, qualquer que seja o modo de excitação das moléculas, o valor da polarização a 3 g.L^{-1} não sofre modificações significativas quando a C22 é adicionada. A ideia que se tem, mais uma vez, é que nesta concentração ocorrem mudanças estruturais no fluido que precisam ser melhor investigadas em trabalhos futuros.

Este fato é mais uma vez observado com relação às medidas de polarização por Lente Térmica. Para avaliar a distribuição de polarização molecular por absorção o perfil central foi dividido em zonas como descrito na Figura 7.14. Tal divisão tem o objetivo de avaliar a distribuição de alinhamento intermolecular em função da dispersão do plugue de amostra no sistema de fluxo. Para efeito de comparação a zona S2 corresponde à região na qual os dados PLF foram calculados.

Figura 7.14: Representação de como o sinal transiente de Lente Térmica foi dividido para melhor interpretação dos resultados.

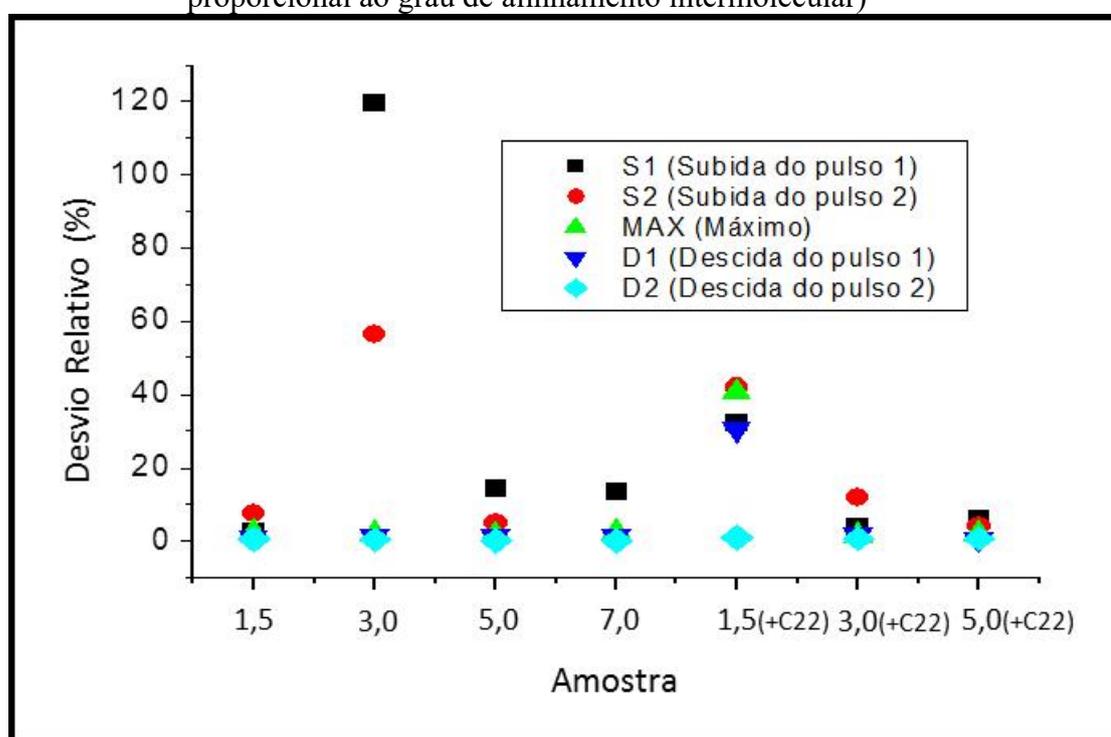


Fonte: O Autor, 2015.

A primeira coisa que se pode perceber é o fato de que a porção final da zona de amostragem (D2) apresenta aparentemente um alto grau de homogeneidade no alinhamento molecular das espécies absorvedoras e conseqüentemente das cadeias carbônicas maiores, principalmente parafinas, Figura 7.15. Tal fenômeno é intrigante uma vez que esta porção do

plugue mostrou ser mais turbulenta em trabalhos envolvendo a dispersão de corantes fluorescentes em Etilenoglicol (Watanabe, 2002). É bem possível que complexidades específicas do petróleo (dentre as quais, e principalmente, o tamanho das cadeias carbônicas) induzam a este tipo de comportamento, isto é, ao contrário do que acontece com uma rodamina dissolvida em um solvente polar e de cadeia muito pequena, as longas cadeias carbônicas do óleo se alinham com as relativamente grandes cadeias parafínicas do solvente (óleo mineral) e diminuem a intensidade do processo de difusão radial na parte final do plugue.

Figura 7.15: Polarização do fluxo de Petróleo dissolvido em óleo mineral medido por Lente Térmica (considera-se que o desvio relativo é inversamente proporcional ao grau de alinhamento intermolecular)



Fonte: O Autor, 2015.

A segunda observação pertinente é que o comportamento geral foi o mesmo independente da região do pulso de amostragem que se esteja monitorando no perfil central, observa-se, contudo diferenças com relação à amplitude do sinal principalmente com relação à amostra de petróleo a $3,0\text{gL}^{-1}$ sem adição de C22. A primeira parte da subida do pulso (S1) apresentou um desvio relativo que corresponde ao dobro do observado na segunda parte da subida do pulso (S2), de acordo com o que está sendo proposto por este trabalho isto significa que a porção S1 do plugue de amostra é significativamente mais turbulenta que S2.

Como foi citado anteriormente atrás a concentração de $3,0\text{gL}^{-1}$ parece compreender uma situação de transição na estrutura do fluido. No caso dos dados de LT pode-se perceber que sem adição extra de parafina C22 para qualquer região do plugue a concentração citada apresenta um desvio relativo de polarização muito superior aos outros (estes por sua vez não são significativamente diferentes), indicando que nesta concentração há uma desarrumação na estrutura do líquido forçando o nível de polarização das moléculas a valores muito baixos. Este resultado seria semelhante aos dados de PLF da Figura 7.13 A se não fosse o fato de que neste último o referido comportamento só é observado com a adição de C22.

Neste caso não é possível observar este desvio de comportamento mas, percebe-se uma clara tendência de diminuição da turbulência molecular com o aumento da concentração de petróleo. Esta observação por sua vez concorda com os dados de PLF com excitação horizontal, no qual se observa um acentuado aumento da polarização com o incremento da concentração de petróleo.

Outro fato concordante entre as medidas de polarização por PLF (excitação horizontal) e por absorção é o fato de que a adição de C22 ao petróleo B diminui o grau de alinhamento entre as moléculas absorvedoras na concentração de $1,5\text{gL}^{-1}$, mas este grau aumenta linearmente com o incremento da concentração.

Mais uma vez é possível relacionar este fenômeno com o ancoramento de moléculas parafínicas nas paredes do duto. Em baixas concentrações as moléculas têm maior possibilidade de “rodar” ao se chocarem com as moléculas ancoradas, no entanto, quando a concentração de petróleo aumenta o incremento proporcional de moléculas grandes comprimem os cromóforos impedindo-os de rotacionar com a mesma liberdade.

7.4.1- O estado da técnica de determinação do alinhamento intermolecular.

Atualmente a técnica utilizada para determinação do alinhamento intermolecular em fluxos líquidos é a Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (Lakovicz, 1983; Kenyon, 1991) colocar outros mais recentes do Lablaser). Em linhas gerais, a instrumentação empregada em espectroscopia fluorescente não difere muito dos demais métodos óticos de análise e já foi explicitada na seção 4.3.2. Como já foi demonstrado a grande diferença está na utilização de luz laser verticalmente polarizada como fonte de excitação e de polarizadores capazes de selecionar o plano de polarização da fluorescência emitida pela amostra ou de sondas fluorescentes presentes nela. Medindo-se a intensidade da fluorescência emitida em função do seu plano de polarização o grau de alinhamento intermolecular pode ser inferido

calculando-se a polarização e/ou a anisotropia das sondas fluorescentes em fluxo com as equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

Esta técnica já demonstrou eficiência na determinação da tensão interfacial dinâmica sólido-líquido em materiais utilizados na fabricação de mostradores de cristais líquidos (Quintella, 2003b), na avaliação do processo de dispersão em sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) (Quintella, 2004a), e na detecção de alterações químicas nas paredes internas de células empregadas no escoamento de microfluxos (Quintella, 2004b). No entanto alguns inconvenientes estão associados a esta técnica. Em primeiro lugar deve-se considerar que as medidas de polarização só apresentam significado físico se o tempo de vida do estado excitado da sonda fluorescente for da mesma ordem de grandeza do seu período rotacional, isto porque após absorver a radiação proveniente do laser é natural que as moléculas rotacionem devido à energia cinética intrínseca do sistema. Caso o período rotacional das moléculas dure muito mais tempo do que o seu estado excitado (ou muito menos tempo) é de se esperar que ao voltar ao estado fundamental as espécies excitadas emitam luz com o plano de polarização diferente do fóton absorvido mesmo que o fluxo seja altamente laminar. Como consequência esta técnica exige um controle rigoroso da viscosidade do fluido, o que normalmente é feito ajustando-se a temperatura do sistema por meio de termostatos e sistemas de refrigeração, que além de aumentarem os custos aumentam a complexidade dos ensaios e o número de variáveis que precisam ser controladas. O segundo fato a ser levado em consideração é que as moléculas ao serem excitadas precisam ter alto rendimento quântico fluorescente, o que normalmente inviabiliza a utilização de fluoróforos naturais, mais uma vez aumentando os custos, pela necessidade de utilização de corantes com estrutura molecular modificada e alto grau de pureza, e a complexidade dos ensaios pela necessidade de se adicionar estes corantes, nem sempre solúveis em quantidades apreciáveis, às amostras.

Além da PLF outras técnicas e sistemas são comercializados com vistas a investigar propriedades anisotrópicas em fluidos e outros materiais amorfos e cristalinos. Por exemplo, o “Sistema Baseado em Laser para Identificação de Características Moleculares” (Dantus, 2009) apresenta um sistema laser para identificação, caracterização, síntese e modificação de enantiômeros com pulsos de laser. Utiliza em alguns casos um *¼ wave plate* com um ou mais pulsos modeladores. Todavia o sistema, bem como o método descritos, são utilizáveis para caracterizar a atividade ótica dos enantiômeros, e não a polarização ou anisotropia de moléculas em fluxo. O *¼ wave plate* é utilizado para converter luz laser vertical/horizontalmente polarizada em luz circularmente polarizada o que caracteriza a

técnica básica utilizada como dicroísmo circular. Os pulsos de luz polarizada são utilizados para selecionar as moléculas que serão dissociadas e não necessariamente para identificar a sua orientação espacial.

O “Sistema de Microscopia Polarizada para Aquisição de Imagens em Infravermelho” (Lee, 2008) provê tecnologia para obtenção de imagem microscópica da vibração molecular, visando um sinal microscópico dependente da polarização não linear obtida focalizando e fazendo varredura espacial com um feixe multilinha em uma amostra. A técnica básica utilizada é o espalhamento Raman de um laser emissor de radiação infravermelha provocada pela ressonância vibracional molecular.

O “Sistema para Medida de Força usando Polarimetria Ótica” (Mackey, 2004) mede a mudança transiente de força estática e dinâmica em tensão e compressão de materiais. Usa mudanças nas propriedades óticas a nível molecular de um polímero ou material cristalino birrefringente. O sistema e método descritos neste trabalho se referem a modificações nas propriedades ondulatórias de um feixe laser quando este atravessa uma amostra com propriedades birrefringentes. Sob tensão ou compressão mudanças estruturais no material, a nível molecular, podem ser percebidas por meios de variações na polarização do feixe de monitoramento e quantitativamente associadas à força aplicada sobre o material responsável pela sua tensão ou compressão. Como pode ser percebido este sistema se baseia numa medida direta das propriedades do feixe laser, além disto não existe um laser de excitação nem escoamento de fluido, é própria força exercida sobre a amostra que modifica as propriedades da luz.

O “Sistema para Diagnóstico Rápido de Materiais Óticos” (Schubert, 2007) usa a elipsometria para medir a polarização de um feixe de luz refletido por ou transmitido através de um material. Um ou mais elementos de uma Matriz Mueller são determinados pela variação da polarização da luz incidente. Com base nas relações de simetria dos vários elementos da Matriz Muller duas ou três dimensões de arranjos atômicos ou moleculares são determinados. Muito embora o sistema descrito possa ser utilizado para caracterizar propriedades anisotrópicas como quiralidade este não utiliza luz laser nem pode ser aplicada a fluidos em fluxo.

Um “Sistema de Microscopia de Laser de Varredura” (Ishihara, 2008) usa uma técnica fluorescente semelhante à PLF para medir a polarização e a anisotropia em células. A influência do movimento molecular numa amostra na qual podem ser observadas reações biológicas muito rápidas podem ser determinadas relacionando-as com variações de

intensidade da fluorescência (HOMO-FRET) emitida pela amostra após ser excitada por um pulso laser.

Em geral estes sistemas e técnica apresentam soluções para a determinação de propriedades anisotrópicas de fluidos, materiais amorfos ou mesmo cristalinos, mas ainda dependem de uma espécie química que interaja com a luz laser, ou outra fonte de radiação polarizada, modificando o seu plano de polarização ou emitindo fluorescência. Não existe no mercado, nem descrito na literatura científica especializada, nenhum equipamento que se proponha a medir o alinhamento intermolecular em fluxos líquidos com base na ELT. A grande inovação do sistema e método mostrado nesta tese é acoplar um dispositivo capaz de rotacionar o plano de polarização do feixe laser de excitação permitindo quantificar a fração de moléculas que estão alinhadas com o feixe durante o processo de absorção da radiação. Deste modo não é necessário que haja emissão de luz para que se avalie o grau de alinhamento intermolecular em um fluxo líquido. A única desvantagem desta técnica é o fato de que a absorção instantânea é efêmera e, portanto, não reflete com integridade o comportamento médio do fluxo. Assim sendo não se pode correlacionar medidas discretas de polarização com a dinâmica molecular da amostra analisada. Esta limitação, que era o principal motivo pelo qual as medidas de polarização e anisotropia dependiam da despolarização da fluorescência emitida, é resolvida por meio da estatística. Considerando que a medida pontual da polarização por absorção é um “instantâneo” do sistema podemos fazer medidas sucessivas ao longo do tempo e calcular a variância desta grandeza. Tanto os fluxos turbulentos quanto os laminares devem apresentar valores absolutos de polarização totalmente aleatórios, no entanto, os primeiros devem ter valores muito mais discrepantes que os últimos. Comparando a variância ou o desvio relativo das medidas de polarização com um padrão de referência submetida às mesmas condições das amostras pode-se inferir com precisão semiquantitativa o grau de alinhamento intermolecular do fluido. Por não depender da emissão de fluorescência a técnica não requer controle de temperatura e nem depende de um sensor com alto rendimento quântico fluorescente, apresentando assim versatilidade e robustez muito maiores que a técnica atualmente utilizada.

8-Conclusões

Foi planejado, construído e desenvolvido um sistema experimental capaz de detectar simultaneamente o sinal de Lente Térmica (LT) e da Fluorescência Induzida por Laser (LIF), bem como quantificar a Despolarização da Fluorescência Induzida por Laser (PLF), perfeitamente adaptado a um módulo clássico de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).

Foi desenvolvida uma metodologia de injeção de amostras de petróleo em um fluxo de óleo mineral capaz de permitir a observação de mecanismos de distribuição de massa da própria amostra bem como os efeitos provocados pela adição de quantidades conhecidas de padrões de parafinas.

Nas condições de operação a resposta do sistema em relação à concentração de petróleo é linear, tanto com relação à detecção de fluorescência quanto de lente térmica.

Como esperado os mapas de lente térmica, de fluorescência vertical e de fluorescência horizontal mostraram um perfil parabólico de distribuição de concentração compatível com um fluxo laminar.

O sistema de detecção por Lente Térmica é eficiente para amostras de petróleo em fluxo que variam linearmente com a concentração, tem resolução temporal e espacial além de ser sensível a modificações estruturais imperceptíveis à técnica fluorescente.

Os dados de validação mostram resultados positivos com relação à viabilidade de se aplicar Espectroscopia de Lente Térmica associada à espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser ao estudo da físico-química do petróleo, em especial na descrição dos processos associados ao escoamento fluido, evidenciando mudanças na distribuição de massa, viscosidade e densidade do fluido.

Foi possível concluir também que o modo de investigação, seja radiativo seja termoótico, revela propriedades distintas, mas complementares da amostra.

Foi possível constatar durante a análise dos resultados uma clara modificação no comportamento do fluxo de petróleo em função da presença de parafinas e da concentração em que estas se encontram, evidenciada pela redução do sinal LT acompanhado de um incremento na intensidade da fluorescência verticalmente polarizada. Esta informação é coerente com o que se pode esperar de uma mudança no regime microscópico do fluido, fato, ao que o autor saiba, ainda não descrito na literatura à partir de observações experimentais.

Observou-se também que a adição de parafinas provoca um aumento da componente vertical em detrimento da horizontal. Este fato caracteriza uma preferência dos fluoróforos em

fluxo por uma orientação espacial alinhada com o próprio sentido do fluxo, isto é, as moléculas fluorescentes de algum modo passam a ajustar o tempo de vida do estado excitado com o período rotacional, provavelmente por causa de uma redução na turbulência molecular, de modo que a emissão de radiação se dá no mesmo plano de polarização da absorção, seguindo uma determinada orientação preferencial.

A redução do sinal LT corrobora a ideia de que a presença de parafinas limita a liberdade rotacional dos fluoróforos de forma que uma menor quantidade de energia é dispersada na forma de calor. “Impedida” de rotacionar os processos de desativação não radiativos são preteridos e uma maior parte das moléculas são “obrigadas” a voltar ao estado fundamental emitindo fluorescência.

No caso deste trabalho, sugere-se que as moléculas dos hidrocarbonetos migrem durante o fluxo em direção às paredes dos dutos impelidas pelas tensões de cisalhamento e como consequência de sua baixa densidade.

Outro fato que foi possível constatar com base nos resultados apresentados nesta tese é que a dispersão cisalhante pode ser observada por ELT, e muito embora não possamos comprovar se este processo define ou não o crescimento de cristais parafínicos, ele definitivamente contribui para o transporte de moléculas de hidrocarbonetos de alto peso molecular em direção à camada limite.

Foi desenvolvido um sistema de detecção de LT e LIF/PLF no qual o plano de polarização do feixe de excitação pode ser ajustado tanto na direção de escoamento do fluxo quanto na direção perpendicular a este escoamento.

Muito embora os dados obtidos por intermédio deste sistema experimental não sejam conclusivos com relação à determinação das condições ideais para o surgimento de cristais de parafinas na superfície interna dos dutos de transporte, à priori, pelo menos, este aparato demonstrou ser útil para detectar mudanças no comportamento do fluido que futuramente podem ser associadas às condições de parafinação.

Foi desenvolvida uma metodologia para a determinação do grau de polarização/anisotropia da amostra de petróleo em fluxo por absorção, à partir dos dados de LT.

Esta aplicação da LT, bem como o sistema experimental e a metodologia envolvida, são inéditas na literatura, não sendo encontrados registros nas principais bases de dados bibliográficos e de registros de patentes.

Enfim, não apenas foi demonstrada a viabilidade de se utilizar detecção fototérmica em amostras de petróleo, como também se mostrou possível a adaptação de um sistema FI com detecção simultânea de fluorescência em tempo real.

8.1-Perspectivas Futuras

É bastante plausível acreditar que um maior aprimoramento do sistema experimental, novas medidas e principalmente a introdução de técnicas estatísticas mais sofisticadas, como PCA e PLS por exemplo, possam aprimorar a compreensão de alguns dos dados obtidos neste trabalho de doutoramento. Como consequência pode-se imaginar novas e mais potentes aplicações para o sistema experimental proposto neste trabalho.

Pode-se utilizar o aparato experimental construído neste trabalho associado a outras técnicas experimentais (cromatografia, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, etc.) para caracterizar amostras de óleo cru e seus derivados com base em propriedades termoópticas, medidas com alta sensibilidade através da ELT, e da quantificação, em nível de traços, de diversos componentes orgânicos e minerais. Entre as principais vantagens de se desenvolver tais métodos multidisciplinares estão:

1. A possibilidade de dosar componentes importantes do óleo, como o teor de asfaltenos e parafinas, pela modificação imposta por estas espécies nas propriedades do material;
2. Identificar a procedência deste em casos de acidentes com potencial perigo de agressão ao meio ambiente combinando a quantificação da concentração de determinadas espécies com métodos estatísticos baseados em análise multivariada.

Um outro ponto que merece ser considerado é a possibilidade de estudar, em micro escala e provavelmente *in situ*, a cinética química de reações importantes do petróleo e seus derivados relacionadas ao processo de degradação destes materiais em ambientes naturais. O conhecimento destes processos pode ser útil na predição de eventuais danos ao meio ambiente e a ecossistemas complexos nos casos de vazamentos e derramamentos. Além disto, pode-se estudar as reações relacionadas com degradação e corrosão de dutos e reservatórios, podendo ser possível através destes estudos identificar quais as condições ideais de transporte e armazenamento.

Outras propostas podem ser consideradas em relação ao aprimoramento do sistema experimental desenvolvido e das associações de técnicas experimentadas. Estas ideias consistem basicamente no desenvolvimento e adaptação de metodologias relacionadas à ELT

e LIF/PLF no estudo dos sistemas químicos passíveis de serem utilizadas na investigação do fenómeno de parafinação de fluxos de petróleo e outros fluidos complexos.

8.1.1-Montagem de um Sistema de Detecção com Arranjo de Diodo

Os efeitos da LT no feixe de prova serão monitorados em toda a sua extensão substituindo-se o conjunto fenda-detetor por um arranjo de diodos.

O sistema permitirá detectar imperfeições na propagação do feixe de prova que podem ser relacionadas com a presença de correntes de convecção, efeito Soret, e distribuição anisotrópica das moléculas absorvedoras dentre outros fatores geradores de ruído. Em outras palavras, o sistema de detecção com arranjo de diodos produz uma fotografia em tempo real da amostra durante o processo de formação da LT.

8.1.2--Estudo da Influência de Aditivos Químicos no Fluxo de Petróleo

Além dos dados relativos à composição química e ao escoamento de petróleo em condições de microfluxo (FI) descritos no tópico anterior, deverá ser também estudada a influência de aditivos como polímeros, surfactantes e parafinas nas propriedades termoóticas do óleo morto, bem como no padrão de escoamento deste fluido. O objetivo será investigar possíveis mecanismos de parafinação avaliando a relação entre estes parâmetros e o processo de formação dos depósitos parafínicos. Esta aplicação pode abrir caminho para o desenvolvimento de metodologias que visem a prevenção e/ou remediação em tubulações e no meio ambiente.

8.1.3-Aplicações de Métodos Estatísticos Multivariados

Uma proposta interessante poderá ser a utilização de metodologias de tratamento de dados baseadas em métodos estatísticos multivariados como Análise de Componentes Principais (PCA). Uma virtude destes métodos é o estabelecimento de correlações entre informações experimentais aparentemente desconexas. Possivelmente estas técnicas estatísticas poderão ser úteis no estabelecimento de novas metodologias para caracterização e identificação de amostras de petróleo e derivados baseadas na determinação de propriedades

termoólicas e de constituintes menores como íons metálicos e fluoróforos naturais como por exemplo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABROSKIN, Andrei G. et al. Thermal lens spectrometry in trace metal analysis. **Analyst**, v. 117, n. 12, p. 1957-1962, 1992.
- AGARWAL, K. M.; PUROHIT, R. C.; SURIANARAIANAN, M.; JOSHI, G. C.; KRISHNA, R. Influence of waxes on the flow properties of Bombay high crude. **Fuel**, v. 68, p. 937-939, 1989.
- AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D. P.; PILGRIM, A.; SASTRY, M. K. S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. **Int. J. Multiphase Flow**, v. 37, p. 671-694, 2011.
- ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, f.; SPEIGHT, J. G. Asphaltene characterization as function of time on-stream during hydroprocessing of Maya crude. **Catalysis Today**, v. 109, p. 162-166, 2005.
- AMADOR-HERNANDEZ, J.; FERNANDEZ-ROMERO, J. M.; DE CASTRO, MD Luque. Near infrared thermal lens spectrometry for the real-time monitoring of supercritical fluid extraction. **Talanta**, v. 49, n. 4, p. 813-823, 1999.
- Araújo, Jean C. D. **Modelagem Matemática e Simulação Computacional do Escoamento de Petróleo Parafínico em Dutos Circulares em Regime Laminar**; Recife, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.
- BAPTISTA, Mauricio S.; TRAN, Chieu D. Structural investigation of the effects of nonelectrolytes and surfactants on water by thermal lens spectrometry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 34, p. 12952-12961, 1995.
- BAPTISTA, Mauricio S. Métodos analíticos ultrasensíveis: lente térmica e técnicas correlatas. **Quím. Nova, São Paulo**, v. 22, p. 565-573, 1999.
- BASHEER, N. Shemeena et al. Thermal lens probing of distant dependent fluorescence quenching of Rhodamine 6G by silver nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 225-229, 2013.
- BHATTACHARYYA, Indrajit; KUMAR, Pardeep; GOSWAMI, Debabrata. Probing intermolecular interaction through thermal-lens spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 2, p. 262-268, 2011.
- BIALKOWSKI, Stephen. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis**. 1. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. Heat-Transfer Analogy for Wax Deposition from Paraffinic Mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 43, p. 791–803, 2004.
- BINDHU, C. V. et al. Measurement of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine B solution using a dual-beam thermal lens technique. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 29, n. 4, p. 1074, 1996.

BORDALO, Sergio n.; OLIVEIRA, Rafael C. Escoamento bifásico óleo-água com precipitação de parafinas em dutos submarinos de produção de petróleo. in: PDPETRO, 4., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: ABPG, 2007, p. 2.3.0477-1.1 - 2.3.0477-1.11

BRENNETOT, R.; GEORGES, J. Pulsed-laser mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry: comparison of the time-dependent and maximum signals with theoretical predictions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 1, p. 111-122, 1998.

BURGUER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline, **Journal of Petroleum Technology**. v. 33, n. 6, p. 1057-1086, 1981.

CABRERA, Humberto et al. Measurement of the Soret coefficients in organic/water mixtures by thermal lens spectrometry. **Comptes Rendus Mécanique**, v. 341, n. 4, p. 372-377, 2013.

CASILI, A.; SILVA, R. C.; LAAKIA, J.; OLIVEIRA, C. J. F.; FERREIRA, A. A.; LOUREIRO, M. R. B.; et al. High resolution molecular organic geochemistry assessment of Brazilian lacustrine crude oils. **Org Geochem**, v. 68, p. 61–70, 2014.

CHANLON, S.; GEORGES, J. Pulsed-laser mode-mismatched crossed-beam thermal lens spectrometry within a small capillary tube: effect of flow rate and beam offset on the photothermal signal. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 58, n. 8, p. 1607-1613, 2002.

COMEAU, Daniel; HACHÉ, Alain; MELIKECHI, Noureddine. Reflective thermal lensing and optical measurement of thermal diffusivity in liquids. **Applied physics letters**, v. 83, n. 2, p. 246-248, 2003.

CORRERA, S.; FASANO, A.; FUSI, L.; PRIMICERIO, M. Modelling wax diffusion in crude oils: The cold finger device. **Appl Math Model**, v. 31, p. 2289-2298, 2007.

DANTUS, 2009. MICHIGAN STATE UNIVERSITY. Board of Trustees (East Lansing). Marcus Dantus; Vadim V. Lozovoy. **Laser Based Identification of Molecular Characteristics**. US2009/0296744 A1, 29 nov. 2006, 03 dez. 2009.

DE BEER, T. et al. Laser-based non-fluorescence detection techniques for liquid separation systems. **Journal of Chromatography A**, v. 971, n. 1, p. 1-35, 2002.

DIRAN, M.; CHEVALLIER, V.; PROVOST, E.; BOUROUKBA, M.; PETITJEAN, D. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid depositions: structural and thermodynamic state. **Fuel**, v. 77, p. 1253-1260, 1998.

DOVICH, N. J.; HARRIS, J. M. Laser induced thermal lens effect for calorimetric trace analysis. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 6, p. 728-731, 1979.

DOVICH, N. J.; HARRIS, J. M. Thermal lens calorimetry for flowing samples. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 689-692, 1981.

DOVICH, Norman J.; NOLAN, Thomas G.; WEIMER, Wayne A. Theory for laser-induced photothermal refraction. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1700-1704, 1984.

ERSKINE, Steven R.; BOBBITT, Donald R. Obliquely crossed, differential thermal lens measurements under conditions of high background absorbance. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 4, p. 668-674, 1989.

EVDOKIMOV, I. N. Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content. **Fuel**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2005.

FAZELABDOLABADI, B.; BAHRAMIAN, A. Acoustic determination of the heavy oil thermophysical properties: Thermodynamic consistency revisited. **Fuel**, v. 102, p. 49-53, 2012.

FISCHER, M.; GEORGES, J. Use of thermal lens spectrometry for the investigation of dimerization equilibria of rhodamine 6G in water and aqueous micellar solutions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 53, n. 9, p. 1419-1430, 1997.

FISCHER, Marc; GEORGES, Joseph. Limitations arising in the study of the fluorescence quenching of rhodamine 6G by iodides using cw-laser thermal lens spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 1, p. 101-110, 1998.

FONTES, A. S. et al. Thermal lens evaluation of the presence of adulterants in brewed coffee. **Analytical Sciences**, v. 17, *Special Issue*, p. S526-S529, 2001.

FRANKO, Mladen. Recent applications of thermal lens spectrometry in food analysis and environmental research. **Talanta**, v. 54, n. 1, p. 1-13, 2001.

GENTILI, D. O.; KHALIL, K. N.; LUCAS, E. F. Avaliação de Aditivos Poliméricos à Base de Éster Fosfórico como Modificadores da Cristalização de Parafina. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 283-288, 2004.

GEORGES, J.; MERMET, J. M. Simultaneous time-resolved fluorescence and thermal lens measurements: application to energy transfer studies in europium chelates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 49, n. 3, p. 397-404, 1993.

GEORGES, J. A single and simple mathematical expression of the signal for cw-laser thermal lens spectrometry. **Talanta**, v. 41, n. 12, p. 2015-2023, 1994.

GEORGES, J. Advantages and limitations of thermal lens spectrometry over conventional spectrophotometry for absorbance measurements. **Talanta**, v. 48, n. 3, p. 501-509, 1999.

GEORGES, J.; PARIS, T. Influence of the Soret effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions. **Analytica chimica acta**, v. 386, n. 3, p. 287-296, 1999.

GEORGES, J. Investigation of the diffusion coefficient of polymers and micelles in aqueous solutions using the Soret effect in cw-laser thermal lens spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 3, p. 519-524, 2003.

GONÇALVES, Cristiane C. **Desenvolvimento da Técnica PLF e sua Aplicação para Estudos do Alinhamento Intermolecular de Sistemas Líquidos Dinâmicos**. Salvador,

2000. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

GORDON, J. P.; LEITE, R. C. C.; MOORE, R. S.; PORTO, S. P. S.; WHINNERY, J. R. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **J Appl Phys**, v. 36, p. 3-8, 1965.

HAMPTON, R. E.; MAMMOLI, A. A.; GRAHAM, A. L.; TETLOW, N.; ALTOBELLI, S. A. Migration of Particles Undergoing Pressure-Driven Flow in a Circular Conduit, **Journal of Rheology**, v. 41, p. 621–640, 1997.

ISHIHARA, 2008. ISHIHARA (Center Valley). Katashi Ishihara; Hitoshi Hatano. **Laser Scanning Microscope and Method of Use**. US 2008/0225906 A1, 28 fev. 2008, 18 set. 2008.

JAIMES, Blanca et al. A dual-beam photothermal reflection based system for thermal diffusivity measurement of optically dense liquids. **Review of Scientific Instruments**, v. 81, n. 2, p. 024902, 2010.

JEON, P. S. et al. Thermal conductivity measurement of anisotropic material using photothermal deflection method. **Thermochimica Acta**, v. 477, n. 1, p. 32-37, 2008.

JEON, P. S. et al. The measurement of thermal diffusivities for semi-infinite solids using the photothermal displacement method. **Thermochimica Acta**, v. 494, n. 1, p. 65-70, 2009.

JIANG, Zhiyu; XIANG, Yang; WANG, Jiangtao. Study of the oxidation layer on the nickel surface in 1 M NaOH solution using the in-situ photothermal spectroscopy method. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 316, n. 1, p. 199-209, 1991.

JIMÉNEZ-PÉREZ, J. L. et al. Monitoring the thermal parameters of different edible oils by using thermal lens spectrometry. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 4, p. 1396-1399, 2009.

KENYON, A. J.; MCCAFFERY, A. J.; QUINTELLA, C. M. Fluorescence depolarization as a probe of molecular dynamics within liquid jets. **Mol Phys**, v. 72, n. 4, p. 665-670, 1991.

KHAN, J. S.; IMAMOTO, Y.; KATAOKA, M.; TOKUNAGA, F.; TERAZIMA, M. Time-resolved thermodynamics: heat capacity change of transient species during photoreaction of PYP. **J Am Chem Soc**, v.128, p. 1002-1008, 2006.

KORTE, Dorota et al. Thermal lens spectrometric determination of colloidal and ionic silver in water. **International Journal of Thermophysics**, v. 32, n. 4, p. 818-827, 2011.

KURIAN, Achamma et al. Thermal lens spectrum of organic dyes using optical parametric oscillator. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 3, p. 487-491, 2003.

LAKOVICZ, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 1. Ed. New York: Plenum Press, 1987.

LEACH, R. A.; HARRIS, J. M. Thermal lens calorimetry: Application to chromatographic detection. **Journal of Chromatography A**, v. 218, p. 15-19, 1981.

LEE, K. J. et al. The measurements of thermal diffusivity dependent on temperature for pure metals by the new photothermal displacement configuration. **Thermochemica Acta**, v. 455, n. 1, p. 60-65, 2007.

LEE, 2008. KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE (Dajeon). Jae Yong Lee; Eun Seong Lee. **Imaging Apparatus for IR Four-Wave Mixing Polarization Microscopy**. US2008/0304047 A1, 26 set. 2007, 11 dez. 2008.

LEIROZ, A. T.; AZEVEDO, L. F. A. Paraffin Deposition in a Stagnant Fluid Layer inside a Cavity Subjected to a Temperature Gradient. **Heat Transfer Engineering**, v. 28, n. 6, p. 567-575, 2007.

LI, K.; AKEREDOLU, B. A.; RENEHAN, A. M.; YANG, Y.; BATZLE, M.; EVANS, R. J.; et al. Correlation of chemical and physical properties of an Alaska Heavy oil from the Ugnu formation. **Fuel**, v. 103, p. 843-849, 2013.

Lima, Ângelo M. V. **Estudo da Constituição, Dinâmica e Agregação Moleculares de Petr6leos Paraf6nicos por Espectroscopias Simult4neas de Lente T6rmica e de Fluoresc4ncia (LIFirr e LIFinstaspec)**; Salvador, 2009. Tese (Doutorado em Qu4mica). Instituto de Qu4mica, Universidade Federal da Bahia.

LOWE, R. D.; SNOOK, R. D. Sensitive spectrophotometric determination of aluminium using thermal lens spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 250, p. 95-104, 1991.

MACKEY, 2004. MACKEY (Concord Township). Jeffrey R. Mackey. **Force Measurement System Using Polarization-State Modulated Optical Polarimetry**. US2004/0129867 A1, 19 dez. 2003, 08 jul. 2004.

MADŹGALJ, Azamela; BAESSO, Mauro L.; FRANKO, Mladen. Flow injection thermal lens spectrometric detection of hexavalent chromium. **The European Physical Journal-Special Topics**, v. 153, n. 1, p. 503-506, 2008.

MARTIN-BIOSCA, Y.; GARCIA-ALVAREZ-COQUE, M. C.; RAMIS-RAMOS, G. Determination of inorganic species by thermal lens spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 342-351, 1997.

MAWATARI, Kazuma; SHIMOIDE, Koji. Reflective thermal lens detection device. **Lab on a Chip**, v. 6, n. 1, p. 127-130, 2006.

MIYAISHI, Kazuhiko; IMASAKA, Totaro; ISHIBASHI, Nobuhiko. Thermal lensing spectrophotometric analysis with ion-pair solvent extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 124, n. 2, p. 381-389, 1981.

NOLAN, Thomas G.; WEIMER, Wayne A.; DOVICH, Norman J. Laser-induced photothermal refraction for small volume absorbance determination. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 1704-1707, 1984.

PLEITEZ, M. A. et al. Photothermal deflectometry enhanced by total internal reflection enables non-invasive glucose monitoring in human epidermis. **Analyst**, v. 140, n. 2, p. 483-488, 2015.

POGAČNIK, Lea; FRANKO, Mladen. Determination of organophosphate and carbamate pesticides in spiked samples of tap water and fruit juices by a biosensor with photothermal detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 14, n. 6, p. 569-578, 1999.

QUINTELLA, Cristina M. et al. Intermolecular alignment dependence of ethylene glycol flow on the chemical nature of the solid surface (borosilicate and SnO₂). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 6, p. 780-786, 2001.

QUINTELLA, Cristina M. et al. Automated system to acquire fluorescence, polarization and anisotropy maps within liquid flows. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 31-39, 2002.

QUINTELLA, C. M.; GONÇALVES, C. C.; CASTRO, M. T. P. O.; PEPE, I. M.; MUSSE, A. P. S.; LIMA, A. M. V. Observation of the Effect of Wetting Efficiency on a Flow of Liquids Impinging on Solid Substrates by Fluorescence Depolarization. **J. Phys. Chem. B**, V. 107, P. 8511-8516, 2003.

QUINTELLA, Cristina M. et al. Fluorescence depolarization and contact angle investigation of dynamic and static interfacial tension of liquid crystal display materials. **Journal of colloid and interface science**, v. 262, n. 1, p. 221-226, 2003.

QUINTELLA, Cristina M. et al. Evaluation of transversal and longitudinal dispersion in a flow injection system by exploiting laser induced fluorescence: influence of flow-cell positioning. **Analytica chimica acta**, v. 523, n. 2, p. 293-300, 2004.

QUINTELLA, C. M.; MUSSE, A. P. S.; GONÇALVES, C. C. Fluorescence Depolarization Investigation of the Lobed Jet 90° Twists and Structural Features. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 2751-2755, 2004.

QUINTELLA, C. M.; MUSSE, A. P. S.; CASTRO, M. T. P. O.; SCAIANO, J. C.; MIKELSONS, L.; WATANABE, Y. N. Polymeric Surfaces for Heavy Oil Pipelines To Inhibit Wax Deposition: PP, EVA28, and HDPE. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 620-624, 2006.

QUINTELLA, C. M.; LIMA, A. M. V.; SILVA, E. B. Selective Inhibition of Paraffin Deposition under High Flow Rate as a Function of the Crude Oil Paraffin Type and Content by Fluorescence Depolarization: Polypropylene and High-Density Polyethylene. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 7587-7591, 2006.

RAMOS, G. Ramis et al. Ultratrace determination of metals with dithizone by thermal lens spectrophotometry. **Applied spectroscopy**, v. 42, n. 2, p. 341-346, 1988.

RAMIS-RAMOS, Guillermo. Analytical characteristics, applications and perspectives in thermal lens spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 283, n. 1, p. 623-634, 1993.

ROSENZWEIG, Zeev; YEUNG, Edward S. Laser-based double-beam circular dichroism detector for liquid chromatography. **Applied spectroscopy**, v. 47, n. 12, p. 2017-2021, 1993.

SANTANA, Érica A.; LIMA, Flávia M.; SOUZA, Auberan V.; NETO, Eduardo L. B.; JÚNIOR, Tarcílio V. D. Avaliação do uso de microemulsões na redução da tiac da parafina. in: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., 2004, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2004.

SANTOS, J. S. T.; FERNANDES, A. C.; GIULIETTI, M. Study of the paraffin deposit formation using the cold finger methodology for Brazilian crude oils. **J Per Sci Eng**, v. 45, p. 47-60, 2004.

SHARMA, D. K.; VILLAMAGNA, F.; LANGFORD, C. H. Laser thermal lensing applied to the colorimetric detection of tris-1, 10-phenanthroline iron (II) and sulfure dioxide. **Canadian journal of spectroscopy**, v. 28, n. 6, p. 181-183, 1983.

SCHUBERT, 2007. UNIVERSITY OF NEBRASKA. Board of Regentes (Lincoln). Mathias M. Schubert. **Rapid Material Optical Diagnostics**. US 2007/0229826 A1, 29 mar. 2007, 04 out. 2007.

ŠIKOVEC, Mateja et al. On-line thermal lens spectrometric detection of Cr (III) and Cr (VI) after separation by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 706, n. 1, p. 121-126, 1995.

ŠIKOVEC, Mateja; NOVIČ, Milko; FRANKO, Mladen. Application of thermal lens spectrometric detection to the determination of heavy metals by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 739, n. 1, p. 111-117, 1996.

SILVA, Wellington C. et al. Unconventional characterization of biodiesel from several sources by thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties. **Fuel**, v. 130, p. 105-111, 2014.

SIMO-ALFONSO, E. et al. On the use of mixing reactors in flow injection analysis with thermal lens calorimetric detection. **Thermochemica acta**, v. 219, p. 53-64, 1993.

SMIRNOVA, A. P.; CHERNYSH, V. V.; PROSKURNIN, M. A. Investigations of cobalt, nickel, and copper diethyldithiocarbamates using thermal lens spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 424-432, 2004.

SNOOK, Richard D.; LOWE, Roger D. Thermal lens spectrometry. A review. **Analyst**, v. 120, n. 8, p. 2051-2068, 1995.

TERAMAE, Norio et al. Pulsed photothermal refraction spectrometry using an elliptic Gaussian excitation beam. **Analytical chemistry**, v. 58, n. 4, p. 761-765, 1986.

TETLOW, N.; GRAHAM, A. L.; INGBER, M. S.; SUBIA, S. R.; MONDY, L. A.; ALTOBELLI, S. A. Particle Migration in a Couette Apparatus: Experiment and Modeling, **Journal of Rheology**, v. 42, p. 307-327, 1998.

THORNE, John B.; BOBBITT, Donald R. Comparison of Beer's law and thermal lens techniques for absorption measurements under conditions of high scattering backgrounds. **Applied spectroscopy**, v. 47, n. 3, p. 360-365, 1993.

TRAN, Chieu D.; XU, Minren. Ultrasensitive thermal lens-circular dichroism spectropolarimeter for small volume samples. **Review of Scientific Instrumentens**, v. 60, n. 10, p. 3207-3211, 1989.

TRAN, Chieu D. Principles and analytical applications of acousto-optic tunable filters, an overview. **Talanta**, v. 45, n. 2, p. 237-248, 1997.

VENTURA, M. et al. Thermal lens spectroscopy for the differentiation of biodiesel-diesel blends. **Review of Scientific Instruments**, v. 83, n. 4, p. 043902, 2012.

VENTURA, M. et al. The use of thermal lens spectroscopy to assess oil–biodiesel blends. **Fuel**, v. 103, p. 506-511, 2013.

WATANABE, Yuji N.; **Cinética e Dinâmica Molecular do Processo de Dispersão Bidimensional em Sistemas de Injeção em Fluxo (FI): Construção e Validação de um Aparato Experimental**. Salvador, 2002. 114 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

WENTZELL, Peter D. et al. Random walk simulation of flow injection analysis. Evaluation of dispersion profiles. **Analytica chimica acta**, v. 278, n. 2, p. 293-306, 1993.

WUHUA, C.; ZONGCHANG, Z. Thermodynamic modelling of wax precipitation in crude oils. Chinese. **J Chem Eng**, v.14, n. 5, p. 685-689, 2006.

XIONG, B.; WANG, W.; MIAO, X.; LIU, L.; WANG, L.; ZHOU, X.; et al. Simultaneous laser-induced fluorescence, coaxial thermal lens spectroscopy and retro-reflected beam interference detection for capillary electrophoresis. **Talanta**, v. 88, p. 168-174, 2012.

XU, Minren; TRAN, Chieu D. Thermal lens-circular dichroism detector for high-performance liquid chromatography. **Analytical chemistry**, v. 62, n. 22, p. 2467-2471, 1990.

ZÍLIO EL, PINTO UB. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos Petróleos brasileiros. **Bol Téc PETROBRAS**, v. 45, n. 1, p. 21-25 2002.