UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

MARIA LUIZA DE OLIVEIRA PEREIRA

**Asfalteno: um desafio para indústria de petróleo e a
busca de soluções pela nanociência.**

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

24/01/2018

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

MARIA LUIZA DE OLIVEIRA PEREIRA

**Asfalteno: um desafio para indústria de petróleo e a
busca de soluções pela nanociência.**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química.*

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

P436a Pereira, Maria Luiza de Oliveira
 Asfalteno: um desafio para indústria de petróleo
 e a busca de soluções pela nanociência. / Maria
 Luiza de Oliveira Pereira. - São Paulo, 2018.
 190 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Toma, Henrique Eisi Toma

1. Asfaltenos. 2. Nanomateriais. 3. Adsorção . 4.
Catálise oxidativa . 5. Fotocatálise.. I. T. II.
Toma, Henrique Eisi Toma, orientador.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a
obtenção do Título de Doutor em Ciências Química – Programa de Química.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

AGRADECIMENTOS

Muita gratidão e paz é o que sinto agora nesse momento, graças a todos aqui listados e muitos outros que passaram e contribuíram direta e indiretamente para conclusão desta tese.

Aos meus pais, agradeço por serem os melhores do mundo, sempre solícitos, carinhosos, presentes, preocupados e amorosos! Por me ensinarem o que é resiliência, algo tão fundamental ao longo do doutorado. Vocês representam tudo o que há de bom na minha vida! São minha maior alegria, porto seguro e fonte de energia. Obrigada pelo amor e apoio incondicional!

Ao Dani por me suportar e incentivar ao longo de toda essa dura jornada, por sempre lutar por mim, ser positivo (e me ensinar a ser também), pelas viagens, sopas, abraços e mimos. Pela compreensão, paciência, aprendizado, por ser esta fortaleza difícil de abalar e pelo enorme amor. Obrigada por se aventurar comigo por 10 anos já, me fazer rir, por pra cima e querer sempre mais. E ainda por cuidar de mim e querer tão bem. Muito obrigada também por sua linda família, que sempre me apoia, incentiva e zela. Merci pour tout.

Ao Daniel Grasseschi, pela orientação, mesmo que extraoficial. Pela paciência, confiança, carinho, cuidados, parceria e até pelos puxões de orelha. Dani, muito obrigada por ser um ótimo ouvinte e o melhor amigo do mundo, sem você seria muito mais difícil executar esta tese. É até difícil encontrar palavras para agradecer por tudo o que vivemos ao longo destes 4 anos, mas quero deixar aqui registrado todo o meu respeito, admiração e afeto. Sinto um orgulho e uma alegria enorme por ter você por perto. Também dedico esta tese a você.

A minha família torta, querida e muito amada, onde renovo minhas energias! Sei que posso contar com vocês, assim como vocês comigo, em especial, meus irmãos, Bia, João e Luiz. Obrigada por todos nossos momentos juntos, pelos papos, aprendizado, desabafos, favores, compreensão, paciência, bagunças, cantorias e pelos sobrinhos mais lindos do mundo, Artur e Lívia. Que venham mais! Agradeço também toda preocupação dos tios e primos (são muitos para listar), boas risadas, carinho e palavras de incentivo!

A uma surpresa que esse doutorado me trouxe: Maria Rosana, Mary Rô, Rosivalda, ... – cúmplice, parceira e louca para muitas horas, *tnks* pela amizade, bebedeiras não alcoólicas, experimentos, vídeos, aventuras e fofocas das mais variadas. E que fique!

A minha *soul sister* Su, que está sempre aqui comigo, no *matter what*, ótima para fazer rir e remediar qualquer imprevisto, aliás ensina a sambar nas mazelas da vida como ninguém, companheira de viagem e trocadora de áudios longos de mídias eletrônicas inigualável.

Aos amigos de sempre que levo para a vida toda: Paola, Pri (e Bia), Su, Bianca, Raquel, Ju, Aline, Lívia, Bott, Grazi, Ingra, Raphael, Thiago e Rodriguinho. Vocês são sensacionais! Sinto muito orgulho e admiração por todos!

As amigas queridas da turma da marmita, que tenho um carinho, consideração e admiração enormes: Paola, Lígia, Pri Mululo, Pri Fabi, Tati, Rita, Sílvia, Bárbara, Marluce, Letícia e Luciana.

Agradeço ao Prof. Dr. Rodrigo J. Corrêa, o Sal, pela amizade, disponibilidade, paciência e boas discussões sobre asfaltos e assuntos diversos.

Obrigada Stefan, pelas maluquices de cada dia, gordices e me fazer rir (de você, claro).

Ao Ivan, por perturbar e alegrar nas horas certas.

Aos amigos Cleiton e Claudia, pela boa companhia, boas risadas, viagens, churrascos e por cuidarem do Weiss.

Ao Alceu, pessoa chave no lab, ser humano de coração gigante, cuca fresca e compreensivo. Obrigada por toda sua dedicação, generosidade, desempenho e bom humor! Você sem dúvida tem uma enorme participação nesta tese. Ao Marcelo, por atender sempre prontamente aos pedidos de última hora, pela paciência e conversas sobre os mais diversos temas.

Muito obrigada a todos os técnicos e funcionários do IQ-USP, em especial ao Márcio da central analítica, que sempre me atende sorrindo e bem humorado e ajudou demais com os experimentos de urgência; a Helena, pela gentileza, cuidados, atenção e paciência, sempre disposta a ajudar, a Cris, pela enorme simpatia e a Cléo por sempre deixar o lab limpinho.

Obrigada Manuel, pelas risadas, prática de línguas, canto, papos e pela enorme paciência para partilhar um pouco do seu vasto conhecimento em espectroscopia/microscopia Raman.

Obrigada Robson por ser sempre gentil e estar disposto a ajudar e dividir seu conhecimento, por ser um cara tranquilo e dedicado.

Obrigada Julio pela solicitude, por compartilhar conhecimento e vidrarias, piadas e bons papos.

Obrigada ao Akira, esse japa gente boa, tranquilão e amigo. E obrigada Vanis, chaveirinho que veio de brinde, para trocar bons papos e risadas. Obrigada Jorge pelos passeios, gentilezas e por ser presente e participativo. Valeu Fernando pelos bons treinos e papos descontraídos e engraçados.

Obrigada Helton pela ajuda de toda hora, massagem “destravadora”, bobeiras e pela força.

A todos os amigos e colegas que fiz no IQ, dentre eles a Julie, Camila, Adriana, Jéssica, Letícia, Cinthia, Laís, o Ronaldo, Maurício e Henrique. Sempre com ótimas conversas e desabafos no corredor!

A todos os colegas do LQSN que tornam o ambiente e o dia a dia mais harmônico e agradável: Paola, Mayara, Sabrina, Daiana, Roberta, Ana, Marcos, Peru, Juan, Bill, Alex, Geovanne, Evandro, Josué, Borra, Sérgio, Bruno e todos os IC's.

To my friend Yousif, for being nice, kind, funny and crazy.

To the sweet and nice friends from McGill: Viki, Mayra, Aya, Sol, Andres, Kevin, Semanti, Siting, Cassey, Yasser and Rodrigo.

To Prof Gonzalo Cosa, from McGill, for accepting me in his lab and for the knowledge exchanged.

Ao prof Koiti por querer sempre melhorar o laboratório, torná-lo um centro de excelência e um lugar mais agradável.

Ao prof Henrique pela orientação, humanidade, pela excelente infra-estrutura de seu laboratório, disponibilidade para conversas e prontas correções dos textos enviados.

Agradeço a Capes pelo financiamento desta tese.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

EPÍGRAFE

“There’s plenty of room at the bottom” Richard P. Feynman

“Je veux d'l'amour, d'la joie, de la bonne humeur” Kerredine Soltani / Tristan Solanilla

“Falhar não é ruim. Ruim é não transformar o fracasso em impulso para a vitória. Os obstáculos são desafios, insista incessantemente.” Alejandro Jodorowsky

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

RESUMO

Pereira, M.L.O., Asfalteno: um desafio para indústria de petróleo e a busca de soluções pela nanociência. 2018. 188p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Asfaltenos são constituídos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que fazem parte de uma das classes de compostos químicos mais poluentes e carcinogênicos. São bem conhecidos por formarem inscrutações que obstruem tubulações, podendo até levar ao fechamento do poço. Estes podem constituir até 20% do petróleo, que ainda remanesce o principal recurso de energia usado em nosso planeta.

Atualmente são convertidos em asfalto e coque durante o processo de refino, através de destilação destrutiva, exigindo altas temperaturas e emitindo compostos de enxofre na atmosfera. No entanto, sua conversão em matérias-primas mais valiosas e produtos menos poluentes, por exemplo, por craqueamento fotocatalítico ou oxidativo poderia ser uma opção mais limpa e econômica.

A nanotecnologia vem sendo incorporada nas pesquisas com petróleo pelas contribuições positivas que acrescenta tanto do ponto de vista econômico como ambiental, assim como através do melhoramento e recuperação de óleos pesados. Os nanomateriais em geral possuem a vantagem de ter maior grau de dispersão e propriedades diferenciadas em relação ao *bulk*. Neste trabalho estudaram-se as interações entre os asfaltenos e diferentes nanomateriais com propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas extraordinárias, como as nanopartículas de óxido de ferro (Nmag), os híbridos de nanopartículas de ouro com óxido de grafeno reduzido (RGO@AuNP) e os nanobastões de ouro (AuNRs) respectivamente.

As interações entre asfaltenos e Nmags com diferentes ligantes passivantes ($C_8H_{20}O_4Si$ e $C_6H_{17}NO_3Si$) foram feitas através da construção de isotermas e experimentos de adsorção,

revelando os tipos de ligação que ocorrem entre esses materiais, cobertura e a capacidade adsorptiva. O recobrimento da nanopartícula e a concentração de asfalto influenciam na adsorção, sendo a interação mais forte com as Nmag livres, indicando coordenação do ferro nos substituintes dos anéis aromáticos do asfalto, tendo cobertura por monocamada. As Nmag funcionalizadas interagem por forças intermoleculares com os asfaltos, apresentando cobertura por multicamadas. Em altas concentrações de asfalto em tolueno, a adsorção foi mais efetiva para as Nmag funcionalizadas, pois a coordenação com o ferro é dificultada devido a formação de micela reversa, prevalecendo as interações hidrofóbicas. Houve uma drástica redução na temperatura de craqueamento dos asfaltos na presença das Nmag, em mais de 100°C, demonstrando seu potencial na catálise oxidativa de asfaltos.

As interações dos materiais RGO@AuNP e AuNR em filmes com asfalto foram investigadas por microscopia hiperespectral de campo escuro. Como resultado observou-se o deslocamento e o alargamento da banda de espalhamento no espectro eletrônico, indicando a ocorrência de transferência de carga entre as espécies. A partir disso, realizaram-se fotocatalises com o RGO@AuNP à temperatura ambiente sob luz visível, utilizando o 9-antraldeído como composto modelo para o asfalto. A reação levou à formação de endoperóxidos cíclicos, que sofreram clivagens com 90% de rendimento.

Por ultimo, realizou-se um estudo mecanístico utilizando um sensor fluorogênico de espécies reativas de oxigênio (ROS) para avaliar a atividade fotocatalítica do RGO@AuNP. Mostrou-se que ocorrem transferências de elétrons fotoinduzidas da AuNP para o RGO em uma escala de tempo de ~11 fs, com eficiência quântica de ~35% e que radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) podem ser gerados pelos efeitos sinérgicos da fotoexcitação do híbrido.

Palavras-chave: Asfaltos, nanomateriais, adsorção, catálise oxidativa, fotocatalise.

ABSTRACT

Pereira, M.L.O. Asphaltene: a challenge for the oil industry and the search for solutions by nanoscience. 2018. 188p. Ph.D Thesis - Graduate Program in Chemistry. Chemistry Institute, University of Sao Paulo, Sao Paulo.

Asphaltenes are composed by polycyclic aromatic hydrocarbons that belong to one of the most polluting and carcinogenic chemical classes. They are well known for forming hard scales that obstruct pipelines and may even lead to the well shut down. They can constitute up to 20% of petroleum, which still remains the main source of energy used in our planet.

At the present time, asphaltenes are converted into asphalt and coke by destructive distillation, in spite of the high cost and polluting technology involved, which employs high temperatures and releases sulfur compounds into the atmosphere. However, their conversion into more valuable raw materials, for instance, by photocatalytic or oxidative cracking using suitable catalysts, would be a better, more economic option.

In recent years, nanotechnology has been incorporated into oil research, opening new economic and environmental perspectives, including the improvement and recovery of heavy oils. In general, nanomaterials have the advantage of being better dispersed and exhibiting differentiated properties in relation to the bulk. In this study the interactions between asphaltenes and different nanomaterials exhibiting remarkable magnetic, optical, and electronic properties, such as iron oxide nanoparticles (Nmag), hybrids of gold nanoparticles with reduced graphene oxide (RGO@AuNP) and the gold nanorods (AuNRs) respectively were investigated.

The interactions between asphaltenes and Nmag with different surface-passivating ligands ($C_8H_{20}O_4Si$ and $C_6H_{17}NO_3Si$) were made by performing isotherms curves and adsorption tests, revealing the types of binding between these materials, their coverage and the adsorptive capacity. The nanoparticle coating and the asphaltene concentration influence the adsorption. The

interaction was stronger using the free Nmag, indicating coordination of the iron with the aromatic rings of the asphaltene, having a monolayer cover. Functionalized Nmags interact by intermolecular forces with asphaltenes, having a multilayer coverage. At high concentrations of asphaltene in toluene, the adsorption was more effective for the functionalized Nmags, since the coordination with the iron was hampered due to the formation of reverse micelle, prevailing the hydrophobic interactions. There was a drastic reduction in the asphaltene cracking temperature in the presence of Nmags, bigger than 100°C, showing its potential on the oxidative catalysis of asphaltenes.

The interactions of RGO@AuNP and AuNR materials with asphaltene films were investigated by dark field hyperspectral microscopy. As a result there was a shift and a broadening of the band in the electronic spectrum, indicating the occurrence of charge transfer between the species. From this, photocatalysis were performed with the RGO@AuNP, at room temperature, under visible light, using 9-antraldehyde (9-ATA) as a model compound for asphaltene. The reaction leads to the formation of cyclic endoperoxides that undergo further reactions, resulting in their cleavage, with 90% yield for the 9-ATA degradation.

Finally, a mechanistic study was carried out using a fluorogenic sensor of reactive oxygen species to evaluate the photocatalytic activity of RGO@AuNP. It was showed that photoinduced electron transfer from AuNP to RGO can occur in ~11 fs time scale, with a quantum yield of ~35%, and superoxide radicals anions ($O_2^{\bullet-}$) can be generated by synergistic effects after the hybrid photoexcitation.

Keywords: Asphaltene, nanomaterials, adsorption, oxidative catalysis, photocatalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM: Microscopia de força atômica

APTS: 3-amino-propil-trimetoxisilano.

AuNP: Nanopartícula de ouro

AuNRs: Nanobastões de ouro

BC: Bacia de Campos

BS: Bacia de Santos

CB: banda de condução

ccd: Dispositivo de carga acoplada

cmc: Concentração micelar crítica

CTAB: Brometo de cetiltrimetilamônio

CFC: cúbica de face centrada

CG: Cromatografia gasosa

GO: Óxido de grafeno

HOPG: Grafite pirolítico altamente orientado

HPLC: Cromatografia líquida de alta eficiência

LSPR: Ressonância plasmônica localizada em superfície

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MHCE : Microscopia Hiperespectral de campo escuro

Nmag: Nanopartículas magnéticas

Nmag@TEOS: Nanopartículas magnéticas funcionalizadas com tetraetilortosilicato

NPs: Nanopartículas

OA: ácido oleico

PAHs: hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PeT: transferência de elétrons fotoinduzida

r.a.: razão de aspecto

RGO: óxido de grafeno reduzido

TA: temperatura ambiente

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

T_i/T_f: Temperatura inicial e final.

UV-vis: Ultravioleta-visível

SERS: Espalhamento Raman intensificado por superfície

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelos mais recentes de estruturas propostas para asfaltenos, tipo ilha (A), ⁴ (B) ¹⁶ e tipo arquipélago (C). ¹⁷	32
Figura 2: Modelo Yen-Mullin para o asfaleno, estrutura molecular e coloidal dominante. ¹⁹	33
Figura 3: Precipitação e deposição de asfaltenos em instalações durante o processo de produção (adaptada da referência 24)	34
Figura 4: Na ordem: Vitrais da catedral de Milão finalizado em 1480; Cálice de Licurgo, confeccionado por artesãos romanos, que retrata a história mitológica do rei Licurgo, que está preso a um emaranhado de videiras como um castigo pela traição cometida a Dionísio; ³⁷ Solução coloidal de ouro sintetizada por Faraday. ³⁹	38
Figura 5: Espectro de extinção de nanopartículas de ouro: absorção e espalhamento da luz verde em 521 nm....	39
Figura 6: Representação da célula unitária de uma estrutura de rede cúbica de face centrada.	40
Figura 7: Estruturas, formas e esquemas ilustrativos de AuNPs (adaptada da referência 46).	40
Figura 8: Processo das oscilações coerentes dos elétrons induzidos por radiação eletromagnética em nanopartículas metálicas.	41
Figura 9: (A) Modos de polarização dipolar e quadrupolar; (B) Gradiente de cores em suspensões contendo AuNPs de diferentes tamanhos e (C) perfil espectral de extinção de nanopartículas esféricas de diferentes tamanhos (Adaptada da referência 48).	43
Figura 10: Modos de polarização em um bastão (esquerda). Espectros UV-Vis do acompanhamento da formação de nanobastões de ouro, que conforme alongados têm os picos de LSPR deslocados para o vermelho (direita). ⁵²	44
Figura 11: Distribuição do campo elétrico gerado pela radiação de nanopartículas de diferentes formas (Adaptado da referência 55).	45
Figura 12: Espectros UV-Vis calculados de extinção (preto), absorção (vermelho) e espalhamento (azul) de nanocristais de prata ilustrando o efeito da forma nas características espectrais: a) esfera, b) cubo, c) tetraedro e d) octaedro (Adaptada da referência 46).....	46
Figura 13: Possíveis tipos de catálise utilizando nanopartículas plasmônicas (adaptada da referência 67).....	48
Figura 14: Estruturas do grafeno (A) monocamada, (B) bicamada, (C) 3D – grafite e exemplos de moléculas do asfaleno ⁴ (D)-(F).....	51
Figura 15: Espectros Raman do grafeno ⁸¹ (esquerda) e do asfaleno ⁸⁰ (direita) ambos usando o comprimento de onda do laser em 514,5 nm.	52
Figura 16: Espectro Raman de <i>quantum dots</i> de grafeno (adaptada da referência 86).	53
Figura 17: Estruturas cristalinas da hematita (esquerda) e magnetita (direita). ⁹⁷	54

Figura 18: Função utilizada para os ajustes dos espectros de espalhamentos analisados por MHCE.	65
Figura 19: Ajuste para um espectro de uma partícula vermelha.	65
Figura 20: Esquema de síntese de nanopartículas magnéticas pura e funcionalizadas.	67
Figura 21: Diferentes soluções de asfaltenos usadas nas isotermas de adsorção.	71
Figura 22: Esquema das etapas e reagentes usados na síntese dos AuNRs.	72
Figura 23: Porta-amostra utilizado nos experimentos de fotocatalise.	77
Figura 24: Amostras de asfaltenos da Bacia de Santos (esquerda) e da Bacia de Campos (direita).	79
Figura 25: Espectros de absorção das soluções de asfaltenos BC e BS, 20 mg.L ⁻¹ em tolueno, na região do UV-Vis-IRP.	81
Figura 26: Espectros de perda de massa (%) <i>versus</i> temperatura (°C) dos asfaltenos BC e BS sob atmosfera de N ₂ , T _i = 25°C, T _f = 1000°C e taxa de aquecimento = 10°C.min ⁻¹	82
Figura 27: Espectros de infravermelhos dos asfaltenos BC (acima) e BS (abaixo).	84
Figura 28: Espectro de Massas Maldi-TOF-TOF dos asfaltenos BC (acima) e BS (abaixo), modo refletor.	86
Figura 29: Espectro de RMN ¹ H do asfalteno BS em clorofórmio deuterado, realizado em espectrômetro da Bruker 800 MHz e a tabela com os principais deslocamentos químicos.	88
Figura 30: Espectro vibracional das Nmag_puras com o assinalamento das bandas no gráfico. No detalhe ao lado a representação da partícula e sua superfície.	90
Figura 31: Histograma de distribuição de tamanho das Nmag_puras.	90
Figura 32: Espectro vibracional das Nmag@TEOS com o assinalamento das principais bandas em destaque, referentes ao TEOS no gráfico. No detalhe ao lado a representação da partícula e sua superfície.	91
Figura 33: Imagens das Nmag@TEOS, feitas por microscopia eletrônica de transmissão.	92
Figura 34: Espectro vibracional das Nmag@TEOS_APTS com o assinalamento das principais bandas referentes ao APTS destacados no gráfico. No detalhe ao lado e acima, a representação da partícula e sua superfície, abaixo, a imagem por TEM.	92
Figura 35: Espectros vibracionais do ácido oleico, Nmag@OA e Nmag_pura (ordem de cima para baixo), com o assinalamento de bandas mais relevantes para cada partícula em destaque. Acima dos espectros, a representação da Nmag@OA e sua superfície.	93
Figura 36: Imagens das Nmag@OAs obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.	94
Figura 37: Espectro de extinção de nanopartículas de ouro em água medido na região do UV-Vis, ao lado, a cor da solução ao final da reação.	95
Figura 38: Micrografias de MEV de filmes de AuNPs feitos por <i>dropcasting</i> sobre HOPG. Abaixo: Histograma de contagem <i>versus</i> tamanho de partículas (nm) das AuNPs e ao lado as informações estatísticas quanto a contagem e tamanho.	96

Figura 39: Espectros eletrônicos dos AuNRs com adição de 0,10 mL de AgNO ₃ , medidos ao final da reação e após duas semanas. No detalhe, a foto da solução no final da reação.	97
Figura 40: Micrografias de MEV usando substrato de HOPG de um filme de AuNRs sintetizado com adição de 0,10 mL de AgNO ₃ . Histogramas de contagem x tamanho (nm) dos AuNRs (acima, medida da dimensão da banda transversal e abaixo da longitudinal). Ao lado, as informações estatísticas referentes a contagem e ao tamanho dos AuNRs	99
Figura 41: Representação da interação dos íons Ag ⁺ com as faces 110 e 100 e crescimento da face 111 na formação de AuNRs.	101
Figura 42: Imagens topográficas de AFM do GO (A) e do RGO@AuNP (B).	101
Figura 43: Espectros Raman do GO (curva em azul) e do RGO@AuNP (curva em vermelho) adquiridas em $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ (A); Difração de raio-x do RGO@AuNP (curva vermelho-escura), GO (curva azul) e AuNP (curva vermelha) (B); Imagens hiperespectral (canto esquerdo superior) e óptica (inferior) de campo escuro e espectro de espalhamento (canto direito superior) dos pontos selecionados e micrografia do MEV e histograma da distribuição de tamanho de partícula (D) do RGO@AuNP.	102
Figura 44: Espectros eletrônicos do asfalto em tolueno em diferentes concentrações (A). Gráficos de absorvância <i>versus</i> concentração para dois comprimentos de onda (287 e 400 nm) de soluções de asfalto em tolueno de 0-50 mg.L ⁻¹ (B) e 0-200 mg.L ⁻¹ (C).	105
Figura 45: Espectros de fluorescência estacionária do asfalto BS ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$; solvente: tolueno). Abaixo: Gráficos de Intensidade (u.a.) x Concentração (mg.L ⁻¹) em $\lambda_{\text{em}} = 503 \text{ nm}$ (esquerda) e 537 nm (direita).	108
Figura 46: Teste de afinidade: Asfalto adsorvido (mg.L ⁻¹) x Nmag (mg) em concentrações iniciais de asfalto de 20 mg.L ⁻¹ (esquerda) e 40 mg.L ⁻¹ (direita).	112
Figura 47: Curvas cinética de adsorção de asfaltos em Nmag: Asfalto adsorvido (mg.L ⁻¹) x tempo (min).	114
Figura 48: Curva cinética de adsorção de asfaltos em Nmag_pura com ajuste de curva exponencial.	115
Figura 49: Equações dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.	117
Figura 50: Isoterma de adsorção das Nmag_puras, ajustada pelo modelo de Langmuir e Freundlich. Dosagem: 5 g de NPs/L de solução de asfalto (concentrações: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 100, 200 mg.L ⁻¹), área superficial específica estimada da Nmag $\approx 40\text{-}50 \text{ m}^2/\text{g}$. ¹¹	118
Figura 51: Isotermas de adsorção das Nmag@TEOS (acima) e Nmag@TEOS_APTS (abaixo), ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Dosagem: 5 g de NPs/L de solução de asfalto (concentrações: 10, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 80, 100 e 200 mg.L ⁻¹).	119
Figura 52: Representação de uma micela de asfaltos. Sendo a micela normal com a parte aromática (polar) voltada para fora e a alifática (apolar) para dentro e a micela reversa quando a parte alifática está para fora e a aromática para dentro.	122

Figura 53: Possíveis interações nas moléculas de asfalto: Proposta de auto-montagem supramolecular (por dinâmica molecular) de asfaltos mostrando diferentes mecanismos de associação (Adaptada da referência 5).	125
Figura 54: Descrição das possíveis interações que ocorrem entre os asfaltos e as nanopartículas magnéticas pura e funcionalizadas.	126
Figura 55: Curvas de análise termogravimétrica na ordem de cima para baixo: Asfalto BS livre, adsorvido nas Nmag_puras e das Nmag_puras livres. sob atmosfera de ar sintético, $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.	126
Figura 56: Curvas de análise termogravimétrica da mistura física 50 % m/m do asfalto BS e da Nmag_pura sob atmosfera oxidante, $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.	128
Figura 57: Curvas de análise termogravimétrica da Nmag@TEOS, $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.	129
Figura 58: Curvas de análise termogravimétrica na ordem de cima para baixo: Asfalto BS livre, Nmag@TEOS_APTS, com asfalto adsorvido e a mistura física da partícula e asfalto (50 % m/m), $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.	130
Figura 59: Imagens do RGO@AuNP: (A) MEV; (B) óptica de campo escuro e (C) espectros de espalhamento de pontos selecionados na imagem B. Imagens de AuNP livres: (D) MEV, (E) óptica de campo escuro e (F) espectros de dispersão de pontos selecionados na imagem E.	133
Figura 60: Imagem AFM de um filme de asfalto depositado sobre HOPG (A), Imagem óptica de campo escuro (B) e espectros de espalhamento de pontos selecionados na imagem B (C) de um filme de asfalto depositado em uma lâmina de vidro; Imagem óptica de campo escuro de um filme de RGO@AuNP com deposição de asfalto (D), imagem hiperespectral de campo escuro, onde os canais RGB são escolhidos para espalhamento em 630, 531 e 446 nm respectivamente (E) e espectros de espalhamento dos pontos selecionados na imagem E (F).	137
Figura 61: (A) Cromatograma após 24h de reação e (B) esquema de formação do produto de fotooxidação do 9-ATA na superfície do RGO@AuNP sob iluminação na região do visível;(C) Espectro de massa do produto formado em $t_R = 24,8$ min (89%), mostrando o pico do íon molecular em m/z 391 e os fragmentos correspondentes em m/z 279, 167, 149, 113, 71, 57, e 43 com os respectivos assinalamentos.	141
Figura 62: Espectros de absorção do RGO, AuNP e RGO@AuNP, à esquerda a cor dos produtos pós-síntese; Espectros de absorção e fluorescência do H ₂ B-PMHC. A seta em preto aponta o comprimento de onda de excitação selecionado para experimentos de fluorescência, em 488 nm.	145
Figura 63: Perfil de fluorescência (acima) em acetonitrila pura (linha tracejada) e após adição de H ₂ B-PMHC 500 nM (linha sólida) sobre uma superfície de vidro contendo os filmes de RGO@AuNP (A); RGO (B) RGO@AuNP (C) sem catalisador – vidro (D) e as imagens de fluorescência (da esquerda para a direita: laser desligado, ligado e após 10 s) obtidas no microscópio TIRF (abaixo). Condições: $\lambda_{exc} = 488$ nm, potência do laser: 2mW. O esquema à direita do gráfico representa a montagem do porta-amostras para o monitoramento do sistema.	147

Figura 64: Diagrama de nível de energia das espécies envolvidas na reação de transferência de elétrons fotoinduzida e seu possível mecanismo. Os valores apresentados no diagrama foram obtidos da literatura: -3,8 a -4,5 e -1,46 a -2,16 (nível de Fermi e estado excitado das AuNPs); ¹⁸¹ -6,5 a -4,8 - a banda de valência e -3,8 a -3,3 - a banda de condução do GO/RGO; ^{182,183} -5,76 o HOMO e -3,31 o LUMO do H₂B-PMHC e; ¹⁷⁸ -4,17 o potencial redox do oxigênio ¹⁸⁴ Um esquema reacional do caminho do elétron foi proposto..... 150

Figura 65: Perfil de fluorescência de três regiões diferentes da fotocatalise do H₂B-PMHC usando o RGO@AuNP como catalisador. 152

Figura 66: Imagem hiperespectral de campo escuro de AuNRs de razão de aspecto 2,4. Espectros de espalhamento dos pontos selecionados em A (B) : Imagem hiperespectral de campo escuro de um filme de AuNRs recoberto com uma solução 20 mg.L⁻¹ de asfalto em tolueno (C) Espectros de espalhamento dos pontos selecionados em C (D). 154

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado da análise elementar de CHN e EDX (Porcentagem normalizada para o conjunto de elementos detectados).....	79
Tabela 2: Atribuição tentativa dos espectros de IV dos asfaltenos BC (esquerda) e BS (direita).....	84
Tabela 3: Percentual de asfalto adsorvidos, nas diferentes concentrações estudadas, em Nmag_pura, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS.	121
Tabela 4: Ciclos de adsorção de asfaltenos em Nmag_pura, usando soluções de 20 e 100 mg.L ⁻¹ , partindo de partículas com asfalto adsorvido igualmente (18 mg.L ⁻¹ de asfalto).....	123
Tabela 5: Medida da largura da banda plasmônica a meia altura (FWHM) de AuNP em diferentes ambientes químicos	139
Tabela 6: Posição de largura da banda dos AuNRs livres e após interagir com o asfalto nos espectros eletrônicos.....	155

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

SUMÁRIO

Introdução	31
1 Asfaltenos.....	31
2 AuNP: Histórico, propriedades e características	36
2.1 Histórico	37
2.2 Propriedades e características	39
2.3 Anisotropia: Por que diferentes formas?	44
2.4 Catálise Plasmônica.....	48
2.5 Interação de híbridos de nanopartículas de ouro e derivados de grafeno com asfaltenos.....	50
3 Nanopartículas magnéticas (Nmag)	54
Objetivos.....	57
Materiais e Métodos	58
4 Reagentes	58
4.1 Asfaltenos	59
5 Instrumentos	59
5.1 Analisador elementar	59
5.2 Analisador termogravimétrico (TGA)	60
5.3 Cromatógrafo gasoso (CG).....	60
5.4 Espalhador de luz dinâmico (DLS)	60
5.5 Espectrofotômetro no ultravioleta próximo ao visível (Uv-vis)	60
5.6 Espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	61
5.7 Espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX)	61
5.8 Espectrômetro de difração de raios X de pó (DRX)	62
5.9 Espectrômetro de Massas (MALDI-TOF-TOF).....	62
5.10 Espectrômetro de Massas acoplado a cromatografia gasosa (CG/MS).....	62
5.11 Fluorímetro	63
5.12 Microscópio de Fluorescência de Reflexão Interna Total (TIRF)	63
5.13 Microscópio de força atômica (AFM)	63
5.14 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	64
5.15 Microscópio Raman Confocal	64
5.16 Microscópio Hiperespectral de Campo Escuro (MHCE).....	64
5.17 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	66
5.18 Software Image J	66
6 Procedimento Experimental	66
6.1 Asfaltenos	66
6.1.1 Teste de Solubilidade.....	66
6.1.2 Cálculo da Absortividade Molar dos Asfaltenos (ϵ)	66
6.2 Nanopartículas magnéticas (Nmag).....	67

6.2.1	Síntese e funcionalização.....	67
6.2.1.1	Recobrimento das nanopartículas com sílica	68
6.2.2	Afinidade e cinética de adsorção	69
6.2.3	Isotermas de Adsorção.....	70
6.2.4	Saturação de adsorção	71
6.2.5	Catálise oxidativa	71
6.3	Nanobastões de ouro (AuNRs).....	72
6.4	Híbridos de óxido de grafeno reduzido e AuNP (RGO@AuNP).....	74
6.4.1	Fotocatálise do 9-antraldeído (9-ATA).....	75
6.4.2	Avaliação da atividade catalítica do RGO@AuNP	75
	Resultados e Discussão.....	78
7	Caracterização dos materiais.....	78
7.1	Asfaltenos.....	78
7.1.1	Características, análise elementar e solubilidade.....	78
7.1.2	Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).....	80
7.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	82
7.1.4	Espectroscopia no Infravermelho	83
7.1.5	Espectrometria de massas	85
7.1.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	87
7.2	Nanopartículas Magnéticas	89
7.2.1	Puras (Nmag_pura).....	89
7.2.2	Nanopartículas magnéticas funcionalizadas	90
7.2.2.1	Nmag@TEOS	91
7.2.2.2	Nmag@TEOS_APTS	92
7.2.2.3	Nmag@OA	93
7.3	Nanopartículas de Ouro (AuNPs)	95
7.4	Nanobastões de ouro (AuNRs).....	97
7.5	Híbridos de óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro (RGO@AuNP).....	101
8	Interação entre asfalto e os nanomateriais.....	104
8.1	Asfaltenos.....	104
8.1.1	Cálculo da absorvidade molar do asfalto em tolueno	104
8.1.2	Estudo de agregação	107
8.2	Nmag.....	110
8.2.1	Afinidade e cinética de adsorção	110
8.2.2	Isotermas de adsorção.....	116
8.2.3	Catálise oxidativa	126
8.3	O sistema RGO@AuNP.....	132
8.3.1	Fotocatálise.....	139
8.3.2	Avaliação da atividade catalítica do RGO@AuNP	143
8.4	AuNR	153

Conclusão	158
Perspectivas de Trabalhos Futuros	161
Referências Bibliográficas	162
Apêndice	173
A.1 Grau API114	173
A.2 Nanobastões de ouro (AuNRs)	173
A.3 Interação entre asfalto e os nanomateriais	176
A.3.1 Nmag	176
A.3.1.1 Afinidade e cinética de adsorção	176
A.4 Isotermas de Adsorção	177
A.4.1 Nmag_pura	177
A.4.1.1 Transformação de fase (maghemita – hematita)	177
A.5 Híbridos de óxido de grafeno reduzido e AuNP (RGO@AuNP)	178
A.5.1 Cálculo do tempo de transferência de elétrons no RGO@AuNP	184
Lista de anexos	189
1 Súmula Curricular	189

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

INTRODUÇÃO

1 Asfaltenos

É redundante afirmar que o petróleo é uma das comodidades mais importantes negociadas no mundo.¹ De fato, a diversidade de uso e o papel central que seus produtos exercem na vida moderna destacam globalmente a importância da indústria de petróleo na economia e políticas internacionais.

Apesar das mudanças e diversificação no espectro do consumo energético, de acordo com a WEC's, *World Energy Resources Survey* de 2016, os principais combustíveis fósseis: carvão, petróleo e gás natural ainda são abundantes e continuarão estratégicos nas próximas décadas. Com os avanços nas tecnologias de extração e recuperação de óleos de fontes não convencionais ou de difícil acesso, as reservas mundiais de petróleo estão quase 60% maiores hoje do que há 20 anos, apesar do acelerado consumo.¹

O petróleo continua sendo o principal recurso de energia usado, representando 32,9 % do consumo total de energia global¹, com uma ampla gama de aplicações. Além disso, representa um imenso reservatório de compostos químicos a ser explorado, onde estão presentes diferentes classes, como frações orgânicas de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).²

Asfaleno é a fração mais pesada e polar do petróleo, normalmente reconhecido pela precipitação com alcanos de baixa massa molecular e boa solubilidade em aromáticos. Sua composição depende da origem, mas são constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) que compreende sete ou mais anéis aromáticos no núcleo,^{3,4} com cadeias laterais alquílicas contendo diversos heteroátomos e

grupos funcionais, incluindo elementos como O, S, N, V e Ni.^{2,5-15} Sua estrutura pode ser variável, denotadas como tipo “ilha” ou “arquipélago”, demonstradas na Figura 1.¹⁶

Figura 1: Modelos mais recentes de estruturas propostas para asfaltenos, tipo ilha (A),⁴ (B)¹⁶ e tipo arquipélago (C).¹⁷

No modelo intitulado “Yen-Mullins”¹⁹ (Figura 2) foi proposto que os asfaltenos possuem estruturas moleculares e coloidais com massa molar média mais provável em torno de 750 g/mol (Da), tamanho variável de 1,5 a 5 nm,^{18,19} portanto podendo ser enquadrados como nanopartículas orgânicas existentes no petróleo.

A arquitetura do tipo “ilha” é a mais apontada como provável, com o centro policíclico aromático e cadeias alifáticas laterais, como visto por Mullins¹⁸ em imagens de alta resolução realizadas por AFM combinada à microscopia de varredura por tunelamento. Em concentrações suficientes, as moléculas de asfalto formam nanoagregados com baixo número de agregação (< 10), gerando uma pilha desordenada de aromáticos.¹⁹

Figura 2: Modelo Yen-Mullin para o asfalto, estrutura molecular e coloidal dominante.¹⁹

As características físico-químicas e o perfil destas moléculas, como tamanho, massa molecular, tipo de ligação, viscosidade e polaridade têm sido bastante investigados por causa de sua relevância no processamento do petróleo.^{7,9,12,14,15,20}

Comparado aos alcanos, os asfaltenos possuem uma deficiência de hidrogênios, encarecendo o valor final do combustível para transporte, pois para sua geração seria necessário adicionar hidrogênio ou remover coque. O aumento drástico da viscosidade de um óleo está associado ao aumento do conteúdo desta fração asfáltica, em especial à temperatura ambiente, gerando mais uma preocupação e custo operacional. A forte dependência da viscosidade com a temperatura destes materiais asfálticos é uma importante propriedade, que os torna úteis como cobertura e pavimento.¹⁶

Os asfaltenos constituem até 20% do petróleo bruto e devido a sua propriedade surfactante são considerados um dos responsáveis pela estabilização da emulsão água/óleo, principalmente pela capacidade de formar uma rede espessa estável na interface,^{2,15} tendo um

importante papel na manutenção da fluidez e características físicas gerais do óleo. Porém, quando o equilíbrio de solubilidade é rompido, com as mudanças de temperatura e pressão, podem formar precipitados e incrustações nas tubulações, gerando problemas de grandes proporções na indústria de petróleo,²¹ comprometendo a garantia de escoamento.^{21,22} Por isto, a maioria dos estudos da área são focados no melhor entendimento dos processos de agregação e precipitação de asfaltenos,^{8,9,22} uma vez que obstruem e afetam, em diferentes circunstâncias, a cadeia de produção de petróleo, desde o reservatório até a refinaria, podendo até levar ao fechamento do poço e a obstrução das linhas de armazenamento e transporte.^{7-9,13-15,23} A Figura 3²⁴ mostra algumas complicações causadas pela precipitação e deposição de asfaltenos ao longo do processo de extração de petróleo.

Figura 3: Precipitação e deposição de asfaltenos em instalações durante o processo de produção (adaptada da referência 24)

Muitos esforços têm sido realizados para eliminar os problemas causados por esta fração, como o tratamento com ácidos,^{24,25} degradação em altas temperaturas²⁶ e adsorção em nanopartículas de óxidos metálicos.^{13,27,28} Estudos de agregação²⁹⁻³² também podem melhorar a compreensão e contribuir para o desenvolvimento de métodos de prevenção mais efetivos. No entanto, atualmente, os asfaltenos ainda são convertidos em asfalto e coque por destilação destrutiva,³³ apesar da tecnologia poluente e de alto custo envolvida, empregando altas temperaturas e liberando compostos contendo enxofre na atmosfera. Essas preocupações ambientais e de sustentabilidade impulsionam os cientistas a encontrar formas inovadoras para o uso mais racional dos asfaltenos, por exemplo, convertendo-os em matérias-primas mais valiosas para a indústria química.

Nos últimos anos, a nanotecnologia tem sido incorporada nas pesquisas com petróleo, pelas contribuições positivas que pode acrescentar, do ponto de vista econômico e ambiental,^{11,27,28,34} incluindo o melhoramento e recuperação de óleos pesados.^{13,35} A interação de nanopartículas inorgânicas (NPs) e asfaltenos é um tema relevante e desafiador, que pode abrir muitas perspectivas sob o ponto de vista nanotecnológico, tanto acadêmicas como industriais.^{11,13,28} Isso pode ser justificado pelas propriedades únicas das nanopartículas, como a grande área superficial, o alto grau de dispersão e excelentes afinidade de adsorção e atividade catalítica.¹¹

Os principais estudos de nanopartículas e asfaltenos são de adsorção, deposição e interação asfaleno-partícula, a fim de removê-lo efetivamente do óleo pesado, evitando o comprometimento da garantia de escoamento.^{8,11-13,34} Por exemplo, usando diferentes tipos de nanopartículas de óxidos metálicos, como Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO e Al_2O_3 , para adsorção e craqueamento catalítico de asfaltenos.^{13,27,28,35}

A adsorção de asfaltenos em nanopartículas de óxidos metálicos (ácidas, anfóteras e básicas), seguida de sua oxidação catalítica foi estudada pela primeira vez por Nassar e

colaboradores.¹¹ Foi visto, por análise termogravimétrica, que o asfalto tem adsorção preferencial em diferentes NPs, dependente das constantes de afinidade e capacidade de adsorção. Em estudo sequencial, compararam a oxidação de asfaltos adsorvidos em nanopartículas de Ni (II), Co (II, III) e Fe (II, III), que mostraram afinidade de adsorção pelo asfalto e melhor atividade catalítica nesta ordem, mas sem grande discrepância. Em todos os casos, quanto maior a quantidade de asfaltos adsorvida, maior a atividade catalítica.¹⁰

Abdrabo e Husein converteram metais, níquel e vanádio, encontrados no petróleo, em nanopartículas de óxidos metálicos por decomposição térmica.³⁶ Este processo diminui o impacto ambiental e evita o envenenamento de catalisadores²⁵ desde que os metais, em sua forma iônica, são convertidos em NPs de óxidos dispersas no óleo pesado.

Apesar das inúmeras pesquisas, ainda há a necessidade da melhor compreensão da natureza e estrutura das moléculas de asfaltos, devido a sua grande complexidade.⁹ Em particular, há um grande interesse em sua estrutura molecular e tamanho, parâmetros críticos para prever as tendências de interação, agregação e precipitação.¹⁵

2 AuNP: Histórico, propriedades e características

As nanopartículas plasmônicas, como por exemplo, as nanopartículas de ouro (AuNPs) também podem ser uma boa opção para o craqueamento térmico dos asfaltos, dadas as suas propriedades ópticas e eletrônicas diferenciadas, como a ressonância plasmônica de superfície, onde há uma intensificação do campo elétrico no exterior próximo a superfície da partícula. Essa energia gerada pode ser aproveitada, por exemplo, nas reações de fotodegradação de asfaltos. A seguir são revisados o histórico, propriedades e características de AuNPs.

2.1 Histórico

Devido ao baixo potencial de oxidação, quando comparada a outros metais, a nanopartícula de ouro é a mais estável e amplamente utilizada para diferentes propósitos. Com sua bela coloração, sempre foi bastante empregada para fins decorativos, por exemplo, nos vitrais da catedral de Milão de 1480, mostrados na Figura 4.

O primeiro relato sobre o uso das AuNPs é datado do século IV a.C., pela confecção do famoso cálice de Licurgo (Figura 4). Mesmo sem o conhecimento na época, este objeto é composto por nanopartículas de prata e ouro em matriz de vidro com tamanho em torno de 50-70 nm. O vidro do cálice é dicróico, quando iluminado por dentro, transmite luz vermelha, mas quando iluminado sob luz direta, torna-se amarelo-esverdeado.³⁷

Em 1857, Faraday mostrou que uma variação no tamanho das partículas de ouro resulta em uma variedade de cores. Haveria também uma mudança sensível em propriedades como reflexão, refração e absorção, visto que o comprimento de onda da luz é muito grande quando comparado à dimensão dessas partículas quando irradiadas.³⁸

Buscando compreender melhor a teoria ondulatória da luz, Faraday investigou a relação entre a matéria e fenômenos elétricos, magnéticos e ópticos. O ouro, um dos metais estudados, chamou grande atenção e foi o foco do trabalho. Um dos motivos foi a coloração vermelho rubi produzida em solução por suas finas partículas (Figura 4). Descreveu-se então, pela primeira vez, a síntese e a coloração de soluções coloidais.

A solução coloidal de ouro mais estável foi sintetizada através da redução de sua solução aquosa por fósforo, utilizando dissulfeto de carbono como solvente e agente estabilizante. Segundo Faraday, o ouro estaria numa forma metálica tão finamente dispersa no líquido que não era visível ao microscópio.^{38,39}

Figura 4: Na ordem: Vitrais da catedral de Milão finalizado em 1480; Cálice de Licurgo, confeccionado por artesãos romanos, que retrata a história mitológica do rei Licurgo, que está preso a um emaranhado de videiras como um castigo pela traição cometida a Dionísio;³⁷ Solução coloidal de ouro sintetizada por Faraday.³⁹

A cor das soluções de ouro coloidais foi explicada usando a teoria eletromagnética clássica, pelo professor de física Gustav Mie em 1908. Ele calculou a absorção óptica e as propriedades de polarização e intensidade da luz espalhada por partículas nanométricas de tamanhos variáveis, em termos das propriedades ópticas macroscópicas do metal. A absorção de luz foi calculada a partir da energia perdida na forma de calor e da luz espalhada, mostrando que o espectro de extinção é função do tamanho da partícula.⁴⁰

Usando um gradiente de soluções coloidais de partículas de ouro monodispersas de diferentes tamanhos, Turkevich e Garton confirmaram experimentalmente os cálculos de Mie em 1952.⁴¹

Ao longo dos anos, diferentes sínteses de nanopartículas de ouro foram propostas, mas em 1951, John Turkevich⁴² realizou a redução do ácido tetracloroáurico com citrato de sódio a 100°C, produzindo partículas estáveis e uniformes. Esta é a metodologia mais citada e modificada desde a época até os dias atuais. O feito que mais se destacou neste trabalho foi a caracterização do material por microscopia eletrônica, que alcançava neste momento a resolução de 2 nm, podendo medir com precisão as partículas de 20 nm sintetizadas.

O autor aborda aspectos como a coloração e as propriedades catalíticas das nanopartículas. E atribui a bela cor vermelho rubi à estreita banda de absorção em torno de 520 nm, característica de soluções coloidais de ouro com partículas de diâmetro menores que 40 nm.⁴³ Um exemplo do espectro de extinção de nanopartículas de ouro pode ser visto na Figura 5.

Figura 5: Espectro de extinção de nanopartículas de ouro: absorção e espalhamento da luz verde em 521 nm.

Somente nas últimas décadas os métodos de síntese evoluíram e tornaram-se poderosos, podendo-se obter nanopartículas metálicas com qualidade, quantidade e reprodutibilidade suficiente para relacionar propriedades e formas. As condições de reação, os estabilizantes e o redutor são fatores críticos para obter uma forma particular de nanocristais de ouro.

2.2 Propriedades e características

Uma vantagem de trabalhar com material nano é que a tecnologia é miniaturizada e as propriedades químicas e físicas mudam nesse tamanho. Sabe-se que as propriedades de um material nanocristalino metálico são determinadas por um conjunto de parâmetros físicos que podem incluir além do tamanho, sua forma, composição e estrutura. Por isto é importante ter o conhecimento e o domínio destas características.

As AuNPs possuem propriedades distintas como a ressonância plasmônica de superfície (LSPR), biocompatibilidade e fácil modificação da superfície.⁴⁴ É uma plataforma ideal para sensoriamento químico, biológico e aplicação em medicina, por exemplo.⁴⁵

Como a maioria dos metais, as AuNPs cristalizam na mesma estrutura de rede, cúbica de face centrada (CFC), Figura 6. Possuem diferentes hábitos cristalinos, podendo levar a formas finais como bastões, octaedros, tetraedros, dentre outros. Na Figura 7 são mostradas algumas formas obtidas das AuNPs.

Figura 6: Representação da célula unitária de uma estrutura de rede cúbica de face centrada.

Estrutura	Forma	Esquema ilustrativo
mono-cristal	cubo perfeito/truncado	
	octaedro perfeito/truncado	
	tetraedro perfeito/truncado	
	bastão octagonal	
múltiplo-geminado	decaedro	
	icosaedro	
	bastão 5-dobras pentagonal geminado	
	fio 5-dobras pentagonal geminado	
	prato triangular/hexagonal	

Figura 7: Estruturas, formas e esquemas ilustrativos de AuNPs (adaptada da referência 46).

Uma característica muito intrigante das AuNPs, principal motivação para os estudos iniciais das mesmas, é sua cor, que pode variar com seu tamanho e forma. A nossa percepção de cor vem dos processos de interação da luz com a matéria.

Quando a onda eletromagnética incide sobre uma nanoestrutura metálica, ocorre uma separação de cargas na superfície. A superfície curva e a interação coulômbica entre as cargas dão origem a uma forte força restauradora nos elétrons de condução, fazendo-os oscilarem em ressonância com a radiação incidente (Figura 8), levando à ressonância plasmônica de superfície (LSPR), uma excitação não propagante desses elétrons.⁴⁷ A LSPR leva a intensificação do campo elétrico no interior e no exterior próximo a superfície da partícula.

Figura 8: Processo das oscilações coerentes dos elétrons induzidos por radiação eletromagnética em nanopartículas metálicas.

A fase de um campo eletromagnético incidente é praticamente constante em toda a partícula, visto que a dimensão desta é muito menor do que o comprimento de onda da luz que a irradia. Então a distribuição espacial de cargas pode ser calculada considerando a partícula em um campo eletrostático homogêneo. Esta aproximação descreve adequadamente as propriedades ópticas de nanopartículas esféricas menores que 100 nm para diferentes situações.⁴⁷

O momento dipolo induzido dentro da partícula pelo campo elétrico aplicado pode ser descrito pela Equação 1.

$$\mathbf{p} = \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$$

Equação 1

Onde E_0 é o campo elétrico da radiação incidente, ε_m , a constante dielétrica do meio (isotrópico e não absorvente) e α é a polarizabilidade da partícula, definida pela Equação 2.

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

Equação 2

Onde ε é a constante dielétrica da partícula, ε_m , a constante dielétrica do meio e a , o raio da partícula.

Sabendo-se que a constante dielétrica da partícula depende da frequência da radiação incidente, infere-se da Equação 2, que a polarizabilidade será máxima na condição de SPR, quando a constante dielétrica da partícula iguala-se a $-2\varepsilon_m$, o campo induzido atinge seu valor máximo.⁴⁷

Resolvendo as equações de Maxwell, Mie estudou a interação de ondas eletromagnéticas com pequenas esferas e deduziu a seção de choque de extinção das nanopartículas em função da sua polarizabilidade. Através de uma série de expansões chegou às expressões das seções de choque de espalhamento e absorção, que possuem a relação: $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{esp}} + \sigma_{\text{abs}}$, mostrando a dependência do tamanho da partícula em relação ao espectro de extinção, explicando a cor das AuNPs.⁴⁰

Quanto mais intensificada é a polarização ressonante, maior é a eficiência com que uma nanopartícula de metal espalha e absorve a luz. A seção de choque de extinção (σ_{ext}) é a soma das seções de choque de absorção (σ_{abs}) e de espalhamento (σ_{esp}), sendo que a eficiência da primeira é proporcional a a^3 e a da segunda a a^6 . Portanto irão contribuir de forma diferente dependendo do tamanho da partícula.⁴⁷

Por exemplo, para partículas de até 40 nm, há maior contribuição da seção de choque de absorção no espectro de extinção da partícula, mas em partículas maiores que 100 nm, a maior contribuição é de espalhamento (Figura 9).⁴⁸

Figura 9: (A) Modos de polarização dipolar e quadrupolar; (B) Gradiente de cores em suspensões contendo AuNPs de diferentes tamanhos e (C) perfil espectral de extinção de nanopartículas esféricas de diferentes tamanhos (Adaptada da referência 48).

Então, a separação de cargas que se dá pela polarização da densidade de elétrons relativa à rede de íons positivos, provê uma maior força restauradora para a oscilação de elétrons e determina a frequência e intensidade do pico de ressonância para um dado metal. A variação no tamanho da partícula afeta a polarização da superfície, alterando assim seu perfil espectral.

Para nanopartículas muito menores que o comprimento de onda da luz ($2a \ll \lambda$) ou aproximadamente $2a < \lambda_{\text{max}}/10$ somente os modos de oscilação dipolares contribuem para a seção de choque de espalhamento, mas para partículas maiores (>100 nm) pode-se observar também os modos quadrupolares, como visto pela presença de uma segunda banda acima de 700 nm no espectro de extinção, mostrado na Figura 9 A e C.⁴⁹

A oscilação coletiva dos elétrons permite o espalhamento e absorção efetivos de luz, sob uma condição ressonante, dando cor aos coloides, como os de Ag, Au e Cu que apresentam a banda de LSPR na região do visível.

2.3 Anisotropia: Por que diferentes formas?

O motivo que mais se destaca no uso de partículas de diferentes morfologias é que suas propriedades e desempenhos serão diferenciados para dada aplicação, dependendo da forma escolhida.⁵⁰

As contribuições anisotrópicas levam a outros modos de polarização, por exemplo, uma forma alongada como um bastão terá a separação de cargas de forma diferencial em dois eixos, transversal e longitudinal. Como resultado há o aparecimento de uma nova banda e o espectro eletrônico terá uma banda referente ao eixo transversal e outra ao longitudinal (Figura 10).^{51,52}

Figura 10: Modos de polarização em um bastão (esquerda). Espectros UV-Vis do acompanhamento da formação de nanobastões de ouro, que conforme alongados têm os picos de LSPR deslocados para o vermelho (direita).⁵²

Como a separação de cargas é maior no eixo longitudinal, a força restauradora dos elétrons oscilantes diminui e o pico aparece mais deslocado para o vermelho no espectro. Sua posição irá depender da razão de aspecto e das dimensões dos bastões.⁵³

Os plasmons localizados na superfície podem gerar um campo elétrico intensificado na superfície da partícula da ordem de 10^3 a 10^8 vezes maior do que o campo da radiação incidente. Dessa forma, a ressonância plasmônica de superfície atua concentrando o fluxo de

luz em determinadas regiões da nanoestrutura, que dependem da forma e do tamanho da partícula.

A separação de cargas será diferente para cada forma. Nas esferas, por exemplo, o campo elétrico será máximo na superfície. Já em bastões, o campo será intensificado nas extremidades e em cubos a intensificação ocorre nos vértices⁵⁴ (Figura 11).

Figura 11: Distribuição do campo elétrico gerado pela radiação de nanopartículas de diferentes formas (Adaptado da referência 55).

A variação no tamanho e na forma da partícula pode afetar a polarização dos elétrons da superfície e alterar seu perfil espectral de ressonância. Para formas geométricas simples, tanto a simetria da forma quanto a agudeza do vértice podem alterar a polarização da superfície e então o pico de LSPR (Figura 12).⁴⁶

A simetria da forma também pode alterar a ressonância de plasmon, quanto mais baixa a simetria, mais picos haverá no espectro, como pode ser visto na Figura 12, no caso de partículas tetraédricas e octaédricas. Além disso, afeta a intensidade dos mesmos, aumentando-a quanto mais simétrica for, devido a um dipolo mais efetivo.⁴⁶

Como mostrado na Figura 12, a forma das partículas tem grande influência no espectro de extinção das mesmas. Como discutido anteriormente, partículas esféricas apresentam somente uma banda referente ao modo dipolar. Diminuindo a simetria da partícula para um cubo, por exemplo, nota-se o surgimento de diferentes modos na região de 500 nm. O modo próximo de 500 nm é atribuído a dipolos longitudinais com concentração de cargas nas pontas

dos cubos, os modos entre 400 e 500 nm são modos dipolares com acúmulo de carga no centro das faces. Já os modos abaixo de 400 nm são quadrupolares.⁴⁶

Figura 12: Espectros UV-Vis calculados de extinção (preto), absorção (vermelho) e espalhamento (azul) de nanocristais de prata ilustrando o efeito da forma nas características espectrais: a) esfera, b) cubo, c) tetraedro e d) octaedro (Adaptada da referência 46).

Algumas características únicas são encontradas em nanopartículas metálicas anisotrópicas. Por exemplo, AuNRs possuem bandas de extinção na região do espectro visível e do infra-vermelho próximo, geometria diferenciada que gera maior realce de campo local, boa estabilidade química e biocompatibilidade. Algumas destas podem torná-los melhores candidatos a substratos SERS do que nanopartículas de ouro esféricas,⁵⁶ por exemplo, devido ao campo elétrico gerado nas pontas dos bastões, conhecido como *lightning rod effect*, que é muito maior comparado com o campo ao redor das partículas esféricas.⁵⁴

Atualmente são dois os métodos mais relevantes para síntese de nanopartículas de ouro com controle de tamanho e forma. Num deles a nanopartícula é obtida por um processo de duas etapas: formam-se pequenos núcleos esféricos, que servem de semente para sequência, onde adicionam-se mais íons Au^{+3} , diferentes agentes redutores e moléculas usadas como molde da forma desejada, conhecida como síntese mediada por semente. No outro, não aquoso, baseado no chamado processo poliol, envolve a redução térmica do sal de ouro em um solvente orgânico com alto ponto de ebulição na presença de um estabilizante polimérico.^{57,58}

A síntese de nanocristais com formas bem definidas é motivada tanto pelo potencial de aprimoramento que novos materiais podem trazer para aplicações industriais tanto para o desenvolvimento de novas tecnologias. As aplicações que estes materiais com design específicos podem ter são as mais diversas, desde catálise,⁵⁹ armazenamento de informações,⁶⁰ fotônica,⁶¹ sensoriamento (químico e biológico)⁶² até a medicina⁶³.

Devido às características diferenciadas, a expectativa é que partículas anisotrópicas possam ser usadas na fabricação de dispositivos inteligentes, como ossos artificiais, dentes, cartilagens, nanofios para circuitos eletrônicos e sensores a base de plasmons.⁵⁸

A interação de nanopartículas anisotrópicas com asfaltenos desperta interesse, visto que o campo eletromagnético concentrado nas extremidades pode levar a uma maior intensificação dos sinais de diferentes técnicas usadas para caracterizar os asfaltenos, auxiliando tanto na caracterização estrutural dos mesmos quanto na identificação das possíveis ligações com a superfície destas partículas.

Por exemplo, usando nanobastões ao invés de nanoesferas, menores potências de laser na espectroscopia Raman serão necessárias para investigar os asfaltenos, diminuindo suas reações de degradação durante as medidas e facilitando o estudo da estrutura dos mesmos.

2.4 Catálise Plasmônica

A energia dos plasmons excitados pode ser aproveitada de diferentes maneiras, devido aos processos de decaimentos radiativos e não-radiativos. O processo de amortecimento radiativo está relacionando ao decaimento dos elétrons em fótons, sendo dominante em partículas maiores que 50 nm.^{64,65} Já os não-radiativos estão relacionados aos processos de espalhamento elétron-fônon, elétron-elétron, elétron-defeitos, elétron-superfície e a criação de pares elétron-buraco, devido às transições inter e intrabandas. E são mais eficientes em partículas menores que 30 nm.⁶⁶

Assim, há basicamente três formas de utilizar a energia absorvida através da excitação dos plasmons de superfície: através da geração de estados excitados, transferência de pares elétron-buraco ou aquecimento localizado na superfície, exemplificadas na Figura 13.

Figura 13: Possíveis tipos de catálise utilizando nanopartículas plasmônicas (adaptada da referência 67)

A geração de estados excitados ocorre devido às interações do campo eletromagnético intensificado na superfície da partícula com os reagentes. Nesse mecanismo o decaimento radiativo dos elétrons em fótons é o principal responsável pela transferência de energia entre a nanopartícula e os substratos. Esse decaimento gera um efeito antena que amplifica a intensidade da radiação incidente na vizinhança da superfície, onde é gerado um número maior de estados excitados.

Na Figura 13 exemplifica-se uma situação na qual a interação entre NPs e um semicondutor, que apresenta um *bandgap* na mesma região de frequência de absorção da nanopartícula plasmônica, o que leva a uma intensificação da geração de estados excitados na região onde o campo da partícula metálica é intensificado. Esse processo pode ser empregado em células solares sensibilizadas por corantes, por exemplo. Uma vez que os corantes utilizados e as partículas metálicas absorvem na mesma região do espectro, o efeito antena das estruturas plasmônicas pode ser utilizado para geração de um maior número de moléculas de corante no estado excitado.^{68,69}

No segundo mecanismo, a excitação de transições eletrônicas inter e intrabandas leva a geração de pares elétron-buraco na nanoestrutura. Estes podem ser utilizados diretamente para reações de oxirredução com o substrato, através da transferência do elétron ou do buraco para os orbitais das moléculas.^{67,70}

Outra possibilidade é a transferência do elétron excitado para banda de condução de uma molécula ou de um semicondutor. Nesse caso a reação de redução pode ocorrer no semicondutor e a reação de oxidação na superfície metálica. A partícula plasmônica atua como um sensibilizador, diminuindo o *bandgap* do semicondutor e o semicondutor atua como um separador de cargas (Figura 13). Nesse mecanismo é essencial que a sobreposição das funções de onda da nanoestrutura e da molécula ou do semicondutor, seja suficientemente grande para que a velocidade de transferência de elétrons seja maior que a velocidade de recombinação do par elétron-buraco, diminuindo assim a resistência na interface.⁷¹ Essa estratégia pode ser aplicada em sistemas fotocatalíticos para geração de H₂^{72,73} e fotodegradação de poluentes, por exemplo.

O terceiro mecanismo de transferência de energia é baseado no decaimento não-radiativo elétron-fônon e o posterior decaimento térmico dos fônons excitados, levando a geração de um intenso fluxo de calor localizado em intervalos de tempo curtos. Dessa forma,

pode-se ter o controle espacial e temporal da taxa de aquecimento em função da irradiação da nanoestrutura. Esse fluxo de calor pode ser utilizado para a realização de reações orgânicas convencionais com o controle mais preciso da taxa de aquecimento. Assim, reações secundárias podem ser minimizadas, aumentando o rendimento dos processos. Essa abordagem vem sendo utilizada para reações de decomposição de poluentes orgânicos,⁷⁴ reações de retro Diels-Alder⁷⁵ e reforma a vapor de etanol, gerando H_2 .⁷⁶

A excitação dos plasmons de nanoestruturas apresenta uma série de vantagens, como a conversão mais eficiente de energia solar em energia química. Devido às altas estabilidades fotoquímica e térmica e as altas seções de choque de extinção das nanopartículas, que são em média cinco ordens de grandeza maiores que as seções de choque dos corantes utilizados usualmente.⁵⁴ Além da fácil manipulação das propriedades químicas e físicas dos nanomateriais através da alteração da composição, tamanho, forma e funcionalização.

Contudo, há certos contrapontos. Os mecanismos de transferências de elétrons e energia entre materiais plasmônicos e substratos não são completamente conhecidos, dificultando a criação de sistemas específicos e que apresentem maior rendimento. Há uma carência de técnicas para determinar a temperatura da superfície, por exemplo, e de estudos cinéticos dos processos em superfície. Portanto é um campo com uma ampla gama de estudos e possibilidades.

2.5 Interação de híbridos de nanopartículas de ouro e derivados de grafeno com asfaltenos.

Ainda não há relatos na literatura sobre esse tipo de interação, porém esta pode ser bastante interessante visto a similaridade dos asfaltenos com materiais bidimensionais, como o grafeno e o óxido de grafeno (GO). Ambos são reconhecidos por sua boa atuação como

substratos SERS⁵⁶ e sua grande possibilidade de aplicação em dispositivos eletrônicos.^{77,78} Na Figura 14 são mostradas algumas destas estruturas.

Hu et al. sintetizaram um híbrido de nanobastões de ouro (AuNRs) e óxido de grafeno (GO) e conseguiram intensificar o sinal SERS de moléculas de corantes aromáticos. Os AuNRs atuam como substratos SERS, enquanto o GO ajuda na concentração das moléculas próximas aos nanobastões, devido a sua alta capacidade de adsorção.⁵⁶

Figura 14: Estruturas do grafeno (A) monocamada, (B) bicamada, (C) 3D – grafite e exemplos de moléculas do asfalto⁴ (D)-(F).

Um fato interessante a ser ressaltado, que motivou o estudo desta classe de materiais nessa tese, é a semelhança dos espectros Raman do asfalto com os do grafeno e do GO, com a presença das bandas D (1350 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) presentes em todos, características de materiais gráfiticos, mostradas na Figura 15.^{15,79-82}

Figura 15: Espectros Raman do grafeno⁸¹ (esquerda) e do asfalteno⁸⁰ (direita) ambos usando o comprimento de onda do laser em 514,5 nm.

O espectro Raman do grafeno depende de fatores como: tipo das bordas (*armchair* ou *zigzag*), número de defeitos e quantidade de carga elétrica (elétrons ou buracos) presente no grafeno.^{81,83,84}

Malard et al.⁸¹ avaliaram as mudanças que aparecem na banda G do espectro Raman do grafeno em função de mudanças no nível de Fermi, que ocorrem após tratamento eletroquímico. E essas mudanças são atribuídas a dependência do processo elétron-fônon na posição do nível de Fermi. Um comportamento similar pode ser esperado da dopagem química de grafeno, onde espécies doadoras ou receptoras ligadas ao grafeno induzem uma mudança no nível de Fermi.

Já a banda D está relacionada a defeitos no grafeno, sendo considerada como uma banda de desordem. Nesse caso o tipo de borda, a ligação de diferentes espécies nos carbonos das bordas e a presença de carbonos com diferentes cargas influenciam na forma da banda D.⁸⁵ Assim, pode dar informações sobre funcionalização e defeitos nas bordas.

Recentemente uma nova classe de derivados de grafeno com propriedades químicas e eletrônicas diferenciadas tem sido estudada, os *quantum dots* de grafeno. Apresentando apenas uma camada de grafeno, porém com dimensões de 1 a algumas dezenas de

nanômetros, podem ser um análogo interessante ao asfalto. Também apresentam banda D e G, Figura 16, além de absorção e luminescência similares aos asfaltos.⁸⁶⁻⁸⁸

Figura 16: Espectro Raman de *quantum dots* de grafeno (adaptada da referência 86).

A associação de materiais bidimensionais com nanopartículas de ouro mostram inúmeras possibilidades de estudos e interações. Experimentos similares podem ser conduzidos com os asfaltos, de forma a testar sua capacidade em aplicações eletrônicas e/ou como substrato SERS. Além disso, poderão trazer novas informações que ajudem na interpretação desta classe de compostos.

Quando suportada em materiais bidimensionais, como o grafeno e seus derivados, as propriedades catalíticas das AuNPs, por exemplo, podem ser aprimoradas, devido à alta área superficial, estabilidade química e térmica e a influência dos *bandgaps* ajustáveis de materiais como o grafeno.^{89,90} O *bandgap* dos derivados químicos de grafeno pode ser modulado pelo seu grau de oxidação ou dependendo a qual metal ou óxido metálico está ligado,⁹¹ fornecendo melhores semicondutores para fotocatalise de tratamento de água⁹² e dispositivos de armazenamento de energia, por exemplo.⁹³ Nos materiais híbridos de óxido de grafeno e AuNP (GO@AuNP), por exemplo, a folha do óxido de grafeno pode atuar como receptor de elétron ou buraco, aumentando o número e o tempo de vida dos pares elétron-buraco.^{90,94} Foi relatado na literatura que este tipo de híbrido teve maior atividade catalítica do que as AuNPs livres na redução da o-nitroanilina a 1,2-benzenodiamina, além de atuar como melhor substra-

to SERS para estas moléculas.⁹⁵ Wang et al. relataram a atividade catalítica de RGO@AuNP na oxidação do p-aminotiofenol em p,p'-dimercaptoazobenzeno, envolvendo a geração de espécies reativas de oxigênio.⁹⁶

3 Nanopartículas magnéticas (Nmag)

A magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são ditas como as formas mais comuns de óxidos de ferro. A primeira também é conhecida como pedra de Hércules ou óxido de ferro preto e exibe o magnetismo mais forte do que qualquer óxido de metal de transição.⁹⁷

As estruturas cristalinas da hematita, onde os íons de oxigênio estão em um arranjo hexagonal compacto, com os íons Fe (III) ocupando sítios octaédricos e da magnetita, onde os íons de oxigênio estão em um arranjo cúbico compacto, são mostradas na Figura 17.⁹⁷

Figura 17: Estruturas cristalinas da hematita (esquerda) e magnetita (direita).⁹⁷

O Fe_3O_4 pode ser reescrito como $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ no caso da magnetita. Os íons Fe (II) e Fe (III) apresentam estruturas eletrônicas d^6 e d^5 respectivamente. Os interstícios octaédricos tendem a ser ocupados pelo menor átomo, no caso o que possui a maior carga. Porém no caso do ferro, os íons Fe (II), mesmo sendo maiores, ocupam os sítios octaédricos, pois apresentam maior energia de estabilização do campo cristalino do que os íons Fe (III) e isso acaba invertendo o espinélio.⁹⁸

Faraji e colaboradores⁹⁹ destacam em seu artigo de revisão a importância do controle do tamanho, forma, superfície e distribuição de tamanhos destas nanopartículas e como suas propriedades são dependentes destas características. Há diferentes maneiras de preparar as Nmags, como pelos métodos de co-precipitação química, microemulsão e decomposição térmica. Apesar de algumas nanopartículas monodispersas serem sintetizadas por estes métodos, seu controle é geralmente desafiador.

As nanopartículas magnéticas, em especial a magnetita e a maghemita são muito atrativas em diferentes áreas,^{34,100} devido ao alto grau de dispersão, baixa toxicidade e elevada disponibilidade de área superficial externa, além de propriedades interessantes, como a hipertermia¹⁰¹ e por poderem formar monodomínios magnéticos (superparamagnetismo).¹⁰² Estas características podem ser relevantes nas interações com os asfaltenos, levando a uma separação e clivagem menos poluente e mais eficientes deste material.

Nassar e colaboradores³⁴ investigaram o uso de nanopartículas de Fe_3O_4 como adsorventes e catalisadores na oxidação de asfaltenos termicamente craqueados oriundos de resíduos de destilação de óleos de areias betuminosas. Verificou-se que quanto menor a massa molecular dos asfaltenos, maior a cinética de adsorção e que na presença das NPs, a temperatura de craqueamento dos asfaltenos foi diminuída.

Shayan & Mirzayi¹⁰³ usaram a maghemita e a hematita para adsorção e remoção de asfaltenos de soluções em tolueno, simulando a concentração deste material no petróleo. Constataram que a cinética de adsorção é melhor quando usa-se a hematita, mas a maghemita tem a adsorção mais eficiente. Os processos termodinâmicos mostraram-se espontâneos, sendo exotérmico para a hematita e endotérmico para a maghemita. Isto foi atribuído à basicidade e acidez das superfícies das respectivas partículas.

O estudo da nanociência é um campo relativamente recente, portanto o estudo das interações de diferentes nanopartículas com moléculas pouco estudadas é de grande valia,

visto as inúmeras aplicações na medicina, eletrônica, petróleo, catálise, ambiental, sensores, entre outras já encontradas na área.

Em particular, o estudo das interações do asfaleno com nanopartículas é de grande interesse, considerando a relevância, complexidade e a falta de conhecimento ainda sobre a estrutura, propriedades e afinidade desta fração do petróleo. Uma compreensão da termodinâmica e cinética destas interações poderá aprofundar o conhecimento do fenômeno de adsorção, que tem um papel fundamental no processo de agregação e deposição de asfaltenos.¹²

OBJETIVOS

Este trabalho propõe explorar interações químicas e físicas entre asfaltenos e diferentes nanopartículas e derivados químicos do grafeno, em específico: Nmag, RGO@AuNP e AuNRs em busca da descoberta de novas propriedades e materiais que contribuam para o seu melhor aproveitamento na cadeia produtiva do petróleo

Devido as propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro, o foco foi explorar as interações por adsorção a fim de remover os asfaltenos do petróleo com mais eficiência, evitando assim sua precipitação e descartá-los ou reaproveitá-los de forma menos poluente, com o auxílio de catálises oxidativas.

Para as nanopartículas plasmônicas (híbrido RGO@AuNP e AuNR), focou-se no estudo da fotocatalise dos asfaltenos e na compreensão de seus mecanismos de atuação, visando transformá-los em moléculas de maior valor agregado.

MATERIAIS E MÉTODOS

4 Reagentes

3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS) – Aldrich

Ácido Clorídrico PA ACS (HCl) – Synth

L-Ácido ascórbico 99% - Sigma-Aldrich

Ácido Nítrico 70 % PA ACS (HNO₃) – Synth

Ácido oléico (C₁₈H₃₄O₂)- Synth

Ácido Sulfúrico concentrado PA (H₂SO₄)- Synth

Ácido Tetracloroáurico 99,9 % (HAuCl₄ 3 H₂O) – Aldrich

Borohidreto de sódio (NaBH₄) - Synth

Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) – Sigma-Aldrich

Citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) – Sigma-Aldrich

Cloreto férrico (FeCl₃ .6 H₂O) - Synth

Hidróxido de amônio (NH₄OH) - Synth

Hidróxido de sódio PA (NaOH) – Synth

Nitrato de prata (AgNO₃) - LabSytnh

Sulfato ferroso (FeSO₄ .7 H₂O) - Synth

Tetraetilortosilicato 98% (TEOS) – Sigma-Aldrich

Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem purificação adicional. Usou-se água ultrapura da Direct-Q[®] 5UV, Millipore, para o preparo das soluções (água milli-Q tipo I).

4.1 Asfaltenos

As amostras de asfaltenos foram cedidas pelos laboratórios de fotoquímica do IQ/UFRJ e de Tecnologia de Avaliação de Petróleos do CENPES/Petrobras. Sendo obtidas a partir dos óleos brutos originados da Bacia de Campos (BC) e da Bacia de Santos (BS) respectivamente.

Para a obtenção dos asfaltenos, seguiu-se a metodologia estabelecida pela ASTM D2007-80. No caso, os solventes utilizados na precipitação dos diferentes óleos oriundos da BC e da BS foram o n-pentano e o éter de petróleo respectivamente, na proporção de 40:1 v/v (solvente:óleo).

Nos testes realizados a partir do segundo ano do doutorado, após todas as caracterizações, optou-se por trabalhar apenas com um dos asfaltenos, o da Bacia de Santos, para padronizar os estudos e posteriormente estendê-los aos demais asfaltenos. Para isto, preparou-se uma solução estoque à 4000 mg.L^{-1} em tolueno e as diferentes concentrações de asfaltano foram preparadas partindo-se desta solução, diluindo-se, com o auxílio de pipetas automáticas.

5 Instrumentos

5.1 Analisador elementar

Para análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), realizada na central analítica da USP, usou-se 10 mg das amostras não necessitando de preparo prévio. Os testes foram realizados em triplicata em instrumento Perkin Elmer modelo 2400 a partir da combustão de amostras sólidas dos compostos em atmosfera de oxigênio.

5.2 Analisador termogravimétrico (TGA)

As análises termogravimétricas foram obtidas em um analisador térmico modelo DTG-60 da marca Shimadzu, que realiza simultaneamente a análise termogravimétrica e a diferencial. Foram realizados ensaios em atmosfera de nitrogênio ultra puro, fluxo de 50 mL.min⁻¹, programação de temperatura de 25 a 1000 °C, mantendo por 10 minutos a 1000°C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com cerca de 10 mg de material.

5.3 Cromatógrafo gasoso (CG)

Os cromatogramas foram obtidos em cromatógrafo gasoso com detecção por ionização de chama da marca Shimadzu (Japão), modelo GC-17A, com injeção manual, equipado com coluna RTX-5MS (sílica fundida, difenil-dimetilpolissiloxano) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, usando nitrogênio como gás carreador. As amostras foram injetadas na forma líquida empregando 1 µL das amostras diluídas em acetato de etila, sendo empregadas as temperaturas: injetor = 200°C (5 min) a 280 °C, detector: 280°C, programação do forno: 60°C (5 min) a 280°C (10 min) com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

5.4 Espalhador de luz dinâmico (DLS)

As determinações do tamanho das nanopartículas por espalhamento de luz dinâmico foram realizadas empregando equipamento Zetasizer Nanorange (Projeto SISNANO CNPq 402281/2013-6) da empresa Malvern (Reino Unido), utilizando cubetas de plástico de 4 mL com caminho óptico de 1 cm, fazendo-se uso de metodologia padrão do equipamento em meio aquoso à 25 °C.

5.5 Espectrofotômetro no ultravioleta próximo ao visível (Uv-vis)

Os espectros de absorção dos contaminantes em meio aquoso na região Uv-vis (190 – 1100 nm) foram realizados num espectrofotômetro da marca Agilent (Estados Unidos),

modelo HP8453, com detector de arranjo de diodos de sensibilidade de 1 nm e utilizando as amostras líquidas em cubetas de quartzo de duas faces com 1,0 cm de caminho óptico e 3,5 cm³ de volume.

5.6 Espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram registrados num espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Bruker (Alemanha), modelo Alpha-Eco, de resolução 2 cm⁻¹, faixa de análise: 4000-400 cm⁻¹ e com acumulação de 24 espectros, empregando-se pastilhas de KBr a 0,1 % em massa do material, homogeneizadas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e prensadas sob 8 ton.cm⁻² por 15 min sob vácuo em pastilhador, obtendo-se discos de 13 mm de diâmetro.

O espectro de infravermelho do produto da fotocatalise do 9-antraldeído foi medido usando o modo ATR com um cristal de germânio, fornecendo uma janela espectral de 4000-600 cm⁻¹.

5.7 Espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX)

Os espectros de fluorescência de raios-x por energia dispersiva foram obtidos em um modelo EDX-720 (Projeto FAPESP 2009/08584-6) da Shimadzu (Japão), que emprega tubo de Rh, voltagem de 15-50 kV, corrente variável de 1-1000 µA e detector semicondutor de Si(Li) refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido. As amostras são inseridas em porta amostras de polietileno e ficam posicionadas sobre um filme fino de poliestireno especial (Mylar[®]), podendo serem acomodadas em um carrossel contendo 16 posições com funcionamento automático programável.

As amostras foram analisadas no estado sólido, preenchendo o fundo do porta amostras. Para as análises quantitativas, obteve-se curvas analíticas de calibração preparando

soluções aquosas de concentrações conhecidas ou confeccionando-se pastilhas dos materiais de interesse dissolvidas em ácido bórico em concentrações de 0.5-25 % (m/m).

5.8 Espectrômetro de difração de raios X de pó (DRX)

As análises de difração de raios-x foram executadas em um difratômetro Bruker (Alemanha) modelo D2 Phaser em varredura contínua, com energia de 30 kV/14mA, na faixa de 2θ de 8 a 80°, tempo de integração de 0,5 s e passo = 0,05° , utilizando radiação gerada por fonte de cobre (1,5408 Å). Medidas realizadas pelo Josué Martins Gonçalves, do Laboratório de Química supramolecular e nanotecnologia (LQSN) do prof. Henrique Toma, do IQ/USP.

5.9 Espectrômetro de Massas (MALDI-TOF-TOF).

As análises de massas dos materiais foram obtidas em equipamento MALDI Ultraflex-treme da marca Bruker Daltonics (Alemanha), sob os cuidados da Central Analítica do IQ-USP com fonte MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization) e analisador TOF com aquisição de dados MS/MS (modo reflector). Usou-se matriz de ditranol, modo de aquisição: refletor positivo. Foi feito o gotejamento sequencial da amostra e da matriz seguidos de secagem no porta amostra de aço inox. Usado na caracterização dos asfaltenos.

5.10 Espectrômetro de Massas acoplado a cromatografia gasosa (CG/MS)

A espectrometria de massa acoplada a cromatografia gasosa (CG-MS) foi realizada pela central analítica do IQ/USP em um modelo Shimadzu QP 5050A; DB-5ms 30 mm x 0,25 mm x 0,25 µm usando He como gás carreador, detector quadrupolo e ionização eletrônica a 70 eV. Temperatura da coluna: 60°C (5 min) até 280 °C (10 min), taxa de aquecimento: 10°C min⁻¹; temperatura do injetor: 200°C (5 min) a 280°C; temperatura do detector: 280°C. Usado na caracterização dos produtos da fotocatalise do 9-antraldeído.

5.11 Fluorímetro

Marca Varian, modelo Cary Eclipse, com abertura de fendas (fonte de luz e detector): 5 nm; comprimento de onda de excitação: 460 nm; região de análise: 480-1000 nm; tempo de aquisição: 120 nm/min. Usou-se cubeta de quartzo de 4 faces, caminho óptico de 1,0 cm e modo de detecção à 90°. Experimentos realizados com o auxílio da técnica Helena, no laboratório do prof Erick Bastos do IQ/USP.

5.12 Microscópio de Fluorescência de Reflexão Interna Total (TIRF)

Microscópio de fluorescência de reflexão interna total com câmera EMCCD e espectrômetro ACTON Microspec 2156i, MS-ITC-150-40. A amostra foi excitada por uma fonte de laser supercontínuo em 488 nm. Usou-se um filtro de emissão com passagem em ET 540/80 x e detectores de fotodiodo de avalanche (APDs). O ângulo TIRF foi de 1836. Medidas realizadas com o auxílio do Dr Andres Durantini e da doutoranda Aya Sakaya, do laboratório do prof Gonzalo Cosa da Universidade McGill em Montreal, no Canadá.

5.13 Microscópio de força atômica (AFM)

A análise de microscopia de força atômica foi realizada utilizando um microscópio de força atômica da Bruker (Estados Unidos), modelo Icon. Depositou-se 1 μL da amostra no HOPG previamente clivado com fita transparente à temperatura ambiente e aguardou-se secar. Em seguida, o substrato contendo a amostra foi colocado no microscópio, em contato intermitente com o cantilever de silício retangular com constantes de mola 40 N.m^{-1} e frequência de operação de 330 Khz, para captura das imagens. As imagens topográficas em 3D, de fase e de amplitude, e as medidas de diâmetro e altura dos asfaltenos foram obtidas e editadas a partir do software *NanoScope Analysis*, próprio do AFM. Estas medidas foram realizadas pelo Dr Marcelo Nakamura do LQSN.

5.14 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo da marca JEOL (Japão), modelo 7200 a 7 kV e distância de trabalho de 3 ou 8 mm de distância de trabalho, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados. Para colocar a amostra, foi usado um porta amostras (*stub*) de ouro, coberto com fita de carbono dupla face e suporte de vidro condutor (FTO) ou HOPG (carbono pirolítico altamente organizado). Pingou-se 1 μ L da solução aquosa de AuNP ou do AuNR ou do RGO@AuNP, diluídos 10 vezes após a síntese e aguardou-se evaporar (*dropcasting*).

5.15 Microscópio Raman Confocal

As imagens Raman foram obtidas com microscópio Raman confocal modelo Alpha 300R da Witec (Alemanha) equipado com lasers de 488 nm, 532 nm e 633 nm e uma mesa de varredura piezoelétrica. As lentes objetivas (Nikon) empregadas são de: 10X (NA 0,25); 20x (NA:0,4) e 100x (NA:0,80). A potência do laser utilizada é a menor possível para evitar a degradação da amostra. O tamanho da abertura (*pinhole*) de 20 μ m, usado em conjunto com a CCD convencional e EMCCD.

As amostras são preparadas depositando a suspensão do material de interesse sobre uma lâmina de vidro e secas ao ar ou conforme descrito nos casos particulares.

5.16 Microscópio Hiperespectral de Campo Escuro (MHCE)

Sistema de ultra resolução da CytoViva, composto de um arranjo hiperespectral montado em um microscópio Olympus BX51, poder de resolução de $\lambda/5$. As imagens ópticas são registradas em uma ccd convencional (dage-XL) com resolução espacial de 64 nm. A imagem hiperespectral é feita através de uma ccd Specim, com resolução espacial de 64 nm e espectral de 1 nm, na qual cada pixel é constituído por um espectro de espalhamento na região 400 a 1000 nm, onde os canais de RGB (vermelho, verde e azul) escolhidos para o

espalhamento em 630, 531 e 446 nm respectivamente. Para melhor compreensão e maiores detalhes do sistema, olhar a referência ⁴⁸ da tese de doutorado de um aluno do grupo. Para o preparo das amostras, pingou-se 1 µL de suspensão dos nanomateriais diluídos em um vidro ultra limpo classe B NEXTERION® da Schott cobertos com um lamínula ultra limpa da NEXTERION®. Selou-se então com fita adesiva vegetal e esmalte incolor nas bordas para evitar a penetração de óleo durante a análise. ¹⁰⁴As imagens óticas de campo escuro e os espectros de espalhamento Rayleigh foram medidos com a amostra ainda molhada, para manter o mesmo índice de refração. A Figura 18 mostra a função utilizada para fazer os ajustes dos espectros de espalhamento obtidos nas análises de MHCE e a Figura 19 mostra um exemplo de um ajuste feito para um nanopartícula esférica de ouro que espalha luz no vermelho.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$

$A, w \geq 0$
 $\text{offset } y_0 = 0$
 $\text{center } x_c = 5$
 $\text{width } w = 2$
 $\text{area } A = 1$

Figura 18: Função utilizada para os ajustes dos espectros de espalhamentos analisados por MHCE.

Figura 19: Ajuste para um espectro de uma partícula vermelha.

5.17 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para a análise de RMN ^1H as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado. Um modelo DRX500 de Bruker Avance III, 500 MHz, sonda de 5 mm TXI, de detecção inversa e com gradiente de campo foi usada na análise do produto de fotocatalise do 9-antraldeído. Para as análises dos asfaltenos usou-se o mesmo modelo, usando 800 MHz, que é acoplado a uma sonda resfriada (TCI) e é adequado para análises de macromoléculas.

5.18 Software Image J

Usado para fazer a contagem e distribuição de tamanho de partículas das imagens do MEV e tratar as imagens de fluorescência do microscópio TIRF.

6 Procedimento Experimental

6.1 Asfaltenos

6.1.1 Teste de Solubilidade

Seguiu-se o procedimento de classificação de solubilidade já estabelecido na literatura.¹⁰⁵ Usaram-se 10 mg do soluto para 3 mL do solvente.

6.1.2 Cálculo da Absortividade Molar dos Asfaltenos (ϵ)

Pesaram-se diferentes massas em balança analítica com precisão de 10^{-3} mg (balança contida no analisador termogravimétrico) de forma a preparar diferentes concentrações de soluções de asfalto BS em tolueno e calcular o ϵ usando o espectrofotômetro no UV-Vis. Pesaram-se 0,080; 0,178; 0,276 e 0,464 mg. As massas foram transferidas qualitativamente para balões volumétricos de vidro de 10 mL e aferidas com tolueno. Analisaram-se as absorbâncias e após, plotou-se um gráfico de absorbância *versus* concentração no comprimento de 287, 400 e 460 nm.

6.2 Nanopartículas magnéticas (Nmag)

6.2.1 Síntese e funcionalização

As nanopartículas magnéticas foram usadas na forma pura, Nmag_pura (Fe_3O_4) e funcionalizadas, como Nmag@TEOS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), Nmag@TEOS-APTS ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$) e Nmag@OA ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$). Estas foram obtidas pelo método de co-precipitação e funcionalizadas conforme mostrados na Figura 20. As metodologias de sínteses das nanopartículas foram aprimoradas pelo grupo e realizadas em colaboração com outros colegas do laboratório, assim como suas análises.

Figura 20: Esquema de síntese de nanopartículas magnéticas pura e funcionalizadas.

Em um balão de vidro de 1 L de duas bocas adicionaram-se soluções aquosas contendo 11,762 g (44 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Synth) e 5,92 g (22 mmol) de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Synth), completando-se o volume de 650 mL com água milli-Q, previamente desaerada por 1 h com N_2 . O meio ficou sob agitação mecânica na velocidade de 700 rpm sob atmosfera de nitrogênio por 10 min. Adicionou-se 100 mL de uma solução de NH_4OH (Synth) 5,19 M rapidamente. Após 1 h, dividiu-se o meio em 3 partes (de aproximadamente 187 mL cada). Na primeira, as nanopartículas foram lavada com água milli-Q desaerada até pH neutro (6 x 20 mL) segurando-as em um imã. Na segunda parte, as Nmag foram mantidas no balão reacional de origem e adicionou-se 1,25 mL de hidróxido de tetrametilamônio sob atmosfera

de N₂, agitou-se a 1000 rpm por 10 min. Após, repetiu-se o procedimento de lavagem anterior – tais partículas são denominadas Nmag_pura

A terceira parte foi vertida a um balão de vidro de 250 mL de três bocas, com condensador de bolas e fluxo de N₂ acoplados. Ficou sob banho-maria e agitação mecânica à 1000 rpm. Quando a temperatura do meio alcançou 80°C, adicionou-se 670 µL de ácido oléico (Synth) e deixou-se agitando por 1 h. Após, as NPs foram lavadas com água milli-Q desaerada com N₂ (3 x 20 mL) e etanol (3 x 20 mL), seguindo um procedimento já descrito na literatura¹⁰⁶ – denominadas Nmag@OA.

É importante que todos solventes sejam desaerados antes de serem utilizados para evitar a oxidação das nanopartículas.

6.2.1.1 Recobrimento das nanopartículas com sílica

Para a formação da camada de sílica em volta das nanopartículas de magnetita utilizou-se o método de Stöber.¹⁰⁷ Ajustou-se o pH ~ 10 de uma dispersão de Nmag_pura com hidróxido de amônio e adicionou-se 100 mL de uma solução água/etanol (v:v 1:9). Em seguida, preparou-se uma solução com 0,5 mL de TEOS (tetraetilortosilicato) e 20 mL de álcool etílico, adicionando-se lentamente à dispersão anterior sob agitação vigorosa (2000 rpm), mantida por 24 horas. As nanopartículas, denominadas Nmag@TEOS, foram lavadas 10 vezes com 20 mL de etanol e então secas sob vácuo até peso constante.

A silanização das nanopartículas com o aminopropil trimetóxi-silano também foi realizada seguindo procedimento já descrito pelo grupo¹⁰⁸. A solução de Nmag@TEOS é lavada 2 vezes com metanol (Carlo Elba, 99,9%) desaerado e adicionada a uma mistura de solventes (1:1 metanol/tolueno) sob atmosfera inerte (N₂). Esta solução é aquecida a 95°C até que seu volume reduza à metade e em seguida adicionam-se 35 mL de metanol desaerado. Este processo é repetido 3 vezes para garantir que toda a água em excesso seja retirada do

sistema. O sistema de arraste da água funciona a partir das misturas azeotrópicas: metanol/tolueno (27% de tolueno v/v) e água/tolueno (87% de tolueno v/v). A primeira mistura tem ponto de ebulição = 63,5°C, enquanto a temperatura de ebulição da segunda = 84,1°C. Desta forma evita-se a reação de hidrólise do silano no seio da solução, evitando o desperdício de reagente. Assim, adicionam-se 0,02 mL de silano ao sistema para cada 1 mg de Fe₃O₄ nanoparticulado, permanecendo sob refluxo por 12 horas à temperatura de 110°C em tolueno (Synth, 92%). As partículas obtidas são então lavadas com metanol e etanol desaerados (5 vezes) – denominadas Nmag@TEOS-APTS.

Todas as Nmag foram colocadas para secar no dessecador sob vácuo por 24 h após o procedimento de síntese. Foram caracterizadas por FTIR, DLS e TEM.

6.2.2 Afinidade e cinética de adsorção

Colocaram-se em pequenos frascos de vidro uma quantidade (1, 5, 10, 15 e 20 mg) de diferentes Nmags secas e maceradas (Nmag, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS-APTS). Adicionaram-se 3 mL de uma solução do asfalteno BS em tolueno à 20 mg.L⁻¹ aos frascos contendo as Nmags. Estes foram colocados sob agitação vigorosa por 20 h. Após este tempo, a amostra repousava sobre um imã (Nd₂Fe₁₄B, com campo magnético na ordem de 0,3 T) por 10 minutos e media-se a absorbância do sobrenadante por espectroscopia no UV-Vis. Realizado em duplicata para a Nmag_pura. Repetiram-se os testes usando solução de asfalteno na concentração de 40 mg.L⁻¹, em triplicata para as Nmag_pura e Nmag@TEOS.

Foram realizados testes brancos com apenas as soluções de asfalteno BS em tolueno à 20 e 40 mg.L⁻¹, sem a adição das nanopartículas e somente com 5 mg de cada Nmag e 3 mL de tolueno em diferentes frascos, repetiu-se então o procedimento anterior, agitação por 20 h, repouso no imã por 10 min e medida da absorbância no UV-Vis ($\lambda = 287$ nm). Quando houve necessidade, as soluções de asfalteno foram diluídas para a análise.

Para os experimentos de cinética usaram-se 5 mg de Nmag, colocando-as em contato com uma solução de asfalto em tolueno à 20 mg.L^{-1} em cubetas de quartzo. As amostras foram agitadas manualmente por 30 s e depois colocadas em repouso sobre o ímã por 3 minutos. As medidas de absorvância do sobrenadante foram monitoradas no comprimento de onda de 287 nm a cada 4 min por 250 min. Os testes foram realizados em triplicata.

Ao final dos testes, removeu-se a solução final de asfalto em tolueno, adicionou-se 3 mL de tolueno e continuou-se o teste. Foram realizadas mais 10 medidas da absorvância do sobrenadante, de 3 em 3 min, agitando manualmente e decantando sob um ímã a cada medida. Após, deixou-se as Nmag e o tolueno por mais 24 h agitando em um vórtex em seguida, decantou-se no ímã por 10 min e mediu-se a absorvância do sobrenadante.

6.2.3 Isotermas de Adsorção

Prepararam-se soluções de diferentes concentrações de asfalto ($5\text{-}200 \text{ mg.L}^{-1}$) partindo da solução estoque à 4000 mg.L^{-1} , diluindo-a com tolueno. Após, todas as concentrações foram determinadas por espectroscopia UV-Vis, usando-se o valor de absorvância molar obtido na curva de calibração feita para os asfaltos em experimento anterior.

Colocaram-se separadamente, 15 mg de Nmag_pura, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS em diferentes frascos de vidro de 4 mL com tampa de rosca e septo cada. Em seguida adicionaram-se 3 mL das soluções de diferentes concentrações de asfalto BS em tolueno (Figura 21). Então, os frascos foram colocados em um agitador do tipo vórtex e deixados sob agitação vigorosa por 14 h. Após, foram colocados sob repouso no ímã ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, com campo magnético na ordem de 0,3 T) por 10 min e em seguida mediram-se as absorvâncias dos por espectroscopia UV-Vis em ($\lambda = 460 \text{ nm}$).

Figura 21: Diferentes soluções de asfaltenos usadas nas isotermas de adsorção.

6.2.4 Saturação de adsorção

Em dois frascos de vidro de 4 mL adicionaram-se 15 mg de Nmag_pura e 3 mL de solução de asfalto 20 mg.L⁻¹ em tolueno. Estes foram colocados sob agitação vigorosa em vórtex por 14 h e em seguida deixados sob repouso em imã (Nd₂Fe₁₄B, com campo magnético na ordem de 0,3 T) por 10 min. Após, as absorbâncias dos sobrenadantes foram medidas no UV-Vis ($\lambda = 460$ nm). Em seguida, removia-se a solução final de asfalto não adsorvido, segurando as Nmags com o imã. Então, adicionavam-se 3 mL de uma nova solução de asfalto 20 mg.L⁻¹ em tolueno em um dos frascos e de 100 mg.L⁻¹ no outro. Repetia-se o procedimento anterior. Os ciclos foram repetidos até que não houvesse mais adsorção.

6.2.5 Catálise oxidativa

As catálises oxidativas foram realizadas por análise termogravimétrica (TGA). Usou-se cadinho de platina, fluxo de ar sintético ou nitrogênio à 50 mL/min, temperatura inicial de 25°C e final de 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Analisaram-se o asfalto, as Nmags e o asfalto adsorvido nas Nmags, pesando-se aproximadamente 10 mg de cada amostra.

A amostra de asfalto foi quebrada com espátula e o sólido distribuído suavemente no porta-amostras. As Nmags foram secas em dessecador sob vácuo e maceradas antes das análises. Para as análises das misturas físicas, usou-se 50 % de massa de cada amostra e homogeneizou-se.

Para as adsorções:

➤ Nmag_pura + Asfaleno: 10 mg NP + 10 mL de solução de asfaleno em tolueno à 1000 mg.L^{-1} , colocados em um tubo que permaneceu sob agitação na incubadora à 200 rpm, por 24 h e 25°C . Para esta amostra pesou-se 4,3 mg do material, contendo 0,39 mg de asfaleno adsorvido.

➤ Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS: 40 mg NP + 10 mL de solução de asfaleno BS à 160 mg.L^{-1} , colocados num balão de fundo redondo que permaneceu 1h no sonicador e 5 h sob vigorosa agitação mecânica ($\sim 1000 \text{ rpm}$). Para a amostra de Nmag@TEOS pesou-se 9,5 mg contendo 0,05 mg de asfaleno adsorvido e para Nmag@TEOS_APTS, 10,28 mg, contendo 0,225 mg de asfaleno adsorvido.

6.3 Nanobastões de ouro (AuNRs)

Para não haver interferência na reação, todas as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas com água régia ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$). A síntese foi realizada pelo método mediado por semente, já descrito na literatura¹⁰⁹. A Figura 22 mostra o esquema reacional da reação.

Figura 22: Esquema das etapas e reagentes usados na síntese dos AuNRs.

1ª etapa: Formação da semente

Em um erlenmeyer de vidro de 25 mL adicionaram-se 5 mL de solução aquosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (sigma-Aldrich), de coloração amarela. Adicionaram-se então 5 mL de solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) 0,20 M (Sigma-Aldrich), previamente solubilizado ($35-40^\circ\text{C}$). Sob agitação magnética ($\sim 340 \text{ rpm}$), adicionaram-se

0,6 mL de NaBH_4 0,01 M (Synth) ao meio sob banho de gelo e aguardaram-se 2 minutos. Após, deixou-se solução em repouso (amarela-amarronzada) à temperatura ambiente.

2ª etapa: Solução de crescimento

Em um erlenmeyer adicionaram-se 5 mL de uma solução aquosa de CTAB 0,20 M. Em seguida foram transferidos 0,10 mL ou 0,15 mL de AgNO_3 (Synth) 0,0040 M (dependendo da razão de aspecto desejada) e 5 mL da solução aquosa de HAuCl_4 0,001 M sob agitação magnética (~240 rpm), tornando a solução amarela forte. Por último, adicionaram-se 70 μL de uma solução aquosa de ácido ascórbico (Sigma-Aldrich) 0,0078 M e a solução tornou-se transparente.

3ª etapa: Formação dos nanobastões

Ao erlenmeyer contendo a solução de crescimento, adicionaram-se 12 μL da solução da semente. O sistema ficou sob agitação e a temperatura mantida entre 27-30°C por 1 hora. A coloração mudou para azul nos primeiros 10-15 minutos.

Os AuNRs foram caracterizados por espectrofotometria UV-VIS, MEV e MHCE. Para estas análises, centrifugou-se 1 mL da solução final dos nanobastões por 5 minutos à 14.000 rpm, retirando-se o sobrenadante contendo o excesso de CTAB, adicionando-se mais 1 mL de água e repetindo-se o processo. Após, dilui-se 10 vezes com o auxílio de um balão volumétrico para a formação dos filmes.

Para análise no MHCE, fez-se um filme dos AuNRs gotejando-se 2 μL da solução aquosa de AuNRs de razão de aspecto (r.a.) = 2,4 (feito com adição de 0,1 mL de AgNO_3). Após, adicionou-se 1 μL de uma solução de asfalteno em tolueno a 20 mg.L^{-1} sobre os AuNRs.

6.4 Híbridos de óxido de grafeno reduzido e AuNP (RGO@AuNP)

Antes de iniciar os experimentos, como no preparo das AuNPs, toda a vidraria foi lavada com água régia, evitando o comprometimento da etapa de redução e nucleação do ouro.

O procedimento de síntese de RGO@AuNP foi sutilmente modificado da literatura.¹¹⁰ Adicionou-se 1 mL de uma suspensão aquosa de GO (1 mg mL^{-1}) a 20 mL de solução aquosa de HAuCl_4 (0,01% p/v) e a mistura foi sonicada por 30 min. Quando a temperatura alcançou 80°C (banho de água), adicionou-se 1 mL de solução aquosa de citrato de sódio (1% p/v) sob agitação vigorosa. Após 1 h, o sistema foi arrefecido à temperatura ambiente sob agitação contínua. A amostra foi centrifugada durante 10 minutos a 5.000 rpm, o resíduo sólido foi recolhido e ressuspenso em água ultra pura e depois centrifugado a 10.000 rpm durante 60 min. O resíduo final foi ressuspenso em 15 mL de água ultrapura e armazenado nesta forma, num frasco escuro e selado.

Os RGO@AuNP foram caracterizados e analisados por Raman, MEV, AFM e MHCE.

Para as análises no AFM preparou-se o filme de asfalto gotejando $1 \mu\text{L}$ de uma solução de 10 ou 200 mg.L^{-1} em tolueno sobre um substrato de HOPG e aguardou-se secar (*dropcasting*). Para o filme de GO, um *wafer* de silício foi imerso numa suspensão aquosa de GO a 1 mg mL^{-1} durante 12 h, após lavou-se com água milli-Q e secou-se sob fluxo de N_2 . No caso do filme de RGO@AuNP, pingou-se $1 \mu\text{L}$ da suspensão pós síntese sobre uma lâmina de vidro NEXTERION® ultra-limpa, da Schott.

Para as análises por MHCE do asfalto, utilizou-se uma solução de 20 mg.L^{-1} em tolueno e para o RGO@AuNP, a concentração foi a mesma do final da síntese. Para as interações, primeiro pingou-se o RGO@AuNP aguardou-se secar e após o asfalto.

6.4.1 Fotocatálise do 9-antraldeído (9-ATA)

Adicionou-se 2 mL de suspensão aquosa de RGO@AuNP a uma cubeta de quartzo contendo 1,9 mL de uma solução de 9-ATA 1 nM em acetonitrila. O sistema foi mantido sob borbulhamento contínuo de ar sintético, agitação magnética e irradiado com uma lâmpada halógena de 150 W ($\lambda = 500\text{-}2500$ nm) em uma câmara com temperatura controlada. Após a excitação, os produtos foram extraídos com uma mistura de acetato de etila / água (1:1), secos sob fluxo de nitrogênio e após em dessecador sob vácuo e caracterizados por cromatografia gasosa, espectrometria de massa (CG-MS), FTIR e RMN.

6.4.2 Avaliação da atividade catalítica do RGO@AuNP

Este estudo foi realizado no departamento de química da universidade McGill sob a orientação do prof Gonzalo Cosa em parceria com a universidade de São Paulo, financiado pelo programa “*Emerging Leaders in the Americas Program*” (ELAP), do governo canadense.

➤ Síntese do H₂B-PMHC

A síntese do composto fluorogênico usado nestes experimentos foi realizada de acordo com Krumova et al., em parceria com Dr Andres Durantini, pós-doutorando no grupo do prof Dr Gonzalo Cosa da universidade McGill. A descrição da síntese e caracterização do composto pode ser encontrada na referência 111.

➤ Síntese do óxido de grafeno reduzido (RGO)

Foi seguido o mesmo procedimento de síntese descrito para o RGO@AuNP no item 6.4, sem as etapas de adição da solução de H₂AuCl₄ e de centrifugação.

➤ Nanopartículas de Ouro (AuNP)

As nanopartículas de ouro foram obtidas baseadas no método de Turkevich.⁴² Trabalhou-se com nanopartículas de aproximadamente 20 nm de diâmetro, seguindo-se a seguinte metodologia:

Para não haver interferência na reação, todas as vidrarias utilizadas nestas sínteses foram previamente lavadas com água régia (3HCl:1HNO₃).

Foram preparadas em balão volumétrico de vidro soluções aquosas 5,08. 10⁻⁴ M de H₂AuCl₄.3 H₂O e 1 % de citrato de sódio - Na₃C₆H₅O₇.2 H₂O (3,4 10⁻² M). Adicionaram-se 50 mL da solução de H₂AuCl₄ a um balão de vidro de fundo redondo de 3 bocas, onde acoplaram-se um agitador mecânico, um condensador e um sensor de temperatura, contendo um orifício para adições. O aquecimento foi feito por meio de uma manta, controlada por um termostato com precisão de ± 1°C. Após 30 minutos, sob velocidade de agitação a 900 rpm e temperatura ajustada a 95°C (sob refluxo), constantes, adicionou-se 1,7 mL da solução de citrato, com o auxílio de uma pipeta automática, de uma só vez. Após, aguardou-se 2 minutos, retirou-se o aquecimento, e aguardou-se por mais 2 minutos.

O acompanhamento da fotocatalise foi feito no microscópio TIRF. Limpavam-se lamínulas de vidro (Fisher 0,25 mm x 0,25 mm) com solução piranha (3:1 H₂SO₄: H₂O₂), sonicando durante 30 min, seguidos por múltiplos ciclos de lavagem com água e sabão, água milli-Q e isopropanol (grau HPLC), após foram secas sob fluxo de N₂. Os filmes foram preparados pingando 100 µL do catalisador sobre a lamínula limpa, seguido de secagem em dessecador sob vácuo. Para as análises no microscópio, a lamínula contendo o filme foi fixada no fundo do porta-amostra, que contém uma câmara para colocar líquidos (Figura 23), confeccionada pelo grupo e adicionou-se 2 mL da solução estudada. Foram avaliadas diferentes concentrações de H₂B-PMHC (0,5, 50, 500 mM) em acetonitrila na potência de

2 mW, iniciando as medidas com o solvente puro, bem como diferentes potências do laser (0,1; 0,5; 1 e 2 mW) na concentração de 500 nM de H₂B-PMHC.

Os nanomateriais (AuNP, RGO e RGO@AuNP) foram analisados por espectroscopia no UV-Vis, MEV e por difratometria de raios-x.

Os espectros de absorção e emissão foram registrados nos espectrofotômetros UV-Vis da HP 8453-A com detector de matriz de diodos (190-1100 nm), cubetas de quartzo de duas faces com caminho óptico de 1,0 cm e no PTI QM4 respectivamente, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm × 1 cm.

Figura 23: Porta-amostra utilizado nos experimentos de fotocatalise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

7 Caracterização dos materiais

São expostas a seguir as caracterizações dos asfaltenos e após a dos seguintes nanomateriais:

- Nanopartículas de óxido de ferro puras e funcionalizadas (Nmag_puras, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS);
- Nanopartículas de ouro esféricas e em forma de bastão (AuNP e AuNR);
- Híbrido de óxido de grafeno reduzido e nanopartícula de ouro (RGO@AuNP).

Esses nanomateriais foram todos sintetizados por metodologias já relatadas na literatura, de forma aprimorada ou adaptada conforme descritas na seção 6, Procedimento Experimental.

7.1 Asfaltenos

Para obtenção dos asfaltenos, seguiu-se a metodologia estabelecida pela ASTM D2007-80, metodologia padrão de separação para derivados de petróleo, onde precipitam-se os asfaltenos com o solvente desejado, seguidos de sua filtração. A seguir são apresentadas as principais características físicas e químicas destes materiais de duas diferentes bacias sedimentares.

7.1.1 Características, análise elementar e solubilidade

As amostras de asfalto de ambas as origens, Bacia de Campos (BC) e Bacia de Santos (BS) são sólidas (Figura 24). A primeira tem aspecto de sólido amorfo e possui coloração marrom escura, a segunda aparenta cristais laminares, de coloração preta. Além da

diferença na origem do campo, essas amostras foram obtidas por tratamentos distintos, com pentano (C5), no caso da Bacia de Campos e éter de petróleo (C5, C6 e C7), no caso da Bacia de Santos, apresentando, portanto, diferentes graus de aromaticidade.

Figura 24: Amostras de asfaltenos da Bacia de Santos (esquerda) e da Bacia de Campos (direita).

A Tabela 1 mostra os resultados das análises elementares de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e da espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).

Tabela 1: Resultado da análise elementar de CHN e EDX (Porcentagem normalizada para o conjunto de elementos detectados).

Análise	CHN (%)			EDX (%)				
Amostra/Elemento	C	H	N	S	V	Ni	Fe	Ca
Asfalteno BC	86,13	8,58	1,69	3,30	0,11	0,08	0,04	-
Asfalteno BS	86,83	8,12	1,92	2,23	0,13	0,09	0,29	0,34

O somatório do CHN foi de 96,44 % e 96,87% para os asfaltenos BC e BS respectivamente. Restando 3,56% e 3,13% para os elementos identificados na análise de EDX e ainda o oxigênio, que costuma estar presente nestas amostras.

De acordo com a literatura, as amostras de asfaltenos BC e BS contêm os metais níquel, vanádio e ferro (Tabela 1).¹¹² O cálcio que aparece na amostra do asfalteno da BS é

possivelmente oriundo da água de formação, presentes nos poços de petróleo, que costumam ser ricas em cátions divalentes.¹¹³

A razão H/C é frequentemente usada para medir a aromaticidade dos asfaltenos, normalmente varia entre 1-1,2 e quanto mais próxima de 1, maior a presença de estruturas policondensadas e aromáticos.¹¹⁴⁻¹¹⁷ A razão H/C do asfaleno BC foi de 1,19 enquanto que para o BS de 1,12, ligeiramente mais próxima de 1, indicando a maior presença de PAHs nessa amostra, como esperado, devido ao solvente utilizado na precipitação destes.

A composição elementar dos asfaltenos pode variar, dependendo da origem do óleo, normalmente classificados como leves, médios, pesados ou extra pesados, dependendo do seu grau API (ver apêndice, seção A.1).¹¹⁴ É relatado na literatura que quanto mais pesado o óleo, além de menor grau API, apresentam menor relação H/C e maior percentual dos elementos secundários N, O, S e de metais pesados. O conteúdo de enxofre por exemplo, costuma variar de ~0-10%, o de N de 0-5 % e o de O de ~0-3%.^{6,21,114,115}

A fim de classificar o grupo químico das moléculas de asfaleno utilizadas neste estudo, testou-se a solubilidade dos mesmos em diferentes solventes. Ambas amostras de asfaltenos, BC e BS, foram classificadas no grupo 7¹⁰⁵, que compreende todos os compostos contendo enxofre (S) e nitrogênio (N), são insolúveis em água, ácidos ou bases diluídos, corroborando com os resultados da análise elementar. Além disso, as amostras são solúveis em diclorometano, clorofórmio e como esperado, em solventes aromáticos, como tolueno, benzeno e xilenos.

7.1.2 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Os asfaltenos são fortemente coloridos no espectro visível, sua absorção no UV é bem similar a dos espectros observados para pequenos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

(PAHs).¹⁹ A técnica de espectroscopia no UV-Vis é comumente utilizada para a caracterização dos asfaltenos e suas frações.¹¹⁸

A Figura 25 mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta visível e infravermelho próximo (IRP) para as duas amostras de asfaltenos estudadas, utilizando soluções de 20 mg.L⁻¹ em tolueno.

Figura 25: Espectros de absorção das soluções de asfaltenos BC e BS, 20 mg.L⁻¹ em tolueno, na região do UV-Vis-IRP.

Os comprimentos de onda onde ocorrem os máximos de absorção (λ_{max}) são 283 nm para o asfalto BS (pontilhado) e 284 nm para o asfalto BC (linha), ambos com uma longa cauda, que se estende até cerca de 700 nm, características de transições π - π^* e n - π^* , da parte aromática e dos hetroátomos presentes nos asfaltenos, respectivamente.

Na região do UV próximo e visível, observa-se um perfil exponencial na banda de absorção, consistente com a presença de nanopartículas de asfaltenos, cujo espalhamento cresce com a quarta potência do comprimento de onda da radiação

A absorção em torno de 280 nm confirma a presença de PAHs nas amostras. Nestas moléculas, o aumento do número de ligações duplas conjugadas leva à aproximação dos

níveis de energia de um cromóforo, deslocando as bandas de absorção para comprimentos de onda maiores. Por exemplo, para o benzeno (um anel aromático) a transição $\pi\text{-}\pi^*$ aparece em torno de 184 nm, já para o naftaleno (dois anéis aromáticos condensados) em 220 nm. Com a extensão da conjugação, a banda é mais deslocada para o vermelho.¹¹⁹ Abaixo de 220 nm, as medidas espectrais perdem a sensibilidade devido a absorção de luz pelo solvente, o que leva a uma menor relação sinal ruído.

7.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica mostra a perda de massa de determinado composto em função da temperatura, de forma que é possível verificar se estão presentes pequenas moléculas, como água ou dióxido de carbono. Além disso, podem-se obter informações a respeito da estrutura geral da molécula, de acordo com a temperatura de pirólise, por exemplo, entre outras informações. A Figura 26 mostra o gráfico de análise térmica dos asfaltenos sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 26: Espectros de perda de massa (%) *versus* temperatura (°C) dos asfaltenos BC e BS sob atmosfera de N₂, T_i = 25°C, T_f = 1000°C e taxa de aquecimento = 10°C.min⁻¹.

A pirólise dos asfaltenos ocorre em dois processos e inicia-se em torno de 350°C, em aproximadamente 500°C, a perda de massa é de ~50 %. A cerca de 800°C restam 19 % e 7 % para os asfaltenos das Bacias de Santos (linha azul) e de Campos (linha preta) respectivamente (Figura 26).

Propôs-se dividir a perda de massa em três etapas: i) 25-350°C, perda mínima; ii) 350-500°C, onde a queda na curva de TG é a mais intensa e; iii) > 600 °C, onde a queda na curva de TG é mais inclinada para o asfaleno BC (linha preta) do que para o BS (linha azul). Supõe-se que na primeira etapa, pela pequena perda de massa (< 4%), poucas mudanças químicas estejam acontecendo, como a evaporação de água adsorvida nos materiais. Sabendo-se que os asfaltenos contêm macromoléculas complexas, com um núcleo de anéis aromáticos fundidos e cadeias alifáticas laterais, contendo heteroátomos, acredita-se que na segunda etapa as cadeias alifáticas são quebradas, devido as ligações intermoleculares mais fracas. E por último, no terceiro estágio, em temperaturas mais elevadas, as ligações químicas mais fortes são quebradas e o esqueleto aromático é destruído. Como também observado por outros autores em amostras de asfaltenos de diferentes origens.^{120,121}

Atribui-se a diferença entre as duas amostras, vista mais nitidamente para o terceiro estágio (acima de 600°C), a um maior número de anéis fundidos no centro da molécula do asfaleno BS, sendo mais difícil a sua quebra e, portanto, mais lenta a perda de massa e em maiores temperaturas.

7.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

A maioria dos compostos que contém ligações covalentes absorve radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro.¹¹⁹ Um dos principais usos desta técnica é na identificação de grupos funcionais.

A Figura 27 mostra os espectros de absorção no infravermelho (IV) dos asfaltenos BC e BS e a Tabela 2 mostra a atribuição tentativa dos espectros.¹¹⁹

Figura 27: Espectros de infravermelhos dos asfaltenos BC (acima) e BS (abaixo).

Tabela 2: Atribuição tentativa dos espectros de IV dos asfaltenos BC (esquerda) e BS (direita).

Asfalteno BC			Asfalteno BS		
Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Grupo
3431 f-m,l	ν O-H	Álcool	3428 f-m,l	ν O-H	Álcool
3049 f	ν C-H	HC aromático	3050 f	ν C-H	HC aromático
2922 F	ν C-H as	Alcano	3023 f	ν C-H	HC aromático
			2921 F	ν C-H as	Alcano
2850 F	ν C-H sym	Alcano	2849 F	ν C-H sym	Alcano
1605 f- m	ν C-C	HC aromático	1595 m	ν C-C	HC aromático
1454 m-F	β C-H ip	Alcano	1455 m-F	β C-H ip	Alcano
1375 f-m	β C-H sym	Alcano	1373 m	β C-H sym	Alcano
1161 f	ν C-O	Álcool	1161 f	ν C-O	Álcool
1031 f	β C-H ip	HC aromático	1027 f	β C-H ip	HC aromático
872 f	β C-H op	HC aromático	862 f	β C-H op	HC aromático
811 f	β C-H op	Alceno	809 f	β C-H op	Alceno
746 f	β C-H op	HC aromático	742 f	β C-H op	HC aromático

ν=estiramento, β=deformação, ip= no plano, op= fora do plano, sym=simétrico, as= anti-simétrico, F=forte,

f=fraca, m=média, l=larga

As duas amostras de asfalto possuem espectros e atribuições similares, sendo encontrados em ambas: hidrocarbonetos alifáticos (ν C-H, 2922/2850 cm^{-1} e β C-H 1454/1375 cm^{-1} para o asfalto BC e ν C-H, 2921/2849 cm^{-1} e β C-H 1455/1373 cm^{-1} para o BS), insaturados (β C-H 811 cm^{-1} para o BC e 809 cm^{-1} para o BS) e aromáticos (ν C-H, 3049 cm^{-1} , ν C-C 1605 cm^{-1} e β C-H 1031/872 cm^{-1} para o asfalto BC e ν C-H, 3050 cm^{-1} , ν C-C 1595 cm^{-1} e β C-H 1027/872 cm^{-1} para o BS). O único grupo funcional contendo elemento diferente de carbono ou hidrogênio possível de identificar foi o álcool, nos dois casos (ν O-H 3431 cm^{-1} para o BC e ν O-H 3428 cm^{-1} para o BS), visto nas Figura 27 e Tabela 2.¹¹⁹

Como visto pela análise elementar (Tabela 1), as amostras são compostas em quase sua totalidade por C e H, sendo o percentual desta composição maior que 96% para ambas. Então há a possibilidade de que as bandas de alguns grupos funcionais estejam sobrepostas pelas bandas de hidrocarbonetos, que costumam ser bem intensas e abrangem grande parte do espectro.

7.1.5 Espectrometria de massas

Amostras oriundas do petróleo apresentam alta complexidade, quanto a natureza química e ao número de componentes. Então, algumas técnicas, como a espectrometria de massas MALDI-TOF-TOF, fornecem apenas um resumo da distribuição de massa molecular dos diferentes compostos, gerando íons monocarregados. Esta técnica baseia-se no uso de uma matriz, que inicialmente absorve a energia do laser e media a geração de íons, de forma a ionizar a amostra de forma mais gradual, minimizando as fragmentações.¹²² Os íons são acelerados através da aplicação de uma diferença de potencial, percorrendo uma distância fixa no analisador de tempo de voo (TOF). O modo refletor é usado a fim de obter maior resolução espectral, resolvendo sinais mais próximos (relação m/z) do que no modo linear.¹²²

Até os dias atuais, a massa molar das moléculas presentes nos asfaltenos tem gerado controvérsias, por conta das diferentes técnicas utilizadas para sua caracterização, incluindo a espectrometria de massas. O modelo mais aceito atualmente sustenta que os asfaltenos possuem a distribuição de massa entre 500 a 1000 g/mol,^{4,18,123} de acordo com as estruturas descritas na Figura 1A e B.

Os espectros de massas MALDI-TOF-TOF dos asfaltenos BC e BS são mostrados na Figura 28.

Figura 28: Espectro de Massas Maldi-TOF-TOF dos asfaltenos BC (acima) e BS (abaixo), modo refletor.

Os espectros mostram larga distribuição de massa, cerca de m/z 500 a m/z 3500, bimodal (destacadas com as linhas pontilhadas), com os íons de abundância máxima em torno de m/z 1400 e 1500 para o asfalto BC e BS. Os íons com as maiores intensidades, acima de 10^4 (BC) e 10^6 (BS) e a maior parte das espécies concentram-se nas regiões entre m/z 1000 a m/z 2000, como visto na Figura 28.

Os valores das massas encontrados nas análises dos asfaltos BC e BS estão acima da média encontrada para as estruturas propostas em publicações recentes, que deveria ter massa molecular média ~ 750 g/mol.¹⁸ A aparente discrepância nos espectros de massa pode ser explicada pela possível formação de agregados de asfaltos,¹²³ visto que estes são difíceis de se manter em fase gasosa, sem que haja agregação ou degradação das moléculas.¹²⁴

Os espectros de massas de óleos e suas frações são de difícil interpretação, visto pela complexidade das misturas, que contêm múltiplos anéis aromáticos e diferentes funções químicas. Normalmente a técnica de espectrometria de massas é complementada no estudo destes materiais com outras que possam auxiliar na elucidação das estruturas, identificação e distribuição dos heteroátomos presentes.^{21,122}

7.1.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O petróleo e seus derivados são frequentemente estudados por RMN, na tentativa de elucidar as estruturas e geometrias dos compostos presentes nestes.¹²⁵ No caso dos asfaltos, o estudo mais recorrente tem buscado explicar sua forma de agregação, que é mais frequentemente apontada como sendo formada a partir de interações do tipo π - π *stacking* entre os anéis aromáticos condensados presentes nas moléculas.³

A análise mais usual do espectro de RMN desta fração concentra-se nas regiões aromática e alifática, para determinação do percentual de carbonos e hidrogênios aromáticos na amostra.¹²⁶

A Figura 29 apresenta o espectro de RMN ^1H e a tabela dos deslocamentos químicos para os sinais de maior intensidade da amostra do asfalto BS.

Figura 29: Espectro de RMN ^1H do asfalto BS em cloroformio deuterado, realizado em espectrômetro da Bruker 800 MHz e a tabela com os principais deslocamentos químicos.

A região de 7,5 a 6,5 ppm, referente a prótons aromáticos apresentou sinais muito baixos, indicando que a maioria dos anéis estão substituídos, justificado pelos fortes sinais em δ_{H} 2,3–2,7, característico de hidrogênios de grupo CH_3 ligados diretamente ao anel aromático.^{119,125}

A região de deslocamento em torno de 1,0 ppm é típica de prótons de metilas alifáticas, sendo que entre 1,0–2,2 ppm, os prótons podem ser de cadeias alicíclicas ou estarem próximos a grupos carbonila, heteroátomos ou hidroxila de álcool, corroborando com a análise de infra-vermelho (Figura 27, inferior e Tabela 2, direita). Estes sinais ainda podem ser provenientes de hidrogênio de metileno próximo a anéis aromáticos ou carbonilas.¹¹⁹

Fazer o comparativo de duas amostras de diferentes origens e método de extração é importante para avaliar e validar as técnicas que podem ser aplicadas no estudo deste tipo de material de forma geral e nos testes posteriores realizados nesta tese. Além disso, serve para estimar se os resultados dos testes seguintes podem ser ampliados e generalizados para outras amostras de asfaltenos. Salvo algumas diferenças, as análises composicionais e estruturais entre os dois asfaltenos avaliados (BC e BS) foram bastante similares. Por isto, optou-se por trabalhar apenas com o asfaleno da Bacia de Santos, a fim de padronizar os estudos e posteriormente estendê-los aos demais asfaltenos. Além disso, essa amostra demonstra ter um número de anéis aromáticos um pouco maior, assemelhando-se mais a materiais bidimensionais, como os derivados de grafeno, podendo apresentar propriedades semelhantes e maior afinidade a esse tipo de material.

7.2 Nanopartículas Magnéticas

7.2.1 Puras (Nmag_pura)

O espectro de infra-vermelho da Nmag_pura, apresentado na Figura 30, apresenta as vibrações de estiramentos Fe-O em 586 e 433 cm^{-1} , o estiramento O-H em 3423 cm^{-1} e a deformação angular H-O-H em 1634 cm^{-1} , indicativo de que a superfície da NP apresenta hidroxilas e água adsorvida.

Figura 30: Espectro vibracional das Nmag_puras com o assinalamento das bandas no gráfico. No detalhe ao lado a representação da partícula e sua superfície.

O espalhamento dinâmico da luz (DLS) fornece o raio hidrodinâmico da NP. São medidas as diferenças entre as fases da luz incidente e da luz espalhada, dando uma estimativa do tamanho das partículas, através do efeito Doppler, porém não é possível identificar agregações/aglomerações que possam estar presentes. A Figura 31 apresenta o histograma de distribuição de tamanho das Nmag_puras, apontando um tamanho médio de 30 nm.

Figura 31: Histograma de distribuição de tamanho das Nmag_puras.

7.2.2 Nanopartículas magnéticas funcionalizadas

Funcionalizando as Nmags, espera-se aumentar a afinidade pela superfície aromática do asfalto, almejando-se uma melhor adsorção do asfalto, talvez menos susceptível à

formação de agregados por empilhamento, porém com capacidade de migrar ou de ser confinado por campos magnéticos.

7.2.2.1 Nmag@TEOS

As NPs funcionalizadas com TEOS apresentam as mesmas bandas no espectro de infravermelho das Nmag_puras, além das vibrações de estiramento Si-OH e Si-O-Si em 1110 cm^{-1} e 798 cm^{-1} respectivamente, referentes à camada de silano formada na superfície das nanopartículas, como pode ser visto na Figura 32.

Figura 32: Espectro vibracional das Nmag@TEOS com o assinalamento das principais bandas em destaque, referentes ao TEOS no gráfico. No detalhe ao lado a representação da partícula e sua superfície.

Analisando as demais bandas presentes no espectro, os estiramentos são assinalados detalhando a intensidade entre parênteses, como F = forte, f = fraco, m = médio e os estiramentos (ν), simétrico (sym) ou assimétrico (as): ν H-OH 3423 cm^{-1} (F); ν_{as} C-H 2925 cm^{-1} (f); ν_{sym} C-H 2856 cm^{-1} (f); δ H-O-H 1634 cm^{-1} (m); δ_{sym} C-H (metila) 1387 cm^{-1} (m-f), ν_1 Fe-O 586 cm^{-1} (F); ν_2 Fe-O 433 cm^{-1} (f).

As Nmag@TEOS apresentam diâmetro entre 15-30 nm, como observado nas imagens feitas no microscópio eletrônico de transmissão, apresentadas na Figura 33.

Figura 33: Imagens das Nmag@TEOS, feitas por microscopia eletrônica de transmissão.

7.2.2.2 Nmag@TEOS_APTS

O espectro vibracional da Nmag@TEOS_APTS (Figura 34) apresenta as bandas assinaladas nos espectros de infra-vermelho anteriores das Nmag_pura e Nmag@TEOS. Além destes, estão os modos de deformação angular H-N-H de amina primária, em 1536 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} e o estiramento C-N em 1342 cm^{-1} . A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) aponta NPs monodispersas e esféricas com diâmetro em torno de 12 nm (Figura 34).

Figura 34: Espectro vibracional das Nmag@TEOS_APTS com o assinalamento das principais bandas referentes ao APTS destacados no gráfico. No detalhe ao lado e acima, a representação da partícula e sua superfície, abaixo, a imagem por TEM.

7.2.2.3 Nmag@OA

O espectro vibracional das nanopartículas magnéticas funcionalizadas com ácido oleico foi comparado com os espectros do ácido oleico e da Nmag puros, a fim de facilitar a interpretação do mesmo (Figura 35).

Figura 35: Espectros vibracionais do ácido oleico, Nmag@OA e Nmag_pura (ordem de cima para baixo), com o assinalamento de bandas mais relevantes para cada partícula em destaque. Acima dos espectros, a representação da Nmag@OA e sua superfície.

O espectro de infravermelho da Nmag@OA apresenta as bandas características do ácido oleico puro, em 2924 cm^{-1} (F) e 2854 cm^{-1} (F-m) - espectro do meio - correspondentes às vibrações de estiramento anti-simétrica e simétrica, respectivamente, da ligação C-H (metileno). Além do estiramento da ligação C=O, em 1710 cm^{-1} (F) e não apresenta o estiramento em 1283 cm^{-1} de C-O de ácidos carboxílicos. Além disso, estão presentes as vibrações de estiramento da ligação Fe-O em 586 cm^{-1} (F), também encontrada no espectro da

Nmag_pura. O espectro da Nmag@OA também apresenta os estiramentos assimétrico e simétrico característicos de carboxilatos em 1586 cm^{-1} (m-f) e 1433 cm^{-1} (f) respectivamente.

As interações entre o carboxilato e o ferro podem ser categorizadas como monodentada, ponte bidentada, quelante bidentada ou iônica. Os tipos de interação podem ser distinguidos pela diferença do número de onda das bandas de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato.¹²⁷ A diferença entre estas (em destaque, linhas verticais pontilhadas no espectro) foi de $1586-1433 = 153\text{ cm}^{-1}$, mostrando que o modo de coordenação do carboxilato do ácido com a partícula é por ponte bidentada.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão indicam partículas monodispersas, esféricas, com diâmetro em torno de 10 nm (Figura 36).

Figura 36: Imagens das Nmag@OAs obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

As Nmags foram funcionalizadas com ácido oléico buscando-se aumentar a afinidade pela parte hidrofóbica dos asfaltenos, esperando-se que eles adsorvessem mais fortemente a estas NPs. Porém as interações com as Nmag@OA não puderam ser avaliadas devido a forte dispersão destas partículas em tolueno, solvente usado para o preparo das soluções de asfalto. Outros solventes, como o diclorometano e o clorofórmio também foram testados, mas as Nmag@OAs também ficaram dispersas, formando uma fase ferrofluido que não pode ser agregada através da aplicação de um campo magnético.

7.3 Nanopartículas de Ouro (AuNPs)

A metodologia de síntese usada para obtenção das nanopartículas de ouro foi baseada no método de Turkevich.⁴²

O tamanho das partículas de ouro pode ser inferido pela coloração da solução ao final da reação. Para partículas pequenas o bastante (até aproximadamente 20 nm), a cor costuma ser vermelho-rubi, devido a forte absorção de luz verde em torno de 520 nm, correspondendo a frequência na qual ocorre a ressonância plasmônica do ouro.¹²⁸

O espectro eletrônico de extinção das nanopartículas de ouro é mostrado na Figura 37, ao lado, a foto da solução no final da reação.

Figura 37: Espectro de extinção de nanopartículas de ouro em água medido na região do UV-Vis, ao lado, a cor da solução ao final da reação.

O espectro possui uma banda levemente alargada com máximo de absorção em 521 nm, a solução das nanopartículas tem coloração vermelha, como previsto para esse comprimento de onda, sendo esperado tamanho de partículas médios de até aproximadamente 20 nm. Para verificar o tamanho das nanopartículas, estas foram analisadas por MEV, as

micrografias obtidas e as informações estatísticas de distribuição de tamanho são mostradas na Figura 38.

Figura 38: Micrografias de MEV de filmes de AuNPs feitos por *dropcasting* sobre HOPG. Abaixo: Histograma de contagem *versus* tamanho de partículas (nm) das AuNPs e ao lado as informações estatísticas quanto a contagem e tamanho.

As nanopartículas são esféricas e monodispersas. Pelo histograma e tabela da Figura 38, o tamanho médio das AuNPs é de $\sim 19 \pm 2$ nm. O tamanho pequeno das partículas é esperado pelas condições de síntese utilizadas: alta temperatura (95°C), alta velocidade de agitação (900 rpm) e o volume de citrato adicionado de uma só vez, com proporção cit:Au maior que 2:1.^{48,129}

Sabe-se que a nucleação, formação de uma nova fase cristalina através de pequenos núcleos estáveis, depende da supersaturação do meio. E após, vem a etapa de crescimento do cristal, aquela na qual os *clusters* formados começam a se desenvolver e dependem da supersaturação, temperatura e homogeneização do meio, entre outros.^{113,130}

A alta concentração e a rápida adição do citrato no meio geram uma supersaturação local, onde pequenos núcleos são formados ao mesmo tempo, rapidamente e em grande quantidade. Devido à supersaturação e à alta velocidade de agitação, que favorece a dispersão das partículas no meio, os núcleos formados tem dificuldade de crescer, e as partículas permanecem pequenas e com tamanho uniforme.

7.4 Nanobastões de ouro (AuNRs)

A metodologia de síntese usada para obtenção dos AuNRs foi seguida como descrita na literatura,¹⁰⁹ onde obtém-se um rendimento de 99%. Quando adicionam-se 0,10 mL de AgNO_3 , esperam-se obter bastões com razão de aspecto de até 4,5, com a banda de extinção no UV-Vis-IRP em comprimentos de onda menores que 850 nm.

O espectro eletrônico de extinção dos nanobastões de ouro é mostrado na Figura 39, ao lado, a foto da solução no final da reação, que possui coloração azul.

Figura 39: Espectros eletrônicos dos AuNRs com adição de 0,10 mL de AgNO_3 , medidos ao final da reação e após duas semanas. No detalhe, a foto da solução no final da reação.

O espectro em preto (Figura 39), tirado ao final da reação, possui duas bandas levemente alargadas, com máximos de extinção em 516 nm e 656 nm, correspondendo a frequência na qual ocorre a ressonância plasmônica de nanobastões de ouro. Sendo a primeira banda associada ao modo transversal, convencional de nanopartículas esféricas e a segunda ao modo longitudinal.

Após duas semanas, a análise foi repetida e verificou-se um grande deslocamento da banda longitudinal, para 624 nm, diminuindo a razão de aspecto dos bastões. Após esta medida, não houve mais alteração no espectro.

A fim de verificar o tamanho dos AuNRs, os mesmos foram analisados por MEV, logo após o final da reação. As imagens obtidas são mostradas na Figura 40, juntamente com os histogramas e tabelas que mostram a distribuição do tamanho de partículas e as informações estatísticas para um universo de 502 contagens dos AuNRs nas micrografias do MEV.

Figura 40: Micrografias de MEV usando substrato de HOPG de um filme de AuNRs sintetizado com adição de 0,10 mL de AgNO₃. Histogramas de contagem x tamanho (nm) dos AuNRs (acima, medida da dimensão da banda transversal e abaixo da longitudinal). Ao lado, as informações estatísticas referentes a contagem e ao tamanho dos AuNRs

As micrografias do MEV apresentam nanobastões preponderantemente monodispersos, com pouca presença de partículas esféricas (Figura 40). Pelas análises dos histogramas e das tabelas, verifica-se que o tamanho médio dos AuNRs é de $47 \pm 6 \times 20 \pm 3$ nm, com razão de aspecto (r.a.) = $2,4 \pm 0,43$, conferindo uma dispersão razoavelmente homogênea.

A mesma síntese foi realizada alterando-se o volume de AgNO_3 adicionado para 0,15 mL, estratégia usada para alongar os nanobastões.¹⁰⁹ Os nanobastões formados são mais longos e finos (ver Figura A 2 do apêndice) do que os sintetizados com um menor volume de 0,1 mL AgNO_3 (Figura 40). Como este material não foi testado nas interações subsequentes, seus resultados são mostrados somente no apêndice.

Algumas propostas são feitas para o crescimento de apenas uma das faces e o alongamento do bastão ocorrer. Murphy e colaboradores¹³¹ atribuem o alongamento a fatores químicos e estéricos. Eles observaram que adicionando AgNO_3 à solução de crescimento, a banda plasmônica característica da Ag^0 , em 400 nm, não aparece no espectro, mas quando o pH da solução aumenta, observa-se a formação de AgNP. Isso sugere que os íons Ag^+ não podem ser reduzidos ao metal durante o crescimento dos bastões. Estes íons ligam-se mais facilmente nas faces {110} e {100} do ouro, impedindo-a de crescer. Sendo assim, somente na outra face, {111}, há deposição de Au^0 , processo representado na Figura 41.

Figura 41: Representação da interação dos íons Ag^+ com as faces 110 e 100 e crescimento da face 111 na formação de AuNRs.

7.5 Híbridos de óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro (RGO@AuNP)

Os híbridos RGO@AuNPs foram obtidos por mistura de uma solução de HAuCl_4 e uma suspensão de óxido de grafeno (GO), seguida da adição de citrato de sódio como agente redutor e estabilizante. Neste processo, os grupos funcionais de oxigênio na superfície do GO também podem estar envolvidos na nucleação e crescimento de AuNP. Durante o processo de redução, os íons de ouro e a superfície de GO são reativos, levando à formação de óxido de grafeno reduzido com nanopartículas de ouro incorporadas.

A Figura 42 mostra imagens topográficas de AFM das folhas de GO antes (A) e depois da formação de nanopartículas (B).

Figura 42: Imagens topográficas de AFM do GO (A) e do RGO@AuNP (B).

As folhas de GO apresentam altura entre 1 e 4 nm (veja o perfil de altura na Figura A 5 do apêndice), sugerindo a presença de poucas camadas. A formação das AuNPs leva ao aumento na rugosidade do filme (média estatística da rugosidade na superfície – RMS – passa de 0,9 nm a 4,3 nm) e a alguns agregados de partículas na superfície do RGO (Figura 42 B). Neste caso o perfil de altura mostrou a presença de partículas com alturas variando entre 10 a 40 nm, como mostrado na Figura A 6 do apêndice.

As caracterizações morfológicas e espectroscópica do RGO@AuNP são mostradas na Figura 43.

Figura 43: Espectros Raman do GO (curva em azul) e do RGO@AuNP (curva em vermelho) adquiridas em $\lambda_{\text{max}} = 633 \text{ nm}$ (A); Difração de raio-x do RGO@AuNP (curva vermelho-escuro), GO (curva azul) e AuNP (curva vermelha) (B); Imagens hiperespectral (canto esquerdo superior) e óptica (inferior) de campo escuro e espectro de espalhamento (canto direito superior) dos pontos selecionados e micrografia do MEV e histograma da distribuição de tamanho de partícula (D) do RGO@AuNP.

O espectro Raman do GO (curva em azul) mostra as bandas D e G, características de materiais grafíticos¹³² (Figura 43 A), onde o pico D em 1350 cm^{-1} está relacionado a defeitos na estrutura cristalina e o pico G em 1590 cm^{-1} é atribuído ao estiramento de vibração da ligação C=C de materiais grafíticos com carbonos sp^2 . Para o RGO@AuNP (curva em vinho) pode-se notar um pequeno aumento na relação de intensidade D/G e um deslocamento da banda D para o vermelho em relação ao espectro do GO, indicando que durante a formação de AuNP, os íons citrato também reagem com os grupos de oxigênio na superfície do GO, levando à formação de óxido de grafeno reduzido.^{133,134}

Para confirmar a presença de nanopartículas de ouro no híbrido, seu padrão de difração de raios-X foi comparado com o padrão das amostras de AuNP e GO, Figura 43 B. O difratograma da AuNP (linha vermelha) apresenta picos de difração em $38,2^\circ$, $44,3^\circ$, $64,5^\circ$ e $77,7^\circ$, sendo atribuído a reflexões de Bragg nos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, característicos da estrutura de ouro, cúbica de face centrada.¹³⁵ Para o GO (linha azul), há um pico de difração característico em torno de $11,3^\circ$ (002), que não aparece no híbrido RGO@AuNP (linha vinho), indicando que a exfoliação das camadas durante o processo de redução foi eficiente. Os picos em $38,2^\circ$, $44,3^\circ$ e $64,5^\circ$ característicos da AuNP também estão presentes no híbrido, confirmando a presença destas no nanocompósito.¹³⁶

As AuNPs também foram identificadas nas micrografias de MEV (Figura 43 D), que mostram folhas de RGO com dobras contendo nanopartículas de ouro esféricas na superfície. O diâmetro medido das AuNPs foi de $19,7 \pm 3,8\text{ nm}$, a distribuição de tamanho de partículas pode ser vista no canto inferior esquerdo da Figura 43 D. Além disso, as imagens de AFM medindo somente o RGO (Figura A 7) revela folhas planas, com espessura em torno de 6 nm, sugerindo uma estrutura de 3 a 5 camadas de RGO.^{133,136}

As propriedades ópticas do RGO@AuNP foram averiguadas por microscopia óptica hiperespectral de campo escuro (Figura 43C) e serão aprofundadas mais adiante na seção 8.3

que discute as interações dos materiais. As imagens óptica (Figura 43C abaixo) e hiperespectral (destacada acima) de campo escuro apresentam folhas RGO com AuNP na superfície como pequenas ilha, havendo poucas nanopartículas de ouro fora da superfície (espécie livre), corroborando com as análises de MEV e AFM (Figura 43 D e Figura A 6 e Figura A 7 do apêndice respectivamente). O espectro de espalhamento (Figura 43 C), apresenta uma banda larga com λ_{max} em torno de 580 nm (curva 1, linha verde), com maior contribuição das nanopartículas de ouro espalhando luz verde e um espalhamento exponencial (curva 2, linha azul) com mais contribuição do RGO

8 Interação entre asfalto e os nanomateriais

8.1 Asfaltos

8.1.1 Cálculo da absortividade molar do asfalto em tolueno

Como os asfaltos são misturas complexas de moléculas orgânicas e não é possível saber sua massa molecular exata, para o cálculo das concentrações das soluções deste composto nos testes seguintes fez-se necessário calcular seu coeficiente de absorção molar em função da concentração em mg.L^{-1} . A Figura 44 apresenta os espectros eletrônicos e gráficos de absorbância *versus* concentração do asfalto BS em tolueno em diferentes concentrações, nos comprimentos de onda em 287 e 400 nm.

Figura 44: Espectros eletrônicos do asfalto em tolueno em diferentes concentrações (A). Gráficos de absorbância *versus* concentração para dois comprimentos de onda (287 e 400 nm) de soluções de asfalto em tolueno de 0-50 mg.L⁻¹ (B) e 0-200 mg.L⁻¹ (C).

A absorbância $A(\lambda)$ ou transmitância $T(\lambda)$ de uma amostra pode ser caracterizada experimentalmente pela eficiência da absorção de luz em um determinado comprimento de onda (λ), por um meio absorvente.¹³⁷ Definida conforme mostrado na Equação 3.

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = -\log T(\lambda)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}^0}$$

Equação 3

Onde I_{λ}^0 e I_{λ} são a intensidade do feixe incidente e transmitido do meio absorvente respectivamente. Em muitos casos a absorbância da amostra segue a lei de Lambert-Beer, onde $A(\lambda) = \log I_{\lambda}^0 / I_{\lambda} = \varepsilon(\lambda) l c$, onde $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar (normalmente expresso em $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), c é a concentração (em mol/L) da espécie absorvente e l , o comprimento do caminho de absorção (cm).¹³⁷

Os valores de absorção para as diferentes concentrações analisadas no espectrofotômetro no UV-Vis foram monitorados em 287 nm (λ_{max}), por conveniência, visto que os espectros apresentam uma queda abrupta em menores comprimentos de onda, devido à compensação do branco, formado pelo solvente.

Plotando-se o gráfico de absorbância *versus* concentração do asfaltene BS, no comprimento de onda de 287 (nm), obtém-se coeficiente de absorvidade molar, $\varepsilon(287) = 0,0403 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, coeficiente angular da reta. Porém para maiores concentrações, acima de 50 mg.L^{-1} , observou-se que há um desvio da linearidade neste λ . Elegeu-se um novo comprimento de onda e plotou-se o gráfico para obter a equação com o valor do coeficiente de absorvidade molar, $\varepsilon(400) = 0,0148 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

8.1.2 Estudo de agregação

A agregação de asfaltenos é um assunto bastante relevante e estudado na literatura.^{16,21,32,138} Sua ocorrência é o principal motivo para as precipitações e entupimentos durante o processo de refino e transporte do óleo.¹³⁸ Além disso, a condição de estar agregado ou não é um fator que pode causar alteração no estudo dos mecanismos de adsorção de asfaltenos em nanomateriais.

Para conhecer a concentração de agregação do asfalteneo BS usou-se a técnica de espectroscopia de fluorescência, que também pode prover mais informações estruturais deste material. Os espectros de fluorescência estacionária para diferentes concentrações do asfalteneo BS em tolueno, com comprimento de excitação em 460 nm são mostrados na Figura 45.

A fluorescência molecular é uma técnica analítica de alta sensibilidade e seletividade, além de apresentar boa resolução temporal. Quando o analito é fluorescente, utiliza-se a detecção fluorimétrica direta, operando-se a comprimentos de onda de excitação e de observação adequados, como é o caso de hidrocarbonetos aromáticos (por exemplo, em óleos brutos). Em alta diluição (10^{-9} M ou menos) o movimento Browniano das moléculas no volume analisado e as interações intermoleculares presentes, causam mudanças na intensidade de fluorescência, a análise destas flutuações pode fornecer informações sobre agregação molecular.¹³⁷

Figura 45: Espectros de fluorescência estacionária do asfalteno BS ($\lambda_{exc} = 460$ nm; solvente: tolueno).
Abaixo: Gráficos de Intensidade (u.a.) x Concentração (mg.L^{-1}) em $\lambda_{em} = 503$ nm (esquerda) e 537 nm (direita).

Os espectros de fluorescência apresentam uma banda larga com dois máximos de emissão, em 503 e 537 nm, quando excitados em 460 nm (Figura 45). A presença das duas bandas pode ser atribuída a diferentes fluoróforos presentes no asfalteno. A intensidade das bandas aumenta com a concentração do asfalteno, atingindo um máximo por volta de 40 mg.L^{-1} . Depois, com o aumento na concentração de asfaltenos houve uma queda nos máximos de fluorescência. Essa diminuição é indicativa da ocorrência de agregação, que leva à supressão da fluorescência por mecanismos de desativação não radiativos.³²

Plotando-se um gráfico de concentração pela intensidade dos máximos das bandas em 537 nm e 503 nm e extrapolando-se as retas, os valores encontrados são em torno de 38 e 42 mg.L⁻¹ respectivamente (Figura 45). Então, sugere-se que a agregação inicie nesta faixa de concentração. Contudo, deve-se notar que o asfalto não é uma espécie quimicamente pura e, portanto, as formas de agregação podem envolver diferentes espécies resultando em um padrão de fluorescência bastante complexo. Por isso, técnicas mais sensíveis devem ser empregadas quando almejam-se valores qualitativos para determinar o início da agregação.³²

Yen¹³⁹ considera que os asfaltenos associam-se como micelas e a concentração micelar crítica (cmc) do asfalto em tolueno, reportada na literatura na faixa de 50-75 mg.L⁻¹,³² irá depender da técnica e do solvente utilizados na medida^{16,18,32,140,141}

Como pode ser visto no espectros de fluorescência da Figura 45, na faixa de concentração de asfaltenos entre 10 mg/L e aproximadamente 50 mg/L houve um aumento da fluorescência, mostrando que neste intervalo, a desativação do estado excitado, ou seja, o retorno das moléculas de asfaltenos no estado excitado para o estado fundamental, ocorre preferencialmente através da emissão de fluorescência.

Para concentrações mais elevadas, possivelmente outros caminhos de desativação do estado excitado estão competindo com a emissão de fluorescência. A diminuição da fluorescência observada em concentrações acima de 50 mg/L, caracteriza uma evidência do efeito de autossupressão por parte dos asfaltenos.¹⁴⁰

O aumento da concentração de asfaltenos favorece os processos de autossupressão de fluorescência, que pode ocorrer através de transferência de energia entre os fluoróforos no estado excitado e as demais moléculas que compõe o asfalto, mediado por um aumento na probabilidade de colisões devido ao movimento Browniano e pelo maior grau de interações intermoleculares nos agregados.

A agregação é regida pelas interações π - π *stacking* ou interações aromáticas entre os núcleos dos anéis^{3,32} que ocorrem devido a atração eletrostática entre a nuvem π negativa e a parte σ positiva dos anéis aromáticos. E pode ser devida a formação de dímeros, no estado fundamental, ou exímeros, no estado excitado, ou outra interação intermolecular, como as dipolares ou de ligação de hidrogênio entre os componentes presentes no asfalto. A força limitante da agregação é o impedimento estérico causado pelas cadeias alifáticas laterais.^{21,32}

8.2 Nmag

A nanotecnologia pode ter um grande potencial no melhoramento *in situ* de óleos pesados. Os nanomateriais altamente adsorventes têm a capacidade de capturar rapidamente asfaltos de óleos brutos, melhorando a mobilidade do óleo e evitando a agregação de asfaltos e sua deposição sobre a superfície da rocha.¹⁰

As nanopartículas de óxido de ferro têm a vantagem da propriedade magnética, podendo ser usadas de forma estratégica na remoção de asfaltos de óleos e separadas rapidamente do material. Além disso, sua propriedade hipotérmica pode contribuir com a diminuição da temperatura de craqueamento de moléculas poluentes, como os asfaltos. A adsorção destes em nanopartículas magnéticas seguida de quebra oxidativa é uma opção limpa e econômica para remoção dos mesmos e recuperação de óleos.³⁴

A seguir são apresentados os estudos de interação de nanopartículas de óxido de ferro, que apresentam diferentes ligantes em sua superfície, com os asfaltos.

8.2.1 Afinidade e cinética de adsorção

A adsorção é o processo no qual substâncias chamadas adsorvatos são aderidas a uma superfície - o adsorvente (ou substrato) - física ou quimicamente. É um processo de equilíbrio dinâmico entre as moléculas adsorvidas e dessorvidas, dependente da temperatura, da concentração de adsorvato e dos sítios de interação no adsorvente.

Na fisiossorção ocorrem interações do tipo van der Waals (VDW) e dipolo-dipolo, que são forças de longo alcance, mas fracas, não formam ligações químicas. A molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade e apresentam baixos valores de entalpias de adsorção.¹⁴²

Na quimiossorção, as moléculas ou átomos unem-se a superfície por ligações químicas, geralmente covalentes e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação com o substrato. Como há ligação química, a entalpia de adsorção neste caso tem valores maiores.¹⁴²

Uma interessante regra qualitativa que descreve o comportamento de adsorção é que um adsorvente irá adsorver preferencialmente componentes com interações intermoleculares semelhantes. Por exemplo, no caso dos asfaltenos, superfícies hidrofóbicas que apresentem interações de VDW podem atuar como melhores adsorventes, assim como heteroátomos ou os anéis aromáticos presentes nos asfaltenos podem favorecer a adsorção quando substratos com sítios de coordenação na superfície são usados.

Estes estudos foram conduzidos de forma a otimizar a quantidade de nanopartículas magnéticas e o tempo necessários para interagir com uma determinada concentração de asfalto. Com o valor da absorvidade molar, obtido anteriormente para o asfalto BS, $\epsilon(287) = 0,0403 \text{ L mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (seção 8.1.1), calculou-se a quantidade de asfalto adsorvido nas partículas pela diferença das medidas de absorbâncias das concentrações final – inicial das soluções, após o tempo de interação entre os asfaltenos e as Nmags.

Conhecendo-se a possível faixa de agregação da amostra de asfalto BS, entre 38 e 42 mg.L^{-1} , através do estudo anterior por fluorescência (Figura 45), o teste de afinidade foi realizado com volume fixo de soluções de asfalto em tolueno inicial a 20 mg.L^{-1} , garantindo que as moléculas na amostra não encontrar-se-iam agregadas e a 40 mg.L^{-1} , condição na qual observou-se a presença de agregados. Foram testadas as nanopartículas

magnéticas pura (Nmag_pura) e funcionalizadas (Nmag@TEOS e Nmag@TEOS-APTS) (Figura 46).

Figura 46: Teste de afinidade: Asfalto adsorvido (mg.L⁻¹) x Nmag (mg) em concentrações iniciais de asfalto de 20 mg.L⁻¹ (esquerda) e 40 mg.L⁻¹ (direita).

Partindo-se de uma concentração inicial de asfaltenos a 20 mg.L⁻¹, a quantidade de material adsorvido foi de 50% para as nanopartículas funcionalizadas (10 mg.L⁻¹, Nmag@TEOS – tracejado vermelho e Nmag@TEOS-APTS – pontilhado azul) e cerca de 75% para as Nmag_puras (15 ± 2,5 mg.L⁻¹ - linha preta). A adsorção é máxima usando 5 mg de todas as Nmag (Figura 46, esquerda), indicando que não houve um aumento significativo da área superficial disponível com o aumento de massa de nanopartícula adicionada. Isto pode ser causado pela baixa dispersão das nanopartículas em tolueno, levando à presença de agregados de nanopartículas ou ainda que a partir de determinada concentração de asfalto (no caso de 5 a 10 mg.L⁻¹ em solução), as moléculas tenham maior afinidade pelo solvente, não estando disponíveis para adsorver nas nanopartículas.

Realizando o teste numa concentração de asfaltenos a 40 mg.L⁻¹, a afinidade pelo material mantém-se constante para todas as Nmags quando aumenta-se a quantidade da massa de partículas disponíveis de 1 para 5 mg. Porém a adsorção é máxima, ~ 43 % (17 mg.L⁻¹), usando 5 mg de Nmag@TEOS-APTS – pontilhado azul. Enquanto que para as Nmag@TEOS, a adsorção chega a 60 % (24 ± 1,6 mg.L⁻¹) e satura com ~10 mg de NPs –

tracejado vermelho. As Nmag_puras adsorveram cerca de 80% de asfalto (35 ± 0,9 mg.L⁻¹ - linha preta), tendo o maior aumento da área superficial disponível com o aumento de massa de nanopartícula utilizada.

Lembrando-se que na concentração de 40 mg.L⁻¹ as moléculas de asfalto começam a agregar, então esperava-se uma mudança no comportamento de afinidade, tendo a maior adsorção na ordem: Nmag_pura > Nmag@TEOS > Nmag@TEOS-APTS. As diferenças na afinidade entre o asfalto e as Nmag analisadas são atribuídas às suas superfícies distintas, discutidas posteriormente.

Os testes brancos, usando i) somente as soluções de asfalto em tolueno a 20 e 40 mg.L⁻¹, sem a adição das nanopartículas e ii) 5 mg de cada Nmag e 3 mL de tolueno, apresentaram os mesmos valores de absorvância iniciais após 20 h de interação.

Os experimentos de cinética foram realizados usando-se 5 mg de cada Nmag (pura e funcionalizadas) em solução de asfalto inicial na concentração de 20 mg.L⁻¹, a 25°C. Pois conforme previsto no teste de afinidade, esta quantidade de NP satura com asfalto adsorvido, na concentração utilizada.

O gráfico da Figura 47 mostra as curvas cinéticas de adsorção do asfalto BS nas nanopartículas magnéticas (Nmag_pura, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS-APTS) em triplicata, durante 250 min.

Figura 47: Curvas cinética de adsorção de asfaltenos em Nmags: Asfalteno adsorvido (mg.L^{-1}) x tempo (min).

As Nmag_puras (curva preta) têm a adsorção mais eficiente, após 18 min, adsorvem cerca de 50 % (10 mg.L^{-1}) das moléculas em solução, enquanto que as Nmag@TEOS e Nmag@TEOS-APTS (tracejado vermelho e pontilhado azul respectivamente) adsorvem 25 % (5 mg.L^{-1}) neste mesmo tempo. O máximo de adsorção de asfaltenos nas Nmag_puras ocorre em torno de 65 min ($\sim 75\%$, 15 mg.L^{-1}) e para as funcionalizadas a cerca de 85 min ($\sim 50\%$, 10 mg.L^{-1}) (Figura 47).

Como visto nas curvas cinéticas da Figura 47, a adsorção foi mais rápida inicialmente, visto que a quantidade de asfaltenos adsorvido aumenta rapidamente, atingindo um platô acima de aproximadamente 65 min de interação, para todos os casos, apresentando um comportamento exponencial. Uma vez que o adsorvente é um sólido não poroso,¹¹ sugere-se que a rápida adsorção de asfaltenos esteja relacionada com o alto grau de dispersão das Nmags e disponibilidade de superfície externa, como proposto em trabalho recente.³⁴

Na Figura 48 é mostrado o ajuste exponencial para um dos experimentos de cinética usando as Nmag_pura para obtenção da constante de velocidade. Os ajustes dos demais experimentos são mostrados na Figura A 3 do apêndice.

Figura 48: Curva cinética de adsorção de asfaltenos em Nmag_pura com ajuste de curva exponencial.

A eficiência cinética, dada pelo valor da constante de velocidade ou taxa de adsorção, segue a ordem: Nmag@TEOS > Nmag@TEOS_APTS > Nmag-pura. As curvas experimentais mostraram um bom ajuste com a equação exponencial, mostrados nas Figura 48 e Figura A 3 do apêndice, apresentando $R^2 > 0,97$ em todos os casos.

López-Linares et al.¹⁴³ observaram uma adsorção preferencial em asfaltenos com maior teor de aromáticos e nitrogênio em minerais do tipo montmorilonita ((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O)). Nassar et al.³⁴ concluíram o mesmo usando nanopartículas de Fe₃O₄ para a adsorção de asfaltenos craqueados oriundos de resíduo de destilação, com diferentes estruturas e composições. Então, sugere-se que um dos motivos para a maior quantidade de asfalto adsorvida no caso das Nmag_puras seja devido a uma interação mais efetiva, por coordenação dos anéis aromáticos e/ou heteroátomos, presentes no asfalto, com o ferro, não sendo possível nas Nmag funcionalizadas, pela maior distância do núcleo do ferro, devido ao recobrimento da partícula. Enquanto que as interações regentes nas Nmag

funcionalizadas são as hidrofóbicas e por interações intermoleculares do tipo VDW, dipolo-dipolo e/ou ligações de hidrogênio, pelo O e o N presentes nas superfícies do TEOS e do APTS respectivamente, que apesar de mais fracas, ocorrem mais prontamente.¹⁴⁴

Dessa forma sugere-se que a energia de ativação para adsorção dos asfaltenos nas Nmag _Puras seja maior devido a uma maior reorganização da esfera de coordenação dos átomos de ferro da superfície da partícula durante a coordenação do asfalteno, fazendo com que a cinética de adsorção seja mais lenta. Já no caso das Nmag@TEOs e Nmag@TEOS_APTS a adsorção por forças intermoleculares leva a uma menor energia de ativação e consequentemente à uma cinética mais rápida.¹⁴⁴

Ao fim dos testes, removeu-se a solução final da amostra, mantendo-se as Nmags com asfalteno adsorvido, adicionou-se tolueno e continuaram-se as medidas, agitando-se manualmente e decantando-se sob um imã. Não houve variação na medida de absorbância do sobrenadante após 30 min de medidas e até 24 h, demonstrando que não há dessorção do material no tempo avaliado.

8.2.2 Isotermas de adsorção

A quantidade de material adsorvido em uma determinada temperatura pode ser descrita por diferentes equações, conhecidas como isotermas de adsorção. Os modelos mais comuns são os de Langmuir e Freundlich. O primeiro representa cobertura por monocamada homogênea, enquanto que o segundo modela a formação de multicamadas em superfície heterogênea. Ao contrário de Langmuir, Freundlich não é linear em baixas concentrações e não mostra um limite de saturação.¹⁴²

A seguir são apresentadas as equações e linearizações dos modelos de isotermas descritos acima, bem como seus respectivos significados (Figura 49).

Langmuir	Freundlich
$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$
$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	$\log(Q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e)$
Q_e = Quantidade do adsorvato por grama de adsorvente (mg/g) C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato em solução;	
> Q_m = Capacidade máxima do material adsorvido. > K_L (L/mg) = Constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir	> K_F = Constante de Freundlich > $1/n$ = fator de intensidade de adsorção

Figura 49: Equações dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Onde, neste estudo, Q_e é a quantidade de asfaltenos adsorvidos nas Nmag (mg/g) e C_e é a concentração de equilíbrio do asfaltano em solução (mg L⁻¹). A constante de Langmuir K_L , indica a adsorção no equilíbrio, relacionada à afinidade aos sítios de ligação (L/mg) e Q_m é a quantidade máxima de asfaltenos adsorvidos por unidade de área superficial de Nmag, para cobertura completa de monocamada (mg/g). As constantes de Freundlich, K_F e $1/n$, são um indicador da capacidade de adsorção e o fator de intensidade de adsorção respectivamente. Um alto valor de K_F sugere maior capacidade de adsorção e um baixo valor de $1/n$ indica melhor força de adsorção. Para discussão mais aprofundada, consultar as referências 11 e 142.

Para conhecer a capacidade adsorptiva das nanopartículas de óxido de ferro com diferentes funcionalizações de superfície, para remoção de asfaltano em soluções que representam as concentrações em um poço de petróleo, foram realizadas isotermas de adsorção. Colocou-se sob agitação vigorosa uma massa fixa de cada Nmag (Nmag_pura, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS) com um volume fixo de diferentes concentrações de asfaltano BS em tolueno. A concentração de equilíbrio entre as moléculas de asfaltano adsorvidas e em solução foi determinada por espectroscopia UV-vis, considerando os valores de absorvidade molar calculados na seção 8.1.1.

A isoterma de adsorção das Nmag_puras é apresentada na Figura 50, no gráfico de Q_e (mg/g) x C_e (mg/L), plotado após interação com diferentes concentrações de soluções do asfalto BS.

Figura 50: Isoterma de adsorção das Nmag_puras, ajustada pelo modelo de Langmuir e Freundlich. Dosagem: 5 g de NPs/L de solução de asfalto (concentrações: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 100, 200 mg.L⁻¹), área superficial específica estimada da Nmag $\approx 40\text{-}50$ m²/g.¹¹

A adsorção de asfaltos aumenta acentuadamente em baixas concentrações de equilíbrio, tendendo a um platô em concentrações de asfalto mais altas, sugerindo boa afinidade de adsorção com as Nmag_puras. Isto também foi verificado nos testes anteriores de afinidade e cinética de adsorção.

Como pode ser visto pela curva e pelo R^2 (0,97 para Langmuir – tracejada - e 0,93 para Freundlich – linha sólida), a isoterma que melhor ajusta os dados é a de Langmuir, sugerindo uma cobertura por monocamada homogênea, de acordo com dados já reportados por outros autores.^{11,34} Usando-se a equação explicitada no gráfico, extraem-se os valores da capacidade máxima de asfalto adsorvida por grama de Nmag utilizada, $Q_m = 20,4$ mg/g e a constante de afinidade, $K_L = 0,08$ L/mg, demonstrando boa capacidade adsorptiva e afinidade dos asfaltos

com os sítios de ligação da partícula, sendo equivalente ou superior aos resultados para experimentos similares encontrados na literatura.^{11,34,145}

A Figura 51 mostra as isotermas de adsorção das Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS após interação com diferentes concentrações de soluções do asfalto BS.

Figura 51: Isotermas de adsorção das Nmag@TEOS (acima) e Nmag@TEOS_APTS (abaixo), ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Dosagem: 5 g de NPs/L de solução de asfalto (concentrações: 10, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 80, 100 e 200 mg.L⁻¹).

A adsorção de asfalto aumenta quase linearmente nas concentrações analisadas e os ajustes por Langmuir e Freundlich foram altos e semelhantes para as duas Nmag avaliadas, sendo o melhor por Freundlich, com valor de $R^2 = 0,998$ e $0,987$ para Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS respectivamente, podendo indicar tanto cobertura de multicamadas em superfície heterogênea,¹⁴⁶ como por monocamada (ajuste por Langmuir) no caso da Nmag@TEOs, visto que o valor de $R^2 = 0,987$.

Não houve saturação das Nmag nas concentrações analisadas e as constantes de afinidade são apresentadas no gráfico para ambas. Quando comparam-se os valores obtidos pelo ajuste por Langmuir, da capacidade máxima de adsorção e afinidade pelos sítios de ligação para a Nmag_pura ($Q_m = 20,4$ mg/g e $K_L = 0,08$ L/mg) e a Nmag@TEOS ($Q_m = 78,5$ e $K_L = 0,008$ L/mg), nota-se que a partícula funcionalizada com TEOS tem capacidade adsorviva quatro vezes maior e demonstra que a afinidade dos asfaltos pelos sítios desta partícula são bem menores, uma ordem de grandeza. Isto corrobora com a ideia de interação por coordenação das ligações π dos aromáticos e/ou heteroátomos presentes nos asfaltos com o ferro nas Nmag_puras (quimiossorção) e por forças intermoleculares nas Nmag@TEOS (fisiossorção).

Em altas concentrações de asfalto, as Nmag funcionalizadas mostraram-se melhores adsorventes do que a Nmag_pura, acima de 80 mg.L^{-1} para as Nmag@TEOS e entre $100\text{-}200 \text{ mg.L}^{-1}$ para Nmag@TEOS_APTS. Os dados só apresentaram discrepância em relação às análises anteriores, de afinidade de adsorção, quanto a saturação das nanopartículas e quantidade de asfalto adsorvido, sendo superiores nas isothermas. Como foi observado que tanto a curva de Langmuir quanto Freundlich apresentam ajustes satisfatórios para a adsorção de asfalto nas partículas funcionalizadas, um dos motivos para a maior capacidade adsorviva destas pode estar relacionado a ocorrência de adsorção em mais de uma camada. Como no caso da Nmag_pura o ajuste da isoterma de Freundlich apresentou um R^2 muito menor,

podemos afirmar que nesse caso a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada, o que diminui a capacidade de adsorção. Um outro motivo pode estar relacionado a falta de homogeneização da amostra nestes experimentos anteriores.

Uma outra forma de analisar as adsorções e compará-las foi fazendo uma tabela do percentual de asfalto adsorvido em cada concentração para cada 15 mg de NP utilizada (Tabela 3).

Tabela 3: Percentual de asfalto adsorvidos, nas diferentes concentrações estudadas, em Nmag_pura, Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS.

Concentração inicial de asfalto (mg.L ⁻¹)	ASFALTO ADSORVIDO (%)		
	PURA	TEOS	APTS
10	89,06	75,32	57,56
20	87,55	68,04	55,29
30	87,52	54,22	51,19
40	86,72	69,95	42,96
45	85,18	76,40	50,90
50	79,19	73,42	45,01
60	79,16	76,29	47,79
80	65,26	71,17	45,95
100	65,88	70,56	46,99
200	43,27	66,42	50,53

Nota-se que inicialmente, abaixo da concentração micelar crítica (cmc) dos asfaltos - em torno de 40 mg.L⁻¹ - a adsorção é maior na ordem: Nmag_pura > Nmag@TEOS > Nmag@TEOS_APTS. A partir de 45 mg.L⁻¹, a adsorção de asfalto começa a diminuir quando usaram-se as Nmag_puras, mas manteve-se sem grandes alterações para as nanopartículas funcionalizadas. A maior diminuição da adsorção ocorre entre as concentrações de 100 para 200 mg.L⁻¹ em todos os casos.

Uma proposta é de que a partir da cmc, os asfaltenos adotem uma forma micelar com a superfície mais hidrofóbica, com a porção aromática voltada para dentro e as cadeias alifáticas para fora, como exemplificado na Figura 52 e já observado por outros autores.^{19,24}

Figura 52: Representação de uma micela de asfaltenos. Sendo a micela normal com a parte aromática (polar) voltada para fora e a alifática (apolar) para dentro e a micela reversa quando a parte alifática está para fora e a aromática para dentro.

A formação dessas micelas diminui a afinidade pelas Nmag_puras, onde propõe-se que a interação ocorra entre os núcleos aromáticos e o ferro, pois além da questão empírica observada, há semelhanças deste tipo de ligação em compostos organometálicos do tipo ferroceno. Então, com a menor disponibilidade dos núcleos aromáticos, quando os asfaltenos vão adsorvendo e encapando a Nmag, menor a capacidade de adsorção.

Um outro teste foi realizado para compreender melhor a adsorção que ocorre entre as Nmag_puras e os asfaltenos. A Tabela 4 mostra o resultado do experimento de saturação de adsorção, onde ciclos de adsorção usando soluções de asfaltenos nas concentrações de 20 e 100 mg.L⁻¹ foram feitos em Nmag_puras, contendo asfalto adsorvido igualmente (18 mg.L⁻¹ de asfalto em 15 mg de NPs). Dessa forma, espera-se que a afinidade da partícula com o meio seja diferente, pois, na concentração de 20 mg.L⁻¹, abaixo da cmc, os asfaltenos encontram-se em solução na forma de monômeros, já em 100 mg.L⁻¹, há agregados de asfalto e encontram-se na forma micelar reversa.

Tabela 4: Ciclos de adsorção de asfaltenos em Nmag_pura, usando soluções de 20 e 100 mg.L⁻¹, partindo de partículas com asfalto adsorvido igualmente (18 mg.L⁻¹ de asfalto).

Ciclos	20 mg.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹
	Asfalto Adsorvido (mg.L ⁻¹)	
1	19 (95%)	58
2	17 (85%)	22
3	15 (75 %)	-5
4	-5	-

Contando com a adsorção prévia, antes de iniciar os ciclos, a adsorção total de asfalto, sem descontar a dessorção dos últimos ciclos, foi de 69 mg.L⁻¹ com os ciclos de concentração a 20 mg.L⁻¹ e de 98 mg.L⁻¹ com os ciclos a 100 mg.L⁻¹ de asfalto em tolueno.

Na adsorção inicial de asfalto nas Nmag_puras, antes de começar os ciclos nas diferentes concentrações, acredita-se que a adsorção ocorra através de interações π entre os anéis aromáticos e os átomos de ferro superficiais e/ou por coordenação com os heteroátomos existentes no asfalto, como já discutido anteriormente. Com a primeira camada completa, os sítios de coordenação na superfície das nanopartículas encontram-se ocupados, portanto, a adsorção da camada seguinte deve ocorrer por estaqueamento π entre os anéis aromáticos dos asfaltenos ou por interações hidrofóbicas entre as cadeias alifáticas.

Nos ciclos usando a solução a 20 mg.L⁻¹, a interação mais provável é por estaqueamento, visto que nesta concentração ainda não há formação de micelas. A adsorção foi quase total no primeiro ciclo e acima de 75% nos ciclos seguintes. Conforme o número de camadas de asfalto aumenta na Nmag_pura, sua capacidade de adsorção diminui, chegando a um limite no quarto ciclo, quando os asfaltenos começaram a dessorver.

Nos ciclos com a concentração à 100 mg.L⁻¹, sugere-se que as interações ocorram por forças de VDW entre as micelas reversas do meio e a parte alifática dos asfaltenos já

adsorvidos na superfície da Nmag. Como visto na Tabela 4, a capacidade de adsorção neste caso foi bem maior e mais rápida, ocorrendo a saturação da Nmag no segundo ciclo, com a adsorção total de 98 mg.L⁻¹.

Destes experimentos infere-se que em concentrações mais altas de asfalto, onde há a formação de micelas reversas, as interações preponderantes são as hidrofóbicas, entre as cadeias laterais expostas na micela reversa e a dos asfaltos adsorvidos na Nmag, sendo a maior quantidade adsorvida atribuída a agregados maiores.

Os relatos na literatura mostram que as interações de forma geral dependem da natureza química da nanopartícula e dos grupos químicos dos asfaltos, como álcool, carboxilatos, aminas, tióis e etc. Bem como de que essas interações sejam preferencialmente por interações intermoleculares ou por coordenação da nuvem π do anel com metais,^{147,148} como observado nos estudos de interação das Nmag com o asfalto BS aqui.

A Figura 53 exemplifica algumas possíveis interações que podem ocorrer com os asfaltos, como ácido-base e ligação de hidrogênio (azul), complexo de coordenação de metal (vermelho), interações hidrofóbicas (laranja) e interações π - π *stacking* (verde).⁵

Figura 53: Possíveis interações nas moléculas de asfalto: Proposta de auto-montagem supramolecular (por dinâmica molecular) de asfaltenos mostrando diferentes mecanismos de associação (Adaptada da referência 5).

Pelas diferenças de afinidade, cinéticas e pelas isotermas de adsorção das Nmag puras e funcionalizadas, propõem-se que nas Nmag_pura as interações prevalentes são as de coordenação com o Fe (quimiossorção), visto que conforme a partícula é coberta, a adsorção diminui.

Já na adsorção da Nmag@TEOS, as interações dominantes devem ser do tipo dipolo-dipolo e ligações de H, pelos grupos OH da superfície do silano na partícula. O mesmo ocorre para a partícula funcionalizada com o APTS, onde as interações devem ser do tipo VDW e ligação de hidrogênio. Porém a maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao nitrogênio faz com que as ligações de H sejam mais fortes na partícula com TEOS, justificando a maior capacidade de adsorção destas partículas em relação às partículas com APTS. Contudo, em ambas ocorrem interações mais fracas do que a coordenação com o Fe, sugerindo fisiossorção. A Figura 54 faz um resumo destas interações descritas acima.

Figura 54: Descrição das possíveis interações que ocorrem entre os asfaltenos e as nanopartículas magnéticas pura e funcionalizadas.

8.2.3 Catálise oxidativa

As catálises oxidativas foram realizadas com o intuito de estudar o efeito catalítico das nanopartículas magnéticas no craqueamento dos asfaltenos. As investigações foram feitas por análise termogravimétrica (TGA), que mostra o perfil de perda de massa do asfalto BS com o aumento da temperatura.

A Figura 55 apresenta as curvas de análise termogravimétricas do asfalto BS puro, adsorvido nas Nmag_puras e das Nmag_puras livres sob atmosfera oxidante.

Figura 55: Curvas de análise termogravimétrica na ordem de cima para baixo: Asfalto BS livre, adsorvido nas Nmag_puras e das Nmag_puras livres. sob atmosfera de ar sintético, $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

As linhas em preto mostram as curvas de perda de massa, as tracejadas, a primeira derivada da taxa de variação de massa em relação a temperatura (DTG) e em vermelho, a curva de diferencial de temperatura (DTA), onde analisam-se, qualitativamente, as entalpias de transições dos materiais (Figura 55).

A combustão do asfalto livre inicia em 350 °C e ocorre em duas etapas, com dois processos exotérmicos, em 460 e 560 °C, parcialmente sobrepostos (Figura 55, superior). A 500°C, a perda de massa é de 50 % e em 580°C a oxidação foi completada. Como na análise dos asfaltos sob atmosfera de nitrogênio (Figura 26), a curva de perda de massa sob atmosfera oxidante também foi dividida em três etapas: i) 25-350°C, ii) 350-500°C e iii) 500-580°C.

Na primeira etapa, sugere-se a evaporação de água adsorvida (perda de massa ~ 3 %). Na segunda etapa, onde houve ~43 % de perda de massa, as ligações intermoleculares mais fracas nos asfaltos são rompidas (cadeias alifáticas laterais). E por último, onde ocorre um processo altamente exotérmico, com ~ 53 % de perda de massa, as ligações químicas mais fortes são quebradas (núcleo de anéis aromáticos fundidos).^{120,121} A maior perda de massa na terceira etapa pode ser um indicativo que a parte aromática é maior que a parte alifática, sendo condizente com as estruturas propostas atualmente (Figura 1).

No curva de análise térmica da Nmag-Pura livre (Figura 55, meio), ocorrem dois processos: o primeiro endotérmico, à 152 °C e o segundo em 550 °C, exotérmico, onde ocorre a transformação de fase de maguema para hematita,^{103,149} conforme pode ser visto na curva de DTA (curva em vermelho, Figura 55). As mudanças no espectro IV da Nmag também indicam a mudança de fase de maguema para hematita (Figura A 4 do apêndice). A perda de massa total foi de 3,5 % e ocorre abaixo de 150°C e na faixa de 150-350°C, sendo atribuídas a águas adsorvida fisicamente e coordenada respectivamente.^{127,150}

Quando os asfaltenos estão adsorvidos nas Nmag_puras, a temperatura inicial (T_i) de perda de massa ocorre em 170°C e é finalizada em 410°C (Figura 55, inferior), havendo uma drástica redução na temperatura de oxidação dos asfaltenos. Houve 10% de perda de massa devido a oxidação dos asfaltenos. São observados três picos exotérmicos na curva de DTA (linha vermelha) em 294 e 337°C, referentes à combustão do asfalteno e em 558°C, da mudança de fase maghemita para hematita.

A observação dos processos de oxidação dos asfaltenos tão próximos, quase tornando-se um, é um indício de que alcenos conjugados e heteroátomos como o S, podem estar presente como tiofenóis, tiofenos ou tioéteres próximos ao núcleo aromático. O efeito de hipertermia da NP¹⁰⁰ pode atuar mais fortemente pela proximidade dos anéis aromáticos com a superfície do ferro, reduzindo mais drasticamente a temperatura de oxidação destes, tornando-a mais próxima da temperatura de quebra das cadeias alifáticas laterais.

Fez-se também a análise da mistura física de asfalteno e da Nmag_pura, com 50% em massa de cada, suas curvas de análise termogravimétrica são apresentada na Figura 56.

Figura 56: Curvas de análise termogravimétrica da mistura física 50 % m/m do asfalteno BS e da Nmag_pura sob atmosfera oxidante, $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O início da perda de massa ocorre em 132°C e termina em 557°C, há vários processos de perda de massa, sendo observados 5 processos exotérmicos pela curva de DTA em: 180,

220, 338, 470 e 523°C (Figura 56, linha em vermelho). Sendo os dois últimos atribuídos à quebra dos anéis aromáticos dos asfaltenos, devido aos fortes processos exotérmicos, mostrando uma catálise parcial da combustão dos asfaltenos. São observados vários processos de perda de massa nas seguintes faixas de temperatura, com as respectivas atribuições:

- ✓ < 132°C – perda de água (2%);
- ✓ 132°C-192°C - perda de água (6%);
- ✓ 194-254°C – catálise oxidativa de asfalto (2%);
- ✓ 310-418°C – catálise oxidativa de asfalto (7%);
- ✓ 418-444°C – catálise oxidativa branda de asfalto (13%);
- ✓ 444-557°C – catálise oxidativa branda de asfalto (29%).

Comparando-se as curvas de perda de massa da mistura física (Figura 56) com as do asfalto livre (Figura 55, superior) e da Nmag_pura livre (Figura 55, meio), acredita-se que a catálise ocorre apenas nas moléculas de asfalto em contato direto com a nanopartícula.

Para estudar o efeito da funcionalização na catálise oxidativa, analisaram-se as nanopartículas funcionalizadas com TEOS e TEOS-APTS com asfalto adsorvido. A Figura 57 apresenta as curvas de TG, DTG e DTA da Nmag@TEOS.

Figura 57: Curvas de análise termogravimétrica da Nmag@TEOS, $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise térmica da Nmag@TEOS (Figura 57) apresenta dois processos, o 1° até os 100°C, com 4% de perda de massa (evaporação de água adsorvida fisicamente) e o 2° entre 110-208°C com perda de 10,5%, referente a evaporação de água quimicamente ligada e a camada polimérica de TEOS. O processo termina aos 300°C, perdendo mais 5,5% de massa. O DTA (curva em vermelho) apresenta um pico endotérmico ~ 80°C, devido a evaporação de etanol, utilizados nas lavagens das partículas e 2 picos exotérmicos em torno de 200 e 233°C, atribuídos a perda do silano da partícula.

Devido a baixa adsorção de asfalto no teste realizado (0,05 mg), saindo no limite de detecção do equipamento, não foi possível avaliar se as Nmag@TEOS apresentam algum efeito catalítico.

As curvas de análise térmica do asfalto BS puro, adsorvido nas Nmag@TEOS_APTS, Nmag@TEOS_APTS livres e da mistura física são mostradas na Figura 58.

Figura 58: Curvas de análise termogravimétrica na ordem de cima para baixo: Asfalto BS livre, Nmag@TEOS_APTS, com asfalto adsorvido e a mistura física da partícula e asfalto (50 % m/m), $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na análise termogravimétrica com a Nmag@TEOS_APTS (Figura 58 B) houve dois processos de perda de massa, sendo a $T_i = 220^\circ\text{C}$ e a $T_f = 540^\circ\text{C}$. As perdas de massa ocorridas até 220°C (2%) são atribuídas a evaporação de água, como indicado anteriormente. E sugere-se que de 220 a 540°C ocorra a perda de APTS (3%), pela liberação de NO_2 da parte amina, CO_2 e silano da cadeia do APTS e TEOS respectivamente. A curva de DTA (em vermelho) mostra os três processos exotérmicos que ocorrem em: 310°C e 418°C , referentes à combustão da camada orgânica e em 550°C pela transformação de fase (maguemitahematita).

As curvas de análise térmica da Nmag@TEOS_APTS com asfalto adsorvido (Figura 58 C) é muito semelhante as da partícula livre em geral. Porém o segundo processo do DTG ocorre em temperatura um pouco maior, em 433°C e pode-se notar que a curva da perda de massa é mais inclinada, mostrando um processo mais rápido além de uma maior perda. De 220 a 580°C há 7% de perda de massa, devido à catálise oxidativa dos asfaltenos, enquanto que a NP livre perde 4,34% na faixa de 220 a 540°C (Figura 58 B). Visto que os picos de DTG do asfalto puro ocorrem em 460 e 560°C , também houve catálise dos asfaltenos com as Nmag@TEOS_APTS, com grande redução da temperatura de oxidação. A curva de DTA apresenta dois processos exotérmicos, em 310°C e em 440°C das combustões da camada orgânica da nanopartícula e dos asfaltenos.

Na mistura física da Nmag@TEOS_APTS com o asfalto (Figura 58 D), a temperatura de perda de massa começa em 230°C e termina em 560°C . Houve uma catálise mais leve do que quando usou-se a Nmag_pura (Figura 56). São observados dois processos pelo DTG em 430 e 460°C e processos exotérmicos pela curva de DTA em: 335 , 450 e 511°C , todos referentes ao asfalto sendo catalisado pela NP.

Acredita-se que os resultados tanto de adsorção como de catálise oxidativa sejam melhores para as Nmag_pura pela maior afinidade dos asfaltenos pelo ferro, devido a

interação π com os anéis. O efeito de hipertermia pode ser mais efetivo neste caso, devido a maior proximidade dos anéis na superfície do ferro, o que poderia acabar diminuindo a temperatura de oxidação destes, tornando-a mais próxima da temperatura de quebra das cadeias alifáticas laterais.

As interações no caso das Nmag funcionalizadas seriam por forças intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo e VDW, devido aos grupos hidróxido e amina presentes nas superfícies das Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS respectivamente, que não são tão fortes quanto à coordenação com o ferro.

A presença das nanopartículas magnéticas causa uma diminuição na temperatura de oxidação dos asfaltenos, evidenciando seu efeito catalítico (Figura 55 e Figura 58). As curvas de TG mostram uma drástica redução na temperatura de quebra dos asfaltenos quando adsorvidos às NPs. Isto ocorre, possivelmente, devido a habilidade de aquecimento (hipertermia) e alta condutividade térmica das nanopartículas magnéticas.^{100,106}

É necessário continuar os estudos de análise termogravimétrica a fim de elucidar os mecanismos de quebra destes materiais e entender melhor os processos que ocorrem quando as partículas estão livres e quando há asfaleno adsorvido. E ainda melhorar os processos de adsorção em aumento de escala.

Além disso, como perspectiva futura, visa-se buscar aplicações para este novo material, Nmag@asfaltenos como em quebra de emulsões, testando-o na separação de asfaltenos do petróleo por exemplo.

8.3 O sistema RGO@AuNP

Quando as nanopartículas de ouro (AuNPs) estão ligadas diretamente à superfície do óxido de grafeno reduzido (RGO), um novo material com melhores propriedades eletrônicas e catalíticas emerge,⁸⁹⁻⁹³ no qual as ondas plasmônicas das AuNPs interagem com o *bandgap* do RGO. Acredita-se que o efeito sinérgico deste material híbrido possa ter potencial para

catalisar reações de degradação de asfaltenos à temperatura ambiente, convertendo-os em matérias-primas mais valiosas. Para isto, inicialmente fez-se a investigação das possíveis interações eletrônicas entre AuNPs e RGO usando microscopia hiperespectral de campo escuro (MHCE), bem como das interações do RGO@AuNP com os asfaltenos. As caracterizações morfológicas e espectroscópica do RGO@AuNP são mostradas na Figura 59.

Figura 59: Imagens do RGO@AuNP: (A) MEV; (B) óptica de campo escuro e (C) espectros de espalhamento de pontos selecionados na imagem B. Imagens de AuNP livres: (D) MEV, (E) óptica de campo escuro e (F) espectros de dispersão de pontos selecionados na imagem E.

As AuNPs são vistas como pontos coloridos na imagem óptica de campo escuro de um filme de RGO@AuNP sobre uma lâmina de vidro (Figura 59 B). Os pontos verdes e vermelhos correspondem a partículas isoladas e os grandes pontos amarelos são compostos por agregados de nanopartículas. As AuNPs estão principalmente depositadas sobre a superfície do RGO, apenas algumas partículas são observadas fora das folhas de RGO, sugerindo que a nucleação e o crescimento das partículas ocorrem preferencialmente na superfície do RGO. A micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 59 A confirma a presença de AuNPs isoladas e agregadas na superfície do RGO, com uma distribuição de tamanho

de $19,7 \pm 3,8$ nm, como visto na Figura 43 D e de acordo com o perfil de altura do AFM (Figura A 6 do apêndice).

As propriedades ópticas de nanopartículas de ouro surgem de processos de absorção e espalhamento de luz intensificada, devido à excitação de seus elétrons de condução, conhecidos como plasmons de superfície.^{151,152} Essas propriedades são incorporadas no espectro das nanopartículas, onde a intensidade de espalhamento é dependente da seção de choque de espalhamento.¹⁵¹ O tamanho, a forma, a composição, a funcionalização da superfície e o ambiente químico das nanopartículas têm um efeito direto sobre suas propriedades ópticas devido a mudanças na localização da carga na superfície metálica.^{151,153–156} Neste contexto, a espectroscopia de plasmon de superfície pode desempenhar um papel fundamental, permitindo estudar as propriedades ópticas de nanopartículas individuais. Nesta técnica, um microscópio óptico em uma configuração de campo escuro pode ser usado para gravar os espectros de espalhamento Rayleigh de partículas individuais.^{157–159} A configuração do campo escuro é geralmente usada devido ao maior poder de resolução promovido pela iluminação oblíqua.

Os espectros de espalhamento do RGO@AuNP, medidos por MHCE (Figura 59 B) revelaram regiões com comportamento contrastante devido à distribuição de tamanho de partícula e da agregação. Para partículas isoladas na folha de RGO, os espectros apresentam uma banda na região entre 550 e 700 nm (Figura 59 C, curvas verdes e vermelhas). Em contraste, os agregados de AuNP têm uma banda larga em λ_{max} superior a 700 nm, devido ao acoplamento de plasmon entre partículas próximas.¹⁶⁰ A intensidade de espalhamento aumentou em comprimentos de onda abaixo de 500 nm, devido à dispersão de luz nas bordas e dobras das folhas de RGO.

Para ter uma melhor compreensão das propriedades ópticas do RGO@AuNP, seu espectro de espalhamento foi comparado ao de AuNPs livres isoladas (Figura 59 C e F), exibindo distribuição de tamanho similar ($19,03 \pm 1,93$ nm, Figura 38). Neste caso, a maioria das

partículas apresenta cor verde (Figura 59 E) e os espectros de espalhamento são caracterizados por uma única banda plasmônica entre 500-700 nm (Figura 59 F)¹⁶¹

A largura máxima a meia altura (FWHM) da banda plasmônica é um importante parâmetro para caracterizar as propriedades ópticas e eletrônicas das AuNPs, uma vez que está relacionada à coerência das oscilações plasmônicas e consequentemente ao tempo de vida dos elétrons excitados. A coerência dessas oscilações é determinada por efeitos de amortecimento radiativo e não radiativo dos plasmons da AuNP.^{47,158}

O amortecimento radiativo está relacionado ao decaimento de elétrons a fótons e é dominante em partículas maiores que 50 nm¹⁵⁸ Por outro lado, o amortecimento não-radiativo está relacionado aos processos de espalhamento de elétron-fóton, elétron-elétron, elétron-defeito e elétron-superfície, e à criação de um par elétron-buraco devido a transições inter e intrabandas. Este processo não-radiativo é mais efetivo em pequenas partículas e a eficiência do processo de espalhamento elétron-superfície aumenta a medida que a dimensão da partícula diminui, devido à limitação do caminho livre de elétrons na banda de condução, alargando a banda plasmônica de partículas menores.⁴⁷ Este efeito é evidente nos espectros de espalhamento das AuNPs mostrados na Figura 59 F, onde as partículas verdes possuem $\lambda_{\text{max}} = 564 \pm 9$ nm com FWHM = 73 ± 10 nm e as partículas vermelhas exibem $\lambda_{\text{max}} = 634 \pm 10$ nm e FWHM = 53 ± 5 nm. Portanto, as partículas verdes são menores do que as vermelhas e sua banda plasmônica é mais larga.

As transições de transferência de carga do nível de Fermi da AuNP para a banda de condução ou da banda de valência para a AuNP podem ocorrer em materiais com energia de níveis eletrônicos adequada. Quanto menor a diferença entre os níveis de energia do doador e do receptor, mais forte é o acoplamento e maior a probabilidade de ocorrerem transições de transferência de carga. Estas transições causam perda de coerência dos elétrons excitados, levando a um aumento na FWHM da banda plasmônica.¹⁶² No caso do RGO, o elétron excitado

da AuNP pode ser transferido para a banda de condução, criando um buraco na nanopartícula e aumentando a largura da banda plasmônica.

Para a amostra de RGO@AuNP, a FWHM varia entre 65 e 115 nm para nanopartículas com λ_{max} em torno de 550 nm (as verdes) e $\text{FWHM} = 91 \pm 45$ nm para as nanopartículas vermelhas ($\lambda_{\text{max}} \sim 650$ nm), sendo as medidas realizadas em mais de 100 partículas. O alargamento da banda do RGO@AuNP em relação a banda da AuNP livre pode indicar que a interação entre AuNP e RGO permite transições de transferência de carga, como do nível de Fermi da AuNP para banda de condução do RGO. Uma vez que o elétron excitado localizado na banda de condução do RGO e o buraco no nível de Fermi da AuNP estão separados, eles podem ser relevantes em catálise,⁹⁶ como nas reações de foto-decomposição de asfaltenos.

Para avaliar a interação eletrônica entre RGO@AuNP e os asfaltenos, foi feito um filme de RGO@AuNP coberto uma solução de asfalto 20 mg.L⁻¹ por *dropcasting* e suas propriedades ópticas foram monitoradas por microscopia hiperespectral de campo escuro (Figura 60 D-F). Antes disso, filmes contendo apenas o asfalto foram analisados e caracterizados por AFM e MHCE (Figura 60 A-C).

Figura 60: Imagem AFM de um filme de asfalto depositado sobre HOPG (A), Imagem óptica de campo escuro (B) e espectros de espalhamento de pontos selecionados na imagem B (C) de um filme de asfalto depositado em uma lâmina de vidro; Imagem óptica de campo escuro de um filme de RGO@AuNP com deposição de asfalto (D), imagem hiperespectral de campo escuro, onde os canais RGB são escolhidos para espalhamento em 630, 531 e 446 nm respectivamente (E) e espectros de espalhamento dos pontos selecionados na imagem E (F).

A Figura 60 A apresenta a imagem topográfica de AFM de um filme de asfalto sobre HOPG. O asfalto formou um filme contínuo com agregados do tipo ilha de dimensões $< 2 \mu\text{m}$, altura de $\sim 3 \text{ nm}$ e rugosidade (RMS) de $\sim 1,3 \text{ nm}$ (como pode ser visto no apêndice, Figura A 8) e é mais espesso nas bordas, com altura $\sim 10 \text{ nm}$.

As análises de AFM de Raj et al.¹⁶³ de filmes de asfaltos mostra que seu tamanho e forma dos agregados dependem da superfície do substrato. Para substratos hidrofílicos, como a mica, o asfalto forma agregados de partículas e para substratos hidrofóbicos, apresentam agregados de maior espessura devido a uma fraca adesão superficial. O substrato de HOPG foi uma exceção, onde um filme fino de agregados é formado,¹⁶³ devido a interações π - π entre a superfície gráfitica e o núcleo aromático do asfalto. O mesmo comportamento era espera-

do usando o RGO@AuNP, com interações π - π entre asfalto e a superfície do RGO. A formação de um filme fino também é observada na Figura 60 A. No entanto, como a superfície do nanomaterial possui alguns sítios hidrofílicos (de grupos funcionais de oxigênio), observaram-se agregados de partículas.

Na imagem óptica de campo escuro do filme de asfalto (Figura 60 B) as ilhas são vistas como pontos redondos brilhantes com diâmetros de $\sim 2 \mu\text{m}$, devido a efeitos de tensão superficial, bolhas são provavelmente formadas e a borda do filme (parte mais grossa) é mais bem definida. Os espectros de espalhamento deste filme exibem um perfil característico, onde a intensidade aumenta a medida que o comprimento de onda diminui, conforme mostrado na Figura 60C. O aumento de intensidade observado em comprimentos de onda acima de 800 nm está relacionado a segunda ordem de difração da luz espalhada entre 400 e 500 nm. Como o microscópio de campo escuro mede apenas a luz espalhada, a absorção de luz devido à transição eletrônica de asfaltos não contribui para o espectro observado, no entanto a fluorescência pode influenciar nos espectros medidos, levando a um ligeiro alargamento no perfil de espalhamento, como mostrado na Figura A 9 do apêndice.

Como nas análises das AuNPs livres (Figura 59), as AuNPs no híbrido RGO@AuNP da imagem óptica de campo escuro, na Figura 60 D, também são vistas como pontos coloridos, vermelhos e amarelos. Além disso, devido à agregação de asfaltos, observam-se alguns pontos azulados com um tamanho médio de $1 \pm 0,2 \mu\text{m}$, porém não é possível distinguir a formação de agregados ou partículas no filme de asfalto. Na imagem hiperespectral na Figura 60 E, os agregados de asfaltos azulados podem ser claramente diferenciados das AuNPs isoladas e agregadas, pois exibem um espalhamento mais forte em 465 nm, como mostrado na Figura 60 F e na Figura A 10 do apêndice. Como o RGO espalha luz nas bordas e dobras preferencialmente¹⁶⁴ e as imagens mostradas não são consistentes com tais características, então, os pontos azuis podem ser atribuídos aos agregados de asfalto.

Após a adição de asfalto ao RGO@AuNP, houve um pequeno deslocamento da banda plasmônica para o vermelho, indicando que o asfalto altera o ambiente ao redor das AuNPs. A FWHM, medida para 60 partículas com λ_{max} entre 600 e 750 nm, aumentou para 128 ± 46 nm, indicando possíveis transições de transferência de carga entre o RGO@AuNP e o asfalto. Neste caso, a formação de um filme de asfalto facilita as transições eletrônicas devido ao contato próximo entre o núcleo aromático do asfalto e o RGO através de interações π - π . Conforme mostrado nos espectros de espalhamento das Figura 60 e Figura A 10 (ver apêndice), em regiões onde a contribuição de asfalto é maior, a banda de plasmônica das AuNPs é alargada e deslocada para o vermelho. Um resumo das diferenças entre as FWHM de AuNP livres, no híbrido e com asfaltos é mostrado na Tabela 5 para facilitar a observação dos alargamentos causados pelos diferentes ambientes de interação com a nanopartícula.

Tabela 5: Medida da largura da banda plasmônica a meia altura (FWHM) de AuNP em diferentes ambientes químicos

Partículas vermelhas	FWHM (nm)
AuNP livres	53 ± 5
RGO@AuNP	91 ± 45
RGO@AuNP_Asfalto	128 ± 46

8.3.1 Fotocatálise

Com a fotoexcitação do RGO@AuNP espera-se promover a transferência de elétrons das AuNPs para a banda de condução do RGO e em seguida, para os orbitais do asfalto. Porém, por vezes moléculas modelo com semelhanças com as espécies de asfaltos são empregadas nas experiências a fim de obter resultados mais conclusivos,^{165–168} pois devido à alta complexidade da matriz de asfaltos, a investigação de seus processos químicos pode ser

bastante complicada e problemática. Então, estudos iniciais com uma espécie modelo são mais convenientes para explorar a fotorreatividade do RGO@AuNP.

Os estudos fotocatalíticos foram realizados usando o 9-antraldeído (9-ATA) como molécula modelo para os asfaltenos, inspirado em trabalhos anteriores de Scaiano et al.⁷⁰ que usaram AuNPs suportadas em diamante como catalisador. Segundo esses autores, o 9-ATA é convertido em antraquinona através de um mecanismo envolvendo a fotoexcitação de AuNPs, com transferência de elétrons para o O₂, gerando espécies reativas de oxigênio (ROS) e um buraco, que pode ser transferido para o 9-ATA, iniciando sua conversão no produto observado.

Analogamente, investigou-se oxidação fotocatalítica do 9-ATA por RGO@AuNP na presença de ar, usando a luz visível de uma lâmpada halógena que abrange os espectros mostrados nas Figura 60 C e F (faixa de emissão: 500-2500 nm – ver Figura A 11 do apêndice). Recentemente, foi mostrado que o RGO apenas já atua como fotocatalisador, gerando ROS, devido ao acessível *bandgap* na faixa do visível.¹⁶⁹ Some et al.¹⁷⁰ observaram que tiofenos podem reagir sob tais condições, gerando radicais de hidrocarbonetos que permanecem ancorados nas folhas de carbono do recém formado RGO, aumentando o número de átomos de carbono no substrato.

Portanto, ao englobar duas espécies ativas para gerar ROS, RGO@AuNP, pode-se ter um melhor fotocatalisador, através da atuação de mecanismos sinérgicos. A Figura 61 A descreve a análise de CG após 24 h de reação, mostrando o produto principal obtido com 89 % de rendimento no tempo de retenção (t_R) de 24,8 min, além do reagente de partida, 9-ATA, t_R = 19,9 min e da antraquinona (t_R = 18,1 min). A análise dos produtos foi realizada por espectrometria de massas, com os picos principais em m/z 149, 167 e 279 (Figura 61 C), RMN (1H) e FTIR - Figura A 13 e Figura A 14 do apêndice respectivamente.

Figura 61: (A) Cromatograma após 24h de reação e (B) esquema de formação do produto de fotooxidação do 9-ATA na superfície do RGO@AuNP sob iluminação na região do visível; (C) Espectro de massa do produto formado em $t_R = 24,8$ min (89%), mostrando o pico do íon molecular em m/z 391 e os fragmentos correspondentes em m/z 279, 167, 149, 113, 71, 57, e 43 com os respectivos assinalamentos.

O padrão de fragmentação de massas apresenta picos característicos de ésteres de ftalato, o íon molecular $[(M^+)]$, m/z 391] tem baixa abundância, típico de cadeias grandes e ramificadas na fração álcool do éster. Para os fragmentos em m/z 279 e m/z 167, duas perdas se-

quenciais idênticas ocorrem, sugerindo a eliminação das cadeias alquílicas ($R = \cdot C_8H_{17}$). E após perda usual de água, surge o pico base em m/z 149 $[(M-18)^+]$.

O espectro de RMN (1H), Figura A 13 do apêndice, tem sinais que indicam a presença de grupos alquila ramificados e ésteres de ftalato de alquila. Os deslocamentos químicos de hidrogênios de anel aromático aparecem em 7,72-7,70 ppm e 7,62-7,60 ppm (multipletos, 4H), característicos de substituinte orto ou para. Além disso, há sinal com deslocamento em 4,19-4,17 ppm (duplos dupletos, 4H) típico de metileno ligado a grupo éster, seguido por um CH na cadeia. O deslocamento químico em 1,70-1,63 (septeto, 2H) aponta para um grupo CH ligado a três grupos metilenos. Finalmente, os deslocamento em 0,93-0,88 (multipletos, 12 H) são atribuídos a quatro grupos metilas. O espectro de infravermelho (Figura A 14 do apêndice) também respalda as análise de massas e RMN, mostrando os picos característicos de grupos metila (ν C-H, 2959/2874 cm^{-1}), metileno (ν C-H, 2930/2857 cm^{-1}), alcenos aromáticos (δ C=C, 1580/1540/1460 cm^{-1}) e éster aromático (ν C=O, 1729 cm^{-1} / ν C-O, 1284 cm^{-1}).

Baseado no trabalho de Scaiano et al.,⁷⁰ acredita-se que a espécie de foto-oxidação primária é um endoperóxido cíclico, intermediário que precede a antraquinona. Então, mecanismos concertados promovidos pelo RGO@AuNP causariam clivagens fotoquímicas na molécula de antraquinona, gerando produtos como os sugeridos com base nas análises por CG-MS (Figura 61 e Figura A 12 do apêndice), RMN (1H) (Figura A 13 e Tabela A 1 do apêndice) e FTIR (Figura A 14 e Tabela A 2 do apêndice). Essas reações ocorrem devido à influência da luz e do calor (gerado pelo acoplamento elétron-fóton dos plásmons excitados da AuNP)¹⁷¹ e de espécies de íons-radicais reativos (geradas pela transferência de elétrons foto-induzida na superfície do catalisador).

Vale ressaltar que na ausência do catalisador (RGO@AuNP), a reação levou à formação de apenas 16,5% de antraquinona (Figura A 15 do apêndice). Além disso, sem borbulhamento de ar, nenhum produto foi observado, indicando que a reação envolve o O_2 .

Estes resultados são bastante relevantes, pois demonstram que o RGO@AuNP é um potencial catalisador para foto-oxidações, podendo promover a formação de produtos orgânicos úteis, abrindo perspectivas interessantes para fotoconversão de asfaltenos. Esta investigação já foi iniciada, mas devido a baixa solubilidade dos asfaltenos em acetonitrila e solventes aquosos, as tentativas de realizar experiências comparativas, guiadas pelo 9-ATA como modelo, ainda não foram bem-sucedidas. Em contraste, em tolueno, um bom solvente para os asfaltenos, a química, fotoquímica e fotofísica do RGO@AuNP não são conhecidas e a reatividade das ROS também pode ser bastante diferente.

Portanto, apesar da possibilidade de fotoconversão de asfaltenos em produtos químicos mais interessantes, são necessários mais estudos nesta área, envolvendo particularmente a investigação do RGO@AuNP em diferentes solventes e condições, incluindo a avaliação de efeitos de tamanho e condições de agregação de asfaltenos. Esta é uma tarefa desafiadora, mas estudos preliminares em filmes de asfaltenos sobre RGO@AuNP indicam que uma certa extensão da fotodegradação pode ser alcançada, conforme indicado pelo alargamento e deslocamento das bandas D e G nos espectros Raman em função da potência do laser (Figura A 16 do apêndice).

8.3.2 Avaliação da atividade catalítica do RGO@AuNP

Este estudo foi feito durante o período de doutorado sanduíche na universidade McGill., sob a orientação do Prof Dr Gonzalo Cosa, com a assistência do Dr Andres Durantini e da doutoranda Aya Sakaya. Além disso, fez-se colaboração com o Dr Daniel Grasseschi, que realizou os cálculos do tempo e eficiência de transferência eletrônica e auxiliou na discussão dos resultados.

Com o intuito de entender a forma de atuação desse fotocatalisador híbrido, RGO@AuNP, realizou-se um estudo mecanístico utilizando um sensor fluorogênico¹⁷² de

algumas espécies reativas de oxigênio (ROS) por meio de microscopia de fluorescência e usando espectroscopia plasmônica de uma única partícula, analisou-se quantitativamente a eficiência de transferência de elétrons fotoinduzida entre a AuNP e o RGO.

O sensor fluorogênico usado é baseado em dois segmentos, um receptor e um transmissor. O receptor é constituído pelo anel do cromanol do α -tocoferol, o antioxidante mais potente encontrado na natureza¹⁷³ e o segmento transmissor por um fluoróforo, o boro-dipirrometeno (BODIPY), presentes na molécula H₂B-PMHC (boro-dipirrometano - 2,2,5,7,8-pentametil-6-cromanol) – sua estrutura pode ser vista na Figura 64. A molécula se comporta como um interruptor intramolecular off/on, baseada na transferência de elétrons fotoinduzida (PeT),^{174–176} neste caso, o anel do cromanol (PMHC), suprime a emissão do fluoróforo BODIPY. O cromanol reage especificamente com os radicais peroxil ou alcóxil,^{172,177} então, na presença destes ROS, o interruptor molecular é desativado e a fluorescência é restaurada.^{172,177,178}

A Figura 62 apresenta os espectros eletrônicos comparativos dos AuNPs, RGO, RGO@AuNP e do corante H₂B-PMHC.

Figura 62: Espectros de absorção do RGO, AuNP e RGO@AuNP, à esquerda a cor dos produto pós-síntese; Espectros de absorção e fluorescência do H₂B-PMHC. A seta em preto aponta o comprimento de onda de excitação selecionado para experimentos de fluorescência, em 488 nm.

A banda plasmônica das AuNPs livres ou no híbrido tem o $\lambda_{\text{máx}}$ localizado em torno de 520 nm (linhas vermelha e vinho). Deve-se notar que o espectro eletrônico mostra uma maior contribuição da seção de choque de absorção, enquanto que o espectro de espalhamento (Figura 43 C) traz somente a contribuição da seção de choque de espalhamento. Desta forma, a banda plasmônica apresenta um deslocamento para o vermelho no espectro de espalhamento em relação ao eletrônico.^{104,151,179}

O pico de absorção do RGO, relacionado às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, aparece em ~250 nm (linhas verde e vinho) e sofre um deslocamento para o vermelho após a redução (ver Figura A 17 do apêndice), indicando a restauração da conjugação eletrônica dentro das folhas de grafeno.¹⁸⁰ A Figura 62 também mostra o comprimento de onda de excitação usado no experimento de fotocatalise, em 488 nm (seta em preto), que está em condição de pré-

ressonância com a banda plasmônica do RGO@AuNP e em ressonância com o corante H₂B-PMHC, usado para estudar a atividade fotocatalítica do híbrido.

A Figura 63 apresenta o perfil de fluorescência de um filme de RGO@AuNP em uma lâmina de vidro na presença de uma solução de 500 nM da sonda fluorogênica H₂B-PMHC em acetonitrila, medido no microscópio de fluorescência TIRF. Além disso, também foram medidos e comparados os perfis de fluorescência usando somente o RGO e as AuNPs livres como catalisadores.

Figura 63: Perfil de fluorescência (acima) em acetonitrila pura (linha tracejada) e após adição de H₂B-PMHC 500 nM (linha sólida) sobre uma superfície de vidro contendo os filmes de RGO@AuNP (A); RGO (B) RGO@AuNP (C) sem catalisador – vidro (D) e as imagens de fluorescência (da esquerda para a direita: laser desligado, ligado e após 10 s) obtidas no microscópio TIRF (abaixo). Condições: $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, potência do laser: 2mW. O esquema à direita do gráfico representa a montagem do porta-amostras para o monitoramento do sistema.

A emissão foi filtrada entre 500-580 nm uma vez que os máximos de absorção e emissão para o H₂B-PMHC são 506 nm e 522 nm, respectivamente (Figura 62). Os filmes contendo os catalisadores foram comparados com o vidro limpo (Figura 63) e um o aumento significativo da intensidade de fluorescência só aconteceu na presença do RGO@AuNP. A intensidade de fluorescência é ligeiramente aumentada na presença dos outros catalisadores (RGO e AuNP), como esperado, uma vez que este corante pode reagir lentamente em contato com o oxigênio do ar, como também mostrado no espectro de emissão da Figura 62.

Na presença do RGO@AuNP, observa-se nas imagens a presença de pequenas ilhas de agregados (Figura 63 A), onde a intensificação da fluorescência é concentrada nas bordas (este perfil de formação de filme também foi verificado por microscopia hiperespectral de campo escuro na Figura 43 C). Isto pode estar relacionado com o fato das bordas apresentarem uma estrutura cristalina e eletrônica diferentes do centro. Materiais como o RGO, GO, grafeno e outros bidimensionais usualmente apresentam maior atividade catalítica nas bordas, devido a grande concentração de defeitos e ligações químicas incompletas, fazendo com que haja uma diminuição na energia de ativação para adsorção ou reações catalíticas foto ou eletroquímicas.⁸⁴

Apesar da excitação dos plasmons de superfície das AuNPs, não houve nenhum aumento significativo de fluorescência quando as partículas isoladas foram usadas como catalisadores (Figura 63 C), isto pode ser devido à alta eficiência do mecanismo de decaimento dos plasmons neste caso, como o espalhamento elétron-superfície e a recombinação elétron-buraco.^{64,151} O tempo de vida dos elétrons excitados calculados para AuNPs livres isoladas foi de 6,50 fs (veja as informações na seção A.5.1 no apêndice), desta forma a transferência de elétrons para o oxigênio é dificultada. Por outro lado, o maior *bandgap* do RGO, tipicamente entre 1,5 e 2,7 eV (dependendo de seu grau de oxidação),⁹¹ contribui para um maior tempo de vida das cargas excitadas e a transferência de elétrons para

o oxigênio adsorvido é mais provável de ocorrer. Por isto, quando o RGO foi utilizado como fotocatalisador observou-se um leve aumento da fluorescência da espécie $\text{H}_2\text{B-PMHC}$ oxidada (Figura 63 B). A transferência de elétrons para o oxigênio também pode ser favorecida nas bordas devido ao maior número de defeitos, como discutido anteriormente.

Um possível mecanismo para a ativação da fluorescência do $\text{H}_2\text{B-PMHC}$ usando o RGO@AuNP como catalisador é proposto a seguir, com base no diagrama de nível de energia mostrado na Figura 64. Para construção do diagrama, utilizaram-se dados disponíveis na literatura: de -3,8 a -4,5 eV e -1,46 a -2,16 eV para o nível de Fermi e o estado excitado das AuNPs respectivamente;¹⁸¹ -6,5 a -4,8 eV - a banda de valência e -3,8 a - 3.3 eV - a banda de condução do GO/RGO;^{182,183} -4,17 eV o potencial redox do oxigênio¹⁸⁴ e valores experimentais medidos por voltametria cíclica¹⁷⁸ e espectroscopia eletrônica (Figura 63) para os níveis de energia do $\text{H}_2\text{B-PMHC}$, -5,76 eV o HOMO e -3,31 eV o LUMO.¹⁷⁸

Figura 64: Diagrama de nível de energia das espécies envolvidas na reação de transferência de elétrons fotoinduzida e seu possível mecanismo. Os valores apresentados no diagrama foram obtidos da literatura: -3,8 a -4,5 e -1,46 a -2,16 (nível de Fermi e estado excitado das AuNPs);¹⁸¹ -6,5 a -4,8 - a banda de valência e -3,8 a - 3,3 - a banda de condução do GO/RGO;^{182,183} -5,76 o HOMO e -3,31 o LUMO do H₂B-PMHC e;¹⁷⁸ -4,17 o potencial redox do oxigênio¹⁸⁴ Um esquema reacional do caminho do elétron foi proposto.

Quando a amostra é irradiada em 488 nm, os elétrons do ouro são excitados e podem ser transferidos da AuNP para a banda de condução (CB) do RGO, que reduz o oxigênio atmosférico gerando o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), esquema representado no canto inferior direito da Figura 64, ativando assim a fluorescência. Como visto no diagrama de nível de energia, essas transferências de elétrons são energeticamente favoráveis. Recentemente, Nozaka & Nozaka¹⁸⁵ demonstraram que quando o radical superóxido é formado, este pode ser adsorvido-dessorvido da superfície do catalisador, podendo receber um elétron, formando o radical peroxil, como representado na parte superior da Figura 64. Este por sua vez, oxida a

parte cromanol do H₂B-PMHC ao radical cromanoxil, que é oxidado gerando a cromanona,¹⁷² como demonstrado no esquema reacional da Figura 64.

Para quantificar a eficiência quântica da transferência de elétrons, calculou-se o tempo de transferência de elétrons (ver seção A.5.1 no apêndice), considerando que o tempo de amortecimento radiativo será proporcional ao volume da partículas¹⁸⁶ e o tempo de amortecimento não-radiativo para o RGO@AuNP será como o de AuNP livres com distribuição de tamanho similar (veja as informações no apêndice, seção A.5.1). O valor obtido foi de $11,00 \pm 5,49 \text{ fs}^{-1}$ para o tempo de transferência de elétrons e $\sim 35\%$ para a eficiência quântica. A transferência relativamente rápida de elétrons, em comparação com os CTAB-AuNR@grafeno¹⁸⁷ ($160 \pm 30 \text{ fs}^{-1}$) e AuNP@TiO₂¹⁸⁸ ($\sim 50 \text{ fs}^{-1}$), bem como a maior eficiência quântica em comparação com CTAB-AuNR@grafeno ($\sim 10\%$),¹⁸⁷ podem ser explicadas pelo forte acoplamento eletrônico no híbrido RGO@AuNP devido ao ligação entre o ouro e os oxigênios da superfície do óxido de grafeno. Este resultado explica o alta atividade catalítica dos híbridos RGO@AuNP^{90,96,189,190}

Segundo o diagrama, o elétron excitado da AuNP poderia ser transferido diretamente para H₂B-PMHC, no entanto, a fraca interação entre o corante H₂B-PMHC e a superfície das nanopartículas, devido à ausência de sítios de coordenação no corante, dificulta essa transferência eletrônica. Além disso, os grupos funcionais de oxigênio na superfície do RGO ligados diretamente aos átomos de ouro superficiais aumentam o acoplamento eletrônico entre ambos os materiais, indicando que as transferências de carga entre os plasmons excitados das nanopartículas e a CB do RGO podem ocorrer na escala de tempo de $\sim 11 \text{ fs}^{-1}$.^{162,191}

Assim, o RGO atua como um separador de carga e o processo de recombinação entre os elétrons excitados na banda de condução do RGO e o buraco, na banda de valência das AuNPs é retardado, dando tempo para o elétron ser transferido para o oxigênio adsorvido,^{55,192} que então reage com a sonda fluorogênica. Na forma reduzida, a fração cromanol do H₂B-

PMHC suprime a porção BODIPY através de uma transferência de elétrons fotoinduzidos intramolecular, na presença de espécies reativas de oxigênio, como o radical peróxil ($\text{OO}^\cdot$), este mecanismo é desativado e há um aumento da fluorescência.^{172,177,178} De acordo, observou-se uma alta fluorescência quando o híbrido RGO@AuNP foi usado como catalisador, confirmando a geração de ROS por um mecanismo de PeT, sendo mais eficiente do que as espécies AuNP e RGO livres. Este resultado mostra que a interação eletrônica entre as AuNPs e os grupos de oxigênio na superfície do RGO são determinantes para a atividade catalítica do nanocompósito.

Para confirmar se a reação que gera o radical superóxido é induzida pela fotoexcitação dos elétrons do RGO@AuNP, um novo experimento foi realizado, usando o RGO@AuNP como catalisador, nas mesmas condições anteriores, variando apenas a região durante a análise.

Figura 65: Perfil de fluorescência de três regiões diferentes da fotocatalise do $\text{H}_2\text{B-PMHC}$ usando o RGO@AuNP como catalisador.

Conforme mostrado na Figura 65, cada vez que o ponto de irradiação foi alterado, o sinal de fluorescência aumenta e mostra o mesmo perfil de intensificação, demonstrando que

nenhuma reação ocorre no escuro. Também avaliaram-se as variações da concentração de H₂B-PMHC (0,5; 50 e 500 nM) e da potência do laser (0,1; 0,5; 1 e 2 mW) e como mostrado na Figura A 21 do apêndice, há uma clara dependência da intensidade de fluorescência com a concentração de H₂B-PMHC e da potência do laser; quanto maiores seus valores, mais intenso o sinal de fluorescência, confirmando que a reação é realmente fotoinduzida.

Os resultados discutidos na seção 8.3 mostram uma possível transferência de elétrons entre o AuNP@RGO e os asfaltenos, que juntamente com a geração de espécies reativas de oxigênio na superfície do híbrido, podem ser utilizadas para transformar os asfaltenos em compostos mais interessantes. Contudo ainda são necessários mais estudos para viabilizar a fotocatalise de asfaltenos, principalmente em relação ao meio reacional, uma vez que os asfaltenos e os nanomateriais aqui estudados apresentam afinidades com solventes distintas.

8.4 AuNR

A interação com nanopartículas anisotrópicas visa ampliar a intensificação do campo eletromagnético, podendo intensificar uma variedade de sinais óticos, como na espectroscopia de fluorescência ou Raman, auxiliando, por exemplo, na caracterização estrutural do material e na identificação das possíveis ligações com a superfície das partículas. Portanto, estudos usando os nanobastões de ouro (AuNR) foram iniciados, visando compreender melhor as interações com os asfaltenos e encontrar potenciais catalisadores para sua quebra.

Como já lembrado anteriormente, o espectro de extinção dá informação das propriedades óticas de partículas em suspensão, tendo a contribuição de todo o volume irradiado e quando o espectro tem contribuição apenas do espalhamento, isto gera pequenas diferenças. Devido ao arranjo óptico na MHCE, as imagens e espectros captados dependem apenas da eficiência de espalhamento da partícula, que são colocadas entre lâminas de vidro, não estando sujeitas assim à contribuição do movimento browniano por exemplo. Além disso,

é possível obter o espectro de partículas individuais, sendo capaz de resolver bandas que não são distinguidas no espectro de extinção.⁴⁸

A teoria de Mie prevê para partículas esféricas que a eficiência de espalhamento cresce com o aumento da partícula, visto que sua seção de choque é proporcional ao raio da partícula elevado a sexta potência.⁴⁷ Porém, para partículas anisotrópicas, como os nanobastões, devem-se incluir seus modos de polarização. Neste caso, duas bandas são observadas no espectro eletrônico, uma pela separação de cargas ao longo do eixo transversal e outra do longitudinal. A posição destes dois modos dipolares irá depender da razão de aspecto (r.a.) e do tamanho dos bastões.^{47,48}

A Figura 66 apresenta as imagens hiperespectrais de campo escuro e os respectivos espectros de espalhamento do filme contendo os nanobastões de ouro de r.a.= 2,4 (Figura 40) e os asfaltenos (ver como foi feita a formação dos filmes nas seções 5.16 e 6.3).

Figura 66: Imagem hiperespectral de campo escuro de AuNRs de razão de aspecto 2,4. Espectros de espalhamento dos pontos selecionados em A (B) : Imagem hiperespectral de campo escuro de um filme de AuNRs recoberto com uma solução 20 mg.L⁻¹ de asfalto em tolueno (C) Espectros de espalhamento dos pontos selecionados em C (D).

A imagem hiperespectral do filme contendo os AuNRs apresenta principalmente partículas espalhando no vermelho, algumas no verde e outras poucas no amarelo e infravermelho próximo (Figura 66 A). Os espectros de espalhamento apresentam bandas com $\lambda_{\text{máx}} = 640,04 \pm 3,50$ nm em maior proporção, com $\text{FWHM} = 43,33 \pm 2,77$ e uma população menor de partículas espalhando radiação no comprimento de onda em $562,2 \pm 17,2$ nm, $\text{FWHM} = 66.18 \pm 10.61$ (contagem feita para um universo de 60 partículas de cada). Além de algumas poucas partículas espalhando no amarelo, $\lambda_{\text{máx}} \sim 572,3/630,0$ nm e no infravermelho próximo, em torno de 746.70 ± 18.90 (curvas em vermelho, verde, amarelo e azul respectivamente) vistos na Figura 66 B e sumarizados na Tabela 6, onde as cores espalhadas das partículas são associadas aos respectivos comprimento de onda.

Tabela 6: Posição de largura da banda dos AuNRs livres e após interagir com o asfaltano nos espectros eletrônicos.

AuNRs	λ_{max} (extinção) nm	λ_{max} (espalhamento) nm	largura da banda (nm)
Vermelhas	518	$562,2 \pm 17,2$	$43,33 \pm 2,77$
Verdes	624	$640,04 \pm 3,50$	66.18 ± 10.61
Amarelas	-	$572,3/630,0$	-
Azuis	-	746.70 ± 18.90	-
Vermelhas +Asfaltano	-	$663,14 \pm 13,90$	$119,11 \pm 32,42$

A absorção depende inversamente do comprimento de onda da radiação incidente, enquanto que o espalhamento, depende à quarta potência¹⁶¹. Então, o espalhamento está sempre deslocado para maiores comprimentos de onda, como pode-se observar nos espectros eletrônicos de extinção e espalhamento dos nanobastões nas Figura 39 Figura 66 respectivamente, compilado na Tabela 6. Outra explicação pode ser pela diferença na constante dielétrica, devido aos diferentes meios utilizados. Sendo para o primeiro a água

(espectro de extinção), que tem índice de refração de 1,33 e para o segundo o vidro (espectro de espalhamento), com índice de refração de 1,50.

Além de isolados, os nanobastões são frequentemente encontrados na forma de dímeros, como visto no MEV da Figura 40, associados em forma T, lado a lado e ponta a ponta. e atribuídos no espectro de espalhamento da Figura 66 B, estando de acordo com as formas e posições relativas espectrais relatadas por Funston et al.¹⁹³ e Vianna et al.¹⁶⁴ Os autores mostram que em relação ao nanobastão isolado, os dímeros ponta a ponta são os mais deslocados para o vermelho e espalham luz com mais intensidade, devido ao modo de acoplamento plasmônico atrativo longitudinal, comportando-se como bastões mais compridos (curva em azul). Enquanto que o dímero lado a lado, são deslocados para o azul, tendo acoplamento plasmônico transversal (curva em verde) Na forma T é suposta que haja interação do modo plasmônico transversal de um nanobastão com o longitudinal do outro, seu deslocamento irá depender do modo de polarização do equipamento e/ ou posição da partícula.

Os espectros e as imagens hiperespectrais dos filmes de asfaltenos com AuNRs da Figura 66 C e D apresentam maior quantidade de partículas espalhando no vermelho, em comparação com o filme anterior, contendo apenas os AuNRs. O espectro de espalhamento apresenta bandas em $\lambda_{\text{máx}} = 663,14 \pm 13,90$ nm e FWHM = $119,11 \pm 32,42$ e os grandes pontos em branco são atribuídos a agregados de nanopartículas.

Sabe-se que a posição da banda é função da constante dielétrica do meio e da agregação. A constante dielétrica do meio está relacionada ao índice de refração do mesmo, de forma que quanto maior o índice de refração, maior a constante dielétrica. Visto que o índice de refração do asfalteno é em torno de 1,48^{194–196} e o índice de refração do vidro é de 1,50, a mudança de índice de refração não deve ser a principal causa das diferenças observadas.

Portanto, sugere-se que o deslocamento que houve do filme com AuNRs ($\lambda_{\text{máx}} = 640,04 \pm 3,50 \text{ nm}$) para o filme cobertos com os asfaltenos ($\lambda_{\text{máx}} = 663,14 \pm 13,90 \text{ nm}$) foi devido à maior agregação dos nanobastões na presença dos asfaltenos, relativo as partículas vermelhas. A agregação das partículas leva a um deslocamento para o vermelho pois a interação entre os dipolos induzidos nas diferentes partículas leva a uma diminuição da força restauradora, consequentemente uma diminuição da frequência de oscilação dos elétrons. Contudo a orientação relativa dos dipolos depende da polarização da luz, podendo ser observado um deslocamento para o azul para determinadas polarizações.¹⁶⁰

Sabe-se que a largura da banda é função do tempo de vida do elétron, então, em caso de transferência eletrônica, ocorrerá alguma alteração. Quando os asfaltenos foram depositados no filme de AuNRs houve um considerável aumento da FWHM (de $43,33 \pm 2,77$ para $119,11 \pm 32,42$) indicando alguma possível transferência de elétrons entre os asfaltenos e o ouro. Portanto, pode ter potencial para uso na fotocatalise de asfaltenos.

O imageamento dos nanobastões e demais nanopartículas por microscopia hiperespectral de campo escuro fica como perspectivas futuras, podendo ser uma forte ferramenta para obter maiores informações sobre a geometria e o tipo de interação com o asfalteno, ajudando assim a descobrir novos catalisadores para serem usados na degradação mais efetiva dos asfaltenos bem como outros poluentes da natureza.

Além disso, também iniciou-se o estudo das interações dos asfaltenos com os nanobastões por espectroscopia Raman. O espectro SERS dos AuNRs-asfaltenos foi observado, indicando uma possível fotodegradação do asfalteno, mas devido a grande intensificação de diversos sinais, a investigação foi inconclusiva, necessitando de mais testes, iniciado com moléculas modelos, mais fáceis de caracterizar, ficando também como perspectiva futura.

CONCLUSÃO

Os resultados discutidos aqui visaram a compreensão da interação de asfaltenos com diferentes nanomateriais, em busca de diferentes catalisadores para reações de craqueamento do asfaleno. Foram estudadas as propriedades químicas e eletrônicas de diferentes materiais, sendo eles nanopartículas magnéticas puras e funcionalizadas, nanopartículas de ouro esféricas e anisotrópicas, isoladas ou suportadas em derivados de grafeno.

No estudo das interações dos asfaltenos com as nanopartículas magnéticas, além da constatação da boa capacidade de adsorção que as mesmas apresentam, foi possível tirar informações sobre as características e formas de ligação entre estes compostos. A amostra de asfaleno da Bacia de Santos, utilizada nestes experimentos, pode coordenar na superfície das Nmag_pura através de seus heteroátomos ou com os anéis aromáticos até concentrações abaixo da cmc, depois continuam por estaqueamento dos anéis aromáticos. Enquanto que nas Nmag@TEOS e Nmag@TEOS_APTS a interação ocorre por forças intermoleculares, VDW, dipolo-dipolo, e ligação de hidrogênio. Além disso, verificou-se a formação de micelas em altas concentrações de asfaleno em tolueno (acima da cmc) e como estas influenciam no processo de adsorção das Nmags, tendo seletividade dependendo da forma micelar, normal ou reversa.

As isotermas de adsorção apontaram uma cobertura por monocamada homogênea para as Nmag_pura, sendo melhor ajustada pela equação de Langmuir. Em relação às partículas funcionalizadas, o melhor ajuste foi por Freundlich, sugerindo cobertura por multicamadas em superfície heterogênea.

As nanopartículas magnéticas (Nmag) apresentaram potencial como catalisadores do craqueamento oxidativo dos asfaltenos, havendo uma redução drástica na temperatura de quebra associada a propriedade hipertérmica da partícula.

Em relação a interação dos nanobastões de ouro com asfaltenos, os estudos iniciais por microscopia de campo escuro usando nanopartículas anisotrópicas mostraram que quando os AuNRs estão depositados em filme de asfaltenos, ficam mais agregados, fazendo a banda plasmônica deslocar para maiores comprimentos de onda. Houve também o alargamento da banda dos nanobastões em contato com os asfaltenos em relação aos livres, sugerindo uma possível transferência eletrônica. Contudo, ainda são necessários estudos mais detalhados para viabilizar a utilização dos nanobastões como fotocatalisadores na degradação de asfaleno.

A última classe de materiais estudados consistiu em nanopartículas de ouro suportadas em óxido de grafeno reduzido, formadas pela redução do ácido tetracloroáurico na superfície do GO. Os híbridos de RGO@AuNP apresentam alto grau de acoplamento eletrônico entre as porções AuNP e RGO, exibindo interações de transferência de carga, como avaliado por microscopia hiperespectral de campo escuro. A espécie RGO@AuNP interage com o asfaleno levando a mudanças detectáveis nos espectros plasmônicos de espalhamento. Os estudos, utilizando o 9-antraldeído como composto modelo para o asfaleno, revelaram uma atividade fotocatalítica intensificada para o RGO@AuNP na presença de oxigênio, convertendo-o a antraquinona, promovendo reações fotoquímicas em cascata, produzindo ftalatos.

Ao estudar mais a fundo os espectros de espalhamento das partículas individuais, mostrou-se que as transferências de elétrons fotoinduzidas ocorrem da AuNP para RGO em uma escala de tempo de ~ 11 fs com uma eficiência quântica de $\sim 35\%$. O grande aumento de eficiência na transferência de elétrons comparado com outros materiais descritos na literatura

evidencia que a formação das AuNP diretamente na superfície do RGO é crucial para um acoplamento eletrônico mais eficiente entre as espécies.

Então, usando um sensor fluorogênico específico para alguns ROS, mostrou-se que radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) podem ser gerados após a fotoexcitação do RGO@AuNP e os efeitos sinérgicos entre as nanopartículas de ouro e o RGO são necessários para isto, já que nenhuma intensificação da fluorescência ocorre quando são usados os filmes de AuNP ou RGO separadamente como catalisadores.

Estes estudos, além de demonstrarem que o RGO@AuNP pode ser um bom candidato para a conversão de asfaltenos em produtos químicos mais valiosos, dão uma visão do mecanismo de atuação deste fotocatalisador na presença de oxigênio atmosférico, sob luz visível.

O estudo da interação dos asfaltenos com os diferentes nanomateriais tem correspondido as ideias propostas, permitindo explorar as possíveis analogias entre asfalto, grafeno e seus derivados, com o uso de nanopartículas de óxidos de ferro e nanopartículas plasmônicas., podendo trazer boas contribuições e soluções para os problemas de incrustações orgânicas vividos pela indústria de petróleo. Além de ser um estudo novo e trazer uma nova contribuição para a nanociência. Apesar da complexidade do material, é possível acompanhar as interações e observar suas características por técnicas relativamente simples, como espectroscopia no UV-Vis, fluorescência e microscopia hiperespectral de campo escuro.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

A exploração das analogias entre o asfalto e o grafeno e seus derivados com o uso de nanopartículas foi bem sucedida, consolidando a hipótese inicial deste trabalho. Acreditamos que foi feita uma contribuição inédita e relevante nessa área, apesar da complexidade e dificuldades encontradas ao longo das pesquisas. Entretanto muitos caminhos foram abertos e terão que ser desvendados:

Por exemplo, será importante avaliar o comportamento de novas formas de asfalto obtidas de diferentes campos de petróleo e aprofundar na caracterização das mesmas e suas diferentes frações (C5 e C7).

A baixa solubilidade do asfalto em solventes não aromáticos limitou bastante a realização dos ensaios fotoquímicos, razão pela qual se recorreu a compostos modelos. Mesmo assim, os resultados foram muito positivos, pois esse tipo de comportamento ainda é desconhecido da Química. Talvez o estudo em solventes mistos ou a busca de novos solventes seja uma saída interessante a ser explorada no futuro.

A geração de espécies reativas de oxigênio em substrato formado por nanopartículas de ouro e óxidos de grafeno ficou evidenciada nesta tese. O aproveitamento dessas propriedades merece ser aperfeiçoado, principalmente para transformação do asfalto em produtos de maior interesse químico, ou até eventualmente, no tratamento fotoquímico de águas contaminadas geradas no meio urbano.

Ainda existem questões a serem provadas, como o mecanismo da fotodegradação dos compostos e do papel dos óxidos de grafeno. O conhecimento de aspectos básicos da fotoquímica e fotofísica dos nanomateriais híbridos de nanopartículas de ouro e óxidos de grafeno, ou asfalto, ou mistos ainda esperam por trabalhos mais minuciosos e aprofundados.

Transformar o asfalto em uma matéria prima de novos produtos, com maior valor agregado, ainda continua sendo o maior desafio a ser perseguido no futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schiffer, H. World Energy Resources | 2016. *World Energy Counc.* 1–10 (2016). doi:http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf
2. Kralova, I. *et al.* Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **169**, 106–27 (2011).
3. Dutta Majumdar, R., Montina, T., Mullins, O. C., Gerken, M. & Hazendonk, P. Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state ¹H NMR spectroscopy. *Fuel* **193**, 359–368 (2017).
4. Schuler, B., Meyer, G., Peña, D., Mullins, O. C. & Gross, L. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 9870–9876 (2015).
5. Gray, M. R. *et al.* Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels* 3125–3134 (2011).
6. Miller, J. T., Fisher, R. B., Thiagarajan, P., Winans, R. E. & Hunt, J. E. Subfractionation and characterization of Mayan asphaltene. *Energy & Fuels* **12**, 1290–1298 (1998).
7. Mason, T. & Lin, M. Asphaltene nanoparticle aggregation in mixtures of incompatible crude oils. *Phys. Rev. E* **67**, 50401 (2003).
8. Xie, K. & Karan, K. Kinetics and Thermodynamics of Asphaltene Adsorption on Metal Surfaces: A Preliminary Study †. *Energy & Fuels* **19**, 1252–1260 (2005).
9. Sabbaghi, S., Shariaty-Niassar, M., Ayatollahi, S. & Jahanmiri, a. Characterization of asphaltene structure using atomic force microscopy. *J. Microsc.* **231**, 364–73 (2008).
10. Nassar, N. N., Hassan, A. & Pereira-Almao, P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **384**, 145–149 (2011).
11. Nassar, N. N., Hassan, A. & Pereira-Almao, P. Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation. *Energy & Fuels* **25**, 1017–1023 (2011).
12. Balabin, R. M. *et al.* Asphaltene Adsorption onto an Iron Surface: Combined Near-Infrared (NIR), Raman, and AFM Study of the Kinetics, Thermodynamics, and Layer Structure. *Energy & Fuels* **25**, 189–196 (2011).
13. Nassar, N. N. Asphaltene Adsorption onto Alumina Nanoparticles: Kinetics and Thermodynamic Studies. *Energy & Fuels* **24**, 4116–4122 (2010).
14. Abu Tarboush, B. J. & Husein, M. M. Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **378**, 64–9 (2012).
15. Abdallah, W. A. & Yang, Y. Raman Spectrum of Asphaltene. *Energy and Fuels* (2012).
16. Mullins, O. Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics. *SPE J.* **13**, 9–12 (2008).
17. Artok, L. *et al.* Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene. *Energy and Fuels* **13**, 287–296 (1999).
18. Mullins, O. C. The Modified Yen Model †. *Energy & Fuels* **24**, 2179–2207 (2010).
19. Mullins, O. C. *et al.* Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy & Fuels* **26**, 3986–4003 (2012).

20. Marczewski, A. W. & Szymula, M. Adsorption of asphaltenes from toluene on mineral surface. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **208**, 259–266 (2002).
21. Pereira, T. M. C. *et al.* An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - APPI($\pm$)FT-ICR MS. *Fuel* **118**, 348–357 (2014).
22. Mason, T. G. & Lin, M. Y. Asphaltene nanoparticle aggregation in mixtures of incompatible crude oils. *Phys. Rev. E. Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **67**, 50401 (2003).
23. Ekholm, P. *et al.* A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface. *J. Colloid Interface Sci.* **247**, 342–50 (2002).
24. Zhang, D. *et al.* Asphaltenes — Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* 22–43 (2007).
25. Gould, K. A. Oxidative demetallization asphaltenes and residua. **59**, 733–736 (1980).
26. Lababidi, H. M. S., Sabti, H. M. & Alhumaidan, F. S. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils. *Fuel* **117**, 59–67 (2014).
27. Nassar, N. N. . b, Hassan, A. . b & Pereira-Almao, P. . b. Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy and Fuels* **25**, 1017–1023 (2011).
28. Nassar, N. N., Hassan, A. & Pereira-Almao, P. Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes. *Energy & Fuels* **25**, 1566–1570 (2011).
29. Vilas B??as F??vero, C., Hanpan, A., Phichphimok, P., Binabdullah, K. & Fogler, H. S. Mechanistic Investigation of Asphaltene Deposition. *Energy and Fuels* **30**, 8915–8921 (2016).
30. Castillo, J. *et al.* Study of the aggregation and adsorption of asphaltene sub-fractions A1 and A2 by white light interferometry: Importance of A1 sub-fraction in the aggregation process. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **427**, 41–46 (2013).
31. Painter, P., Veytsman, B. & Youtcheff, J. Asphaltene aggregation and solubility. *Energy and Fuels* **29**, 2120–2133 (2015).
32. Souza, R. D. S., Nicodem, D. E., Garden, S. J. & Corrêa, R. J. Study of the Asphaltene Aggregation Structure by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy. *Energy & Fuels* **24**, 1135–1138 (2010).
33. Silva, F. B., Guimarães, M. J. O. C., Seidl, P. R. & Garcia, M. E. F. Extraction and Characterization (Compositional and Thermal) of Asphaltenes From Brazilian Vacuum Residues. *Brazilian J. Pet. Gas* **7**, 107–118 (2013).
34. Nassar, N. N., Hassan, A., Carbognani, L., Lopez-Linares, F. & Pereira-Almao, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel* **95**, 257–262 (2012).
35. Amrollahi Biyouki, A., Hosseinpour, N., Bahramian, A. & Vatani, A. In-situ upgrading of reservoir oils by in-situ preparation of NiO nanoparticles in thermal enhanced oil recovery processes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **520**, 289–300 (2017).
36. Abdrabo, A. E. & Husein, M. M. Method for Converting Demetallization Products into Dispersed Metal Oxide Nanoparticles in Heavy Oil. *Energy & Fuels* **26**, 810–815 (2012).
37. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* **40**, 270–277 (2007).

38. Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **45**, 145–181 (1857).
39. Thompson, D. Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. *Gold Bull.* **40**, 267–269 (2007).
40. Mie, G. Articles on the Optical Characteristics of Turbid Tubes, Especially Colloidal Metal Solutions. *Ann. Phys.* **25**, 377–445 (1908).
41. Turkevich, J., Garton, G. & Stevenson, P. C. The color of colloidal gold. *J. Colloid Sci.* **9**, 26–35 (1954).
42. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
43. Turkevich, J. Colloidal gold. Part II. *Gold Bull.* 125–131 (1985). doi:10.1007/BF03214690
44. Grasseschi, D. & Toma, H. E. The SERS effect in coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **333**, 108–131 (2017).
45. Stewart, M. E. *et al.* Nanostructured plasmonic sensors. *Chem. Rev.* **108**, 494–521 (2008).
46. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 60–103 (2009).
47. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (2007).
48. Grasseschi, D. Uma Abordagem Fundamental sobre Nanopartículas de Ouro. *Programa de Pós-Graduação em Química* (Universidade de São Paulo, 2015).
49. Link, S. & El-Sayed, M. a. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 409–453 (2000).
50. Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P. & Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783–1791 (2008).
51. Toma, H. E., Zamarion, V. M., Toma, S. H. & Araki, K. The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. **21**, 1158–1176 (2010).
52. Tong, L., Wei, Q., Wei, A. & Cheng, J. Review Gold Nanorods as Contrast Agents for Biological Imaging : Optical Properties , Surface Conjugation and Photothermal Effects †. 21–32 (2009).
53. Schmucker, A. L. *et al.* Correlating Nanorod Structure with. **4**, 5453–5463 (2010).
54. Xiao, M. *et al.* Plasmon-enhanced chemical reactions. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5790 (2013).
55. Xiao, M. *et al.* Plasmon-enhanced chemical reactions. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5790 (2013).
56. Hu, C. *et al.* Fabrication of a graphene oxide-gold nanorod hybrid material by electrostatic self-assembly for surface-enhanced Raman scattering. *Carbon N. Y.* **51**, 255–264 (2013).
57. Personick, M. & Mirkin, C. Making sense of the mayhem behind shape control in the synthesis of gold nanoparticles. *J. Am. Chem. ...* **135**, 18238–47 (2013).
58. Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P. & Liz-Marzán, L. M. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1783–1791 (2008).
59. Crites, C.-O. L., Hallet-Tapley, G. L., González-Béjar, M., Netto-Ferreira, J. C. & Scaiano, J. C. Epoxidation of stilbene using supported gold nanoparticles: cumyl peroxy radical activation at the gold nanoparticle surface. *Chem. Commun.* **50**, 2289 (2014).
60. Zijlstra, P., Chon, J. W. M. & Gu, M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature* **459**, 410–413 (2009).

61. Andrews, D. L. *Nanophotonic Structures and Materials*. (Wiley, 2015).
62. Ozhikandathil, J., Badilescu, S. & Packirisamy, M. Plasmonic Gold Decorated MWCNT Nanocomposite for Localized Plasmon Resonance Sensing. *Sci. Rep.* **5**, 13181 (2015).
63. Giljohann, D. A. *et al.* Gold nanoparticles for biology and medicine. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 3280–3294 (2010).
64. Lermé, J. Size Evolution of the Surface Plasmon Resonance Damping in Silver Nanoparticles: Confinement and Dielectric Effects. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14098–14110 (2011).
65. Lermé, J. *et al.* Size Dependence of the Surface Plasmon Resonance Damping in Metal Nanospheres. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2922–2928 (2010).
66. Linic, S., Christopher, P. & Ingram, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat Mater* **10**, 911–921 (2011).
67. Scaiano, J. C. & Stampelcoskie, K. Can surface plasmon fields provide a new way to photosensitize organic photoreactions? from designer nanoparticles to custom applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1177–1187 (2013).
68. Qi, J., Dang, X., Hammond, P. T. & Belcher, A. M. Highly efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell nanostructure. *ACS Nano* **5**, 7108–7116 (2011).
69. Standridge, S. D., Schatz, G. C. & Hupp, J. T. Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8407–8409 (2009).
70. Wee, T.-L. (Erika), Schmidt, L. C. & Scaiano, J. C. Photooxidation of 9-Anthraldehyde Catalyzed by Gold Nanoparticles: Solution and Single Nanoparticle Studies Using Fluorescence Lifetime Imaging. *J. Phys. Chem. C* **116**, 24373–24379 (2012).
71. Xiao, M. *et al.* Plasmon-enhanced chemical reactions. *J. Mater. Chem. A* **1**, 5790 (2013).
72. Liu, Z., Hou, W., Pavaskar, P., Aykol, M. & Cronin, S. B. Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination. *Nano Lett.* **11**, 1111–1116 (2011).
73. Lee, J., Mubeen, S., Ji, X., Stucky, G. D. & Moskovits, M. Plasmonic photoanodes for solar water splitting with visible light. *Nano Lett.* **12**, 5014–5019 (2012).
74. Fasciani, C., Alejo, C. J. B., Grenier, M., Netto-Ferreira, J. C. & Scaiano, J. C. High-Temperature Organic Reactions at Room Temperature Using Plasmon Excitation: Decomposition of Dicumyl Peroxide. *Org. Lett.* **13**, 204–207 (2011).
75. Bakhtiari, A. B. S., Hsiao, D., Jin, G., Gates, B. D. & Branda, N. R. An efficient method based on the photothermal effect for the release of molecules from metal nanoparticle surfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 4166–4169 (2009).
76. Adleman, J. R., Boyd, D. A., Goodwin, D. G. & Psaltis, D. Heterogenous Catalysis Mediated by Plasmon Heating. *Nano Lett.* **9**, 4417–4423 (2009).
77. Editorial. Graphene calling. *Nat. Mater.* 169 (2007).
78. A Guide to the Design of Electronic Properties of Graphene Nanoribbons. *Inst. Theor. Physics, Ec. Polytech. F'ed'erale Lausanne* (2013).
79. Domingues, S. H. Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno. (Universidade Federal do Paraná, 2013).
80. Bouhadda, Y. *et al.* Second order Raman spectra of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene. *Fuel* **87**,

3481–3482 (2008).

81. Malard, L. M., Pimenta, M. a., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
82. Ni, Z. H. *et al.* Reflection and Contrast Spectroscopy Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano* (2007). doi:10.1021/nl071254m
83. Ferrari, A. C. *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
84. Jia, X., Campos-Delgado, J., Terrones, M., Meunier, V. & Dresselhaus, M. S. Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale* **3**, 86–95 (2011).
85. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
86. Zhu, H. *et al.* One-step synthesis of graphene quantum dots from defective CVD graphene and their application in IGZO UV thin film phototransistor. *Carbon N. Y.* **100**, 201–207 (2016).
87. Lu, J., Yeo, P. S. E., Gan, C. K., Wu, P. & Loh, K. P. Transforming C60 molecules into graphene quantum dots. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 247–252 (2011).
88. Liu, F. *et al.* Facile Synthetic Method for Pristine Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots: Origin of Blue and Green Luminescence. *Adv. Mater.* **25**, 3657–3662 (2013).
89. Yin, P. T., Shah, S., Chhowalla, M. & Lee, K. B. Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications. *Chem. Rev.* **115**, 2483–2531 (2015).
90. Kamat, P. V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 520–527 (2010).
91. Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A. & Xie, J. Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small* **12**, 6640–6696 (2016).
92. Upadhyay, R. K., Soin, N. & Roy, S. S. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Adv.* **4**, 3823 (2014).
93. Wu, Z.-S. *et al.* Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* **1**, 107–131 (2012).
94. Du, B. *et al.* Plasmonic hot electron tunneling photodetection in vertical Au–graphene hybrid nanostructures. *Laser Photonics Rev.* **11**, (2017).
95. Huang, J. *et al.* Nanocomposites of size-controlled gold nanoparticles and graphene oxide: Formation and applications in SERS and catalysis. *Nanoscale* **2**, 2733–2738 (2010).
96. Wang, J. *et al.* Probing the Catalytic Activity of Reduced Graphene Oxide Decorated with Au Nanoparticles Triggered by Visible Light. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 9889–9894 (2015).
97. Teja, A. S. & Koh, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22–45 (2009).
98. Cornell, R. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides*. VCH, New York (2003). doi:10.1002/3527602097
99. Faraji, M., Yamini, Y. & Rezaee, M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *J. Iran. Chem. Soc.* **7**, 1–37 (2010).
100. Majeed, J. *et al.* Enhanced specific absorption rate in silanol functionalized Fe₃O₄ core-shell nanoparticles: Study of Fe leaching in Fe₃O₄ and hyperthermia in L929 and HeLa cells. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **122**, 396–403 (2014).

101. Ota, S., Yamazaki, N., Tomitaka, A., Yamada, T. & Takemura, Y. Hyperthermia Using Antibody-Conjugated Magnetic Nanoparticles and Its Enhanced Effect with Cryptotanshinone. *Nanomaterials* **4**, 319–330 (2014).
102. Francisquini, E., Schoenmaker, J. & Souza, J. A. *Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. Química Supramolecular e Nanotecnologia* (2014).
103. Shayan, N. N. & Mirzayi, B. Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy & Fuels* **29**, 1397–1406 (2015).
104. Grasseschi, D., Lima, F. S., Nakamura, M. & Toma, H. E. Hyperspectral dark-field microscopy of gold nanodisks. *Micron* **69**, 15–20 (2015).
105. Vogel, A. *A Text-Book of Practical Organic Chemistry*. (Longman, 1956).
106. Ghosh, R. *et al.* Induction heating studies of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles capped with oleic acid and polyethylene glycol for hyperthermia. *J. Mater. Chem.* **21**, 13388 (2011).
107. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
108. CATERINA GRUENWALDT CUNHA MARQUES NETTO. Desenvolvimento de catalisadores e sistemas enzimáticos para a redução do CO₂. (2013).
109. Nik, B. & Sayed, a El. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed - Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **15**, 1957–1962 (2003).
110. Liu, Q. *et al.* Cell imaging by graphene oxide based on surface enhanced Raman scattering. *Nanoscale* **4**, 7084–9 (2012).
111. Krumova, K., Friedland, S. & Cosa, G. How lipid unsaturation, peroxy radical partitioning, and chromanol lipophilic tail affect the antioxidant activity of ??-tocopherol: Direct visualization via high-throughput fluorescence studies conducted with fluorogenic ??-tocopherol analogues. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10102–10113 (2012).
112. Vorapalawut, N. *et al.* Application of TLC and LA ICP SF MS for speciation of S, Ni and V in petroleum samples. *Talanta* **97**, 574–8 (2012).
113. Pereira, M. L. O. Estudo da precipitação do sulfato de bário em níveis de concentração compatíveis com a formação de incrustação na produção de petróleo utilizando técnicas analíticas baseadas no espalhamento de luz - Dissertação de Mestrado. IQ/UFRJ. (Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, 2009).
114. Santos, R. G., Loh, W., Bannwart, A. C. & Trevisan, O. V. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. *Brazilian J. Chem. Eng.* **31**, 571–590 (2014).
115. Poveda-Jaramillo, J. C., Molina-Velasco, D. R., Bohorques-Toledo, N. A., Torres, M. H. & Ariza-León, E. Chemical characterization of the asphaltenes from Colombian Colorado light crude oil. *CTyF - Ciencia, Tecnol. y Futur.* **6**, 105–122 (2016).
116. Kamran Akbarzadeh, Ahmed Hammami, Abdel Kharrat, Dan Zhang, Jeferson Creek, Shah Kabir, A Jamal Jamaluddin, Alan Marshal, Ryan Rodgers, Oliver Mullins, T. S. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* (2007).
117. Carbognani, L. Dissolution of solid deposits and asphaltenes isolated from crude oil production facilities. *Energy and Fuels* **15**, 1013–1020 (2001).

118. Wang, S., Yang, C., Xu, C., Zhao, S. & Shi, Q. Separation and characterization of petroleum asphaltene fractions by ESI FT-ICR MS and UV-vis spectrometer. *Sci. China Chem.* **56**, 856–862 (2013).
119. Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, G. S. K. *Introduction to Spectroscopy*. (2001).
120. Dong, X.-G., Lei, Q.-F., Fang, W.-J. & Yu, Q.-S. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochim. Acta* **427**, 149–153 (2005).
121. Akmaz, S., Gurkaynak, M. a. & Yasar, M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltenes during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **96**, 139–145 (2012).
122. Pantoja, P. A., Mendes, M. A. & Nascimento, C. A. O. Contribution of mass spectrometry in assessing quality of petroleum fractions. *J. Pet. Sci. Eng.* **109**, 198–205 (2013).
123. Groenzin, H. & Mullins, O. C. MOLECULAR SIZE AND STRUCTURE OF ASPHALTENES. **19**, 219–230 (2001).
124. Borton, D. *et al.* Molecular structures of asphaltenes based on the dissociation reactions of their ions in mass spectrometry. *Energy and Fuels* **24**, 5548–5559 (2010).
125. Alemany, L. B., Verma, M., Billups, W. E., Wellington, S. L. & Shammai, M. Solid- and Solution-State Nuclear Magnetic Resonance Analyses of Ecuadorian Asphaltenes: Quantitative Solid-State Aromaticity Determination Supporting the ‘island’ Structural Model. Aliphatic Structural Information from Solution-State ¹H-¹³C Heteronuclear. *Energy and Fuels* **29**, 6317–6329 (2015).
126. Ovalles, C., Rogel, E., Moir, M. E. & Brait, A. Hydroprocessing of vacuum residues: Asphaltene characterization and solvent extraction of spent slurry catalysts and the relationships with catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.* **532**, 57–64 (2017).
127. Liang, J., Li, H., Yan, J. & Hou, W. Demulsification of Oleic-Acid-Coated Magnetite Nanoparticles for Cyclohexane-in-Water Nanoemulsions. *Energy & Fuels* **28**, 6172–6178 (2014).
128. Ghosh, S. K. & Pal, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chem. Rev.* **107**, 4797–862 (2007).
129. Zamarion, V. de M. Funcionalização de Nanopartículas Plasmônicas para o Desenvolvimento de Sensores SERS. Tese de Doutorado. IQ/USP. (Universidade de São Paulo, 2012).
130. Nývlt, J.; Hostomský, J.; Giulietti, M. *Cristalização*. (IPT, 2001).
131. Jana, N. L. G. C. M. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Adv. Mater.* **13**, 1389–1393 (2001).
132. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
133. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
134. King, A. A. K. *et al.* A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives. *Sci. Rep.* **6**, 19491 (2016).
135. Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N. C. & Sahi, S. V. Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential. *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 627 (2014).
136. Zhang, Z. *et al.* Sodium citrate: A universal reducing agent for reduction / decoration of graphene oxide with au nanoparticles. *Nano Res.* **4**, 599–611 (2011).

137. Valeur, B. *Related Titles from WILEY-VCH Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas Handbook of Analytical Techniques Single-Molecule Detection in Solution . Methods and Applications. Methods* **8**, (2001).
138. da Silva Oliveira, E. C., Neto, Á. C., Júnior, V. L., de Castro, E. V. R. & de Menezes, S. M. C. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel* **117**, Part, 146–151 (2014).
139. Dickie, J. P. & Yen, T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Anal. Chem.* **39**, 1847–1852 (1967).
140. Albuquerque, F. C., Nicodem, D. E. & Rajagopal, K. Investigation of Asphaltene Association by Front-Face Fluorescence Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **57**, 805–810 (2003).
141. Oh, K., Ring, T. a. & Deo, M. D. Asphaltene aggregation in organic solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **271**, 212–219 (2004).
142. Atkins, P. W. . J. de P. *Físico-Química Vol 2*. (2008).
143. López-Linares, F., Carbognani, L., Sosa-Stull, C., Pereira-Almao, P. & Spencer, R. J. Adsorption of virgin and visbroken residue asphaltenes over solid surfaces. 1. Kaolin, smectite clay minerals, and Athabasca siltstone. *Energy and Fuels* **23**, 1901–1908 (2009).
144. Atkins, P. & De Paula, J. Physical Chemistry (8th Edition). *New York* **99**, 830 (2006).
145. Shayan, N. N. & Mirzayi, B. Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. *Energy & Fuels* **29**, 1397–1406 (2015).
146. Adamson, A. & Gast, A. Physical Chemistry Of Surfaces (Adamson, Gast , 6Ed, Wiley, 1997).pdf. 190 (1997). doi:10.1002/recl.19911100413
147. Nassar, N. N., Hassan, A. & Pereira-Almao, P. Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **360**, 233–8 (2011).
148. Franco, C. A., Nassar, N. N., Montoya, T., Ru??z, M. A. & Cort??s, F. B. Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles. *Energy and Fuels* **29**, 1610–1621 (2015).
149. Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite (γ -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Mater. Lett.* **65**, 642–645 (2011).
150. Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Mater. Lett.* **65**, 642–645 (2011).
151. Link, S. & El-Sayed, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 409–453 (2000).
152. Mayer, K. M. & Hafner, J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev.* **111**, 3828–57 (2011).
153. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* **105**, 1025–102 (2005).
154. Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H. & El-Sayed, M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7238–7248 (2006).
155. Millstone, J. E., Hurst, S. J., Métraux, G. S., Cutler, J. I. & Mirkin, C. A. Colloidal gold and silver

- triangular nanoprisms. *Small* **5**, 646–64 (2009).
156. Pastoriza-Santos, I. & Liz-Marzán, L. M. Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges. *J. Mater. Chem.* **18**, 1724 (2008).
 157. Sherry, L. J., Jin, R., Mirkin, C. A., Schatz, G. C. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms. *Nano Lett.* **6**, 2060–2065 (2006).
 158. Hu, M. *et al.* Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *J. Mater. Chem.* **18**, 1949–1960 (2008).
 159. Fan, J. A. *et al.* Near-Normal Incidence Dark-Field Microscopy: Applications to Nanoplasmonic Spectroscopy. *Nano Lett.* (2012). doi:10.1021/nl300160y
 160. Halas, N. J., Lal, S., Chang, W.-S., Link, S. & Nordlander, P. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. *Chem. Rev.* **111**, 3913–61 (2011).
 161. Grasseschi, D. *et al.* How relevant can the SERS effect in isolated nanoparticles be? *RSC Adv.* **3**, 24465 (2013).
 162. Linnert, T., Mulvaney, P. & Henglein, A. Surface chemistry of colloidal silver: surface plasmon damping by chemisorbed iodide, hydrosulfide (SH⁻), and phenylthiolate. *J. Phys. Chem.* **97**, 679–682 (1993).
 163. Raj, G., Lesimple, A., Whelan, J. & Naumov, P. Direct Observation of Asphaltene Nanoparticles on Model Mineral Substrates. *Langmuir* **33**, 6248–6257 (2017).
 164. Vianna, P. G. *et al.* Graphene oxide/gold nanorod nanocomposite for stable surface enhanced Raman spectroscopy. *ACS Photonics* **3**, 1027 – 1035 (2016).
 165. López-Linares, F. *et al.* Quinolin-65 and violanthrone-79 as model molecules for the kinetics of the adsorption of C7 Athabasca asphaltene on macroporous solid surfaces. *Energy and Fuels* **20**, 2748–2750 (2006).
 166. Li, D. D. & Greenfield, M. L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. *Fuel* **115**, 347–356 (2014).
 167. Murgich, J., Rodríguez, J. M. & Aray, Y. Articles Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels* **10**, 68–76 (1996).
 168. Groenzin, H. & Mullins, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy* 677–684 (2000). doi:10.1021/ef990225z
 169. Dutta, T. *et al.* ROS generation by reduced graphene oxide (rGO) induced by visible light showing antibacterial activity: comparison with graphene oxide (GO). *RSC Adv.* **5**, 80192–80195 (2015).
 170. Some, S. *et al.* High-Quality Reduced Graphene Oxide by a Dual-Function Chemical Reduction and Healing Process. *Sci. Rep.* **3**, 1929 (2013).
 171. Qiu, J. & Wei, W. D. Surface plasmon-mediated photothermal chemistry. *J. Phys. Chem. C* **118**, 20735–20749 (2014).
 172. Krumova, K., Friedland, S. & Cosa, G. How lipid unsaturation, peroxy radical partitioning, and chromanol lipophilic tail affect the antioxidant activity of ??-tocopherol: Direct visualization via high-throughput fluorescence studies conducted with fluorogenic ??-tocopherol analogues. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10102–10113 (2012).

173. Burton, G. W. *et al.* Autoxidation of biological molecules. 4. Maximizing the antioxidant activity of phenols. *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7053–7065 (1985).
174. Silva, A. P. De *et al.* Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches. **2665**, (1997).
175. Greene, L., Krumova, K. & Cosa, G. Novel Fluorogenic Probes for the Detection of Reactive Oxygen Species in the Lipid Membrane of Live Cells. *Biophys. J.* **104**, 680a–681a (2013).
176. Gabe, Y., Urano, Y., Kikuchi, K., Kojima, H. & Nagano, T. Highly Sensitive Fluorescence Probes for Nitric Oxide Based on Boron Dipyrromethene Chromophore - Rational Design of Potentially Useful Bioimaging Fluorescence Probe. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3357–3367 (2004).
177. Oleynik, P., Ishihara, Y. & Cosa, G. Design and synthesis of a BODIPY-??-tocopherol adduct for use as an off/on fluorescent antioxidant indicator. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1842–1843 (2007).
178. Godin, R. & Cosa, G. Counting Single Redox Turnovers: Fluorogenic Antioxidant Conversion and Mass Transport Visualization via Single Molecule Spectroelectrochemistry. *J. Phys. Chem. C* **120**, 15349–15353 (2016).
179. Mie, G. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys.* **25**, 377–445 (1908).
180. Gilje, S. *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 101–105 (2008).
181. Kiyonaga, T., Fujii, M. & Akita, T. Size-dependence of Fermi energy of gold nanoparticles loaded on titanium (IV) dioxide at photostationary state. 6553–6561 (2008). doi:10.1039/b809681c
182. Boukhvalov, D. W. & Katsnelson, M. I. Modeling of Graphite Oxide Modeling of Graphite Oxide. **130**, 10697–10701 (2008).
183. Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv. Mater.* **22**, 2392–2415 (2010).
184. Krumova, K. & Cosa, G. Chapter I: Overview of reactive oxygen species. *Singlet Oxyg. Appl. Biosci. Nanosci. Vol. 1* 21 (2016). doi:10.1039/9781782620389-00001
185. Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem. Rev.* **117**, 11302–11336 (2017).
186. Sönnichsen, C. *et al.* Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 77402 (2002).
187. Hoggard, A. *et al.* Using the Plasmon Linewidth To Calculate the Time and Efficiency of Electron Transfer between Gold Nanorods and Graphene. *ACS Nano* **7**, 11209–11217 (2013).
188. Du, L. *et al.* Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold–TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6454–6462 (2009).
189. Sharma, P. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic application of Au NPs-reduced graphene oxide composites material: An eco-friendly approach. *Catal. Commun.* **40**, 139–144 (2013).
190. Pocklanova, R. *et al.* Gold nanoparticle-decorated graphene oxide: Synthesis and application in oxidation reactions under benign conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **424**, 121–127 (2016).
191. Zhdanov, V. P., Hägglund, C. & Kasemo, B. Relaxation of plasmons in nm-sized metal particles located on or embedded in an amorphous semiconductor. *Surf. Sci.* **599**, L372–L375 (2005).

192. Tjoa, V., Jun, W., Dravid, V., Mhaisalkar, S. & Mathews, N. Hybrid graphene–metal nanoparticle systems: electronic properties and gas interaction. *J. Mater. Chem.* **21**, 15593 (2011).
193. Funston, A. M., Novo, C., Davis, T. J. & Mulvaney, P. Plasmon coupling of gold nanorods at short distances and in different geometries. *Nano Lett.* **9**, 1651–1658 (2009).
194. Wattana, P., Wojciechowski, D. J., Bolaños, G. & Fogler, H. S. Study of Asphaltene Precipitation Using Refractive Index Measurement. *Pet. Sci. Technol.* **21**, 591–613 (2003).
195. Buckley, J. S. Predicting the onset of asphaltene precipitation from refractive index measurements. *Energy and Fuels* **13**, 328–332 (1999).
196. Evdokimov, I. N. & Losev, A. P. Effects of molecular de-aggregation on refractive indices of petroleum-based fluids. *Fuel* **86**, 2439–2445 (2007).

APÊNDICE

A.1 Grau API¹¹⁴

Unidade de medida arbitrária, criada pelo *American Petroleum Institute* para medida de grau específica usualmente aplicada a sistemas de petróleo.

O grau API está relacionado à densidade relativa (d_r) por:

$$\text{API} = [141,5/d_r(60/60)] - 131,5 \quad \text{Equação A 1}$$

Onde d_r é a densidade relativa em relação à água, medida a 60 °F.

A.2 Nanobastões de ouro (AuNRs)

O espectro eletrônico dos nanobastões sintetizados com adição de 0,15 mL de AgNO_3 são mostrados na Figura A 1.

Figura A 1: Espectro eletrônico dos AuNRs com adição de 0,15 mL de AgNO_3 , medidas ao final da reação e após duas semanas.

O espectro de extinção apresenta as duas bandas referentes ao modo transversal, em 517 nm e ao longitudinal, em 710 nm. Como na síntese do nanobastões realizada com adição de 0,1 mL de AgNO_3 (Figura 39), houve um deslocamento da banda plasmônica longitudinal de 710 nm para 636 nm e ainda um pequeno deslocamento da banda em 517 nm, para 511 nm (Figura A 1). Sua cor mudou visualmente de marrom-arroxeadado para azul-esverdeado.

O tamanho destes AuNRs foram medidos por MEV logo após o final da reação. As imagens obtidas são mostradas na Figura A 2, juntamente com os histogramas e tabelas que mostram a distribuição do tamanho de partículas e as informações estatísticas para um universo de 410 contagens dos AuNRs nas micrografias do MEV.

Figura A 2: Micrografias de MEV usando substrato de HOPG de um filme de AuNRs sintetizado com adição de 0,15 mL de AgNO_3 . Histogramas de contagem x tamanho (nm) de AuNRs (acima, medida da banda transversal e abaixo da longitudinal. Ao lado, as tabelas com informações estatísticas referente a contagem e ao tamanho dos AuNRs.

A maioria dos nanobastões são monodispersos, contendo poucas partículas esféricas no meio. O tamanho médio destes AuNRs é em torno de $49 \pm 4 \times 15 \pm 2$ nm e a razão de aspecto de $3,4 \pm 0,47$. Sendo mais longos e mais finos que os nanobastões sintetizados com um menor volume de AgNO_3 (Figura 40).

A.3 Interação entre asfalto e os nanomateriais

A.3.1 Nmag

A.3.1.1 Afinidade e cinética de adsorção

Figura A 3: Curvas cinéticas de adsorção de asfaltenos em Nmag com ajuste de curva exponencial.

A.4 Isotermas de Adsorção

A.4.1 Nmag_pura

A.4.1.1 Transformação de fase (maghemita – hematita)

A Figura A 4 apresenta a comparação dos espectros de infravermelho da Nmag_pura antes e após a análise termogravimétrica, a fim de checar se o processo exotérmico, em 550°C, que ocorre na curva de DTA da Figura 55 é referente a mudança de fase maghemita – hematita.

Figura A 4: Espectro de infravermelho da Nmag_pura antes e após a análise termogravimétrica, condições: $T_i = 25^\circ\text{C}$, $T_f = 800^\circ\text{C}$, taxa = $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Ao lado, a ampliação da região $1000\text{-}390\text{ cm}^{-1}$.

Observam-se mudanças na região em destaque no espectro, $1000\text{-}390\text{ cm}^{-1}$, onde encontram-se os estiramentos relativos a ligação Fe-O. Seguem os assinalamentos referentes às espécies envolvidas na amostra:

Nmag_pura: 3423 (F), 2925 (f), 2856 (f), 1634 (m), 1387 (m –f), 706 (ombro à esquerda), 586 (F), 433 (f), 392 (f) cm^{-1} .

Nmag_pura_Pós TG: 3782, 3448 (F), 2928 (f), 2856 (f), 1631 (m), 1600 (m), 1387 (m), 473 (F), 548 (F) e 442 (ombro) cm^{-1} .

No processo de transformação da maghemita para a hematita há um deslocamento nos estiramentos da ligação Fe-O (586 cm^{-1}) para menores números de onda (548 cm^{-1}), como observado no espectro acima (Figura A 4)

A.5 Híbridos de óxido de grafeno reduzido e AuNP (RGO@AuNP)

Figura A 5: Imagem topográfica de AFM do óxido de grafeno sobre um *wafer* de silício (A) e o perfil de altura das regiões selecionadas (B).

Figura A 6: Imagem topográfica de AFM do RGO@AuNP sobre um *wafer* de silício (superior) uma lâmina de vidro ultra-limpa (inferior) (A) e o perfil de altura das regiões selecionadas (B).

Figura A 7: Imagem topográfica de AFM do RGO@AuNP sobre um *wafer* de silício (A) e o perfil de altura da região selecionada, passando somente pelo RGO (B).

Figura A 8: Imagem topográfica de AFM de um filme de asfalteno 200 mg.L^{-1} sobre HOPG (A) e o perfil de altura das regiões selecionadas (B).

Figura A 9: Imagem hiperspectral e espectro de espalhamento, feito por *dropcasting*, de um filme de óxido de grafeno ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em água) coberto com asfalteno (20 mg.L^{-1} em tolueno).

Figura A 10: Espectro de espalhamento do RGO@AuNP após adição de solução de asfalto a 20 mg.L^{-1} de asfalto e sua correspondente imagem hiperespectral de campo escuro (destacado).

Figura A 11: Espectro de emissão da lâmpada halógena usada nos experimentos de fotocatalise

Figura A 12: Espectro de massa da antraquinona, um dos produtos da foto-oxidação do 9-ATA.

Figura A 13: Espectro de RMN (^1H) dos produtos de fotocatalise do 9-ATA, Bruker 500 MHz.

Tabela A 1: Deslocamentos químicos dos espectro de RMN (^1H) dos produtos de fotocatalise do 9-ATA.

No.	(ppm)	(Hz)	Height	No.	(ppm)	(Hz)	Height
1	0.88	438.9	0.0346	14	1.68	838.4	0.0116
2	0.89	446.0	0.0939	15	1.69	844.5	0.0045
3	0.90	449.9	0.1167	16	1.94	970.3	1.0000
4	0.91	453.0	0.0393	17	4.17	2086.3	0.0452
5	0.91	457.3	0.2264	18	4.18	2091.5	0.0461
6	0.93	464.9	0.1110	19	4.19	2095.4	0.0458
7	1.27	635.8	0.0500	20	7.60	3802.0	0.0463
8	1.30	650.4	0.0287	21	7.61	3805.3	0.0471
9	1.32	659.6	0.0533	22	7.61	3807.8	0.0309
10	1.42	709.3	0.0237	23	7.62	3811.1	0.0529
11	1.64	820.4	0.0061	24	7.70	3852.0	0.0416
12	1.65	826.2	0.0133	25	7.71	3855.4	0.0280
13	1.66	832.3	0.0160	26	7.71	3857.5	0.0419
				27	7.72	3860.9	0.0416

Figura A 14: Espectro de infravermelho dos produtos de fotocatalise do 9-ATA, em CCl_4 .

Tabela A 2: Atribuição tentativa do espectro de IV da Figura A 14.

Absorption peak (cm^{-1})	Attribution
2959	m-s $\nu_{\text{A}}\text{C-H}$ (CH_3)
2930	m-s $\nu_{\text{A}}\text{C-H}$ (CH_2)
2874	mv _s C-H (CH_3)
2857	mv _{Sim} C-H (CH_2)
1729	sv C=O (Aromatic Ester)
1678	m-w δ C-H aromatic overtone
1580	w δ C=C aromatic
1540	w δ C=C aromatic
1460	w δ C-H (CH_2)
1380	m-w δ C-H (CH_3)
1284	sv C-O (Aromatic Ester)
1272	sv C-O (Ester)
1124	s-mvC-O (Ester)
1072	s-mv C-O (Ester)
782	vs C-Cl (Solvent)
758	vs C-Cl (Solvent)

w = weak; m = medium; s = strong; vs = very strong; ν = stretching; δ = bending; s = Symmetric; _A = Asymmetric

Figura A 15: Cromatograma após 24 h de irradiação (com lâmpada halógena) do 9-ATA em acetonitrila e água, na presença de oxigênio e sem o catalisador, levando a formação de 16,5% de antraquinona.

Figura A 16: Espectro Raman de um filme de asfalto em função da potência do laser.

Figura A 17: Espectro eletrônico do óxido de grafeno (GO, dispersão aquosa - Aldrich)

A.5.1 Cálculo do tempo de transferência de elétrons no RGO@AuNP

Cálculo e discussão realizados em parceria com o Dr Daniel Grasseschi, atualmente como pós-doc no MackGraphe - Graphene and Nanomaterials Research Center na universidade Mackenzie e. na Penn State University, universidade Estadual da Pensilvânia nos Estados Unidos.

A coerência das oscilações do plasmon está relacionada aos efeitos de decaimento radiativo e não-radiativo das oscilações plasmônicas e pode ser equacionada calculando-se a polarizabilidade da partícula com a teoria de Mie.^{47,158} O decaimento radiativo está relacionado à decaimento dos elétrons a fótons, dominante em partículas grandes. Por outro lado, o decaimento não-radiativo está relacionado ao processo de espalhamento de elétron-fóton, elétron-elétron, elétron-defeito e elétron-superfície e a criação de um par elétron-buraco devido à transição inter e intrabanda. Esse processo não-radiativo é mais eficaz em partículas pequenas. O processo de espalhamento de elétrons-superfícies aumenta quando a dimensão das partículas diminui, porque limita o caminho livre dos elétrons na banda de condução. Quanto menor a partícula, mais rápido os elétrons atingem a superfície, diminuindo o tempo de vida de oscilação. Consequentemente, a largura da banda plasmônica será inversamente proporcional ao raio da partícula, para partículas com dimensões menores que 20 nm. E para partículas maiores, será proporcional ao raio das partículas, devido a maior contribuição do processo de decaimento radiativo.⁴⁷

De acordo com a Equação A.2, a largura da banda plasmônica (Γ) é inversamente proporcional ao tempo de vida do elétron (T_2), dado pela Equação A.3, onde T_1 descreve o tempo de decaimento da população e depende do processo de decaimento. T_2^* é o tempo de defasagem puro devido a colisão elástica durante o movimento de elétrons, neste caso, pode ser desconsiderado porque não contribui para a largura da banda.

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2}$$

Equação A 2

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}$$

Equação A 3

Desta forma, o tempo de vida total do plasmon (T_2) descreve o decaimento global do processo devido aos processos radiativos ($T_{2,r}$) e não-radiativos ($T_{2,nr}$), expressos de acordo com: $T_2 = T_{2,r} + T_{2,nr}$. O decaimento não-radiativo está relacionado à função dielétrica do metal e, portanto, depende da energia de ressonância dos plasmons de superfície. Conforme proposto por Feldman et. al.,¹⁸⁶ $T_{2,r}$ pode ser estimado como $T_{2,r}^{-1} = \kappa V$, onde κ é o coeficiente de decaimento da radiação ($\kappa = 4 \times 10^{-7} \text{ fs}^{-1} \text{ nm}^{-3}$)^{186,187} e V é o volume da partícula. Assim, $T_{2,nr}$ pode ser calculado seguindo a relação $T_{2,nr} = T_2 - T_{2,r}$.

A Figura A 19 mostra os espectros de espalhamento medidos e a relação entre a energia de ressonância e a largura da banda do plasmon de superfície para a AuNP livre, com um diâmetro de $23 \pm 5 \text{ nm}$ (Figura A 18) e depositado em quartzo. Para esta AuNP, calculou-se uma energia de ressonância média (E_{res}) de $2,10 \pm 0,12 \text{ eV}$ ($591,20 \pm 37,17 \text{ nm}$), largura da banda de $222,24 \pm 66,39 \text{ meV}$ ($60,08 \pm 11,80 \text{ nm}$) e T_2 de $6,50 \pm 2,03 \text{ fs}$ pela Equação A.2.

Figura A 18: Micrografia MEV (A) e distribuição de tamanho (B) de AuNP livres.

Figura A 19: Espectros de espalhamento de uma única AuNP livre isolada (A). Relação entre a largura da banda a meia altura (Γ) e a energia de ressonância do plasmon (E_{res}) extraída dos espectros de espalhamento de uma única AuNP livre (B).

Materiais com níveis eletrônicos de energia adequada podem mostrar transições de transferência de carga recebendo ou doando elétrons para a AuNP. Estas transições causam a perda de coerência das oscilações dos plasmons excitados, introduzindo um fator de decaimento adicional.¹⁸⁷ Portanto, para o RGO@AuNP pode-se considerar que o tempo de vida do plasmon será dado por $T_2 = T_{2,r} + T_{2,nr} + T_{2,ET}$, onde $T_{2,ET}$ é o processo de decaimento adicional devido a transferências de elétrons da AuNP para RGO.¹⁸⁷ A Figura A 20 mostra a relação entre a energia de ressonância e a largura da banda plamônica na superfície do RGO@AuNP, obtidas das imagens hiperespectrais, como a mostrada na Figura 43 do texto principal. Para o RGO@AuNP, calculou-se um E_{res} médio de $2,04 \pm 0,12$ eV ($609,44 \pm 38,75$ nm), largura da banda de $338,62 \pm 159,74$ meV ($96,28 \pm 40,62$ nm) e $T_2 = 4,70 \pm 2,06$ fs.

Usando a distribuição de tamanho de $19,7 \pm 4,6$ nm para as AuNPs na superfície do RGO (como mostrado na Figura 43 do texto principal) e considerando que $T_{2,nr}$ será semelhante ao da AuNP livre, uma vez que eles têm a distribuição de tamanhos semelhantes, calculou-se um tempo de transferência de elétrons ($T_{2,ET}$) de $11,00 \pm 5,47$ fs. Pela relação $T_2^{-1} = T_1^{-1}/2$, como mostrado na Equação A.3, pode-se calcular o tempo total de decaimento da população (T_1^{-1}) e o tempo de decaimento relacionado apenas à transferência de elétrons

($T_{1,ET}^{-1}$) consequentemente, a eficiência quântica da transferência de elétrons pode ser calculada como $\eta = T_{1,ET}^{-1}/T_1^{-1}$. A eficiência média de transferência de elétrons foi de $\sim 35\%$.

Figura A 20: Relação entre a largura da banda a meia altura (Γ) e a energia de ressonância do plasmon (E_{res}) extraída dos espectros de espalhamento de um única AuNP na superfície do RGO.

Deve notar-se que a transferência de elétrons e a transferência de energia entre as AuNPs e o RGO levará ao mesmo efeito do aumento de largura da banda e, portanto, não é possível distinguí-las com esta medida. Além disso, a redução do sal de ouro na superfície do GO apresentará uma cinética de nucleação e crescimento diferente, consequentemente a partícula pode mostrar diferentes densidades de defeitos em relação as AuNPs sintetizadas sem o GO. O decaimento não-radiativo para partículas de tamanho ~ 20 nm é dominado pelo espalhamento elétrons-superfície, mostrando uma pequena contribuição do espalhamento elétrons-defeitos;¹⁵¹ dessa forma, mudanças na densidade dos defeitos podem levar a pequenas diferenças no processo de decaimento não-radiativo.

Figura A 21: Intensidade média de fluorescência (u.a.) *versus* tempo (s) de diferentes concentrações do H₂B-PMHC: 0,5, 50 e 500 nM (acima), com potência de laser = 2 mW; e diferentes potências de laser: 0,1, 0,5,1 e 2 mW usando 500 nM de solução de H₂B-PMHC em acetonitrila (abaixo), usando o híbrido RGO@AuNP como catalisador.

LISTA DE ANEXOS

1 Súmula Curricular

Maria Luiza de Oliveira Pereira, Brasileira, DN: 30/10/1982.

Alameda Amazonas, 363 – Alphaville Industrial - Barueri – SP.

Tel.: (11) 96052-3010 - Email: luizadot@gmail.com

CV Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8133670035674861>

FORMAÇÃO

Doutorado sanduíche (Bolsista ELAP), Departamento de química, Universidade McGill, Montreal, Canadá, **2017**.

Mestrado em Ciências, Química (Bolsista CAPES), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro(IQ/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil, **2009**.

Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas (Bolsista CNPq), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil, **2007**.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- **Técnica de Pesquisa de nível superior (M.Sc.)** - Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) – Fundação Coppeltec, Rio de Janeiro, Brasil -11/2010 - 08/2012.

- **Professora de Ensino Básico Técnico Tecnológico** - Instituto Federal do Rio de Janeiro-IFRJ - Rio de Janeiro, Brasil, 09/2010 - 02/2012.

- **Química** - CENPES e IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil - 05/2009 - 12/2009.

- **Estagiária** - CENPES/PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brasil - 08/2006 - 01/2007.

- **Iniciação Científica** (bolsista CNPq) - IQ/UFRJ - 08/2002 - 07/2006.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2010: Curso: Auditor Interno para Sistema de Gestão Integrada (ISO 9001:2008; ISO 14001:2004 e OHSAS 18001:2007, 40h. Sociedade de Engenharia de Segurança do Estado do Rio de Janeiro, SOBES-RIO.

2008: Curso: "Mineral Precipitation From Oilfield Scale Predicition - an overview", professor Dr. Terj Ostvold, 15h. Universidade Federal Fluminense, UFF.

2008: Extensão universitária em Análise Térmica e Calorimetria de Reações: Fundamentos e Aplicações, 10h. UFRJ.

2008: Extensão universitária em Técnicas Espectroscópicas Avançadas Aplicadas o Estudo de Produtos Naturais, 10h. UFRJ.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados:

Daniel Grasseschi, **Maria Luiza de O. Pereira**, Jorge S. Shinohara, Henrique E. Toma. Facile Synthesis of Labile Gold Nanodiscs by the Turkevich Method. Journal of Nanoparticle Research. **2018** (aceito para publicação)

Maria Luiza de O. Pereira, Daniel Grasseschi, and Henrique E. Toma. Photocatalytic Activity of Reduced Graphene Oxide–Gold Nanoparticle Nanomaterials: Interaction with Asphaltene and Conversion of a Model Compound. Energy & Fuels, **2018**. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02715

Sena, R.C.; Soares, M.; **Pereira, M.L.O.**; Silva, R.C.D.; Rosário, F. F.;Cajaiba da Silva, J. F. A Simple Method Based on the Application of a CCD Camera as a Sensor to Detect Low Concentrations of Barium Sulfate in Suspension. Sensors **2011**, 11(1), 864-875. DOI:10.3390/s110100864

Almeida, Q.A.; Jones, J.J; **Pereira, M.L.O.**; Kaiser, C.R.; Silva, F.M.; Carvalho, E.M.; Coelho, R.B. Michael additions of thiocompounds to α,β -unsaturated carbonyl compounds in aqueous media: stereoselectivity with unambiguous characterization by NMR. Journal of the Brazilian Chemical Society (Online) **2008**, 19, 894-902.

Conferência Internacional

Pereira, M.L.O, Grasseschi, D; Toma H.E.; Photocatalysis & nanomaterials: a clean and economic way to improve asphaltene. In: 18th Petrophase conference, Le Havre (Normandie, France). 18th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, **2017**.

Maria Luiza de O. Pereira, Daniel Grassescchi, Jorge da Silva Shinohara, Henrique Eisi Toma. Real time analysis of anisotropic AuNps synthesis by Turkevich methods. In XV Brazilian MRS Meeting - SBPMat,Campinas,São Paulo, Brasil, **2016**.

Maria Luiza de O. Pereira, Daniel Grasseschi, Sabrina da N. Almeida, Alceu S. Totti e Henrique E.Toma.; Adsorption and Catalytic oxidation of asphaltenes onto MagNP. In XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Araxá, Minas Gerais, Brasil, **2014**.

Pereira, M.L.O.; Silva, J.F.C.; Veloso, A.; Rosário, F.F. CaCO₃ polimorphs identification by real time infrared analysis. In: Petrophase XIII, St Petersburg Beach. 13th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, **2012**.