

UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 PARA O DESENVOLVIMENTO DE PAVIMENTOS RODOVIÁRIOS COM CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

J.O. Carneiro¹, E. Freitas², V. Teixeira³, F. Fernandes³, S. Azevedo³, H. Silva², J. Oliveira², C. Nunes⁴

¹Universidade do Minho, Departamento de Física, Campus de Azurém, 4800-058, Guimarães, Portugal

email: carneiro@fisica.uminho.pt

²Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil, Campus de Azurém, 4800-058, Guimarães, Portugal

³Universidade do Minho, Departamento de Física, Campus de Azurém, 4800-058, Guimarães, Portugal

email: carneiro@fisica.uminho.pt

⁴Laboratório Nacional de Energia e Geologia, LNEG Campus Lumiar, Paço do Lumiar, 1649-038 Lisboa, Portugal

Sumário

A utilização de nanomateriais na indústria de construção rodoviária representa uma opção estrategicamente inovadora que visa a modificação dos materiais convencionais. Neste âmbito, dotar a superfície dos pavimentos rodoviários de capacidade fotocatalítica contribuirá para efetuar a despoluição do ar e a redução da sujidade adsorvida nestas superfícies, aumentando a segurança rodoviária uma vez que minimiza a presença de óleos e gorduras adsorvidos pelas mesmas. Neste trabalho, misturas asfálticas convencionais foram modificadas pela adição de nanopartículas de TiO_2 através de dois processos diferentes: inclusão em volume e por aspersão superficial de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 . As misturas asfálticas foram caracterizadas quimicamente e a sua morfologia e capacidade fotocatalítica foram avaliadas. Os resultados obtidos demonstram que a utilização de nanopartículas de TiO_2 (aplicadas na superfície pela técnica de aspersão) permitiu obter misturas asfálticas com elevada capacidade fotocatalítica, já que o rendimento de fotodegradação foi superior a 50%.

Palavras-chave: Misturas asfálticas; Nanopartículas de TiO_2 ; Capacidade fotocatalítica.

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um termo normalmente utilizado para abranger a conceção, construção e utilização de estruturas com pelo menos uma dimensão medida à escala nanométrica. Comparado com as estruturas típicas de engenharia civil os dois campos operam em escalas dimensionais completamente divergentes. A nanotecnologia desenvolveu-se fundamentalmente nos domínios da física e da química, mantendo-se atualmente como as áreas do conhecimento que mais contribuem para o desenvolvimento de novos materiais com elevado potencial de aplicação tecnológica. No entanto, para que a nanotecnologia seja amplamente utilizada pela sociedade em geral, é absolutamente necessário que os conhecimentos detidos pelas ciências mais fundamentais sejam utilizados e aplicados pela engenharia de modo a materializá-los em produtos comercializáveis e úteis para os cidadãos.

Atualmente, movimentam-se no espaço Europeu cerca de 375 milhões de cidadãos, onde a principal causa dos acidentes rodoviários advém do mau estado dos pavimentos [1]. Os óleos que se vão acumulando nas estradas bem como a existência de zonas com drenagem deficiente, constituem dois dos principais fatores que mais contribuem para a diminuição da aderência dos veículos ao pavimento. Neste sentido, é fundamental desenvolver novas alternativas funcionais, que permitam ultrapassar estes problemas [2].

No que concerne aos pavimentos asfálticos, existem poucos trabalhos de investigação referentes à incorporação de dióxido de titânio (TiO_2) nas formulações betuminosas. Na verdade, os principais estudos e aplicações têm-se centrado fundamentalmente na modificação de pavimentos cimentícios que representam, apenas, cerca de 6% da

rede rodoviária nacional. Por isso, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar a capacidade fotocatalítica de misturas asfálticas modificadas através da utilização de nanopartículas de TiO_2 . Por outro lado, atendendo a que em cenários reais este tipo de estruturas estão sujeitas a uma intensa circulação de veículos automóveis, foi também estudado o efeito da ação de desgaste mecânico na manutenção das propriedades fotocatalíticas.

1.1 Actividade fotocatalítica

A fotocatalise heterogénea representa o processo de catálise induzida por uma reação fotoquímica que ocorre na superfície de um material semiconductor [3]. O processo de fotocatalise inicia-se pela absorção de um fóton com energia igual ou superior ao hiato de energia do semiconductor, gerando-se pares eletrão/lacuna (e^-/h^+). Uma fração dos pares (e^-/h^+) migram para a superfície do semiconductor e participam em reações químicas de oxidação-redução, gerando-se radicais altamente reativos. Na presença de oxigénio e de água (proveniente da humidade relativa do ar), os radicais hidroxilo (HO^\bullet) e os superóxidos (O_2^-) reagem com os compostos orgânicos (poluentes) adsorvidos na superfície do semiconductor e decompõem-nos em dióxido de carbono e água [4-6].

O semiconductor mais estudado e utilizado no âmbito dos processos fotocatalíticos é o dióxido de titânio. A sua expressiva utilização, decorre fundamentalmente do facto de se tratar de um material que apresenta baixa toxicidade, forte poder oxidativo, elevada estabilidade química e custo moderadamente reduzido [7-9].

A Fig. 1 representa esquematicamente o mecanismo de fotocatalise promovido pela utilização do dióxido de titânio [10].

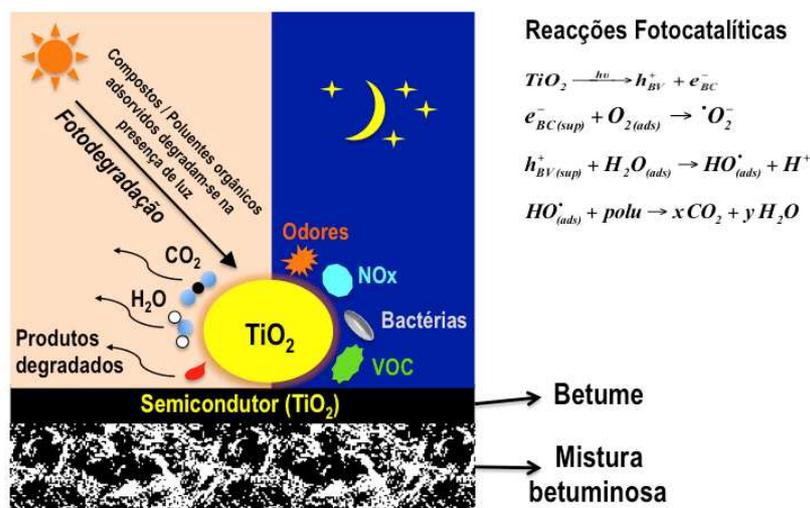


Fig. 1: Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise induzido pelo TiO_2

1.2 Betume

O betume provém do processo de refinação do petróleo e é fundamentalmente constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (90 a 95%) com massa molecular e estruturas químicas diferentes. A restante parte (5 a 10%) contempla a presença de heteroátomos (oxigénio, enxofre, azoto e metais diversos, como por exemplo o vanádio, níquel e ferro).

A composição química deste material pode variar devido a quatro principais fatores: a origem do petróleo, o tipo de fracionamento a que é submetido, as modificações induzidas no processo de refinação e durante o envelhecimento que decorre da sua aplicação e da sua utilização como pavimento.

O betume pode ser fracionado em quatro tipos de compostos, que são identificados de acordo com a seguinte classificação europeia: saturados (alcanos e ciclo-parafinas), aromáticos (hidrocarbonetos mono, bi e poli-aromáticos), resinas (frações constituídas por moléculas polares contendo heteroátomos como N, O ou S) e asfaltenos (são moléculas semelhantes às resinas, contudo possuindo maior massa molecular e núcleo poli-aromático). Esta classificação é enunciada através da utilização da sigla SARA [11-13].

Os asfaltenos (também conhecidos por formarem estruturas “tipo abelha”) constituem a fração mais complexa do petróleo na medida em que são uma mistura de componentes de natureza aromática com elevado peso molecular. De acordo com Gauthier e seus colaboradores [14], os asfaltenos constituem uma mistura heterogênea complexa de moléculas altamente polidispersas no que concerne ao seu tamanho e composição química, compostas por anéis poli-aromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis nafténicos que contêm heteroátomos como o azoto, oxigénio e enxofre, apresentando-se na forma de ácidos carboxílicos, amidas, aminas e álcoois, e metais como o ferro, vanádio e níquel [15,16].

O betume pode ser representado pelo modelo de Yen [17], ou também conhecido como modelo de estruturas micelares. Este modelo, considera que o betume é uma dispersão coloidal de asfaltenos inserida num meio que é normalmente designado por maltenos (óleos saturados e óleos aromáticos). Os asfaltenos estão normalmente envolvidos por resinas através de um processo de solvatação, formando micelas (grupos polares) cuja geometria pode ser aproximadamente esférica ou cilíndrica.

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação da mistura asfáltica padrão

A preparação das amostras representativas da mistura asfáltica padrão foi efetuada de acordo com uma das formulações mais utilizadas pelo Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho. As formulações betuminosas padrão são constituídas por diferentes tipos de materiais onde os mais correntes são a brita (grãos aproximadamente esféricos com diferentes dimensões), filer comercial e betume comercial (Styrelf® 13/60) modificado pela adição de um polímero de estireno-butadieno-estireno (SBS).

2.2 Preparação de misturas asfálticas modificadas pela adição de nanopartículas de TiO₂

A modificação da mistura asfáltica padrão foi efetuada através de execução de dois métodos diferentes. No primeiro método, as nanopartículas de TiO₂ foram usadas como um aditivo da mistura asfáltica padrão. Neste método, as partículas do material semiconductor foram misturadas conjuntamente com todos os materiais utilizados no fabrico da mistura de asfáltica padrão, utilizando-se duas percentagens diferentes, designadamente 3% e 6% do peso de betume utilizado.

No segundo método de modificação, as partículas do material semiconductor foram aplicadas através da aspersão de uma solução aquosa com diferentes valores de pH (5,4 e 8) de nanopartículas de TiO₂ sobre a superfície da amostra, utilizando-se para o efeito duas concentrações diferentes, nomeadamente de 4 e 10 g/L. A variação do valor de pH visou fundamentalmente garantir uma adequada estabilidade da dispersão coloidal das nanopartículas de TiO₂. Usando-se um compressor de ar atmosférico, as amostras foram aspergidas a uma distância de cerca de 20 cm durante 30 segundos e com velocidade de aspersão aproximadamente igual a 100 ml/min. Deste modo, conseguiu-se uma taxa de recobrimento sensivelmente igual a 5 e 12,5 mg/cm² correspondendo respetivamente, às concentrações de 4 e 10 g/L. Os dois métodos de modificação estão esquematizados na Fig. 2.

2.3 Técnicas de caracterização

Neste trabalho, a análise da composição química do betume Styrelf® 13/60 foi realizada através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica, permite efectuar a identificação dos principais grupos funcionais do betume utilizado no âmbito deste trabalho de investigação. Os espectros de FTIR foram obtidos a partir do filme de ligante asfáltico num espectrofotómetro Avatar 360 FT-IR Nicolet, ao longo de uma banda espectral de 4000 – 400 cm⁻¹.

Para se avaliar a influência do pH da solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ na manutenção da integridade física do betume Styrelf® 13/60, foram produzidas três amostras diferentes. A primeira refere-se à aplicação de uma camada fina de betume sobre a superfície de uma lâmina de vidro. As duas amostras restantes resultaram de modificação do betume conseguida através da aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ (concentração de 4g/L) com pH de 5,4 e 8. A topografia superficial das três diferentes amostras produzidas foi avaliada através da análise de imagens de microscopia de força atómica (AFM) objetivando a avaliação do efeito

da variação do pH na rugosidade máxima e na estrutura do betume que tipicamente é caracterizada por uma configuração “*tipo abelha*”.

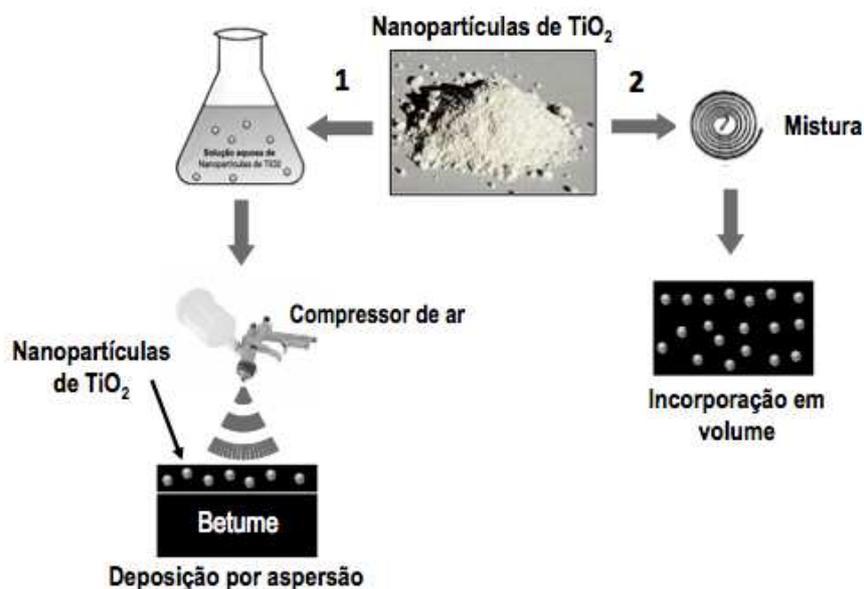


Fig. 2: Representação esquemática do método utilizado para a preparação de misturas asfálticas modificadas pela adição de nanopartículas de TiO₂

Os pós de TiO₂ utilizados neste trabalho foram estruturalmente caracterizados por difração de Raios-X (fonte de radiação CuK α) através da utilização do difractor Philips PW 1710. O tamanho médio das partículas de TiO₂ foi calculado através da equação de Scherrer [18].

A atividade fotocatalítica das misturas asfálticas modificadas foi avaliada através da medição da variação da absorvância, A , de uma solução aquosa de azul-de-metileno (AM - concentração inicial de 5 mg/L) em função do tempo de irradiação de luz UV (intensidade igual a 12 W/m²). Os valores máximos de absorvância da solução de AM, foram obtidos para o comprimento de onda de 665 nm através da utilização do espectrofotómetro UV/vis Shimadzu 3101 PC. A diminuição ao longo do tempo da absorvância máxima da solução, indica a decomposição do AM provocada pelo processo fotocatalítico. O rendimento, η , do processo de fotodegradação pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\eta(\%) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde A_0 e A indicam, respetivamente, a absorvância máxima da solução de azul-de-metileno no instante $t = 0$ e $t = t$.

2.4 Efeito do desgaste mecânico nas propriedades fotocatalíticas

A ação de desgaste mecânico sobre as superfícies das amostras modificadas com nanopartículas de TiO₂, foi efetuada através da utilização de uma roda (a carga aplicada correspondeu a cerca de 500 N) que rodava sobre a superfície das amostras. Após cerca de três horas, o rendimento do processo de fotodegradação foi novamente determinado a fim de se avaliar a manutenção da capacidade fotocatalítica, que está obviamente relacionada com a presença de nanopartículas.

3 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A análise de resultados e a sua discussão são comentados nas secções seguintes.

3.1 Caracterização química (FTIR) do ligante asfáltico

A análise das ligações químicas do betume Styrelf® 13/60 foi efetuada através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. O espectro de FTIR apresentado na Fig. 3 refere-se à amostra de betume aplicado sobre a superfície de uma lâmina de vidro.

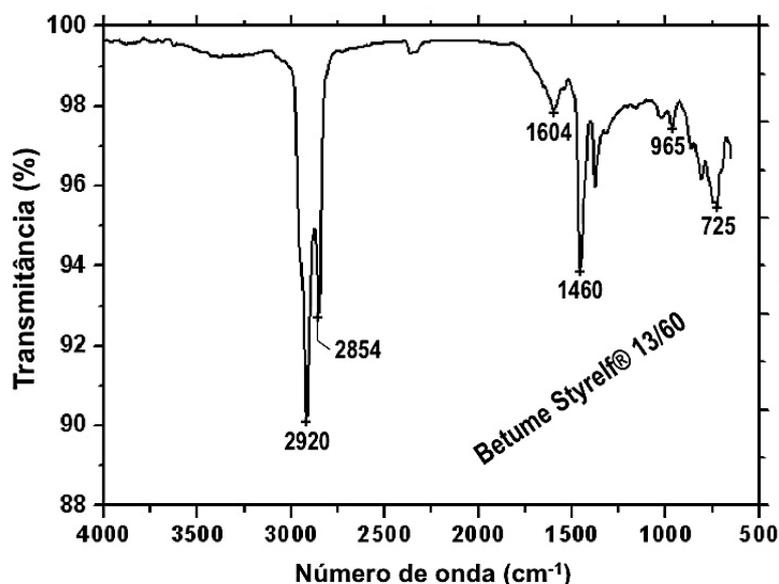


Fig. 3: Espectro de transmitância resultante da caracterização química do betume Styrelf® 13/60 utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

De acordo com a análise do espectro, é possível observar que as bandas mais intensas são identificadas a aproximadamente 2920 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} e correspondem respetivamente aos modos de vibração assimétricos de alongamento C-H (CH_3 , CH_2), e simétricos de alongamento C-H (CH_2) das cadeias dos hidrocarbonetos. Por outro lado, podem também ser observados modos de vibração de flexão característicos das ligações C-H que ocorrem para energias com número de onda igual a 1460 cm^{-1} . Entretanto, o pico referente a 1604 cm^{-1} corresponde a uma ligação dupla de carbono (C=C) no anel aromático do benzeno. Os picos referentes a 965 cm^{-1} e 725 cm^{-1} podem ser respetivamente atribuídos ao estiramento das cadeias do butadieno e vibrações por flexão das ligações C-H nas cadeias do estireno.

3.2 Análise por AFM da topografia da superfície do betume Styrelf® 13/60

A morfologia superficial do betume Styrelf® 13/60 é mostrada na Fig. 4a. Esta imagem mostra uma matriz homogénea na qual existe uma outra fase dispersa. A fase dispersa, corresponde a uma sucessão de linhas claras e escuras, habitualmente denominadas por "estruturas tipo abelha". O seu correspondente perfil topográfico é mostrado na Fig. 4b. A fase dispersa é também designada por fase Catana, a partir do Grego-*cata*, alto para baixo, e *ana*, baixo para alto.

De acordo com a Fig. 4a, as estruturas tipo abelha apresentam um tamanho médio de aproximadamente 656 nm . Por outro lado, a rugosidade máxima medida foi de $47,8\text{ nm}$. As imagens da Fig. 5a e 5b e referem-se à topografia da superfície do betume Styrelf® 13/60 modificado respetivamente através da aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 com $\text{pH}=5,4$ e $\text{pH}=8$.

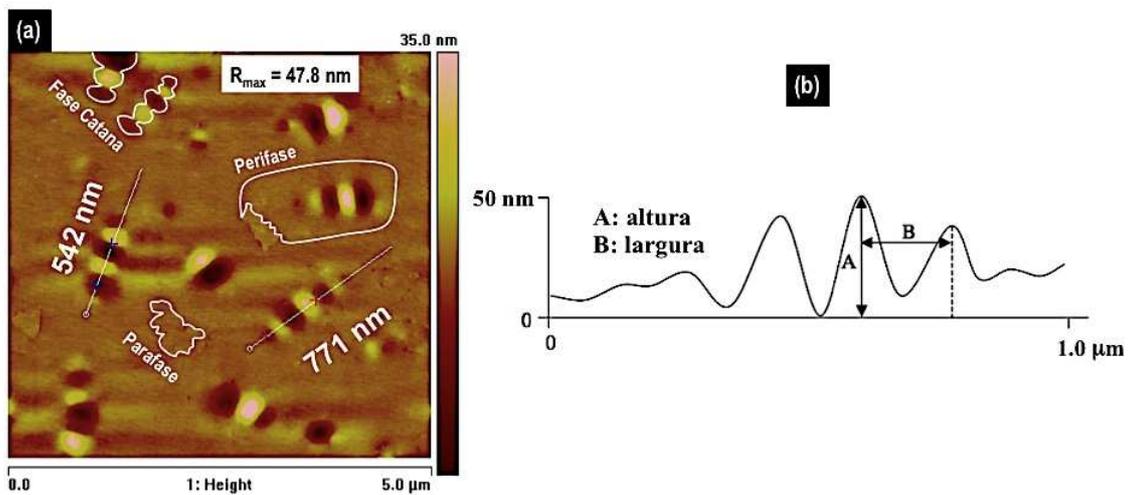


Fig. 4: Imagem de AFM do betume Styrelf® 13/60: (a) matriz homogénea; (b) perfil topográfico das estruturas tipo abelha (fase catana)

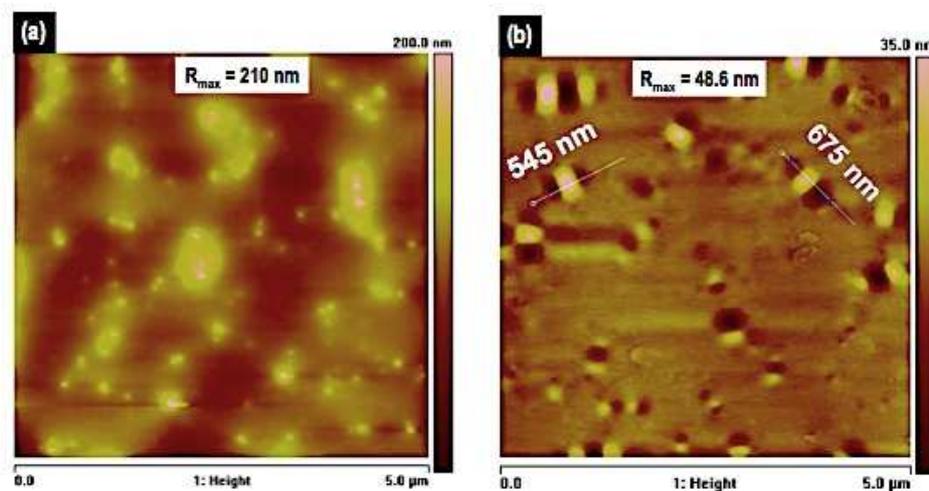


Fig. 5: Imagem de AFM do betume Styrelf® 13/60: (a) aspergida com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com pH=5,4 ; (b) aspergida com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com pH=8

A análise da imagem da Fig. 5a evidência claramente uma degradação do betume devido à ausência das estruturas tipo abelha. Por outro lado, observa-se também a provável existência de agregados de nanopartículas de TiO₂ com elevada dimensão à superfície do betume. Imediatamente após a aspersão desta solução, observou-se (macroscopicamente) uma pronunciada degradação física do betume (em algumas regiões da superfície observaram-se a formação de crateras evidenciando a superfície da lâmina de vidro). Esta constatação indica claramente que a utilização de uma solução com pH ácido não é viável para a produção dos substratos betuminosos modificados.

Ao contrário da situação anterior, a observação das imagens da Fig. 5b permite identificar nitidamente a manutenção das “estruturas tipo abelha” características do betume. De facto, o tamanho médio das estruturas observadas nesta amostra é da mesma ordem de grandeza (610nm) das que foram identificadas na superfície do betume não modificado. Além disso, constata-se também que a rugosidade máxima da superfície do betume modificada pela aspersão de uma solução de nanopartículas de TiO_2 com $\text{pH}=8$ aumentou muito ligeiramente (48,6nm) em comparação com a obtida para o betume não modificado. Neste sentido, a produção de substratos betuminosos modificados pela aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 deve ser realizada através da utilização de soluções alcalinas.

3.3 Caracterização estrutural das nanopartículas de TiO_2

Os pós de TiO_2 utilizados neste trabalho foram estruturalmente caracterizados por difracção de Raios-X. O difractograma resultante desta análise pode ser observado na Fig. 6.

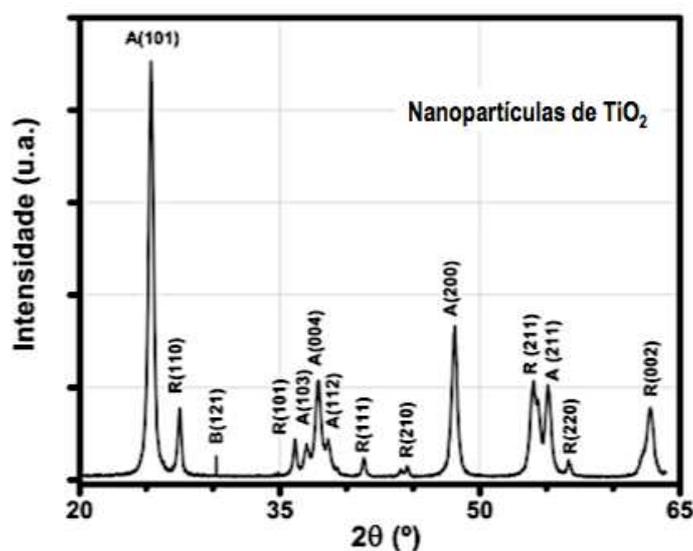


Fig. 6: Difractograma das nanopartículas de TiO_2

Através da análise do difratograma é possível observar a presença das fases cristalinas anatase e rutilo. Estas fases cristalográficas podem ser confirmadas através existência dos picos correspondentes aos planos (101), (004) e (200) referentes à fase cristalina anatase e (110), (111) e (002) para a fase cristalina rutilo. Recorrendo-se à utilização da equação de Scherrer determinou-se o tamanho médio das nanopartículas de TiO_2 . De acordo com a largura a meia altura relativa ao pico de difracção do plano (101) ($2\theta = 25,3^\circ$), determinou-se que o tamanho médio das nanopartículas é de 23 nm.

3.4 Avaliação da actividade fotocatalítica dos substratos betuminosos modificados

A atividade fotocatalítica dos substratos betuminosos modificados foi avaliada através da irradiação de luz UV e da medição da variação da absorvância de uma solução aquosa de MB. Neste trabalho, verificou-se que a coloração da solução de AM alterou-se de azul-escuro para azul pálido na presença do material semiconductor (atua como catalisador das reações *redox*). Por outro lado, os substratos betuminosos (não modificados) que foram submetidos ao mesmo processo não provocaram qualquer tipo de descoloração da solução aquosa de AM. Este comportamento indica, claramente, que na ausência de material semiconductor não ocorrem mecanismos de oxidação-redução.

Na Fig. 7 apresenta-se um espectro de absorvância referente à **amostra 1** que corresponde à modificação da mistura asfáltica através da aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 com concentração de 10 g/L.

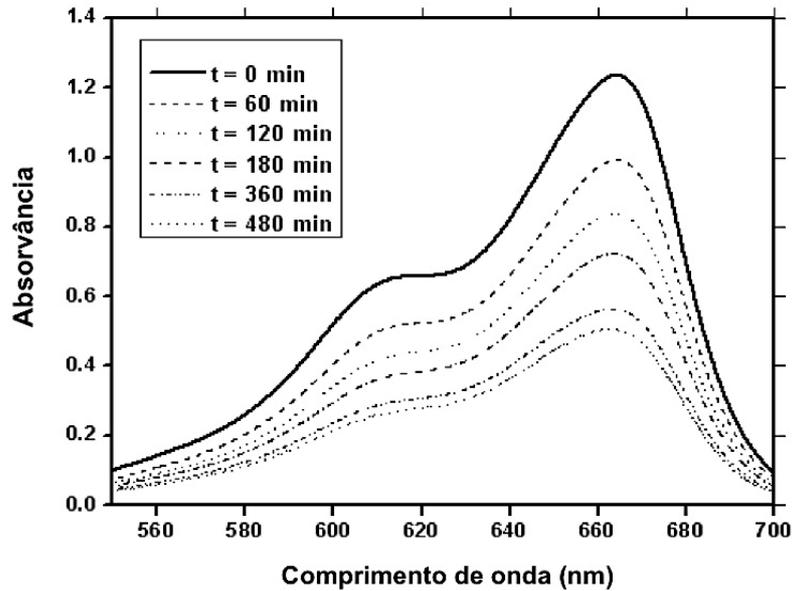


Fig. 7: Espectro de absorvância de uma solução aquosa de AM obtido para diferentes instantes de tempo

A análise da Fig. 7 mostra a diminuição ao longo do tempo do valor da absorvância máxima. Este comportamento demonstra inequivocamente a ocorrência do processo de fotodegradação. A Fig. 8 mostra os valores correspondentes ao rendimento do processo de fotodegradação (calculados através da equação 1) relativos aos 4 substratos betuminosos modificados.

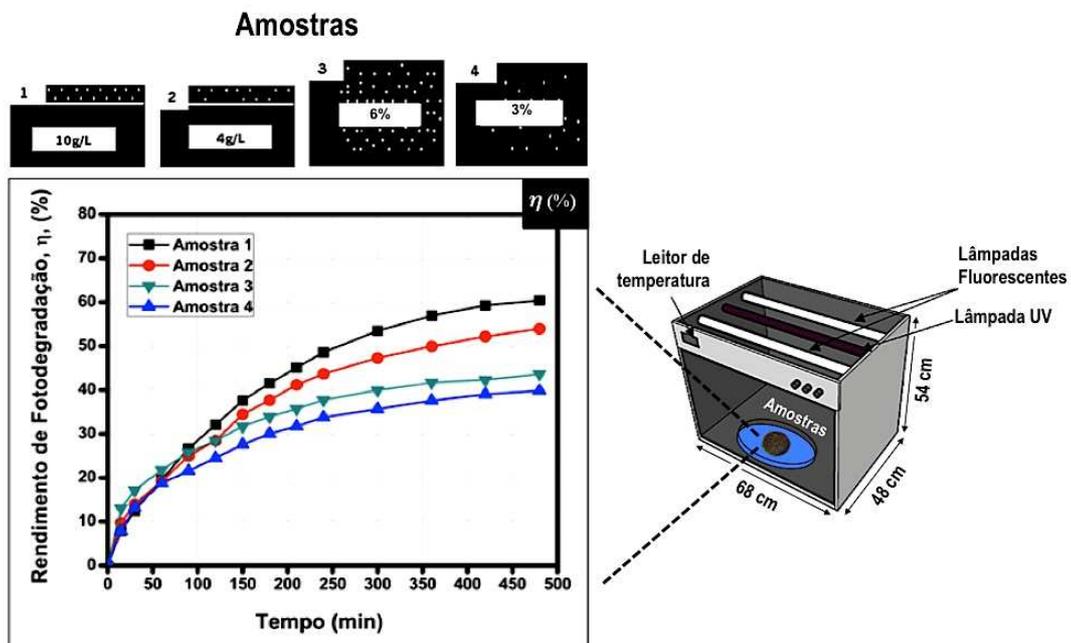


Fig. 8: Curvas representativas do rendimento de fotodegradação de todos os substratos betuminosos modificados

Os resultados obtidos, indicam que os valores de rendimento mais elevados são atingidos através da utilização da técnica de deposição por aspersão (60% em comparação com 45% obtido pela incorporação em volume). Por outro lado, também se verifica que, independentemente da técnica de modificação utilizada, os maiores rendimentos são obtidos para as amostras que contêm concentrações mais elevadas de nanopartículas de TiO_2 . Com efeito, estes resultados eram expectáveis já que a quantidade de nanopartículas existentes na superfície das amostras modificadas pela aspersão de nanopartículas (amostras 1 e 2) deverá superior à que existe nos substratos modificados por a incorporação em volume (amostras 3 e 4).

3.5 Avaliação do efeito de desgaste mecânico na atividade fotocatalítica dos substratos betuminosos modificados

Em contexto real, os pavimentos rodoviários estão permanentemente sujeitos à ação de desgaste mecânico que advém da intensa circulação de veículos automóveis. Neste sentido, a utilização de pavimentos com capacidade fotocatalítica só será exequível desde que esta propriedade consiga ser mantida após a ação de desgaste mecânico. A Fig. 9 compara os valores máximos (para $t = 480$ min) do rendimento de fotodegradação das amostras originais e após serem sujeitas à ação de desgaste mecânico.

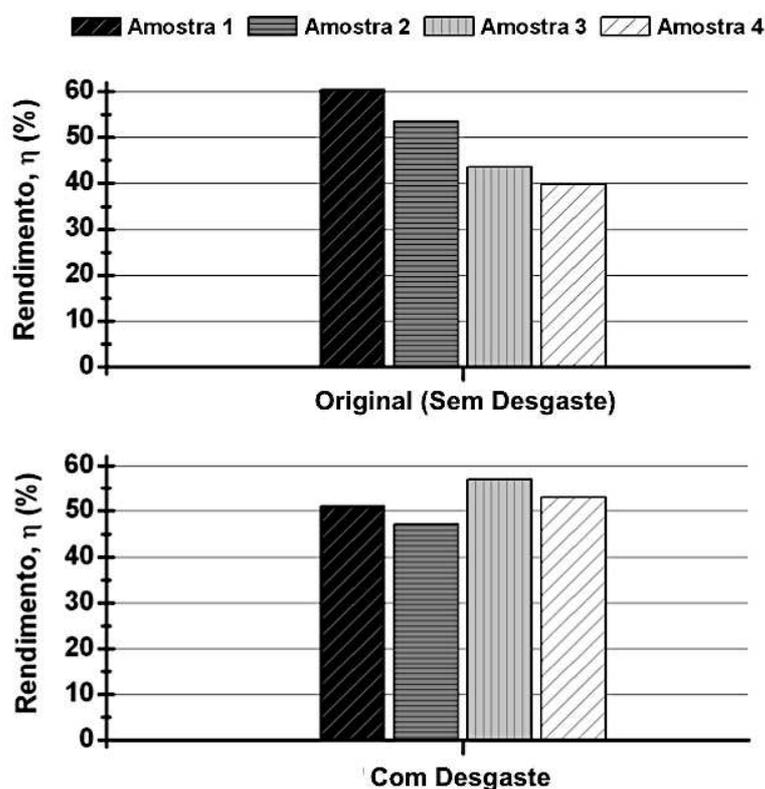


Fig. 9: Comparação entre rendimento de fotodegradação das amostras modificadas antes e após desgaste mecânico

Os resultados apresentados na Fig. 9 indicam que após desgaste mecânico, os valores de rendimento mais elevados são alcançados para os substratos betuminosos produzidos com incorporação volumétrica de nanopartículas de TiO_2 . Por exemplo, para a amostra 3 (aquela que foi produzida com uma quantidade de nanopartículas de TiO_2 correspondente a 6% do peso de betume utilizado), o rendimento foi incrementado de 43% (antes de desgaste) para 57% após desgaste mecânico.

Por outro lado, verifica-se novamente que após a ação de desgaste mecânico, os rendimentos mais elevados são alcançados para as amostras que contêm maiores concentrações de nanopartículas de TiO_2 , independentemente da técnica de modificação utilizada. Este resultado não é surpreendente já que, o desgaste mecânico conduz à

remoção parcial de nanopartículas de TiO₂ presentes na superfície do substrato. No entanto, este efeito é mais pronunciado para o caso dos substratos aspergidos com solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ (amostras 1 e 2). Entretanto, considerando as amostras 3 e 4, embora o desgaste mecânico conduza à remoção das primeiras camadas superficiais do material semiconductor, não impede que sejam expostas à superfície outras camadas de nanopartículas que inicialmente se encontravam nas regiões mais profundas e, por isso, conduzindo a valores mais elevados do rendimento fotocatalítico.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se as “vantagens” para a pavimentação rodoviária da utilização de nanomateriais (na forma de nanopartículas) para a produção de “novas” misturas asfálticas. De acordo com os resultados obtidos e tendo em consideração a possível aplicação em contexto real, poderão ser estabelecidas as seguintes considerações:

- Situação 1 - aplicação de pavimentos em parques de estacionamento, ciclovias, entre outros que se caracteriza pela ausência de desgaste elevado: neste cenário, a opção deverá recair na utilização de um pavimento com uma formulação e modificação idêntica à da amostra 1. Na verdade, esta amostra é aquela que apresenta o maior rendimento do processo de fotodegradação antes da ação de desgaste mecânico (60,4%). Após desgaste, mantém ainda um dos valores mais elevados de rendimento (51,3%).
- Situação 2 – utilização de pavimentos rodoviários em estradas nacionais, autoestradas, aeroportos, entre outras (desgaste mecânico elevado): neste caso, a escolha deverá incidir na formulação e modificação equivalente à da amostra 3. Com efeito, esta amostra apresenta o valor mais elevado de rendimento após ação de desgaste mecânico (57%) sendo muito próximo do valor obtido para a amostra 1 antes de desgaste mecânico. Contudo, na perspetiva de uma análise custo-benefício, a utilização de um pavimento com características semelhantes à da amostra 3, conduz a maiores investimentos já que obriga à utilização de uma maior quantidade de nanopartículas de TiO₂.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo FEDER através do Programa COMPETE e pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) no âmbito do projecto PTDC/FIS/120412/2010: “Nanobased concepts for Innovative & Eco-sustainable constructive material’s surfaces”.

Os autores manifestam ainda o seu agradecimento ao Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho que demonstrou enorme empenho na preparação das misturas asfálticas.

REFERÊNCIAS

- [1] Robertson, R.E., "Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance". *Strategic Highway Research Program*. 1991.
- [2] Hanson, D.I., Foo, K., "Evaluation and Characterization of a Rubber Modified Hot Mix Asphalt Pavement". National Center For Asphalt Technology. April 2004.
- [3] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 1 (1) (2000) 1-21.
- [4] Heller, A., *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28 (12) 503–508.
- [5] Yoichi, I., Junya, S., Shoichi, A., Takashi, N., Shigeyoshi, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188. (2007) 106–111.
- [6] Dalton, J.S., Janes, P.A., Jones, N.G., Nicholson, J.A., Hallam, K.R., Allen, G.C. *Environmental Pollution* 120 (2002) 415-422.

- [7] Vinu, R., Giridhar, M. *Journal of Indian Institute of Science*, Vol 90:2 (2010).
- [8] Chen, C.H., Kelder, E.M., Schoonman, J., *Thin Solid Films* 342 (1999) 35-41.
- [9] Gouttebaron, R., Cournelissen, D., Snyders, R., Dauchot, J.P., Wautelet, M., Hecq, M. *Surface and Interface Analysis* 30 (2000) 527-530.
- [10] Carneiro, J.O., Teixeira, V., Portinha, A., Dupák, L., Magalhães, A., Coutinho, P. *Vacuum*, 78 (2005) 37-46.
- [11] Wang, J., Fan, T., Buckley, S.J. "Evaluation crude oils by SARA analysis". Paper SPE-2002 (75228) presented at *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium* in Tulsa, Oklahoma, 2002.
- [12] Tissot, P.B., Welte, H.D. "*Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration*", Springer-Verlog, Berlin, Heidelberg, 1978.
- [13] Speight, G.J. "*Handbook of petroleum analysis*", John Wiley & Sons, Laramie, Wyoming, 2001.
- [14] Gauthier, T., Danial-Fortain, P., Merdrignac, I., Guibard, I., Anne-Agathe Quoineaud. *Catalysis Today* 130 (2008) 429-438.
- [15] Yasar, M., Akmaz, S., Ali Gurkaynak, M. *Fuel* 86 (2007) 1737-1748.
- [16] Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F. *Fuel* 83 (2004) 2169-2175.
- [17] Yen, T.F. "Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes". In: *Proceedings of Workshop - The chemical components and structure of asphaltic materials*, Roma, 1991.
- [18] Jenkins, R.H., Snyder, R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Willey and Sons, New York (1996).