

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Paulo Roberto Nunes Fernandes

**Caracterização de Ligante Asfáltico
Brasileiro e Avaliação da Presença de
Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos (HPAs)**

Fortaleza-Ceará

2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Paulo Roberto Nunes Fernandes

**Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e
Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos
Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

Esta Dissertação foi submetida ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Curso de Química Inorgânica.

Orientador: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares

Fortaleza-Ceará

2007

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton Rodrigues Tabosa CRB-3/888

F411c Fernandes, Paulo Roberto Nunes

Caracterização de ligante asfáltico brasileiro e avaliação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's)[manuscrito] / Paulo Roberto Nunes Fernandes

86 f. color., enc.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007


Orientadora: Sandra de Aguiar Soares

Área de concentração: Química

1. Ligante asfáltico - Caracterização 2. HPA's – Avaliação I. Soares, Sandra de Aguiar (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Mestrado em Química Inorgânica III. Título

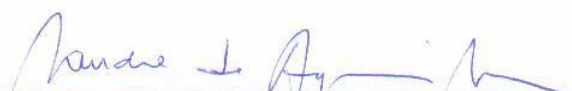
CDD 546

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

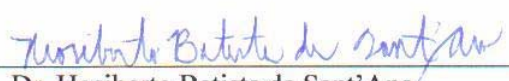


Paulo Roberto Nunes Fernandes


Dissertação aprovada em: **20/07/2007**



Dra. Sandra de Aguiar Soares
(Orientadora -UFC)



Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
(UFC)



Dr. Jackson Rodrigues de Sousa
(UFC)

Aos meus filhos João Victor e Maria Clara, e meus pais Anastácio e Antonieta, que me fortalecem e confortam, em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, e pela sua energia que equilibra o mundo em que vivemos.

Aos meus familiares pelo apoio nos momentos bons e difíceis da minha vida.

A todos os colegas do laboratório de Polímeros (LABPOL), em especial à Lêonia, pelos bons momentos vividos e pelas experiências trocadas.

As Professoras do Laboratório de Polímeros (LABPOL) da UFC: Dra. Nágila Ricardo, Dra. Judith Feitosa e Dra. Regina Célia, pelas quais tenho grande admiração.

Ao Professor Ronaldo Ferreira e bolsistas do Laboratório de Análise de Traço (LAT) da UFC pela gentil colaboração em ceder o Laboratório para a realização das análises cromatográficas.

Ao Professor Dr. Alexander King do Laboratório de Microscopia Atômica (LMA) da UFC e Doutorando Erivélton Façanha pela obtenção e discussão das imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM).

A Dra. Lucidalva Pinheiro pelo tempo e esforços dedicados, não somente na obtenção das imagens de Microscopia de Tunelamento (STM), mas também pela análise e discussão dos resultados.

Ao Doutorando Rivelino Martins Cavalcante do Laboratório de Análise de Traço (LAT) da UFC, que me orientou nos ensaios cromatográficos e deu uma contribuição inestimável no desenvolvimento deste trabalho, o meu agradecimento especial.

Ao Professor Dr. Jorge B. Soares, e todos os que compõem o Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da UFC, parceiros neste trabalho, pelo incentivo e colaboração.

Ao apoio financeiro da CAPES através do Projeto de Bolsas de Demanda Social.

Finalmente, meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Professora Dra. Sandra de Aguiar Soares, pela qual tenho muita admiração e respeito, por sua paciência, dedicação e participação em todos os momentos do meu trabalho.

SUMÁRIO

Pág

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
<u>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</u>	16
1.1. Ligante Asfáltico ou Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP).....	16
1.2. Asfaltenos.....	18
1.3. Hidrocarbonetos Políciclicos Aromáticos (HPAS).....	20
<u>CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....</u>	25
2.1. Objetivo Geral.....	25
2.2. Objetivos Específicos.....	25
<u>CAPÍTULO 3 – CONSIDERAÇÕES SOBRE AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS.....</u>	26
3.1. Técnicas Cromatográficas.....	26
3.1.1. Dispersão de Matriz em Fase Sólida (DMFS).....	26
3.1.2. Cromatografia Gasosa.....	27
3.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	29
3.2. Técnicas Microscópicas.....	31
3.3. Técnicas Espectroscópicas.....	32
3.4. Análise Térmica.....	33
<u>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	35
4.1. Materiais.....	35
4.2. Métodos.....	36
4.2.1. Caracterização do CAP.....	36
4.2.1.1. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN).....	36
4.2.1.2. Análise Térmica.....	36

4.2.1.3. Microscopia de Força Atômica na Análise do CAP.....	36
4.2.2. Separação das Principais Frações do Ligante: Maltenos e Asfaltenos...	37
4.2.3. Maltenos.....	38
4.2.3.1. Extração e Análise dos HPAs da Fração Maltênica.....	38
4.2.3.2. Microscopia de Tunelamento (STM) na Identificação dos HPAs.....	39
4.2.4. Asfaltenos.....	40
4.2.4.1. Massa Molar dos Asfaltenos.....	40
4.2.4.2. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN) na Caracterização dos Asfaltenos.....	41
4.2.4.3. Análise Térmica.....	42
4.2.4.4. Microscopia de Força Atômica na Análise dos Asfaltenos.....	42
4.2.4.5. Solubilização dos Asfaltenos em n-Hexano na Presença de Aditivos..	42
<u>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	43
5.1. Caracterização do CAP.....	43
5.1.1. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN).....	43
5.1.2. Análise Térmica.....	49
5.1.3. Microscopia de Força Atômica na Análise do CAP.....	52
5.1.4. Microscopia de Força Atômica na Análise do CAP Modificado com Polímero.....	55
5.2. Separação das Principais frações do ligante: Maltenos e Asfaltenos.....	56
5.3. Maltenos.....	57
5.3.1. Extração e Análise dos HPAs.....	57
5.3.2. Microscopia de Tunelamento na análise dos HPAs.....	63
5.4. Asfaltenos.....	66
5.4.1. Massa Molar dos asfaltenos.....	66
5.4.2. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN).....	69
5.4.3. Análise Térmica.....	71
5.4.4. Microscopia de Força Atômica.....	74
5.4.5. Aditivos na Solubilização de Asfaltenos.....	75
<u>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO</u>	77
<u>CAPÍTULO 7 - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS</u>	79
<u>CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Masson e col., 2001).....	17
Figura 2 - Estrutura coloidal dos asfaltenos, estabilizados pelas resinas (Murgich e col. 1996).....	18
Figura 3 - Estrutura dos asfaltenos (Murgich e col. 1996).....	20
Figura 4 - Divisão dos hidrocarbonetos segundo sua origem (Netto e col., 2000).....	22
Figura 5 - Estrutura molecular dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários (IARC, 2002).....	23
Figura 6 - Esquema de um cromatógrafo a gás (Cerdeira, 2004).....	28
Figura 7 - Ilustração simplificada do princípio de GPC (Montenegro, 2000)....	30
Figura 8 - Cromatograma típico de GPC (Júnior, 2004).....	31
Figura 9. Estrutura da HPYT (Pinheiro e col., 2007).....	40
Figura 10 - Espectro na região do infravermelho do CAP em pastilha de KBR.....	43
Figura 11 – Espectro RMN de ^1H do CAP.....	45
Figura 12 – Espectro RMN de ^{13}C do CAP.....	45
Figura 13 – Curvas termogravimétricas do CAP em ar e N_2 . Fluxo do gás: 50mL/min. Taxa de aquecimento: 10°C/min.....	49
Figura 14 - Curvas termogravimétricas do ligante em atmosfera oxidativa e taxas de aquecimento de 10, 20 e 40°C/min.....	51
Figura 15 - Ligante asfáltico sobre mica. A fase com <i>perfil de abelha</i> (asfaltenos) é evidenciada na imagem.....	53
Figura 16 (a) - Constituição tridimensional do <i>perfil de abelha</i> antes visualizado na Figura 15.....	54
Figura 16 (b) - Corte transversal evidenciando o perfil de elevação e vale da fase (região marcada pela elipse branca).....	54
Figura. 17 - Imagem AFM de betume tratado com polímero EVA a 4% + 2% de LCC (Fernandes e col., 2007).....	55
Figura 18 - Polímero EVA depositado sobre mica à concentração de 2 g/mL (Fernandes e col., 2007).....	56

Figura 19 - Cromatograma de separação dos HPAs.....	57
Figura 20 – Cromatograma da fração de aromáticos extraídos por agitador de bancada.....	59
Figura 21 – Cromatograma da fração de aromáticos extraídos por ultra-som.....	59
Figura 22 - Imagem de STM de HPYT no modo de altura constante. Área: 80 x 80 Å.....	63
Figura 23 - Imagem de STM (AC) de uma amostra de Au-HPYT submetida à solução da fração dos aromáticos.....	64
Figura 24 - Imagem de STM (AC) de uma amostra de Au-HPYT submetida à solução de coroneno padrão.....	65
Figura 25 - Imagem de STM (AC) da organização do coroneno sobre a superfície estudada.....	66
Figura 26 – Cromatograma dos asfaltenos extraídos do CAP Fazenda Alegre.....	68
Figura 27 - Espectro de FTIR (em pastilha de KBr) dos asfaltenos.....	69
Figura 28 - Espectro RMN de ¹³ C dos asfaltenos.....	70
Figura 29 - Espectro RMN de ¹ H dos asfaltenos.....	71
Figura 30 - Curvas termogravimétricas dos asfaltenos em N ₂ e ar. Fluxo do gás: 50mL/min. Taxa de aquecimento: 10°C/min.....	72
Figura 31 - As curvas termogravimétricas dos asfaltenos, taxas de aquecimento (10, 20 e 40°C/min).....	73
Figura 32 - Organização micelar dos asfaltenos em clorofórmio.....	74
Figura 33 – Efeito do aditivo na solubilização dos asfaltenos.....	75
Figura 34 – Estrutura dos aditivos: (a) LCC, (b) cera de carnaúba, (c) lauril sulfato de sódio.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP (Masson e col., 2001; Lamontagne e col. 2001, Ouyang e col., 2006).....	44
Tabela 2 - Atribuições dos picos do espectro RMN de ^1H do CAP (Jennings e Pribanic, 1993, Shakirullah e col., 2006).....	47
Tabela 3 - Atribuições dos picos do espectro RMN de ^{13}C do CAP (Michon e col., 1997, Jennings e Pribanic, 1993).....	48
Tabela 4. Valores de carbono aromático e carbono alifático calculado a partir da técnica integrável de ^{13}C GATED inverso.....	49
Tabela 5. Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltos em ar e N_2	50
Tabela 6 - Valores de energia de ativação do ligante asfáltico.....	52
Tabela 7 – Valores dos tempos de retenção dos padrões estudados.....	58
Tabela 8 – Valores de concentração dos HPAs presentes no CAP extraídos com o uso do agitador de bancada.....	60
Tabela 9 – Valores de concentração dos HPAs presentes no CAP extraídos com ultra-som.....	61
Tabela 10 - Eficiência da extração com agitador de bancada (batelada).....	62
Tabela 11 - Eficiência da extração com ultra-som.....	62
Tabela 12 – Medidas de massa molar dos asfaltenos, a partir de uma solução 20g/L em piridina.....	67
Tabela 13 – Medidas de massa molar dos asfaltenos, a partir de uma solução 15g/L em tolueno.....	67
Tabela 14 - Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltenos em ar e N_2	72
Tabela 15 - Valores de energia de ativação dos asfaltenos.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CAP	Ligante ou Cimento Asfáltico de Petróleo
VMD	Número de Veículos Médio Diário
LUBNOR	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste
LCC	Líquido da Casca da Castanha de Caju
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
U.S. EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>
BaP	Benzo-a-Pireno
DMFS	Dispersão da Matriz em Fase Sólida
EFS	Extração em Fase Sólida
ELL	Extração Líquido-Líquido
CG	Cromatografia Gasosa
FM	Fase Móvel
FE	Fase Estacionária
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
SEC	Cromatografia por exclusão de Tamanho
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
SAMs	<i>Self-assembled monolayers</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN de ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C
RMN de ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H
TGA	Termogravimetria
AC	Altura Constante
HPYT	[5-(4-piridinil)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol]
Au	Elemento Químico Ouro
SDVB	Estireno-Divinilbenzeno
KBr	Brometo de Potássio
EVA	Ethylene-Vinyl Acetate

A	Altura
L	Largura
Nap	Naftaleno
M-Nap	Metil-Naftaleno
PI	Padrão Interno
Ace-D	Acenafteno-D
Acy+ Ace	Acenaftileno + Acenafteno
Fl	Fluoreno
Phen-D	Fenantreno-D
Phen	Fenantreno
Ant	Antraceno
Flr	Fluorateno
Pyr	Pireno
BaA	Benzo-a-Antraceno
Chry-D	Criseno-D
Chry	Criseno
BbA	Benzo-b-Antraceno
BkA	Benzo-k-Antraceno
Per-D	Perileno-D
Per	Perileno
IncdP	Indeno[123-cd]Pireno
DahA	Dibenzo[ah]Antraceno
BghiP	Benzo[ghi]Perileno
ppm	Partes Por Milhão
LSS	Lauril Sulfato de Sódio

RESUMO

O ligante asfáltico brasileiro oriundo do Estado do Espírito Santo e processado na unidade de Negócios da Petrobras (LUBNOR) foi analisado nas suas principais características utilizando-se de métodos espectrométricos (RMN e FTIR), cromatográficos (GPC), análise térmica (TGA) e microscópica (AFM). As duas principais frações do ligante constituídas de maltenos e asfaltenos também foram analisadas. Da fração maltênica do ligante foram extraídos os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) utilizando-se de métodos cromatográficos, tais como: Dispersão de matriz em fase sólida (DMFS), cromatografia de adsorção em coluna e cromatografia gasosa (GC). Os resultados mostraram que o ligante asfáltico apresentou HPAs considerados tóxicos e outros considerados mutagênicos e carcinogênicos, além de outros HPAs, diferentes dos padrões analíticos estudados. A estrutura molecular do coroneno foi visualizada através da imagem microscópica (STM). Imagens obtidas através do uso da técnica de microscopia de força atômica (AFM) do ligante mostram a coexistência de uma fase rica em asfaltenos em equilíbrio. Imagens (AFM) do ligante quando modificado por polímero sugerem que parte da fração maltênica é absorvida pelo polímero. As imagens AFM dos asfaltenos quando extraídos do ligante mostraram-se na forma de aglomerados circulares estabilizados na presença do solvente. A massa molar média dos asfaltenos foi calculada a partir de duas técnicas empregadas, osmometria e cromatografia de permeação em gel apresentando-se na faixa de 5900-6700 g/mol. A estabilidade térmica do ligante e asfaltenos foram analisadas através das curvas TGA. A estabilidade oxidativa do ligante e asfaltenos, a partir do cálculo da energia de ativação, mostram-se caóticas dadas à presença de compostos altamente reativos frente ao oxigênio. Parece ser influenciada pelas reações secundárias de decomposição e/ou oxidação de produtos e resíduos formados. A solubilização dos asfaltenos em n-hexano foi avaliada na presença de aditivos e mostraram que a solubilização aumentou com a adição do líquido da castanha de caju (LCC) e da cera de carnaúba.

ABSTRACT

The Brazilian binder processed at Petrobras/Lubnor from a crude of the state of Espírito Santo was investigated using the following procedures: spectrometric methods (RMN and FTIR), chromatographic (GPC), thermal analysis (TGA) and atomic microscopy (AFM). The two main fractions of the binder, maltenes and asphaltenes, were also analyzed. Hydrocarbons polycyclic aromatics (HPAs) were extracted from the maltene portion using chromatographic methods such as: matrix dispersion in solid phase (DMFS), chromatographic adsorption in column and gas chromatographic (GC). The results indicate that the asphaltic binder present toxic HPAs as well as mutagenic and carcinogenic, and yet other HPAs different from the analytical references that were studied. The molecular structure of coroneno was visualized using image microscopy (STM). Binder images obtained from atomic microscopy (AFM) show a coexistence of a phase rich in asphaltenes in equilibrium. Images (AFM) of a polymer modified binder indicate that the maltenes are absorbed by the polymer. The AFM images of the asphaltenes extracted from the binder were perceived as circular bundles stabilized in the presence of a solvent. The average asphaltene mol mass was calculated based on two different techniques: osmometry and gel permeation chromatography in the range 5900-6700 g/mol. Thermal stability of the binder and the asphaltenes was analyzed from TGA curves. From activation energy calculation, oxidative stability of the binder and the asphaltenes was chaotic because of the high reactivity of the constituents with oxygen. Such stability seems to be affected by secondary reactions decomposition and/or product oxidation. The solubility of asphaltenes in n-hexane was evaluated in the presence of additives and it was found that it increases with the addition of cashew nut shell liquid (CNSL) and carnauba wax.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ligante Asfáltico ou Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

O asfalto obtido das refinarias de petróleo, quando apresenta consistência adequada à pavimentação é denominado de ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo (CAP). Os ligantes asfálticos de petróleo são materiais constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos de elevada massa molar, cujos componentes principais são o carbono e o hidrogênio, contendo também outros elementos como o oxigênio, enxofre e alguns metais. São obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas (refinarias de petróleo) (Senço, 1997).

Os ligantes asfálticos produzidos pelo refino do petróleo atendem satisfatoriamente à maioria das situações às quais os pavimentos são submetidos. Contudo, nos últimos anos, as rodovias de alto volume de tráfego apresentam aumento no VMD (número de veículos médio diário), maior peso nos caminhões, aumento da carga por eixo e aumento da pressão dos pneus, requerendo revestimentos asfálticos que apresentem melhor desempenho e técnicas construtivas mais modernas (Pinheiro, 2004).

As propriedades do CAP dependem da fonte e do processo de refino que o originou. O conhecimento da química do CAP é vital para o esclarecimento de processos que ocorrem na pavimentação. O CAP é composto basicamente por duas frações, os maltenos - constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, que apresentam baixa polaridade e os asfaltenos - que constitui a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico (Morales e col., 2004).

O fracionamento químico, mais empregado em Centros de Pesquisas na Europa e nos Estados Unidos (Masson e col., 2001), separa o CAP em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Figura 1). As propriedades do CAP estão relacionadas com a proporção relativa dos componentes destas frações (Corbett e Petrovski, 1978). Os saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica e os aromáticos

contribuem para a melhoria de propriedades físicas do ligante. As resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos e estes contribuem com o aumento da viscosidade e tornando os asfaltos menos susceptíveis a variações de temperatura.

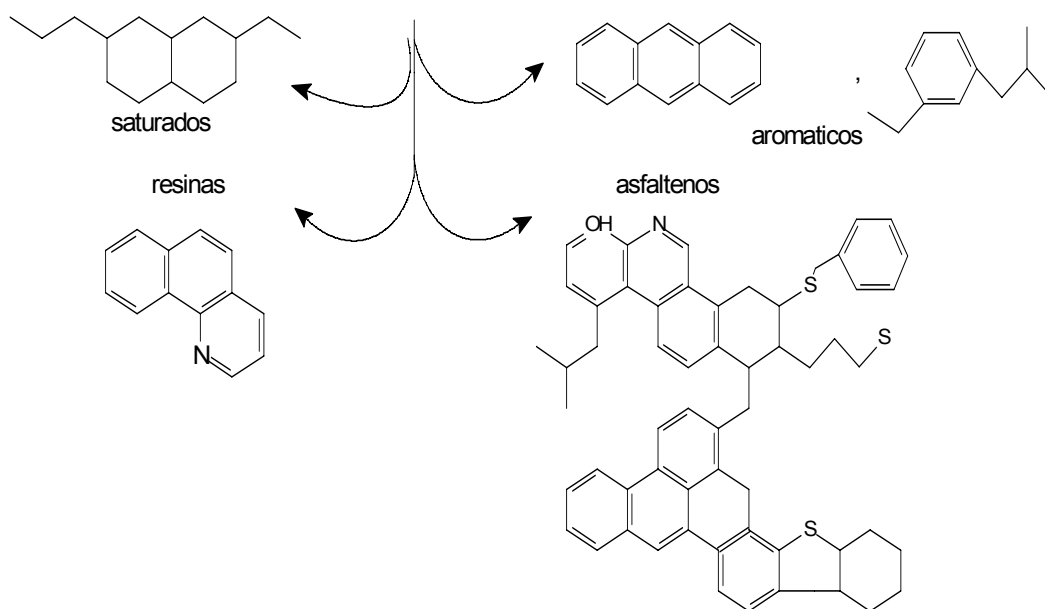


Figura 1 - Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Masson e col., 2001).

Os asfaltenos são os mais reativos frente ao oxigênio, seguidos das resinas, aromáticos e saturados. O envelhecimento oxidativo do ligante é responsável pela alteração das características físicas, químicas e reológicas do asfalto. Fatores adicionais, como a temperatura, os efeitos da luz, água e reações químicas com os agregados, também contribuem para este processo.

As refinarias brasileiras produtoras de asfalto vêm substituindo petróleos estrangeiros por petróleos brasileiros, em virtude dos altos custos com petróleo importado. No Ceará, a unidade de Negócios da Petrobras Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR), substituiu gradativamente o petróleo venezuelano Bachaquero pelo recém descoberto petróleo oriundo do Campo Fazenda Alegre no Estado do Espírito Santo. Este petróleo vem sendo explorado a partir do ano 2000 para produção de CAP (Lucena, 2005).

A aplicação de CAPs, produzidos a partir da descoberta de novos petróleos, como o do Campo Fazenda Alegre, requer o estudo das suas

características de modo a atenderem às especificações exigidas pelos órgãos reguladores, principalmente em se tratando da produção de misturas asfálticas para uso na pavimentação.

1.2. Asfaltenos

Os asfaltenos representam a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico, sendo estes os mais estudados, considerando que as suas características tem implicações econômicas importantes. São materiais complexos, com grupos estruturais distintos e uma distribuição de massa molecular relativamente grande.

No ligante asfáltico, os asfaltenos se encontram como agregados moleculares com as resinas adsorvidas na superfície, Figura 2, ou como moléculas isoladas. A estabilidade dessa estrutura coloidal é altamente dependente das propriedades interfaciais e da solubilidade dos asfaltenos. Fatores como a temperatura, pressão e reações químicas, podem desestabilizar a estrutura coloidal dos asfaltenos provocando sua precipitação (Madge e Garner, 2007).

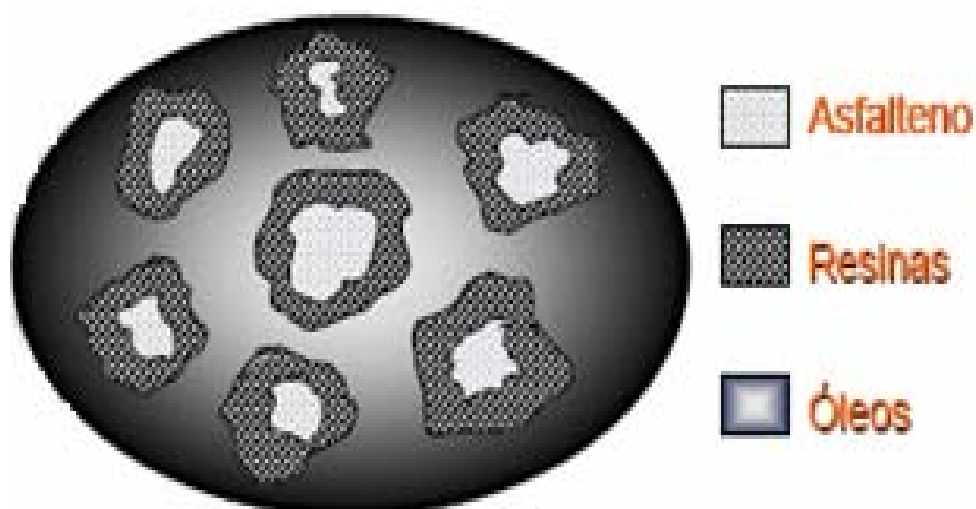


Figura 2 - Estrutura coloidal dos asfaltenos estabilizados pelas resinas (Murgich e col., 1996).

A precipitação dos asfaltenos é um problema que causa um impacto negativo na indústria do asfalto pela sua deposição nas tubulações e nos equipamentos utilizados no processamento e na usinagem do ligante (Papadimitriou e col. 2007).

A caracterização química dos asfaltenos é importante na compreensão dos processos químicos envolvidos na formação, oxidação, degradação, refino, impacto ambiental e modificações dos combustíveis naturais (Papadimitriou e col., 2007).

Algumas alternativas têm sido propostas para diminuir a precipitação desses compostos, diminuindo assim os gastos com reparos de equipamentos devido a sua precipitação. As substâncias mais utilizadas para reduzir a sua precipitação são as substâncias com características surfactantes, que facilitam a conservação do estado coloidal destes no ligante asfáltico (Papadimitriou e col., 2007, Madge e Garner, 2007, Oh e col., 2004).

Estudos revelam que a estabilização de asfaltenos, Figura 3, é controlada principalmente pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica, e que a capacidade de estabilização do asfaleno será aumentada quanto melhor forem as interações ácido-base entre as duas espécies (Chang e Fogler, 1994).

Algumas substâncias com propriedades tensoativas podem diminuir a precipitação dos asfaltenos contribuindo para a sua estabilização coloidal. O líquido da casca da castanha de caju (LCC), por exemplo, parece ter as características adequadas. O LCC é um líquido viscoso, constituído quase que completamente de compostos fenólicos: um derivado do ácido salicílico (o ácido anacárdico), dois derivados do resorsinol (o cardol e o 2-metil-cardol) e um monofenol (o cardanol) (Moreira, 1997).

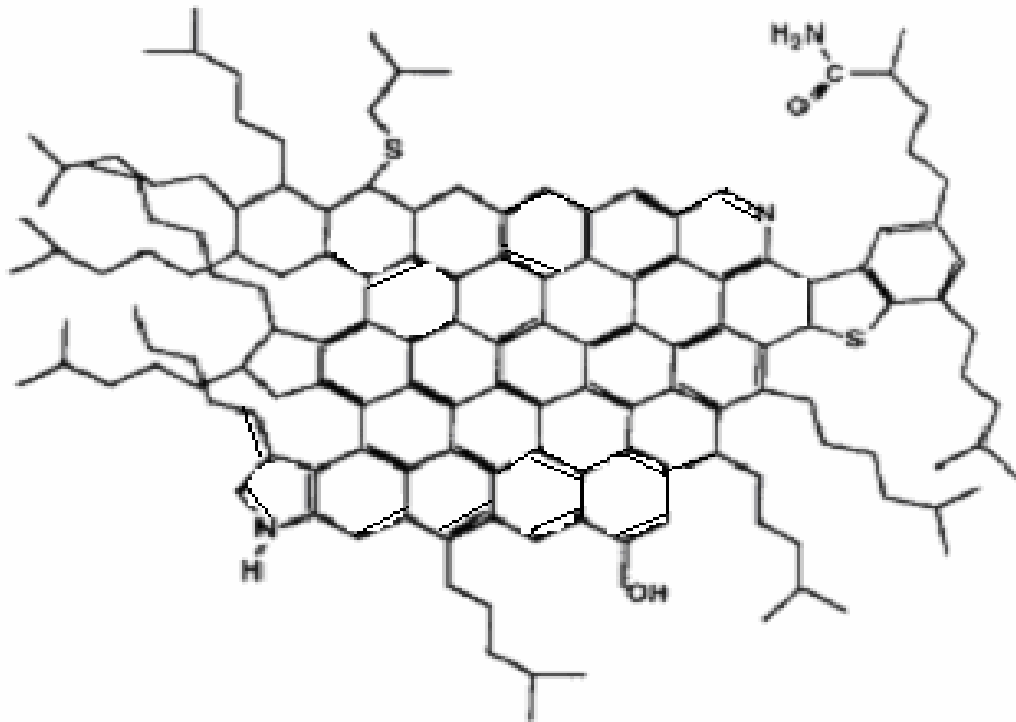


Figura 3 - Estrutura dos asfaltenos (Murgich e col., 1996).

As estruturas químicas destes compostos possuem uma cadeia lateral de quinze carbonos com grau de insaturação variando de completamente saturado a três insaturações, o que lhe propicia um efeito bastante pronunciado na estabilização e solubilização de asfaltenos.

1.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A emissão gerada durante a aplicação do ligante asfáltico, especialmente quando usado na produção de misturas a quente, contém um grande número de compostos, alguns dos quais potencialmente prejudiciais à saúde dos profissionais envolvidos nestes procedimentos (Binet e col., 2002; Murakami e col., 2005; ^aTang e Isacsson, 2005). Entre esses compostos, podemos destacar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Binet e col., 2002).

Os HPAs constituem uma classe de compostos orgânicos, constituídos de 2 a 7 anéis benzênicos fundidos, que podem ser de origem natural,

produzidos nas queimadas ou por microorganismos em seu metabolismo, ou de origem antropogênica, sendo essa a principal fonte dos HPAs. Nas fontes de produção de HPAs se destaca a indústria petrolífera (petrogênicos) e a queima de combustíveis fósseis (pirolíticos) (Netto e col., 2000).

Pesquisas indicam que em amostras de poeira coletadas em regiões urbanas são encontrados HPAs de importância toxicológica. Estudos em diversas matrizes ambientais como o efluente da combustão de carvão, a exaustão veicular, óleos lubrificantes, fumaça do cigarro, entre outras, têm demonstrado que os HPAs presentes nestas misturas são os principais responsáveis pelo seu potencial de toxicidade (Netto e col., 2000, Campo e col., 2006) e representam um risco potencial de contaminação ambiental e humana. Considera-se que os resíduos gerados pelos veículos e o atrito dos pneus em circulação nas vias pavimentadas também são responsáveis pela contaminação

Estudos experimentais e dados epidemiológicos têm focado sua atenção nos HPAs (Campo e col., 2006). Vários trabalhos têm relatado efeitos adversos produzidos pelos HPAs, principalmente os efeitos relacionados ao desenvolvimento de câncer (Netto e col., 2000, Murakami e col., 2005, Campo e col., 2006).

Dados estatísticos indicam que há relação entre a carcinogênese e a estrutura molecular dos HPAs (Netto e col., 2000; IARC, 2002). Em adição, estas substâncias têm potencial carcinogênico diferenciado. Após a emissão, as características lipofílicas dos HPAs sugerem que estes podem persistir por longo tempo no meio ambiente.

Os HPAs antropogênicos podem dividir-se em hidrocarbonetos de origem pirolítica (queima de combustíveis fósseis e derivados) e hidrocarbonetos de origem petrogênica (petróleo e derivados). As regiões marinhas próximas aos centros urbanos e industrializados são as mais afetadas pelas contribuições dos HPAs petrogênicos e pirolíticos. Os HPAs pirolíticos comparados aos HPAs petrogênicos caracterizam-se pela baixa solubilidade na água e por ter um baixo grau de alquilação. Os HPAs pirolíticos são lentamente degradados na atmosfera e, portanto, são introduzidos nos sedimentos sem grandes alterações. A Figura 4 apresenta um esquema da divisão de HPAs segundo sua origem e a Figura 5 estrutura molecular de

alguns HPAs. Experimentos de laboratório têm mostrado que vários HPAs são mutagênicos, carcinogênicos e teratogênicos. Os seres bentônicos que vivem e se alimentam no sedimento podem acumular uma grande quantidade de HPAs nos seus organismos (Netto e col., 2000).

O interesse pela determinação da composição de HPAs em amostras ambientais (solos, água, ar e matrizes complexas, como o asfalto) decorre da ação tóxica destes compostos sobre a biota e o homem. Como último membro da cadeia trófica, o homem também está sujeito aos efeitos nocivos dos HPAs.

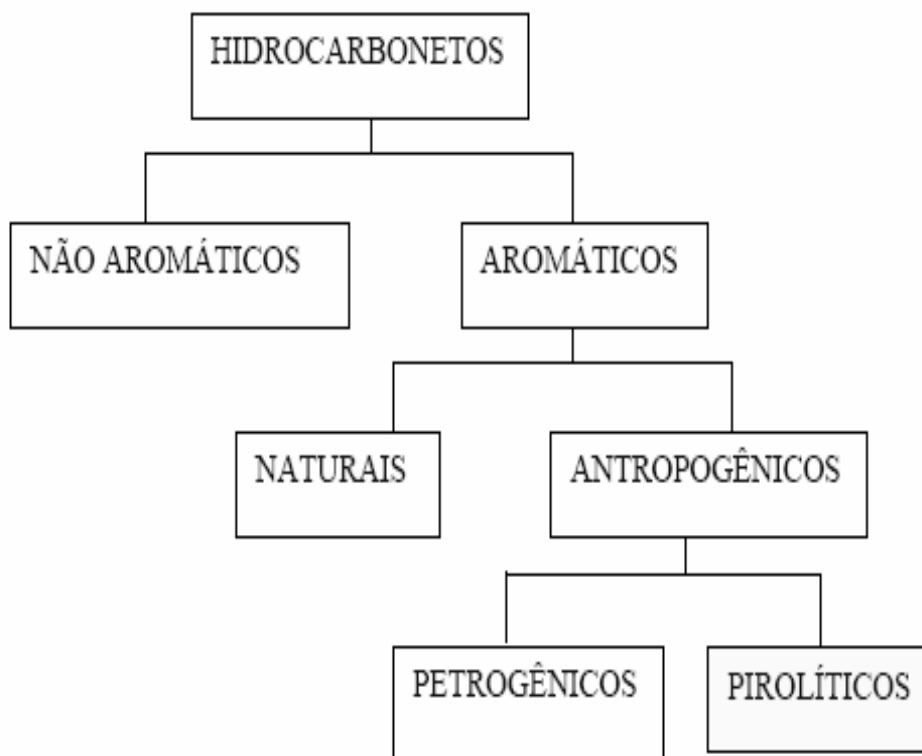


Figura 4 - Divisão dos hidrocarbonetos segundo sua origem (Netto e col., 2000).

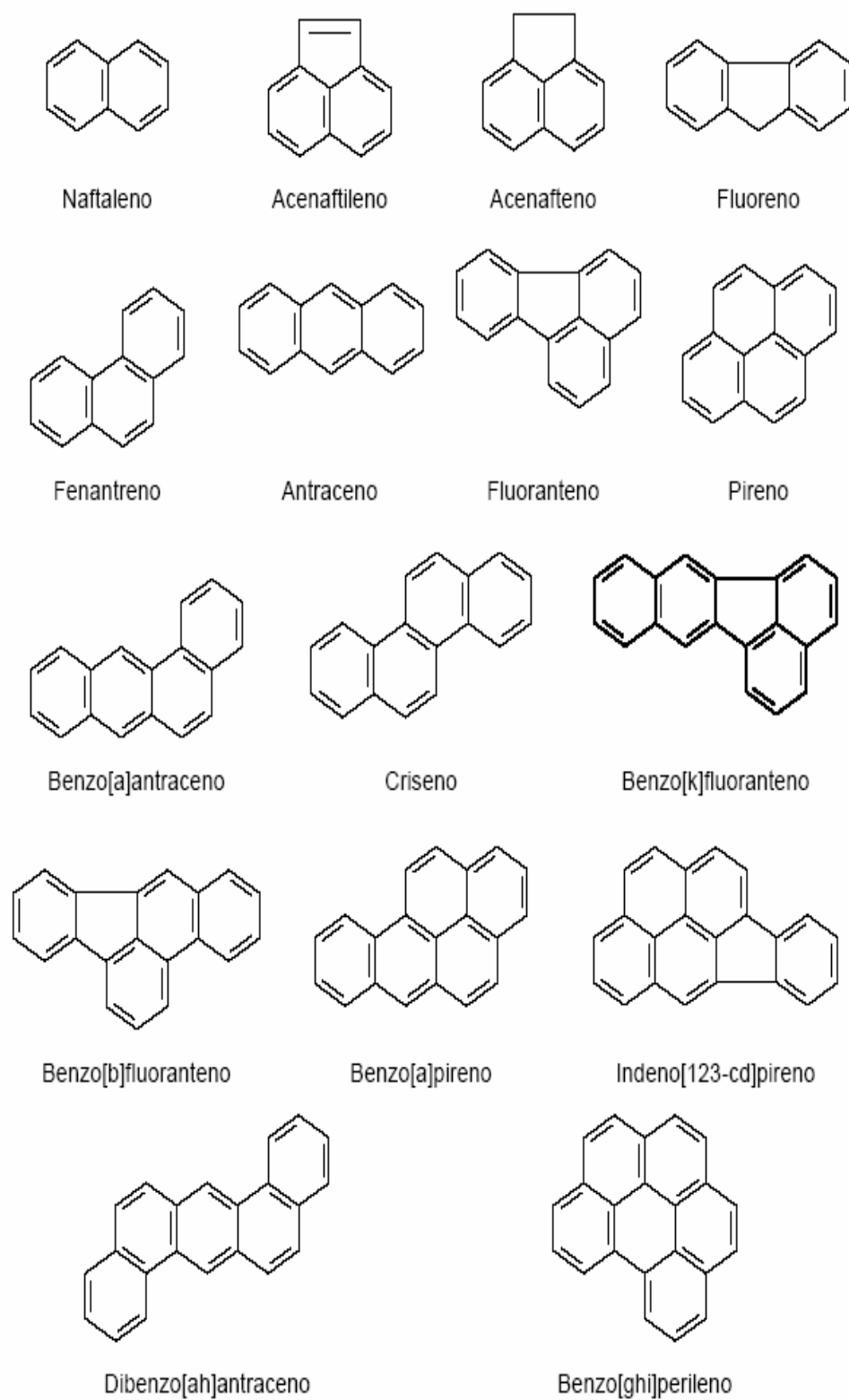


Figura 5 - Estrutura molecular dos alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários (IARC, 2002).

De acordo com a IARC (*International Agency for Research on Cancer*) considera os HPAs com mais de 4 anéis benzênicos, os de maior poder carcinogênico, sendo o benzo(a)pireno (BaP) o de maior potencial. Já a U.S. *Environmental Protection Agency* (U.S. EPA) através de estudos, classificou 16 HPAs prioritários, e associa características tóxicas a HPAs de 2 e 4 anéis benzênicos, e características mutagênicas e carcinogênicas a HPAs com mais de 4 anéis. De acordo ainda com a U.S. EPA, o BaP em concentração superior a 0,2 ppb na água potável causa problemas à saúde.

Embora os níveis de exposição dos profissionais no setor da pavimentação asfáltica sejam geralmente baixos, alguns estudos revelam que existe a possibilidade de danos à saúde após longos tempos de exposição por inalação ou mesmo riscos por contaminação da pele. A IARC por sua vez, considera que existem evidências experimentais de risco em relação ao betume. As publicações neste sentido têm gerado muitas discussões no meio científico e críticas por parte da indústria petrolífera que, por sua vez, entende não ser possível responsabilizar o setor quando a maioria da população está exposta também a outros fatores de risco. Além disso, não há dados conclusivos a respeito da exposição ao betume, exclusivamente.

Desta forma, entende-se que a análise e identificação dos HPAs nos resíduos e emissão de voláteis gerados pelo aquecimento, durante a aplicação das misturas asfálticas e procedimentos relacionados, são de relevante interesse para a saúde pública e particularmente para os profissionais diretamente envolvidos. No entanto, poucos estudos consistentes têm sido dirigidos ao monitoramento em relação aos asfaltos, daí, a necessidade de que sejam desenvolvidos ensaios e métodos adequados para esta avaliação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo avaliar as principais características e propriedades físico-químicas de ligante asfáltico brasileiro e de seus componentes: maltenos e asfaltenos. É também de fundamental importância neste estudo avaliar a importância do ligante asfáltico de petróleo como fonte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) com a finalidade de obter um quadro preliminar do risco potencial de contaminação.

2. 2. Objetivos Específicos

- Caracterizar o ligante asfáltico CAP 50/70 utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia de força atômica e análise térmica (TGA).
- Realizar a extração e análise dos HPAs da fração maltênica do ligante utilizando métodos cromatográficos, tais como: dispersão de matriz em fase sólida (DMFS); cromatografia de adsorção em coluna e cromatografia gasosa (GC) e determinar qualitativa e quantitativamente os HPAs.
- Avaliar o uso potencial da microscopia de tunelamento (STM) na identificação dos HPAs.
- Caracterizar os asfaltenos por microscopia de força atômica (AFM), métodos espectrométricos FTIR e RMN e análise térmica (TGA).
- Estimar a massa molar dos asfaltenos utilizando a osmometria e cromatografia de permeação em gel (GPC).
- Testar aditivos como agentes de solubilização dos asfaltenos.

3. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1. Técnicas Cromatográficas

3.1.1. Dispersão da Matriz em Fase Sólida (DMFS)

A dispersão da matriz em fase sólida, DMFS “*Matrix Solid Phase Dispersion-MSPD*” foi introduzida por Barker e colaboradores em 1989 e resolveu muitos problemas de extração de matrizes sólidas e semi-sólidas, quando se utiliza uma fase sólida. A técnica combina diretamente a amostra com um adsorvente (dispersante), permitindo a realização simultânea de várias etapas no preparo da amostra (Brunete e col., 2007). A extração em fase sólida (EFS) na sua forma convencional requer matrizes líquidas, relativamente não viscosas, livres de material particulado e no estado homogêneo. Etapas anteriores são necessárias para preparar matrizes sólidas e semi-sólidas para introdução no cartucho de EFS e posterior purificação e/ou eluição.

Os resultados têm mostrado que esta técnica apresenta vantagens em relação à extração líquido-líquido (ELL) e tem desempenho (em termos de recuperação, precisão, tempo e número de etapas) similar à extração com fluido supercrítico na análise de pesticidas em frutas (Dórea e Lanças, 1999).

A técnica por DMFS consiste basicamente em introduzir a amostra em um recipiente contendo um suporte sólido (adsorvente), misturar até homogeneização, transferir o material (matriz e adsorvente) para a coluna e eluir com solvente apropriado. A coluna DMFS consiste, portanto, da matriz dispersa no adsorvente (Lanças, 2003).

O suporte sólido ou dispersante serve para várias funções. Primeiro atua como abrasivo, promovendo o rompimento da estrutura física da amostra; segundo como adsorvente de compostos da matriz; terceiro, o material misturado pode ser empacotado na coluna (pressionando o êmbolo ajustado ao cartucho, como uma seringa, até a parte inferior do cartucho) e os analitos podem ser eluídos seqüencialmente com o eluente; quarto, a matriz distribuída

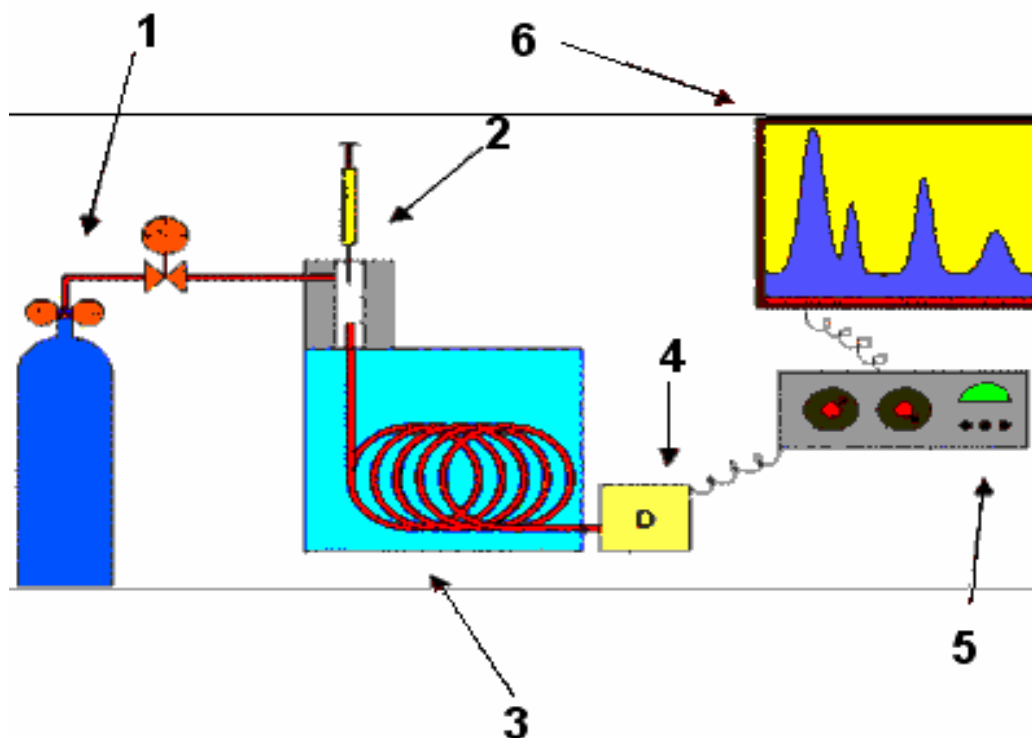
no suporte produz um único material com a fase sólida da coluna, permitindo um novo grau de fracionamento da amostra (Barker e col., 1989).

A escolha do suporte-adsorvente recai na polaridade do analito e na natureza da matriz. Para aplicações que requerem uma fase lipofílica quimicamente ligada “*bonded phase*”, geralmente o suporte-adsorvente faz uso de materiais como C18 e C8. O tipo de ligante (C8 e C18), a quantidade e a porcentagem também afetarão os resultados, portanto, devem-se examinar as fases disponíveis para cada aplicação. O isolamento de analitos mais polares é realizado com suportes sólidos polares e o de analitos menos polares com suportes menos polares (Lanças, 2003).

As interações dos componentes do sistema por dispersão da matriz em FS envolvem o analito com o suporte sólido, com a fase quimicamente ligada (C18) e com a matriz dispersa a matriz com o suporte sólido e com a fase quimicamente ligada, todos os componentes acima interagindo com o solvente de eluição e as interações dinâmicas de todos os componentes ocorrendo simultaneamente (Dórea e Lanças, 1999).

3.1.2. Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis (^bTang e Isacson, 2005). A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste, Figura 6.



- 1 - Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.
- 2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.
- 3 - Coluna Cromatográfica e Forno da Coluna.
- 4 - Detector.
- 5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.
- 6 - Registros de Sinal (Registrador ou Computador).

Figura 6 - Esquema de um cromatógrafo a gás (Cerdeira, 2004).

Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A FE pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução) (Cerdeira, 2004). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são: a solubilidade na FE - quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais

lentamente ele caminha pela coluna, e a volatilidade - quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema (Cerdeira, 2004).

As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa (^bTang e Isacsson, 2005).

3.1.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é uma técnica muito utilizada para determinação da distribuição de massa molar de substâncias. Também chamada de *cromatografia por exclusão de tamanho* (SEC), GPC pode ser utilizada preparativamente para obtenção de frações de distribuição de massa molar. A separação é realizada em uma coluna empacotada com um material altamente poroso que separa as moléculas poliméricas de acordo com o tamanho, que é definido pelo raio hidrodinâmico (Júnior, 2004). Também chamada de fase estacionária, consiste de pérolas porosas de uma substância polimérica com ligações cruzadas. Destas, uma das mais largamente usadas é a dextrana (um derivado de carboidrato) com ligações cruzadas, que é vendida sob o nome de Sephadex por Pharmacia. Outros são copolímeros do estireno e o divinilbenzeno, e uma variedade de géis de poliácridamida. O solvente faz com que as partículas inchem consideravelmente, o que é um dos atributos de um gel. O fluxo contínuo do solvente é chamado de fase móvel, que flui através da coluna (Montenegro, 2000).

A amostra é injetada na fase móvel e entra na coluna, à medida que a fase móvel flui numa taxa específica controlada pelo equipamento. O tempo

que uma fração particular permanece na coluna é chamado de tempo de retenção (Júnior, 2004).

À medida que a fase móvel passa pelos poros das partículas, a separação entre as moléculas menores e maiores torna-se mais efetiva, Figura 7. As moléculas maiores entram no detector primeiro. Comumente, a detecção é feita pela observação na variação do índice de refração da solução, ou por absorção no ultravioleta. A massa molar é então determinado pelo tempo de retenção de uma fração partícula.

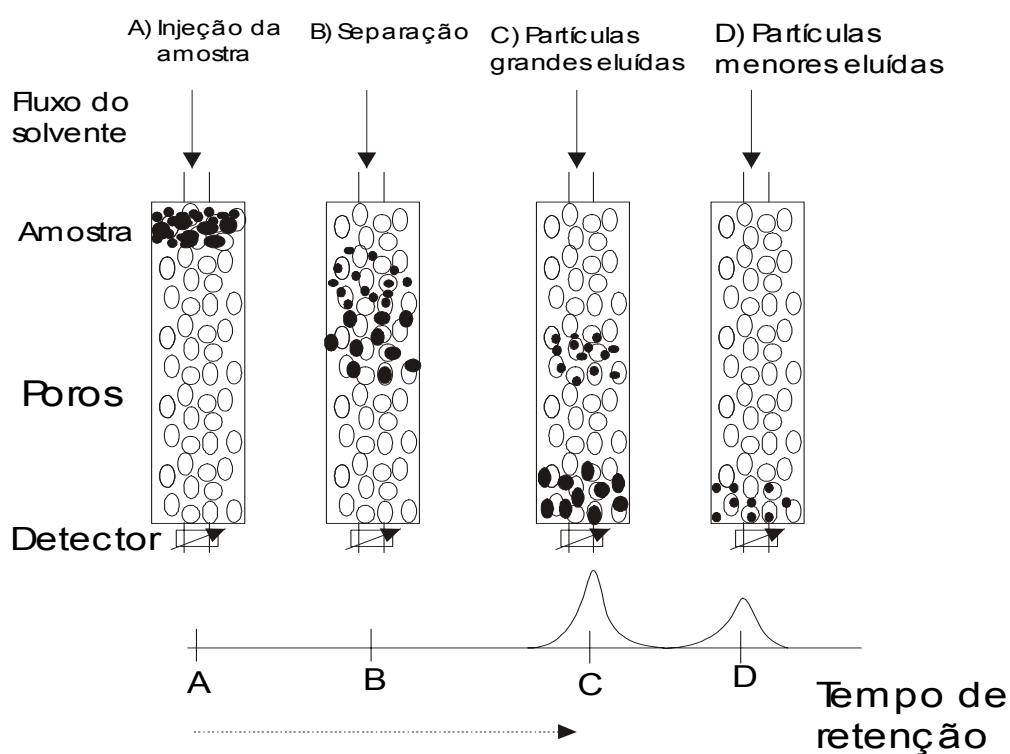


Figura 7 - Ilustração simplificada do princípio de GPC (Montenegro, 2000).

Um cromatograma de permeação em gel, Figura 8, mostra a resposta do detector *versus* o volume da solução do polímero diluído, que passa através da coluna (volume de eluição). Para obter massa molar em um dado volume de retenção, o cromatograma pode ser comparado com uma curva de calibração obtida com frações de massas molares conhecidas no mesmo solvente e à mesma temperatura.

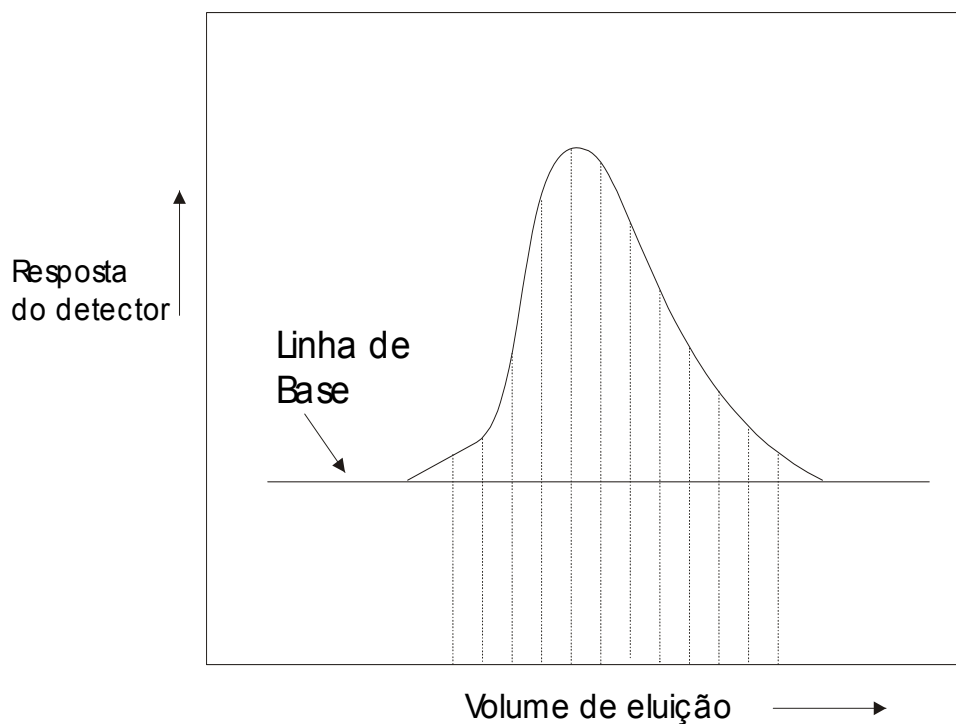


Figura 8 - Cromatograma típico de GPC (Júnior, 2004).

3.2. Técnicas Microscópicas

Com o desenvolvimento de novos métodos microscópicos de visualização, como os de tunelamento *Scanning Tunneling Microscope* (STM), passou a ser possível não só visualizar, mas medir e manipular átomos ou moléculas.

Como método de detecção e análise das amostras, a técnica STM utiliza camadas moleculares formadas através da técnica de auto-organização denominadas como (SAMs)-(*Self-assembled monolayers*) (Love e col., 2005). Essas camadas moleculares podem ter diversas funcionalidades que determinam a sua utilização, podendo agir apenas como um espaçador entre a superfície metálica e a molécula de interesse ou como mediadores de alguma propriedade físico-química (Love e col., 2005). É necessário que um dos grupos funcionais tenha forte afinidade com a superfície do metal que se quer modificar e o grupo que fica direcionado para a interface (ar e/ou solução)

possa reconhecer outra funcionalidade que venha a adsorver sobre ela (Pinheiro e col., 2007).

Tratando-se de uma superfície metálica de ouro, normalmente são utilizadas moléculas que contenham um átomo de enxofre, que se liga fortemente à superfície e outro grupo funcional que pode ser um alceno, um radical arila ou um grupo heteroaromático (Love e col., 2005, Pinheiro e col., 2007).

Outra técnica microscópica também utilizada é a microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) que pode atingir resolução molecular e até atômica, com a qual tem sido possível observar a morfologia do ligante asfáltico preservando o seu estado sólido (Masson e col., 2006). Baseado na análise morfológica de várias amostras, pesquisadores sugerem uma nova classificação para os ligantes (Loeber e col., 1996). Estes seriam classificados em três grupos distintos; aqueles que apresentam domínios de cerca de 0,1 μm , domínios abaixo de 0,1 μm e um terceiro grupo apresentando mais de quatro diferentes fases e domínios. Estas características distintas levariam a propriedades reológicas diversas. Neste recente trabalho (Masson e col., 2006), nenhuma correlação foi encontrada entre a morfologia e a tradicional classificação dos ligantes em asfaltenos, polar aromáticos, naftenos aromáticos e saturados.

3.3. Técnicas Espectroscópicas

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta poderosa na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, estudando a transição das vibrações normais moleculares.

Essa técnica é uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, com bandas bem características para esses

compostos, que fazem parte da composição química do ligante asfáltico (Lamontagne e col., 2001), também se mostra satisfatória no estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram durante um processo oxidativo (Petersen e col., 1993).

Pesquisadores (Masson e col., 2001; Petersen e col., 1993) utilizaram a técnica de infravermelho para mostrar que compostos carbonílicos são produtos decorrentes da oxidação de ligantes asfálticos, embora existam controvérsias sobre os grupos funcionais predominantes (cetonas, anidridos, ésteres ou ácidos carboxílicos).

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma poderosa técnica de caracterização estrutural. A técnica aproveita a propriedade de alguns núcleos de apresentarem momentos magnéticos não nulos. Se um núcleo é submetido a um forte campo magnético, o seu campo magnético tende a se alinhar com o campo, o que é acompanhado de mudanças energéticas (Júnior, 2004). Willians (1958) já usava a espectroscopia RMN de próton para definir alguns parâmetros estruturais. Mais de vinte anos depois, Dickinson (1980) reportou informações estruturais a partir de ^{13}C . Dahbi e colaboradores (1992) subdividiram as regiões alifáticas e aromáticas do CAP em partes menores para melhorar a precisão dos métodos e usaram a RMN de ^{13}C no estado sólido com o intuito de obter mais informações.

Michon e colaboradores (1997), Jennings e Pribanic (1993) e Shakirullah e colaboradores (2006) discutem a dificuldade de análise da região dos aromáticos nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , pela complexidade de composição dos ligantes asfálticos, que se apresentam como uma mistura complexa de compostos orgânicos. Os espectros do ligante geralmente mostram duas regiões de deslocamentos químicos distintos correspondentes às regiões de alifáticos e aromáticos, sendo essa região de mais difícil análise pela superposição dos picos.

3.4. Análise Térmica

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de

temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura dos vários processos (composição química, acompanhamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição (Júnior, 2004). Ozawa (2000) propôs um método para obtenção de parâmetros cinéticos a partir de curvas termogravimétricas, aplicável a reações que ocorrem durante a degradação randômica de compostos de alto peso molecular, portanto aplicável ao CAP.

A Termogravimetria é um método que fornece informações sobre o comportamento térmico e a perda de massa da amostra quando se tem um aumento da temperatura. Tal técnica, tem sido bastante utilizada para caracterizar os produtos derivados de petróleo, como o asfalto (Masson e Perc, 2005).

A análise termogravimétrica tem sido utilizada em estudos do CAP para o estudo da estabilidade e/ou temperatura de decomposição das frações do ligante asfáltico, sendo bastante utilizada, também, para a determinação da energia de ativação dos processos de decomposição do ligante asfáltico (Lucena e col., 2004). Com base na energia de ativação é possível estabelecer uma relação entre a estabilidade térmica do ligante e de suas frações.

Lucena e colaboradores (2004) observaram que ocorre uma forte reatividade entre os produtos de decomposição e o oxigênio. Neste estudo foi observado que o processo de decomposição do ligante modificado é bastante complexo em atmosfera oxidativa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- CAP 50/70 oriundo do Campo Fazenda Alegre (Espírito Santo) e processado na LUBNOR.
- Solventes orgânicos (tolueno, hexano, acetato de etila, piridina) todos PA da marca SYNTH e bidestilados no Laboratório de Polímeros - UFC.
- Padrões analíticos dos HPAs foram da SUPELCO.
- Líquido da castanha de caju (LCC) fornecido pela INDÚSTRIA CIONE LTDA.
- Cera de carnaúba de produção artesanal, cedida pelos produtores de Caucaia.
- Lauril sulfato de sódio de procedência da VETEC.
- Padrão interno 2-flúor-bifenil da ALDRICH.
- Padrões Surrogate (acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) da ALDRICH.

4.2. Métodos

4.2.1. Caracterização do CAP

4.2.1.1. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN)

Todos os experimentos de FTIR foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo IR-Prestige-21. O espectro do CAP foi obtido em pastilha de KBr, numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

As amostras de CAP foram analisadas por espectroscopia RMN de ^{13}C (GATED inverso) e RMN de ^1H em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados em espectrômetro Bruker DRX-500.

4.2.1.2. Análise Térmica

As curvas termogravimétricas (TGA) foram obtidas em um sistema Shimadzu TGA-50, utilizando-se de atmosfera inerte e oxidativa com fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 10 mg de amostra foi aquecida de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

O estudo cinético pelo método de Ozawa (2000) foi realizado com base nos dados obtidos pelas curvas a taxa de aquecimento de 10, 20 e 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.2.1.3. Microscopia de Força Atômica na Análise do CAP

A metodologia empregada na preparação das amostras consistiu em dissolver o ligante asfáltico puro em clorofórmio PA, à temperatura ambiente. Mica limpa e clivada foi mergulhada na solução para que a amostra aderisse à superfície formando um filme fino. Estas amostras secaram por no mínimo 12

horas, protegidas contra partículas contaminantes à temperatura ambiente antes de serem levadas ao AFM.

O microscópio de força atômica utilizado foi um Nanoscope Multimode IIIa (Digital Instruments – Santa Bárbara – CA), equipado com um scanner J cuja resolução lateral é de 125 μm . Foram adquiridas imagens de 15 x 15 μm^2 e 5 x 5 μm^2 sobre a superfície de todas as amostras. O modo de varredura utilizado foi contato intermitente ou *tapping mode*, em ar, com um *cantilever* cuja constante de mola era de 40 N/m (Digital Instruments) com raio da ponta da ordem de 15 nm.

4.2.2. Separação das Principais Frações do Ligante: Maltenos e Asfaltenos

A extração dos asfaltenos foi realizada através de uma adaptação da norma IP-143, que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. O método para a extração consistiu em misturar 5,0 g de CAP com o solvente n-hexano na razão 1:40. A solução foi agitada por 1 hora em um agitador de bancada QUIMIS. Em seguida, o material foi retirado do agitador e filtrado, em filtro Whatman 1. O sólido retido no filtro foi submetido a lavagens sucessivas com n-hexano. Após algumas lavagens, o n-hexano foi substituído por tolueno para a extração dos asfaltenos. Em seguida, o tolueno foi evaporado, a uma temperatura de 70 °C. Os maltenos foram recuperados a partir da evaporação do n-hexano proveniente da solução residual da extração, com a evaporação do n-hexano a uma temperatura de 40 °C (Karacan, e col., 1999).

4.2.3. Maltenos

4.2.3.1. Extração e Análise dos HPAs da Fração Maltênica

Métodos cromatográficos, tais como: dispersão de matriz em fase sólida (DMFS), cromatografia de adsorção em coluna e cromatografia gasosa (GC), serão utilizados nos procedimentos de extração e análise.

As extrações das fases maltênicas do CAP Fazenda Alegre foram realizadas por duas técnicas: agitação em bancada (batelada) e ultra-som. Para agitação em bancada, realizou a mistura de 0,3 g de CAP dopado com o padrão surrogate e 12,0 mL de n-hexano. A mistura foi agitada por 2 horas em um agitador de bancada da QUIMIS. Após agitação, a mistura foi filtrada a vácuo e a solução recolhida (fase maltênica). Em seguida, foi pré-concentrada para aproximadamente 2,0 mL. Para o ultra-som, uma mistura semelhante à citada acima, foi sonicada por 40 minutos e, em seguida, filtrada a vácuo. A solução obtida (fase maltênica) foi pré-concentrada para aproximadamente 2,0 mL.

As soluções maltênicas foram submetidas ao método DMFS (Dispersão da Matriz em Fase Sólida) a fim de avaliar a presença de HPAs. Tal método consistiu em dispersar aproximadamente 2,0 mL da solução maltênica em 15,0 g de sílica 60 mesh. Depois da dispersão a mistura foi homogeneizada e percolada em uma coluna de 50,0 cm x 1,0 cm, com 5,0 g de alumina. Em seguida, procedeu-se a lavagem da amostra com 50,0 mL de n-hexano, retirando a fase dos compostos alifáticos presentes no CAP.

Após a lavagem realizou-se a eluição da fração com compostos aromáticos a fim de separá-los do CAP. A eluição consistiu em passar pela coluna três frações de solventes: F1 (36,0 mL de n-hexano + 4,0 mL de acetato de etila), F2 (16,0 mL de n-hexano + 4,0 mL de acetato de etila) e F3 (14,0 mL de n-hexano + 6,0 mL de acetato de etila). O aumento na polaridade das fases utilizadas para a eluição dos HPAs, deve-se a variação de polaridade dos HPAs de interesse. Os valores utilizados na mistura foram estabelecidos durante os ensaios, buscando encontrar uma faixa de polaridade ótima para a

extração (Silva e col., 2006). Após esta etapa, a fração dos aromáticos foi recolhida, roto evaporada e pré-concentrada para 0,5 mL, sendo então adicionados 10,0 µL de padrão interno.

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso, modelo CG17A-Shimadzu, interfaciado com um detector de ionização por chama (DIC), acoplado com uma coluna DB-5 J&W *Scientific* (30 m x 0,25 mm d.i. x 0.25 µm de filme). As amostras foram injetadas no modo *split* (1:20), utilizando hidrogênio como gás de arraste, a um fluxo de 1,0 mL/min. As temperaturas do injetor e detector foram de 280 °C e 300 °C, respectivamente.

A validação do método analítico é utilizada para verificar se o método fornece os resultados esperados com credibilidade adequada. Segundo Lanças (2003), não há consenso sobre quais parâmetros devem ser incluídos em um processo de validação de um método analítico. Para a validação (Cavalcante, 2007), principalmente da eficiência de separação e quantificação dos HPAs na coluna DB-5 J&W *Scientific*, foi empregado os parâmetros de identificação e confirmação dos constituintes, além da precisão, fidelidade, linearidade, seletividade e limite de detecção.

A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado. Geralmente é determinada por intermédio de gráficos de calibração (curva de calibração) os quais são produzidos com 5 a 6 pontos. Foram construídas curvas de calibração com os pontos 0,5; 2,5; 5; 10; 20; 50 e 100 µg/mL, as quais foram utilizadas na quantificação dos HPAs, o coeficiente de correlação (R) variou de 0,9899 a 0,9989. O limite mínimo de detecção variou de 0,2 a 0,5 µg.mL⁻¹. (Cavalcante, 2007). A confirmação dos HPA estudados foi através de um cromatógrafo a gás CG 17A acoplado a um detector de espectrometria de massa (marca Shimadzu GCMSQP5000), utilizando também uma biblioteca de dados NIST. (Cavalcante, 2007).

4.2.3.2. Microscopia de Tunelamento (STM) na Identificação dos HPAs

Um microscópio de tunelamento do tipo Nanoscope IIIA foi utilizado para obter as imagens de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) no modo de altura

constante (AC). A cabeça de STM utilizada registra correntes de tunelamento entre 50 pA e 50 nA. As *tips* (sondas) foram de tungstênio mecanicamente cortadas. Soluções aquosas foram preparadas com água deionizada. Extratos dos compostos aromáticos foram diluídos com n-hexano.

As amostras de ouro foram recozidas termicamente e posteriormente inseridas na solução do [5-(4-piridinil)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol] (HPYT), Figura 9, utilizada para modificar sua superfície. Após um período de incubação a amostra foi retirada da solução e lavada com água. A amostra de Au(111) modificada foi então exposta à solução do aromático extraído do ligante asfáltico, através da adição de gotas sobre a superfície, esperando até que o solvente evapore completamente para então proceder com a imagem da amostra.

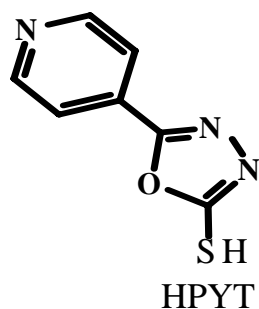


Figura 9. Estrutura da HPYT (Pinheiro e col., 2007).

4.2.4. Asfaltenos

4.2.4.1. Massa Molar dos Asfaltenos

Após a extração dos asfaltenos, procedeu-se o cálculo da massa molar dos mesmos usando um Osmômetro de pressão de vapor da VAPRO modelo 5520. Para essas medidas foram utilizadas duas soluções: uma, contendo os asfaltenos em piridina (20g/L) e outra em tolueno (15g/L) (Oh, e col., 2004).

A análise da massa molar dos asfaltenos e do CAP Fazenda Alegre foi realizada também, através da cromatografia de permeação em gel (GPC). Utilizou-se um sistema cromatográfico tipo HPLC da Shimadzu, constituído de uma bomba modelo LC-10AD funcionando isocraticamente com um detector de índice de refração modelo RID-6A, ambos da Shimadzu. A amostra e os padrões foram injetados em alíquotas de 50 μL . Foram empregadas uma pré-coluna e duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5 e 5U com 7,80 x 50 mm e 7,8 x 300 mm, respectivamente, ambas empacotadas com o copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB). A fase móvel empregada foi o tolueno com o fluxo de 1 mL/min. O volume injetado de amostra foi de 50 μL . A curva de calibração para a determinação da massa molar dos picos foi construída utilizando padrões de poliestireno (Shodex-Showa denko), com as seguintes concentrações: $c = 0,10\%$ ($\bar{M}_w = 1,13 \times 10^3$; $\bar{M}_w = 2,96 \times 10^3$ g/mol), $c = 0,08\%$ ($\bar{M}_w = 2,85 \times 10^4$; $\bar{M}_w = 6,60 \times 10^4$; $\bar{M}_w = 1,72 \times 10^5$; $\bar{M}_w = 5,65 \times 10^5$ g/mol), $c = 0,05\%$ ($\bar{M}_w = 1,01 \times 10^6$; $\bar{M}_w = 2,16 \times 10^6$ g/mol).

4.2.4.2. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN) na Caracterização dos Asfaltenos

Todos os experimentos de FTIR para a análise dos asfaltenos foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo IR-Prestige-21. O espectro dos asfaltenos foram em pastilha de KBr, numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

Amostras dos asfaltenos foram analisadas por espectroscopia RMN de ^{13}C e RMN de ^1H em solução de clorofórmio deuterado. Os experimentos foram realizados em espectrômetro Bruker DRX-500.

4.2.4.3. Análise Térmica

A TGA para o estudo do comportamento térmico dos asfaltenos foi realizada utilizando-se do mesmo equipamento e procedimentos utilizados para o CAP descritos no item 4.2.1.2

4.2.4.4. Microscopia de Força Atômica na Análise dos Asfaltenos

A metodologia empregada na preparação dos asfaltenos foi à mesma empregada para o CAP, conforme descrita no item 4.2.1.3.

O microscópio de força atômica utilizado foi um Nanoscope Multimode IIIa (Digital Instruments – Santa Bárbara – CA). O modo de varredura utilizado foi contato intermitente ou *tapping mode*, em ar, com um *cantilever* cuja constante de mola era de 40 N/m (Digital Instruments) com raio da ponta da ordem de 15 nm.

4.2.4.5. Solubilização dos Asfaltenos em n-Hexano na Presença de Aditivos

O efeito dos aditivos: líquido da casca da castanha do caju (LCC), da cera de carnaúba e do lauril sulfato de sódio, como agentes de solubilização de asfaltenos, foi determinado colocando-se amostras de asfaltenos em tubos de ensaio com 25 mL de n-hexano e concentrações de aditivos iguais a 0, 1, 2 e 3% do volume total. Os tubos foram levados ao ultra-som durante 30 minutos, em seguida mantidos em banho termostatizado a 25 °C durante 24 horas. As amostras foram filtradas em papel de filtro Whatman 1. A concentração dos asfaltenos no sobrenadante foi determinada utilizando um espectrofotômetro da marca HITACHI modelo U-2000 *spectrophotometer* no comprimento de onda de 400 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do CAP

5.1.1. Métodos Espectrométricos (FTIR e RMN)

A análise espectrométrica do CAP foi realizada apenas como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes do CAP, já amplamente discutidos na literatura (Masson e col., 2001; Lamontagne e col., 2001, Ouyang e col., 2006). A Figura 10 mostra o espectro infravermelho do CAP, sendo as atribuições das bandas de absorção mais importantes sintetizadas na Tabela 1.

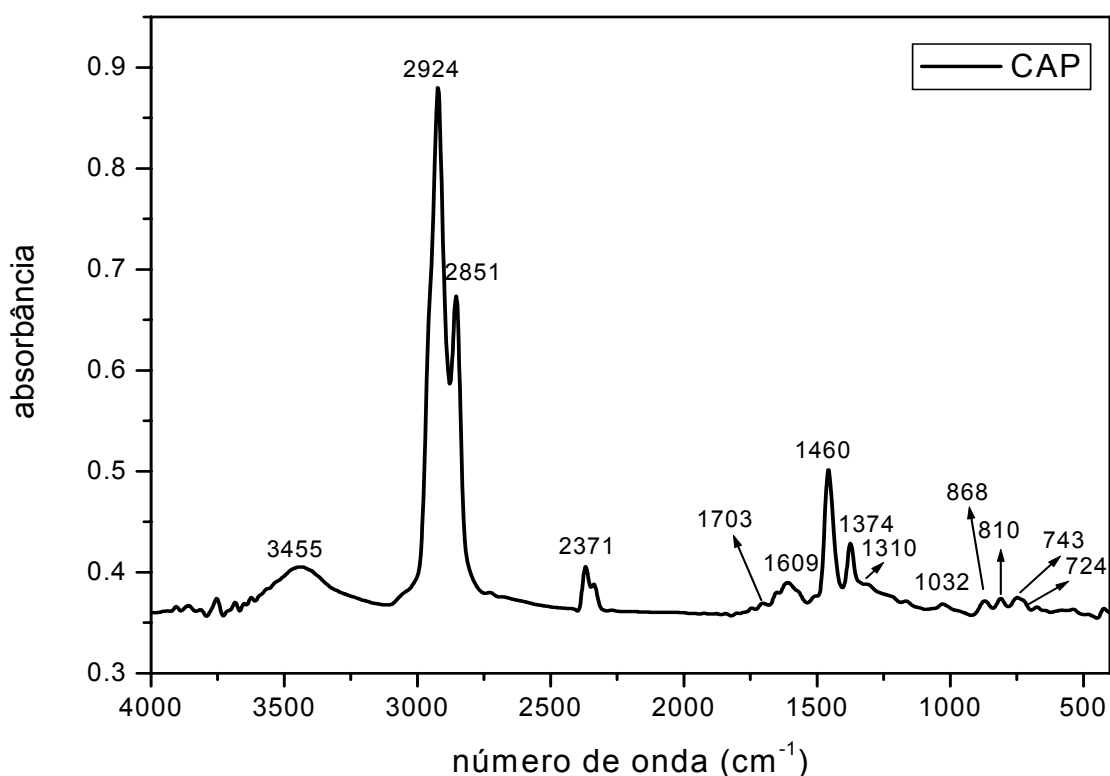


Figura 10 - Espectro na região do infravermelho do CAP em pastilha de KBr.

As principais absorções dos grupos presentes no ligante asfáltico são semelhantes às de outros ligantes asfálticos apresentados na literatura

(Masson e col., 2001; Lamontagne e col. 2001, Ouyang e col., 2006). Foram observadas as bandas representativas dos grupos alifáticos, aromáticos e a presença de heteroátomos, condizentes com a composição esperada para o ligante asfáltico.

Tabela 1 - Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do CAP (Masson e col., 2001; Lamontagne e col. 2001, Ouyang e col., 2006).

Número de onda (cm ⁻¹) conforme referências	Atribuições das principais bandas do CAP conforme as citadas referências.	Número de onda (cm ⁻¹) observados para o CAP Fazenda Alegre
722	δ_r (CH ₂) _n , n > 4	724
746, 814 e 874	δ C-H em aromáticos substituídos	743, 810 e 868
1030	ν S=O	1032
1310	ν SO ₂	1310
1376	δ_{sim} CH ₃	1374
1460	δ_{ass} CH ₂ , CH ₃	1460
1600	ν C=C	1609
1700	ν C=O	1703
2860	ν C-H (CH ₂)	2851
2920	ν C-H (CH ₃)	2924
3450	ν O-H	3455

O CAP também foi analisado por RMN de ¹H e ¹³C. Os espectros de ¹H e ¹³C do CAP são mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

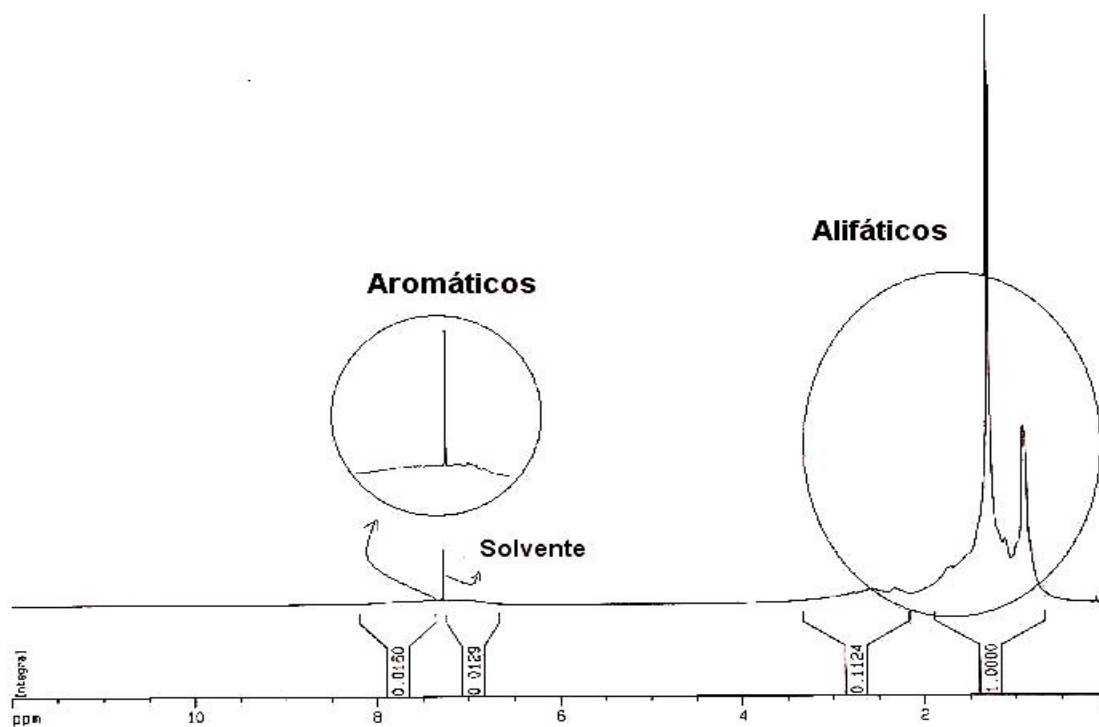


Figura 11 - Espectro RMN de ^1H do CAP.

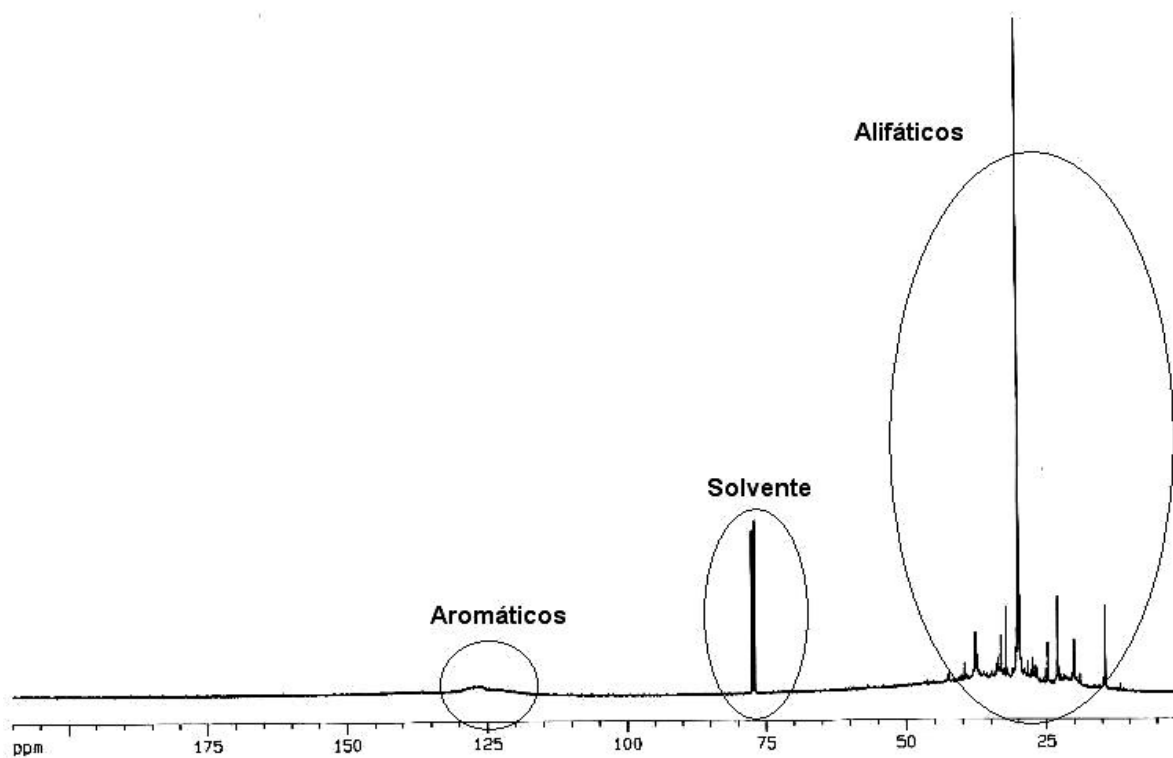


Figura 12 - Espectro RMN de ^{13}C do CAP.

As atribuições do espectro de ^1H do CAP são mostradas na Tabela 2. O espectro foi dividido em regiões alifáticas e aromáticas para análise da proporção relativa dos componentes. No espectro de próton, a região de 0 a 4 ppm foi atribuída a próton de natureza alifática e a região de 6 a 8 ppm a prótons de natureza aromática. Na avaliação realizada através de uma análise comparativa de outros estudos (Jennings e Pribanic, 1993, Shakirullah e col., 2006) foi possível observar as características estruturais relativas a compostos naftênicos, aromáticos e saturados.

Nos espectros de ^{13}C (Figura 12) do ligante asfáltico, a região entre 5 e 50 ppm foi definida como a região alifática dos espectros de ^{13}C , e a região aromática de 115 a 135 ppm. A região aromática apresentou picos sobrepostos formando uma banda alargada e mal definida. Um pico a aproximadamente 77 ppm foi atribuído ao clorofórmio que foi utilizado na preparação das amostras. A região alifática apresentou-se melhor definida e as atribuições dos picos dessa região estão mostradas na Tabela 3.

Utilizou-se a técnica de GATED inverso ^{13}C para o cálculo de parâmetros (% carbono aromático e % carbono alifático). Os resultados do valor da percentagem de carbono aromático e alifático do CAP estão mostrados na Tabela 4. Este cálculo tem a sua importância quando se deseja fazer uma distinção entre os tipos de asfalto existentes, considerando que a proporção relativa de componentes aromáticos é importante para caracterizar o tipo de ligante e o seu desempenho na pavimentação. Sabe-se que os componentes aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante. Na presença de quantidades suficiente de resinas e aromáticos, os CAPs exibem características de fluido Newtoniano. Seriam CAPs “mais moles”. Se a razão aromáticos/resinas não é suficiente para peptizar às micelas, os asfaltenos podem associar-se e, assim sendo, os CAPs seriam “mais duros”.

Tabela 2 - Atribuições dos picos do espectro RMN de ^1H do CAP (Jennings e Pribanic, 1993, Shakirullah e col., 2006).

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição (Jennings e Pribanic, 1993, Shakirullah e col., 2006)	Deslocamento químico (ppm) do CAP Fazenda Alegre
0 – 1	Qualquer CH_3 , exceto α ou β aromáticos; CH_2 em cicloalcanos e substituintes naftênicos	0,80 -0,92
1,25	CH_2 em cadeia longa	1,26
1 – 2	CH_2 e CH que não seja α aromático e CH_3 β aromáticos	1,12
1,5 - 2,0	CH_2 β aromáticos e de CH em hidroaromáticos	1,71
2	H aromático (H benzílicos) e outros H alifáticos	2,01

Tabela 3 - Atribuições dos picos do espectro RMN de ^{13}C do CAP (Michon e col., 1997, Jennings e Pribanic, 1993).

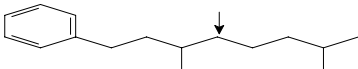
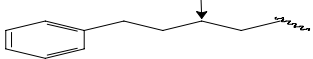
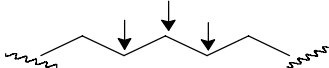
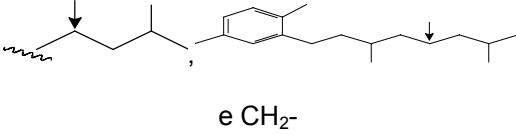
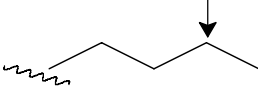
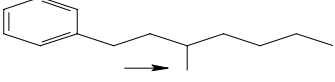
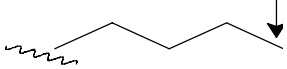
Deslocamento químico (ppm)	Atribuição (Michon e col., 1997, Jennings e Pribanic, 1993)	Deslocamento químico (ppm) do CAP Fazenda Alegre
37,4		37,35
30		29,90
29,7		29,60
24,5 - 24,9	 e CH_2^-	24,73
22,7		22,88
19,7		19,80
14		14,30

Tabela 4 - Valores de carbono aromático e carbono alifático calculado a partir da técnica integrável de ^{13}C GATED inverso.

Amostra	% de carbono aromático	% de carbono alifático
CAPFA	18,78	81,22

Vale salientar que, as análises dos espectros FTIR e de RMN são importantes no monitoramento das alterações químicas e físicas do ligante ao longo da vida útil do pavimento e durante o seu processo de envelhecimento.

5.1.2. Análise Térmica

As curvas TGA do CAP Fazenda Alegre, realizadas a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, são mostrads na Figura 13.

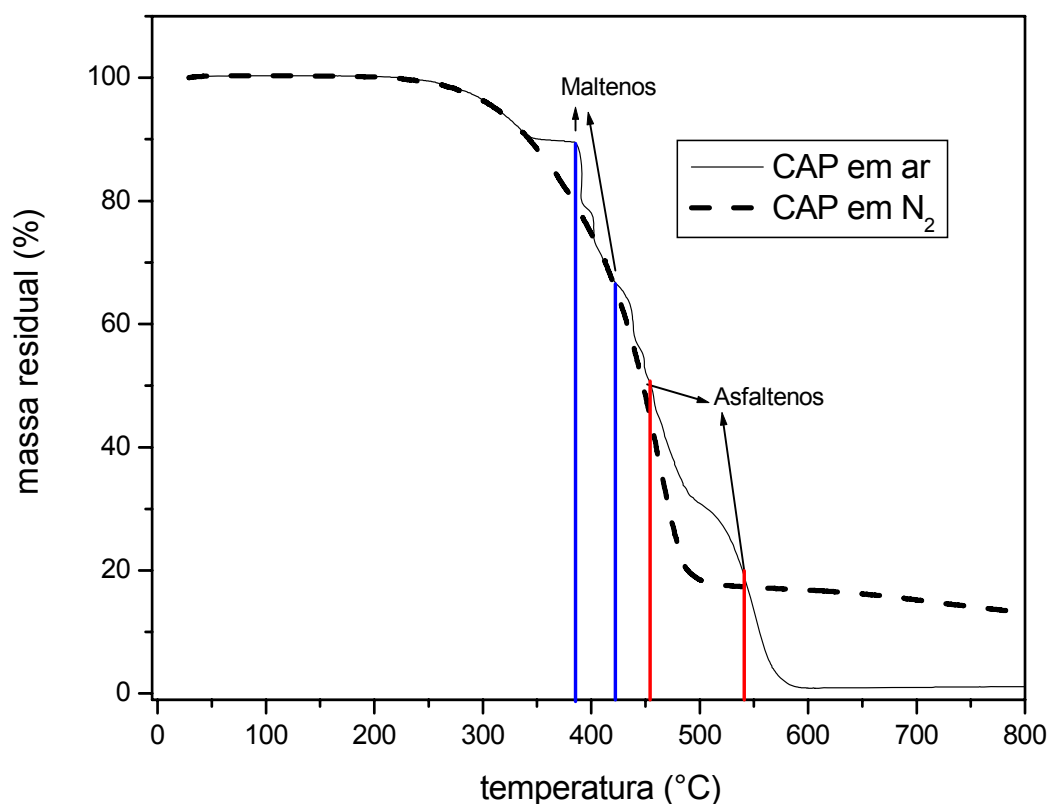


Figura 13 - Curvas termogravimétricas do CAP em ar e N₂. Fluxo do gás: 50mL/min. Taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

O CAP apresentou apenas um evento de decomposição em atmosfera inerte e em atmosfera oxidativa apresentou quatro eventos. Em atmosfera oxidativa é possível associar os dois primeiros eventos a decomposição dos componentes da fase maltênica do ligante, e os dois últimos eventos à decomposição dos asfaltenos (Lucena e col. 2004). As temperaturas de decomposição do ligante obtidas a partir do cálculo da primeira derivada e também o valor da percentagem de resíduos obtido no final do ensaio a temperatura aproximada de 700 °C são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltos em ar e N₂.

Amostra CAP	T _d * em ar, °C Eventos				Resíduo em ar, % a 700 °C	T _d * em N ₂ , °C Evento	Resíduo em N ₂ , % a 700 °C
	1°	2°	3°	4°			
	391	420	453	547	1,1	472	13

T_d* corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

A complexa variedade de compostos insaturados presentes no CAP, altamente reativos frente ao oxigênio, é responsável pelo comportamento diferenciado do ligante frente à decomposição térmica na presença do oxigênio.

A energia de ativação do processo de decomposição térmica oxidativa foi calculada pelo método de Ozawa (2000), a partir de dados extraídos das curvas termogravimétricas do ligante (Figuras 14), obtidas utilizando-se de diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40°C/min.).

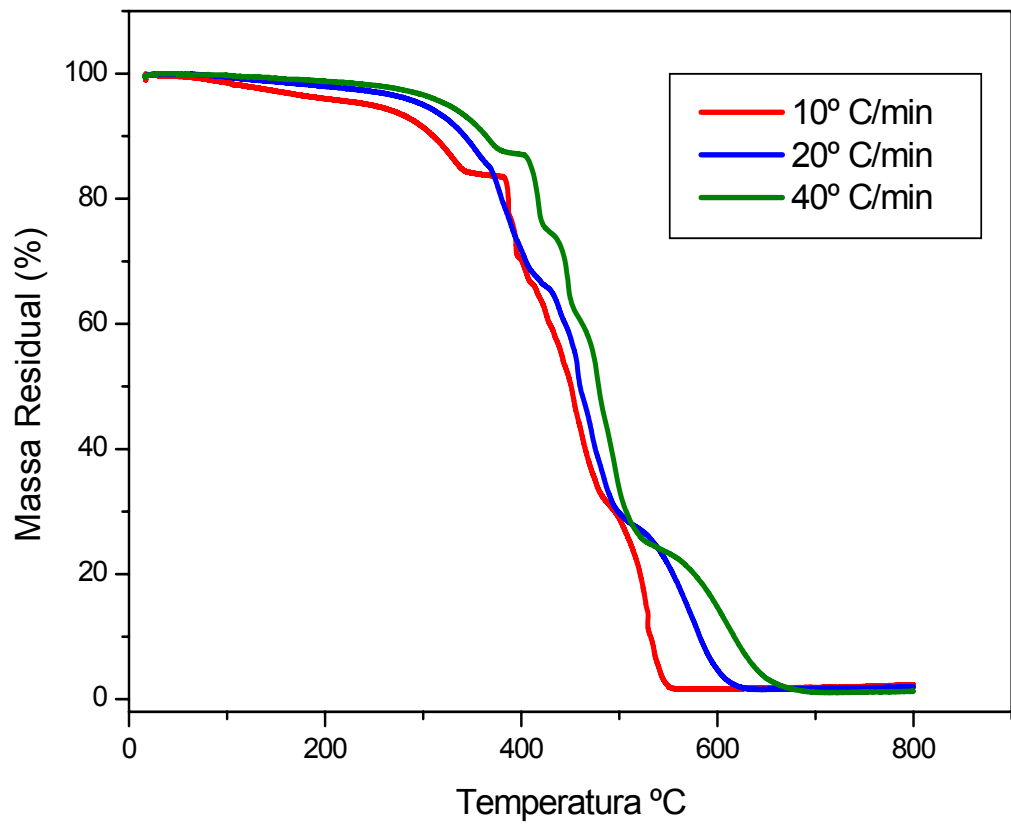


Figura 14 - Curvas termogravimétricas do ligante em atmosfera oxidativa e taxas de aquecimento de 10, 20 e 40°C/min.

Os resultados das energias de ativação estão listados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de energia de ativação do ligante asfáltico.

Decomposição (%)	E_a em ar (KJ/mol)
10	75
20	95
30	99
40	170
50	206
60	226
70	539

Nota-se, pela análise dos resultados, que o processo de decomposição do ligante asfáltico na presença do oxigênio, ocorre com um aumento da energia de ativação em todas as etapas de decomposição até 70 %. Este fato pode ser decorrente das reações que ocorrem em função dos produtos de decomposição formados, como, peróxidos, hidroperóxidos entre outros (Lucena e col. 2004). Os valores de E_a para etapas de decomposições subsequentes não são representativos, pois correspondem a reações secundárias (decomposição e/ou oxidação do resíduo, por exemplo).

5.1.3. Microscopia de Força Atômica na Análise do CAP

A imagem mostrada na Figura 15 mostra uma área sobre a superfície do filme de ligante depositado sobre a mica. Nesta imagem é possível visualizar em destaque um perfil conhecido como “*perfil de abelha*” já reportado na literatura (Masson e col., 2006, Loeber e col., 1996) como atribuído à estrutura dos asfaltenos. Observa-se que os asfaltenos encontram-se distribuídos uniformemente nos outros componentes do ligante na região analisada. Este perfil é composto por regiões marcadas por uma ondulação na superfície da amostra, uma seqüência de elevações e vales, como pode ser visto na representação tridimensional mostrada na Figura 16 (a) e subsequente corte

transversal da mesma imagem mostrada na Figura 16 (b). Foram analisadas as alturas A e largura L destas estruturas, com valores médios encontrados de aproximadamente 37,55 nm e 1,06 μm respectivamente (grandezas indicada no corte transversal da Figura 16 (b)).

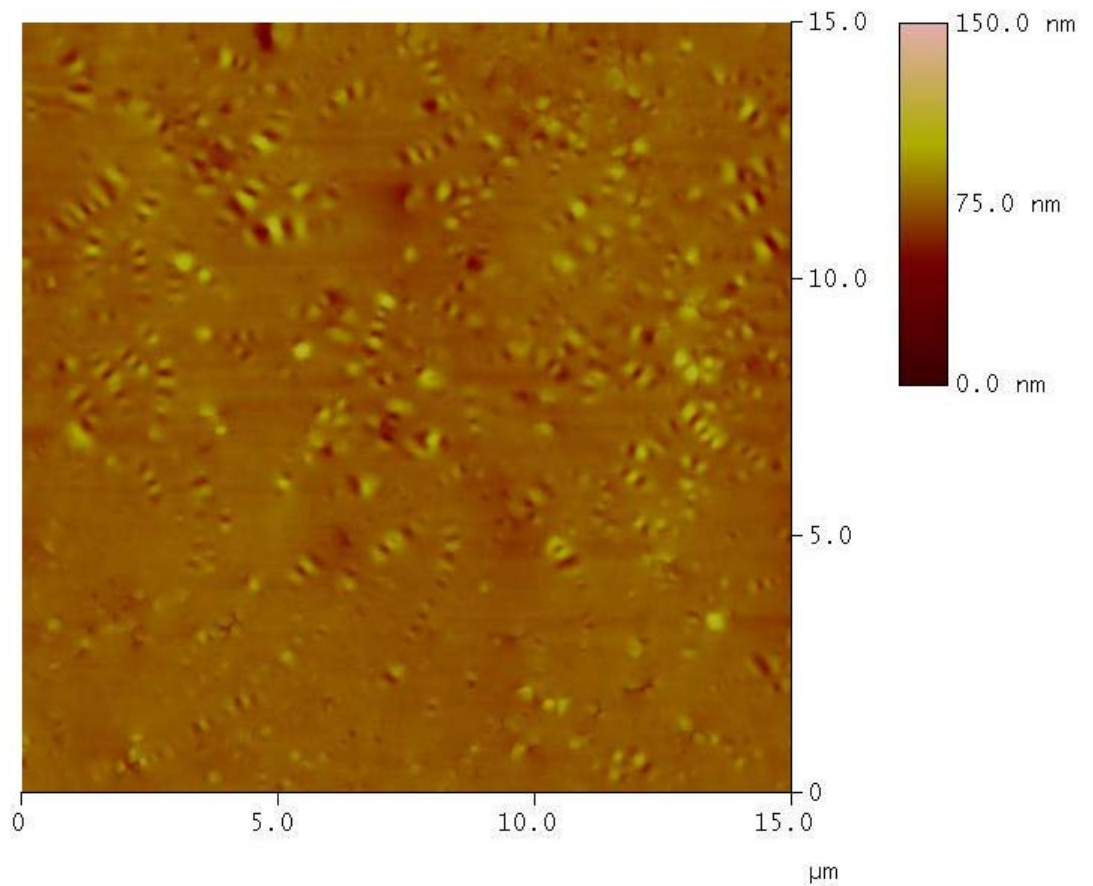


Figura 15 - Ligante asfáltico sobre mica. A fase com *perfil de abelha* (asfaltenos) é evidenciada na imagem.

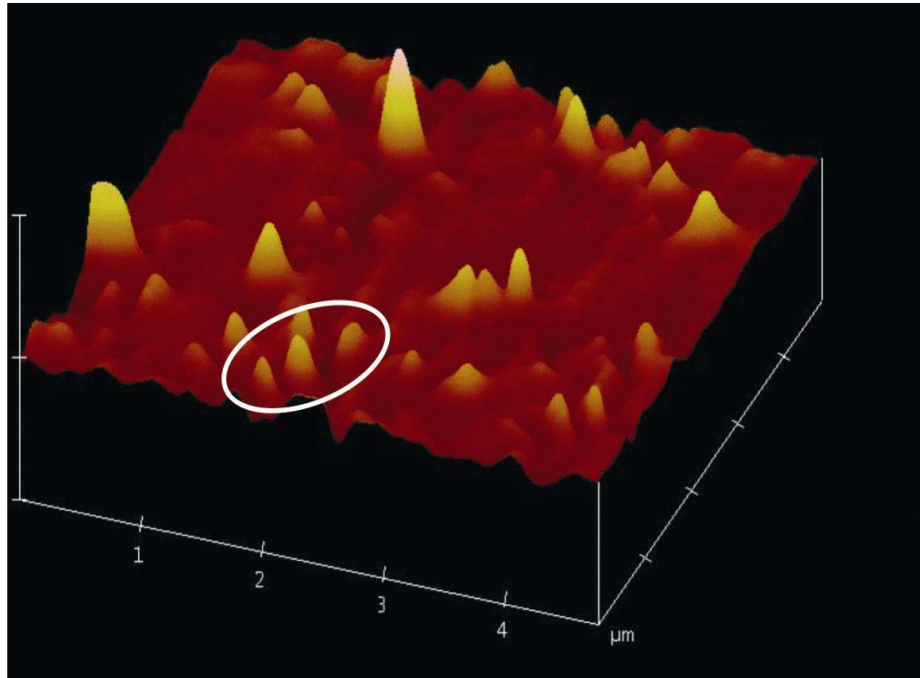


Figura 16 (a) - Constituição tridimensional do *perfil de abelha* visualizado na Figura 15.

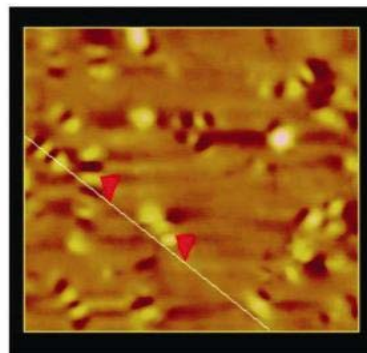
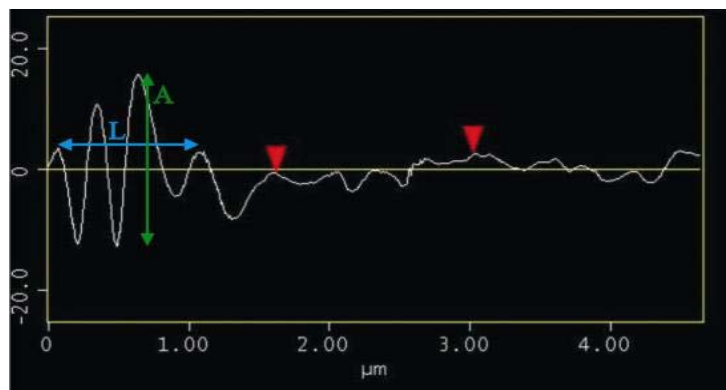


Figura 16 (b) - Corte transversal evidenciando o perfil de elevação e vale da fase (região marcada pela elipse branca).

5.1.4. Microscopia de Força Atômica na Análise do CAP Modificado com Polímero

A Figura 17 mostra a superfície do mesmo ligante asfáltico com copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) a 4% e 2% de LCC. Nota-se agora a presença de partículas de grande calibre (polímero) na superfície não detectadas anteriormente. Acredita-se que tais partículas representem à fase devida ao polímero. Também nessa imagem ainda identifica-se a fase com *perfil de abelha* (asfaltenos), contudo em menor número e dispersa no meio das partículas mais altas mostrando a provável associação entre o asfaleno e o polímero sugerindo que o polímero pode estar agregado à fase asfáltica. Medidas de A e L médias já citadas anteriormente resultaram em 0,0285 μm e 1,13 μm respectivamente.

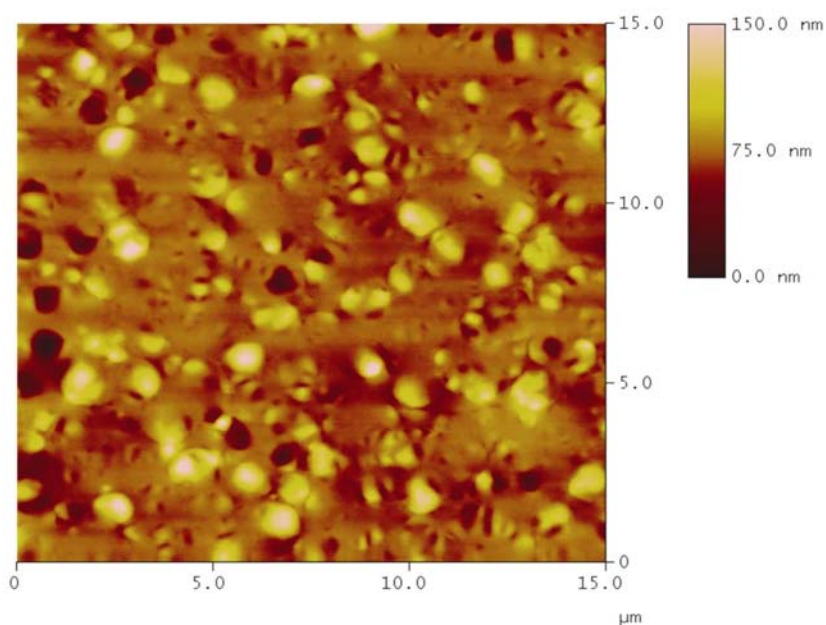


Figura. 17. Imagem AFM de betume tratado com polímero EVA a 4% + 2% de LCC (Fernandes e col., 2007).

A análise do filme de EVA depositado sobre a superfície da mica pode ser visto na Figura 18. Nota-se uma fase plana inferior, possivelmente o arranjo uniforme da primeira camada do polímero. Sobre esta camada encontram-se partículas isoladas indicando a formação de uma nova camada superior. O diâmetro médio dessas partículas foi encontrado em torno de 0,97 μm , enquanto que o diâmetro das partículas presentes na mistura de ligante

asfáltico e EVA a 4%, ficou em torno de 1,15 μm . Este fato demonstra o intumescimento do polímero que, provavelmente, adsorveu parte da fração maltênica do ligante. Tal fato acarreta modificação nos parâmetros reológicos do ligante, devido à mudança na composição relativa dos seus principais componentes (Fernandes e col. 2007).

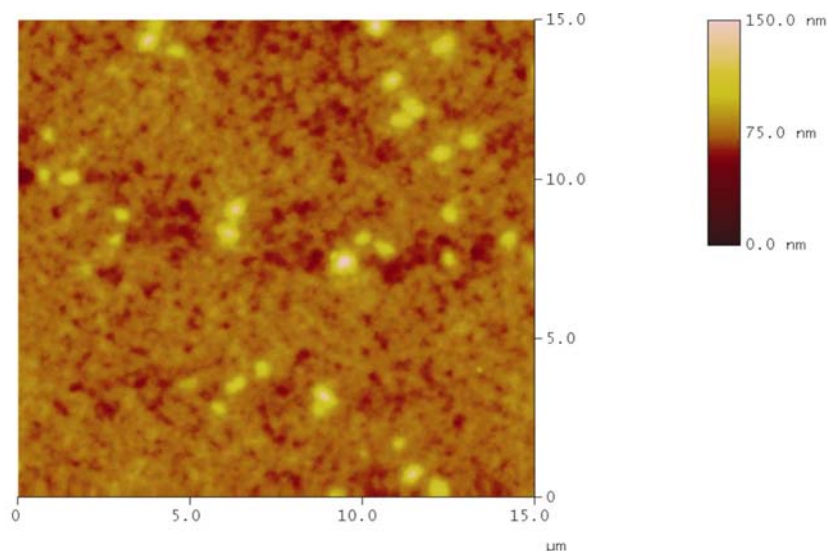


Figura 18 - Polímero EVA depositado sobre mica à concentração de 2 g/ml (Fernandes e col., 2007).

5.2. Separação das Principais Frações do Ligante: Maltenos e Asfaltenos.

Partiu-se de 5,0 g de CAP com o solvente n-hexano na razão 1:40. Os ensaios foram realizados adaptando-se os procedimentos da norma IP-143 (1989) e foram obtidas as seguintes porcentagens de asfaltenos e maltenos:

1ª extração

- 18,1 % asfaltenos
- 81,9% maltenos

2ª extração

- 17,7% asfaltenos
- 82,3% maltenos

Feitosa e colaboradores (2003) utilizando o fracionamento SARA, obtiveram 18 % de asfaltenos para o ligante obtido com petróleo do Campo Fazenda Alegre, o que comprova a viabilidade na utilização da modificação na norma IP-143 utilizada nesse trabalho, para a separação de asfaltenos e maltenos, sendo que a modificação realizada faz com que a extração seja mais rápida e com um menor gasto de energia.

5.3. Maltenos

5.3.1. Extração e Análise dos HPAs

A identificação dos HPAs presentes no ligante foi realizada por meio da comparação entre o cromatograma dos padrões analíticos, Figura 19, e o cromatograma das amostras extraídas do ligante (Figuras 20 e 21). O tempo de retenção dos padrões estudado e mostrado na Tabela 7. Com base na curva de calibração e nos valores da relação entre a área dos picos dos HPAs presentes nas amostras e o pico do padrão interno, as concentrações dos HPAs presentes foram determinadas nas amostras extraídas pelos dois métodos, Tabelas 8 e 9.

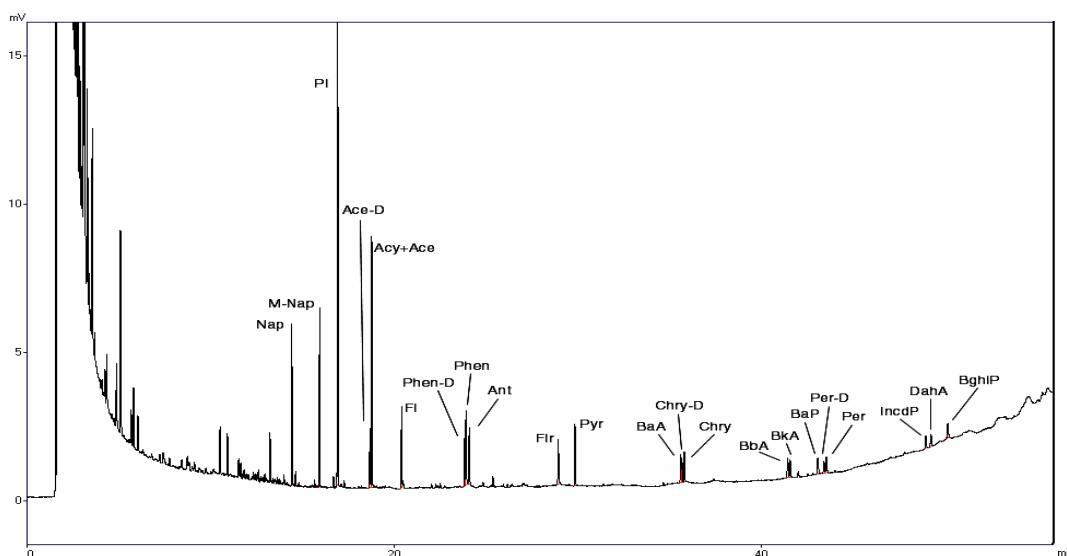


Figura 19 - Cromatograma de separação dos HPAs.

Tabela 7 – Valores dos tempos de retenção dos padrões estudados.

HPAs	Tempo de Retenção (min)
Naftaleno (Nap)	14,43
Metil-Naftaleno (M-Nap)	15,94
Padrão Interno (PI)	17,03
Acenafteno-d10 (Ace-D)	18,80
Acenaftileno + Acenafteno (Acy+ Ace)	18,97
Fluoreno (Fl)	20,56
Fenantreno-d10 (Phen-D)	24,03
Fenantreno (Phen)	24,16
Antraceno (Ant)	24,38
Fluorateno (Flr)	29,29
Pireno (Pyr)	30,23
Benzo-a-Antraceno (BaA)	35,88
Criseno-d12 (Chry-D)	35,93
Criseno (Chry)	36,05
Benzo-b-Antraceno (BbA)	41,65
Benzo-k-Antraceno (BkA)	41,75
Benzo-a-Pireno (BaP)	42,89
Perileno-d12 (Per-D)	43,15
Perileno (Per)	43,25
Indeno[123-cd]Pireno (IncdP)	49,12
Dibenzo[ah]Antraceno (DahA)	49,28
Benzo[ghi]Perileno (BghiP)	49,98

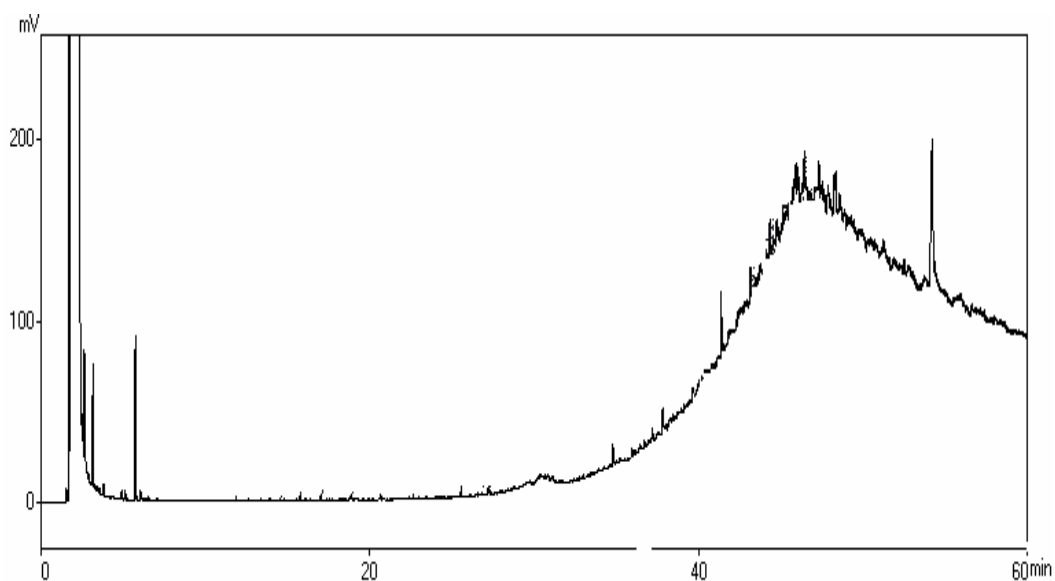


Figura 20 – Cromatograma da fração de aromáticos extraídos por agitador de bancada.

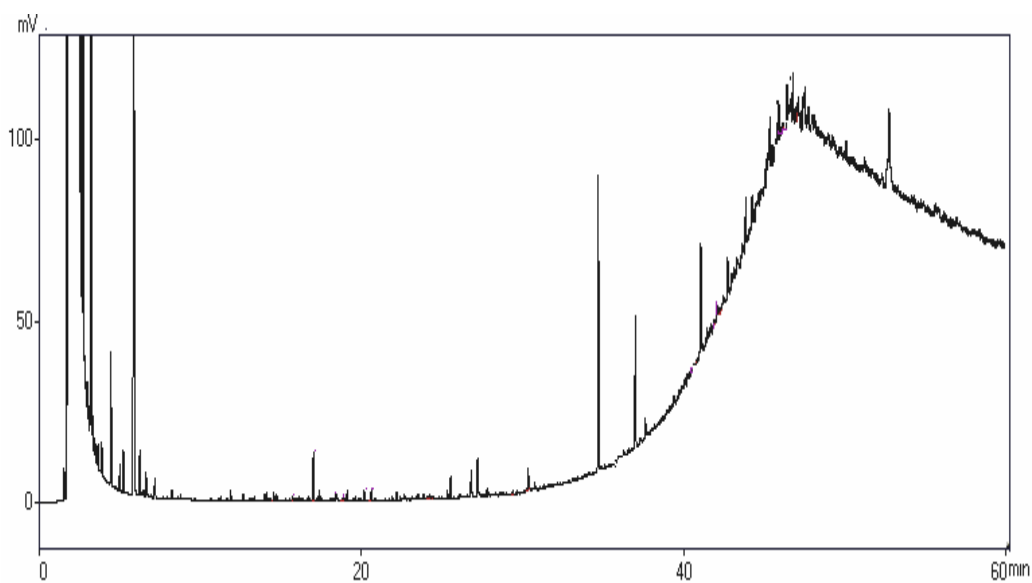


Figura 21 – Cromatograma da fração de aromáticos extraídos por ultra-som.

Além dos HPAs prioritários, os cromatogramas das duas técnicas apresentaram picos diferentes dos padrões analíticos utilizados nos experimentos. Tais picos podem estar associados aos HPAs com organização dos anéis diferentes dos padrões utilizados ou HPAs com cadeias alifáticas

substituintes. Na tentativa de se avaliar a presença do coroneno, já visualizado com a técnica de STM, em uma alíquota da amostra de aromáticos extraídos do CAP fazenda alegre, comparou-se o cromatograma obtido da fração de aromáticos extraídos com agitador de bancada e um cromatograma de coroneno padrão, o tempo de retenção observado para o coroneno foi de aproximadamente 54,10 min. O que condiz com a literatura (Brunete e col. 2007).

Tabela 8 – Valores de concentração dos HPAs presentes no CAP extraídos com o uso do agitador de bancada.

SHAKE (HPAs)	ppm 1	ppm 2	ppm 3	média	Desvio Padrão	Erro relativo (%)
Naftaleno	3,36	3,49	3,59	3,48	0,11	3,24
M-Naftaleno	3,87	4,19	4,24	4,10	0,20	4,93
Fluoreno	5,25	6,66	8,36	6,76	1,56	23,07
Fenantreno	4,86	4,72	7,08	5,55	1,33	23,89
Antraceno	4,92	7,42	5,35	5,90	1,34	22,65
Fluoranteno	6,44	6,05	7,82	6,77	0,93	13,69
Pireno	7,07	5,40	5,54	6,01	0,93	15,43
Benzo(a)antraceno	5,43	6,05	8,00	6,49	1,34	20,64
Criseno	8,38	5,70	6,54	6,88	1,37	19,97
Benzo(b)fluoranteno	12,86	17,97	16,52	15,78	2,64	16,69
Benzo(k)fluoranteno	9,19	8,60	10,96	9,58	1,23	12,80
Benzo(a)pireno	11,89	15,62	16,74	14,75	2,54	17,20
Perileno	7,71	13,06	14,06	11,61	3,41	29,41
Indeno(cd)pireno	11,41	15,60	17,80	14,94	3,24	21,71
Dibenzo(a,h)antraceno	10,61	10,96	16,10	12,56	3,07	24,47
Benzo(g,h,i)perileno	13,56	19,26	17,95	16,93	2,99	17,65

Tabela 9 – Valores de concentração dos HPAS presentes no CAP extraídos com ultra-som.

ULTRA SOM (HPAs)	ppm 1	ppm 2	ppm 3	Média	Desvio Padrão	Erro relativo (%)
Naftaleno	6,33	4,65	4,30	5,09	1,08	21,30
M-Naftaleno	5,46	3,39	5,35	4,73	1,16	24,55
Fluoreno	11,57	9,38	11,44	10,80	1,23	11,35
Fenantreno	9,84	7,91	6,43	8,06	1,71	21,22
Antraceno	8,55	7,92	5,21	7,23	1,78	24,57
Fluoranteno	4,95	6,15	4,95	5,35	0,70	13,01
Pireno	9,94	6,68	7,69	8,10	1,67	20,60
Benzo(a)antraceno	12,74	8,65	11,04	10,81	2,05	19,00
Benzo(b)fluoranteno	13,83	9,49	12,87	12,06	2,28	18,91
Benzo(k)fluoranteno	9,66	6,36	8,87	8,30	1,72	20,75
Benzo(a)pireno	12,56	8,61	8,36	9,84	2,36	23,94
Perileno	15,37	10,98	17,83	14,73	3,47	23,56
Indeno(cd)pireno	14,84	12,97	17,59	15,13	2,33	15,37
Dibenzo(a,h)antraceno	18,43	13,32	18,15	16,63	2,87	17,27
Benzo(g,h,i)perileno	26,67	26,67	19,42	24,25	4,19	17,26

Com base nas Tabelas 8 e 9, podemos observar que a técnica de agitação em bancada se mostrou menos eficiente na extração dos HPAs. Apesar de possibilitar a extração de mais um HPA (o criseno), as concentrações foram menores, na sua maioria. As concentrações dos HPAs obtidas revelam que o ligante asfáltico apresenta em sua composição 14 dos 16 HPAs prioritários (U.S.EPA). Tal classificação baseia-se nas características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas dos HPAs, sendo que os HPAs de até 3 anéis são considerados tóxicos, enquanto aqueles que apresentam 4 ou mais anéis são considerados mutagênicos e carcinogênicos.

A eficiência do processo é mostrada nas Tabelas 10 e 11 apresentadas em seguida. Os valores foram obtidos a partir da recuperação dos padrões

“surrogate” ao final do processo de extração. Inicialmente foram adicionados 20 μ L dos padrões a 10 ppm, e com base na área dos picos do cromatogramas obtidos mediu-se a concentração após o processo de extração. Tais valores mostram que o ultra-som é mais eficiente na extração de HPAs, além de requerer um menor tempo, quando comparada à agitação em bancada. O valor de 106,5 % de eficiência na técnica por ultra-som está associado a um erro relativo médio de 17,54 % para a extração de compostos com 4 anéis aromáticos. A menor recuperação dos HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos, nos processos de extração, deve-se a etapa de concentração do extrato orgânico, por meio da evaporação do solvente, onde foram usados o evaporador rotativo e o fluxo de nitrogênio, nos quais a perda dos HPAs mais leves é um problema apresentado por estes métodos (Schwab e col., 1999, Silva e col., 2006).

Tabela 10 - Eficiência da extração com agitador de bancada (batelada).

SHAKE	Eficiencia (%)
acenafteno-d10 (2 anéis)	55,26
fenantreno-d10 (3 anéis)	51,33
criseno-d12 (4 anéis)	94,60
perileno-d12 (5 e 6 anéis)	83,01

Tabela 11 - Eficiência da extração com ultra-som.

ULTRA SOM	Eficiencia (%)
acenafteno-d10 (2 anéis)	64,37
fenantreno-d10 (3 anéis)	60,59
criseno-d12 (4 anéis)	106,50
perileno-d12 (5 e 6 anéis)	77,92

5.3.2. Microscopia de Tunelamento na análise dos HPAs

A rede da molécula [5-(4-piridinil)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol] chamada nesse trabalho de HPYT foi utilizada na modificação da superfície de ouro utilizado nas análises via STM. A estrutura hexagonal é moderadamente estável e caracterizada por um espaçamento de aproximadamente $5,4 \times 5,4 \text{ \AA}$, conforme observado na Figura 22. A rede do HPYT apresenta resistência moderada e mantém sua estrutura sobre determinada faixa de voltagem (Pinheiro e col., 2007).

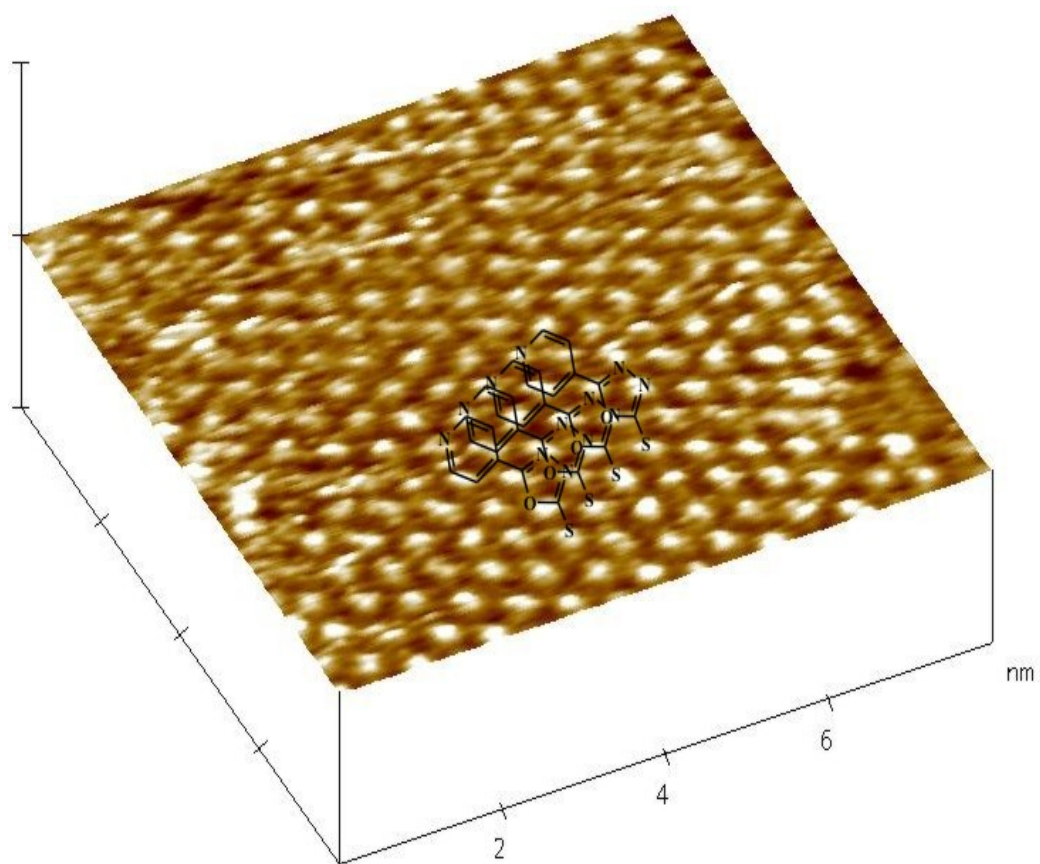


Figura 22 - Imagem de STM de HPYT no modo de altura constante. Área: $80 \times 80 \text{ \AA}$.

Na Figura 23 observa-se a imagem de STM de uma amostra de Au-HPYT exposta à solução da fração dos aromáticos extraídos do CAP Fazenda alegre. A rede molecular observada sobre a superfície apresenta periodicidade de aproximadamente $9 \times 9 \text{ \AA}$. A topografia e o espaçamento observado na imagem são diferentes da rede observada para o HPYT apresentada na Figura

22 e foi concluído que a nova estrutura era decorrente da adsorção de uma molécula aromática sobre a camada de HPYT. A estrutura observada foi atribuída ao coroneno baseado no contraste da imagem de STM e nas dimensões observadas por outros autores para essa molécula (Love e col., 2005). Na imagem da Figura 23 pode ser visto o desenho da estrutura do coroneno sobreposto. A presença do coroneno também foi detectada nas frações dos HPAs analisadas por cromatografia e mostrada na Figura 22.

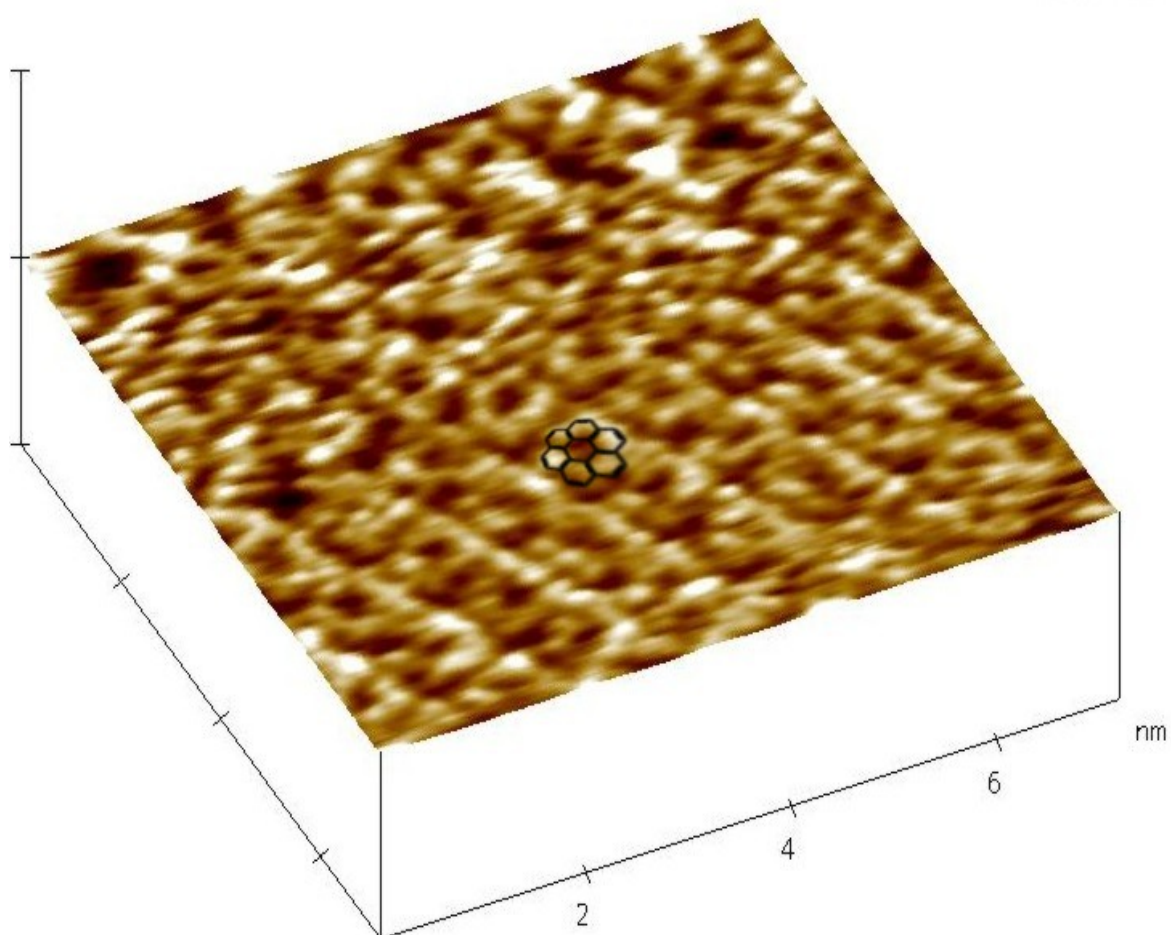


Figura 23 - Imagem de STM (AC) de uma amostra de Au-HPYT submetida à solução da fração dos aromáticos.

Com a finalidade de se confirmar a estrutura previamente estabelecida, outra amostra de Au-HPYT foi exposta a uma alíquota de um padrão de coroneno. As imagens são apresentadas na Figura 24 e mostram uma rede molecular sobre a superfície apresentando periodicidade de aproximadamente $9 \times 9 \text{ \AA}$. A topografia e o espaçamento observado na imagem são semelhantes àqueles obtidos quando da análise da imagem da fração de aromáticos extraídos do ligante asfáltico já mostrada na Figura 23.

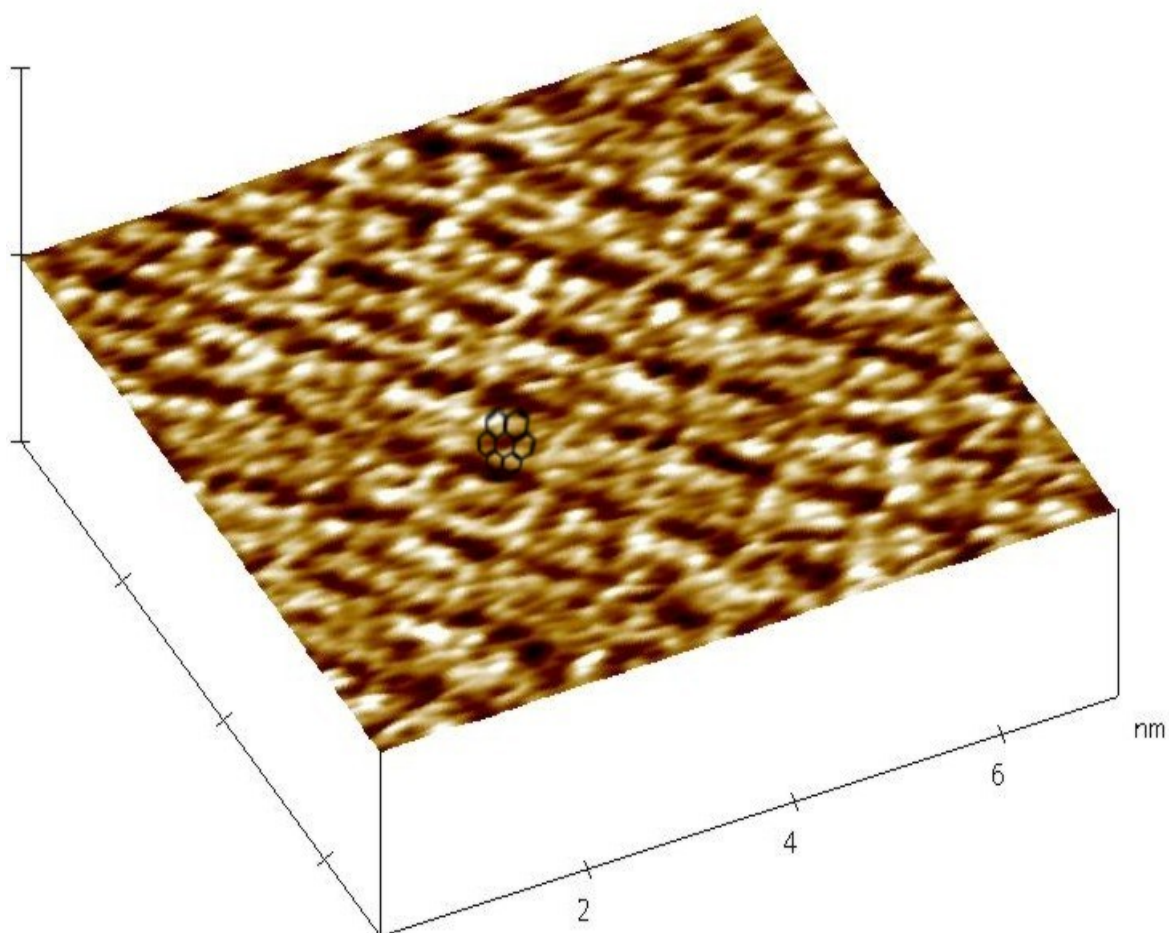


Figura 24 - Imagem de STM (AC) de uma amostra de Au-HPYT submetida à solução de coroneno padrão.

A imagem da Figura 25 mostra a estrutura que se assemelha a um “chevron” ou “espinha de peixe”. O espaçamento entre os máximos de corrente

(pontos brancos na imagem) é de 8.5-9,0 Å. Esse espaçamento reforça a idéia de uma molécula com estrutura bastante diferente da HPYT está adsorvida na superfície. A estrutura é bastante próxima da observada para a amostra representada nas Figura 23 e 24.

Os resultados das análises via STM indicam que esta técnica pode ser utilizada na avaliação e reconhecimento molecular dos HPAs, um passo importante na investigação dos processos que levam a degeneração molecular causadas pelos HPAs.

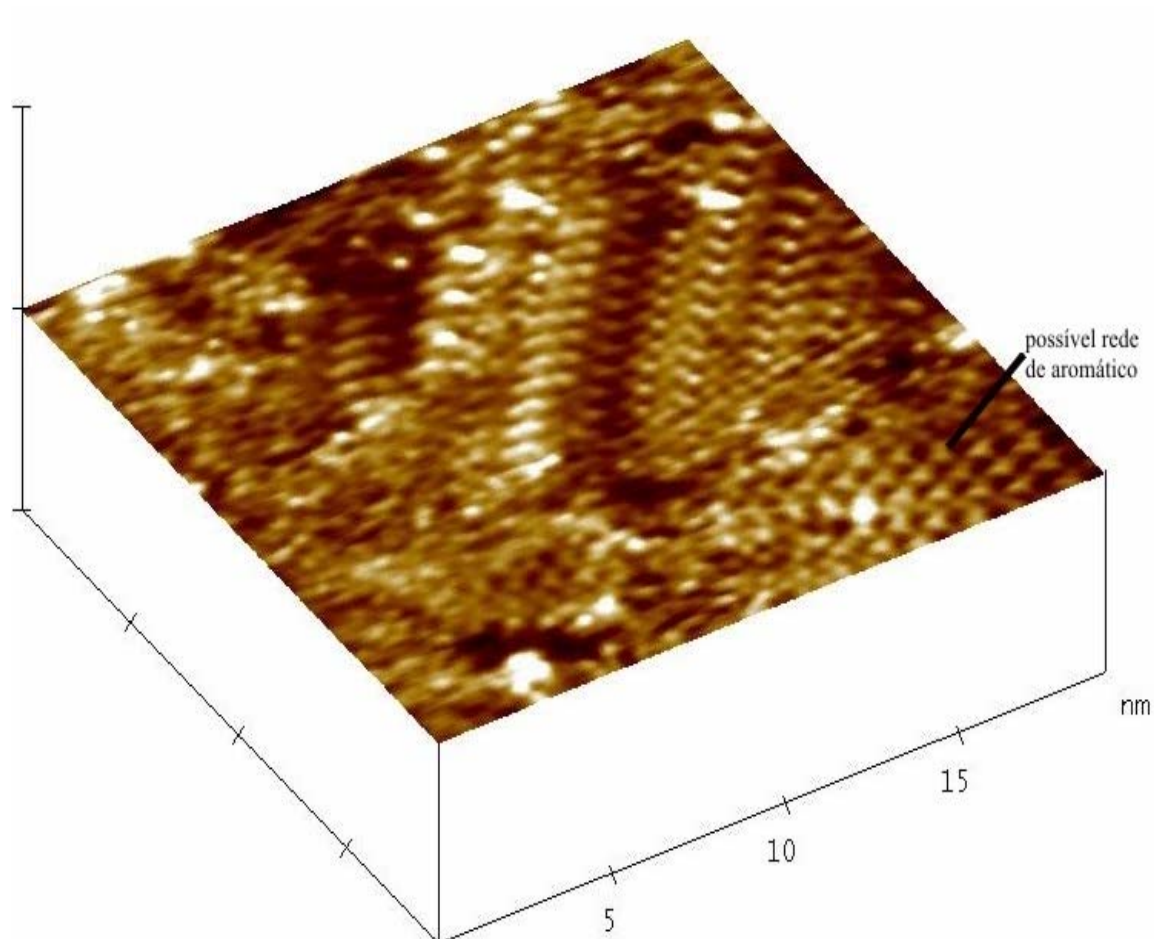


Figura 25 - Imagem de STM (AC) da organização do coroneno sobre a superfície estudada.

5.4. Asfaltenos

5.4.1. Massa Molar dos Asfaltenos

Após a extração dos asfaltenos, procedeu-se o cálculo da massa molar dos mesmos usando o osmômetro de pressão de vapor. Para essas medidas foram utilizadas duas soluções: asfaltenos em piridina (20 g/L) e em tolueno (15 g/L). Os resultados são mostrados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 – Medidas de massa molar dos asfaltenos, a partir de uma solução 20 g/L em piridina.

Medidas	Valores mmol/Kg
1	171
2	166
3	166

Média: 168 mmolKg⁻¹ Desvio Padrão: 2,89 Valor em g/mol: 5963

Tabela 13 – Medidas de massa molar dos asfaltenos, a partir de uma solução 15 g/L em tolueno.

Medidas	Valores mmol/Kg
1	155
2	150
3	146

Média: 150 mmolKg⁻¹ Desvio Padrão: 4,51 Valor em g/mol: 6653

A medida da massa molar dos asfaltenos foi também realizada através da cromatografia de permeação em gel (GPC). O cromatograma obtido é apresentado na Figura 26, mostrando os tempos de eluição médio para os picos de maior massa molar (18,05 min) e de menor massa molar (21,32 min).

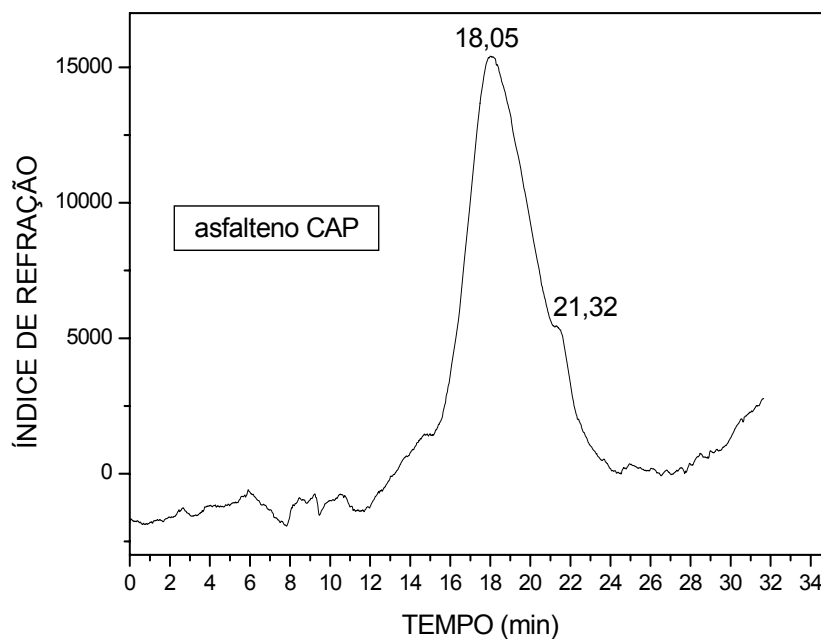


Figura 26 – Cromatograma dos asfaltenos extraídos do CAP Fazenda Alegre.

Com base na equação da curva de calibração (Equação 1), obtida dos tempos de eluição dos padrões de poliestireno, se pode calcular a massa molar dos asfaltenos.

$$\log MpK = - 0,38 (Te) + 10,68 \quad (\text{Eq. 1})$$

Te= 18,05 maior valor de massa molar

$$\log MpK = - 0,38 (Te) + 10,68$$

$$\log MpK = 3,821 \rightarrow MpK = 6622,16 \text{ g/mol}$$

Os valores obtidos nos dois métodos são bastante próximos, o que mostra que a osmometria, mesmo sendo uma de técnica de simples procedimento em relação à cromatografia de permeação em gel (GPC) é confiável e muito útil na determinação da massa molar dos compostos estudados. Deste modo, pode-se propor a utilização do método com a

vantagem de eliminar procedimentos longos e mais elaborados exigidos na análise via GPC.

5.4.2. Métodos Espectrométricos (FTIR e RNM)

O espectro de infravermelho dos asfaltenos é mostrado na Figura 27. Observam-se bandas de absorção em 3050 cm^{-1} correspondendo a vibrações axiais de ligações C-H de carbonos sp^2 de grupos aromáticos; bandas em 2920 e 2849 cm^{-1} indicando vibrações de estiramentos axiais de grupos CH_3 (alifático), banda em 1700 cm^{-1} vibrações de estiramento do grupo C=O, banda em 1600 cm^{-1} de vibrações de estiramento C=C e vibrações de C-H em 1450 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} relacionados, respectivamente, a deformações assimétricas e simétricas de grupos metílicos.

O pico de absorção em 1030 cm^{-1} corresponde ao grupo funcional sulfóxido. Outras bandas em 807 , 860 e 748 cm^{-1} foram relacionados com a deformação C-H de grupos aromáticos.

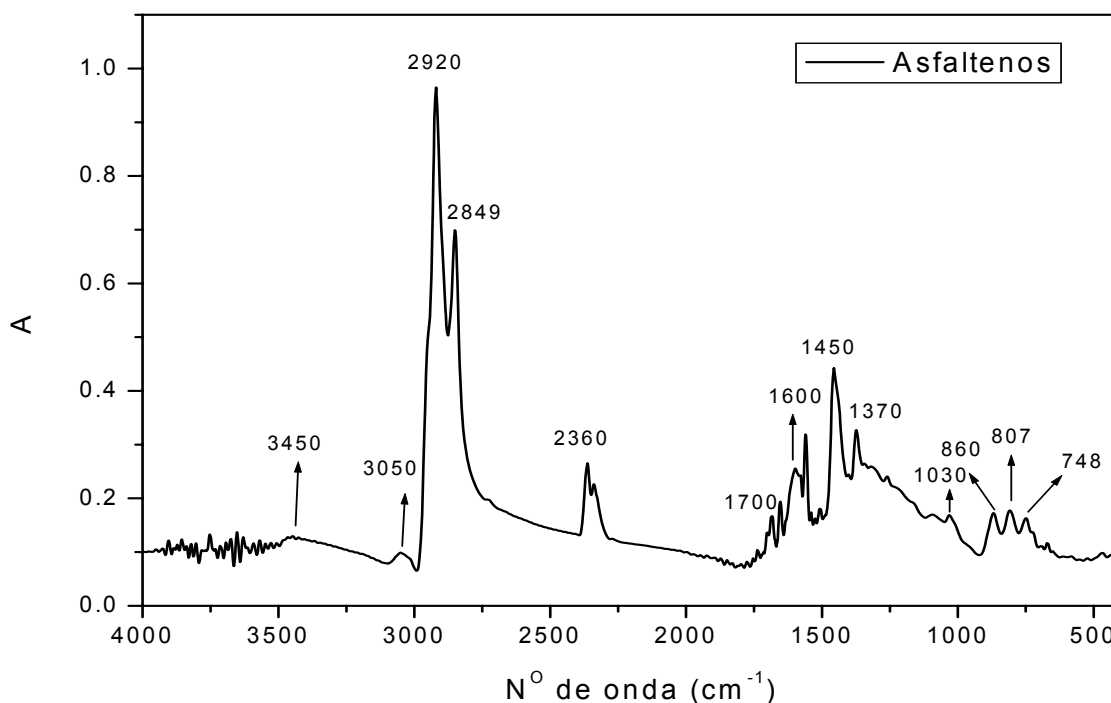


Figura 27 - Espectro de FTIR (em pastilha de KBr) dos asfaltenos.

Os espectros de RMN ^{13}C e RMN ^1H para os asfaltenos são mostrados, respectivamente, nas Figuras 28 e 29.

O espectro de RMN ^1H apresentou picos indicativos de deslocamento químico de:

- Hidrogênio de grupos aromáticos entre 6,0 e 8,0 ppm;
- Hidrogênios de grupos alifáticos em 0,15, 0,90, 1,28 e 1,70 ppm.

No espectro de RMN ^{13}C verificou-se a presença de picos na região de 14 – 39 ppm referentes a deslocamentos químicos de carbonos de grupos alifáticos e a presença de uma banda alargada em 126 ppm que corresponde ao deslocamento de carbonos de grupos aromáticos.

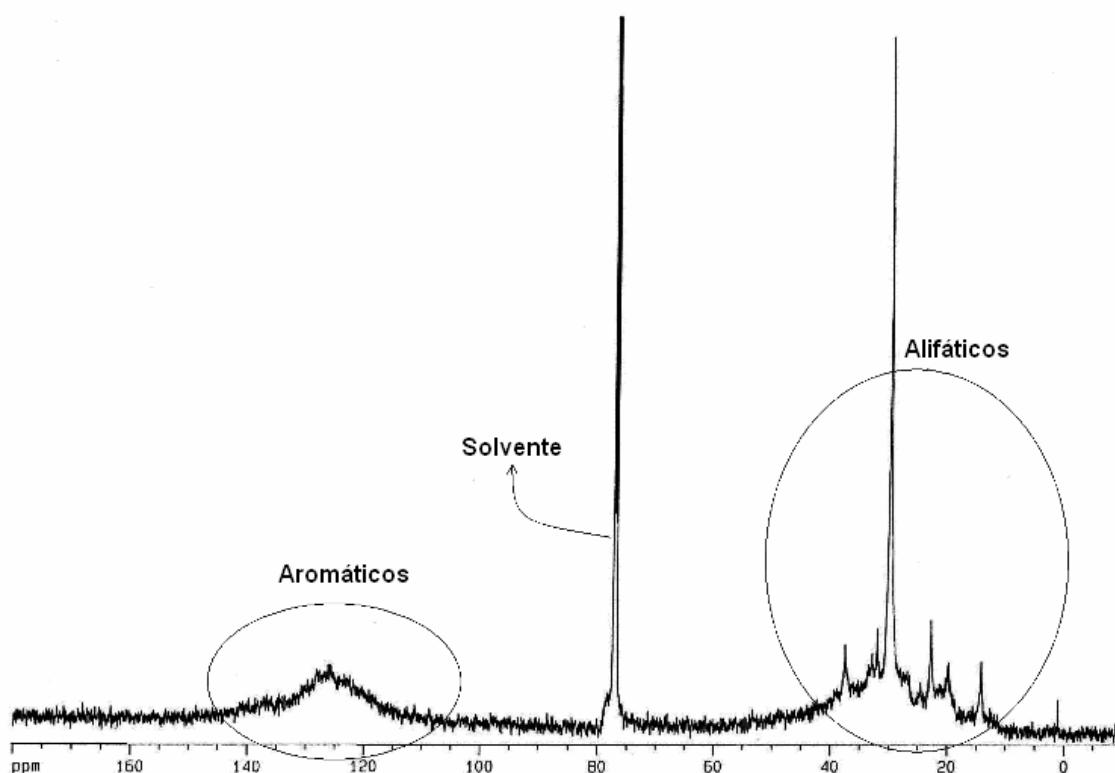


Figura 28 - Espectro RMN de ^{13}C dos asfaltenos.

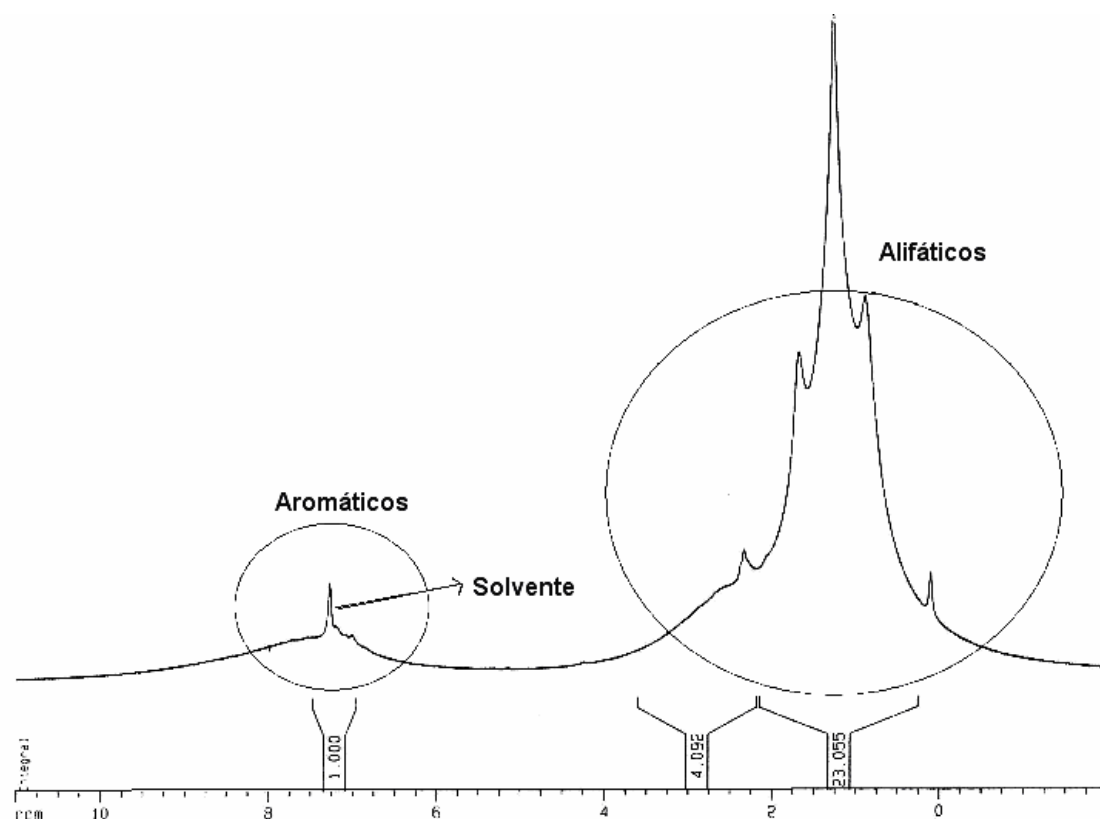


Figura 29 - Espectro RMN de ^1H dos asfaltenos.

5.4.3. Análise Térmica

A Figura 30 mostra as curvas de decomposição a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera inerte e oxidativa. Os asfaltenos apresentaram apenas um evento de decomposição em atmosfera inerte e dois eventos em atmosfera oxidativa.

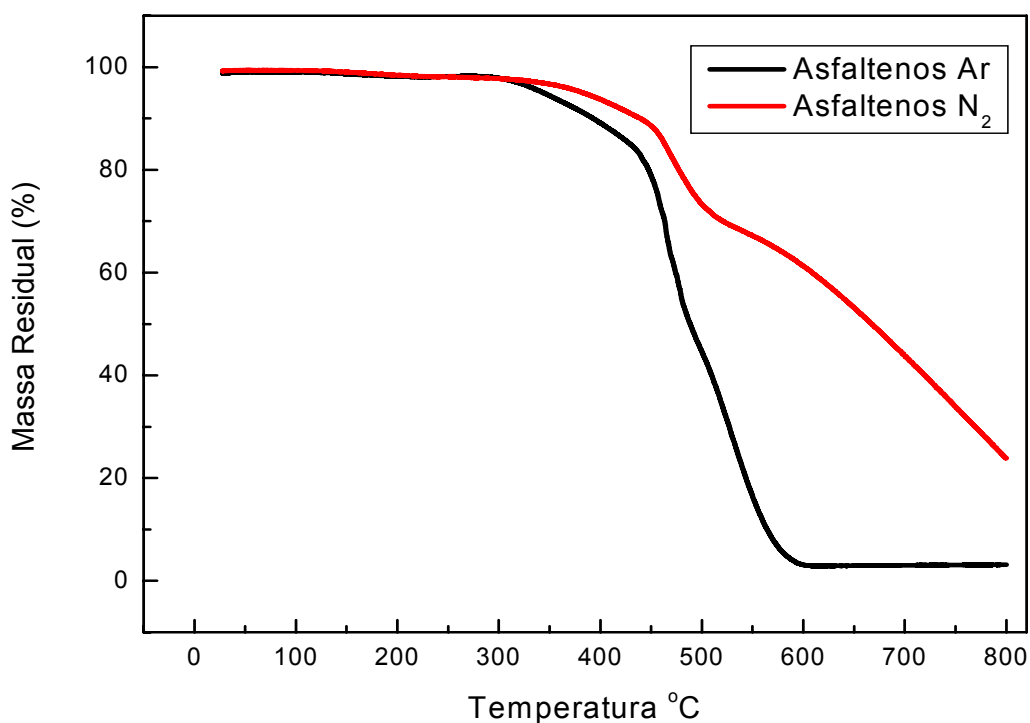


Figura 30 - Curvas termogravimétricas dos asfaltenos em N₂ e ar. Fluxo do gás: 50mL/min. Taxa de aquecimento: 10°C/min.

A Tabela 14 apresenta um resumo dos valores de temperatura de decomposição dos asfaltenos, obtidos a partir do cálculo da primeira derivada e o valor da percentagem de resíduos obtidos no final do ensaio a temperatura aproximada de 700 °C.

Tabela 14 - Dados extraídos das curvas termogravimétricas dos asfaltenos em ar e N₂.

Amostra Asfaltenos	T _d [*] em ar, °C		Resíduo em ar, % 700 °C	T _d [*] em N ₂ , °C	Resíduo em N ₂ , % 700 °C
	Eventos	Eventos			
	1°	2°	1,3	464	42
	464	554			

T_d^{*} corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

A energia de ativação do processo de decomposição térmica na presença de ar foi calculada pelo método de Ozawa (2000) a partir das curvas termogravimétricas dos asfaltenos (Figuras 31), obtidas a diferentes taxas de aquecimento (10, 20 e 40°C/min).

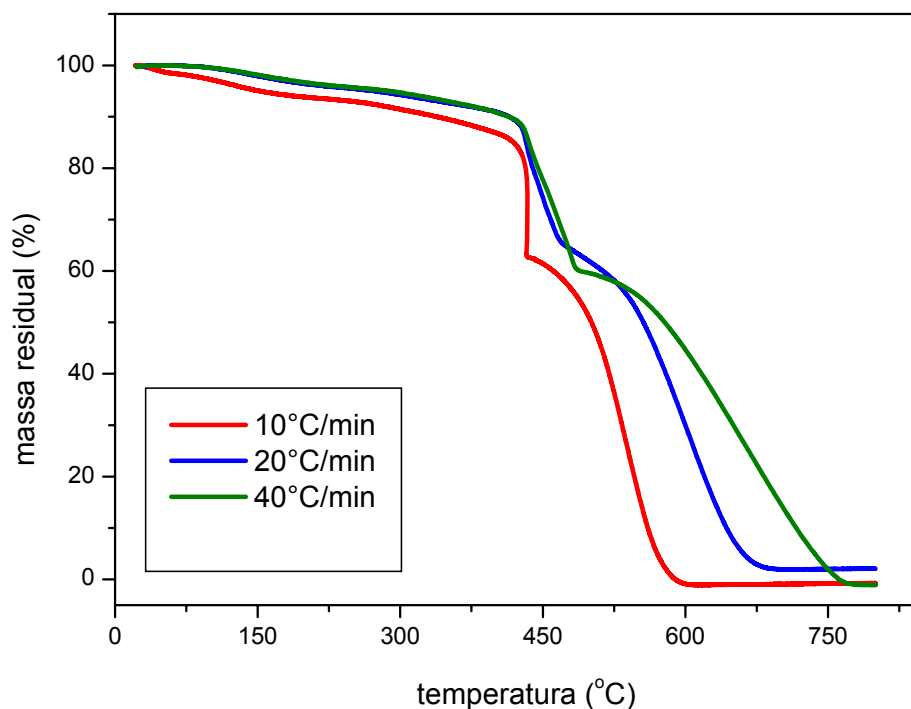


Figura 31 - As curvas termogravimétricas dos asfaltenos, taxas de aquecimento (10; 20 e 40°C/min).

Os resultados das energias de ativação estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores de Energia de Ativação dos Asfaltenos.

Decomposição (%)	E_a em ar (KJ/mol)
10	46
20	415
30	161
40	68
50	88
60	35
70	69

Os valores calculados da energia de ativação durante o processo de decomposição oxidativa dos asfaltenos, mostram-se caóticos dados à presença de compostos altamente reativos frente ao oxigênio. Parece ser influenciada pelas reações secundárias de decomposição e/ou oxidação de produtos e resíduos formados

5.4.4. Microscopia de Força Atômica

A Figura 32 abaixo, mostra a organização micelar dos asfaltenos na presença de clorofórmio.

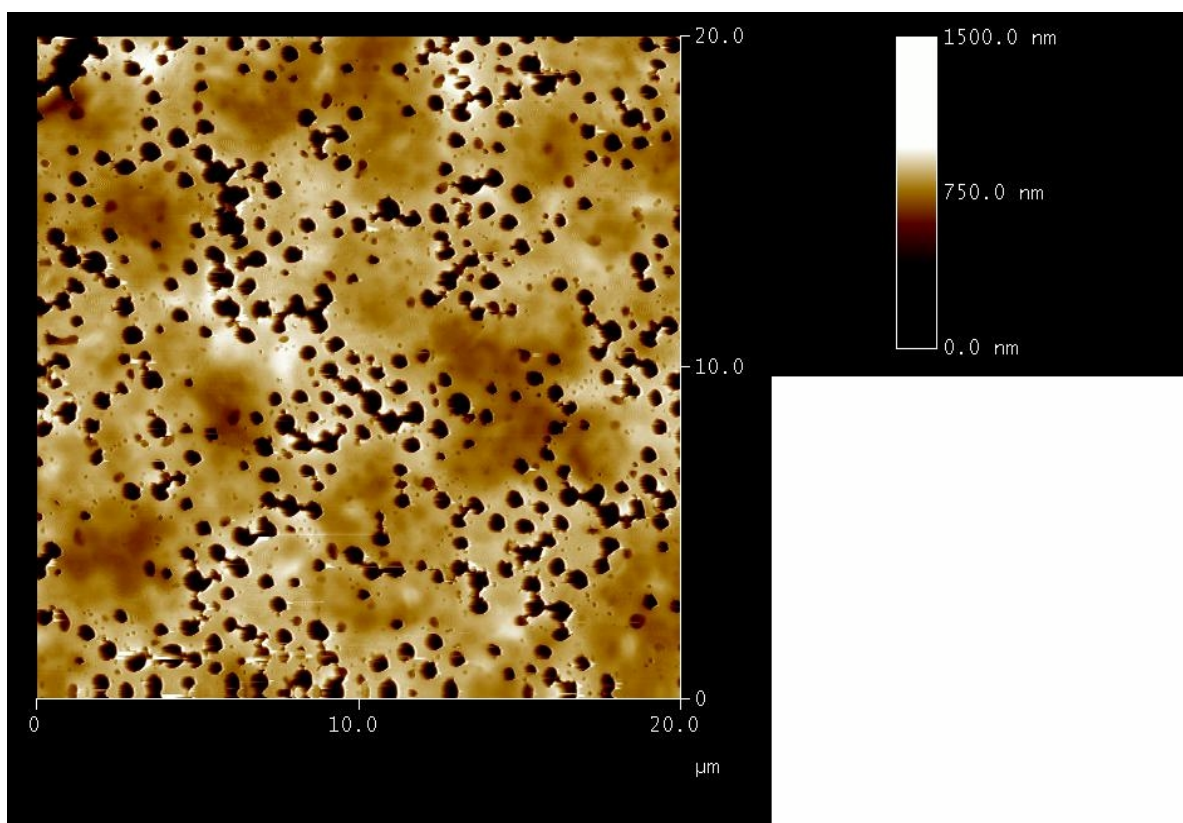


Figura 32 - Organização micelar dos asfaltenos em clorofórmio.

Os asfaltenos no ligante encontram-se geralmente estabilizados por resinas, num estado de perfeito equilíbrio coloidal. Além das resinas, alguns

solventes orgânicos também podem estabilizar os asfaltenos, entre estes os solventes orgânicos benzênicos e o clorofórmio. As imagens dos asfaltenos em clorofórmio mostradas na Figura 29 parecem refletir este comportamento.

5.4.5. Aditivos na Solubilização de Asfaltenos

O efeito dos aditivos: líquido da casca da castanha do caju (LCC), da cera de carnaúba e do lauril sulfato de sódio, como agentes de solubilização de asfaltenos, foram analisados qualitativamente, Figura 33. O aumento da absorbância é proporcional ao aumento da concentração de asfaltenos no sobrenadante e caracteriza uma maior dissolução dos asfaltenos em n-hexano.

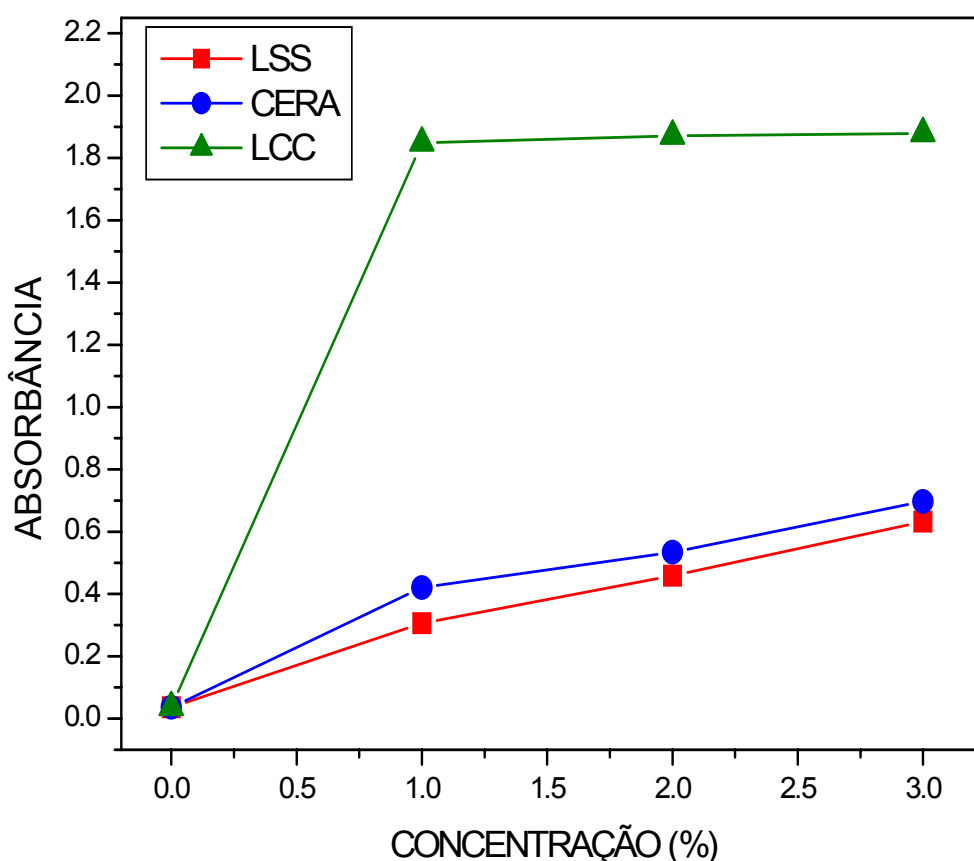


Figura 33 – Efeito do aditivo na solubilização dos asfaltenos.

De acordo com o gráfico obtido os resultados indicam que os aditivos naturais apresentaram melhor desempenho no processo de solubilização. O LCC apresentou o melhor resultado, seguido da cera de carnaúba. Por último o “surfactante” comercial lauril sulfato de sódio a figura 34, mostra estrutura desses aditivos.

Os asfaltenos são as frações mais polares e pesadas do ligante asfáltico e são de natureza predominantemente aromática. Quando o equilíbrio das micelas dos asfaltenos peptizados pelas resinas é perturbado, o asfalto pode se depositar, gerando uma série de problemas que podem afetar não só a produção, mas também as etapas de transporte, armazenamento e processamento do ligante asfáltico. Estes resultados indicam que substâncias de ocorrência natural como a cera de carnaúba e o LCC podem ser utilizados como aditivos na estabilização e/ou solubilização dos asfaltenos, provavelmente, com maior eficiência que alguns aditivos comerciais.

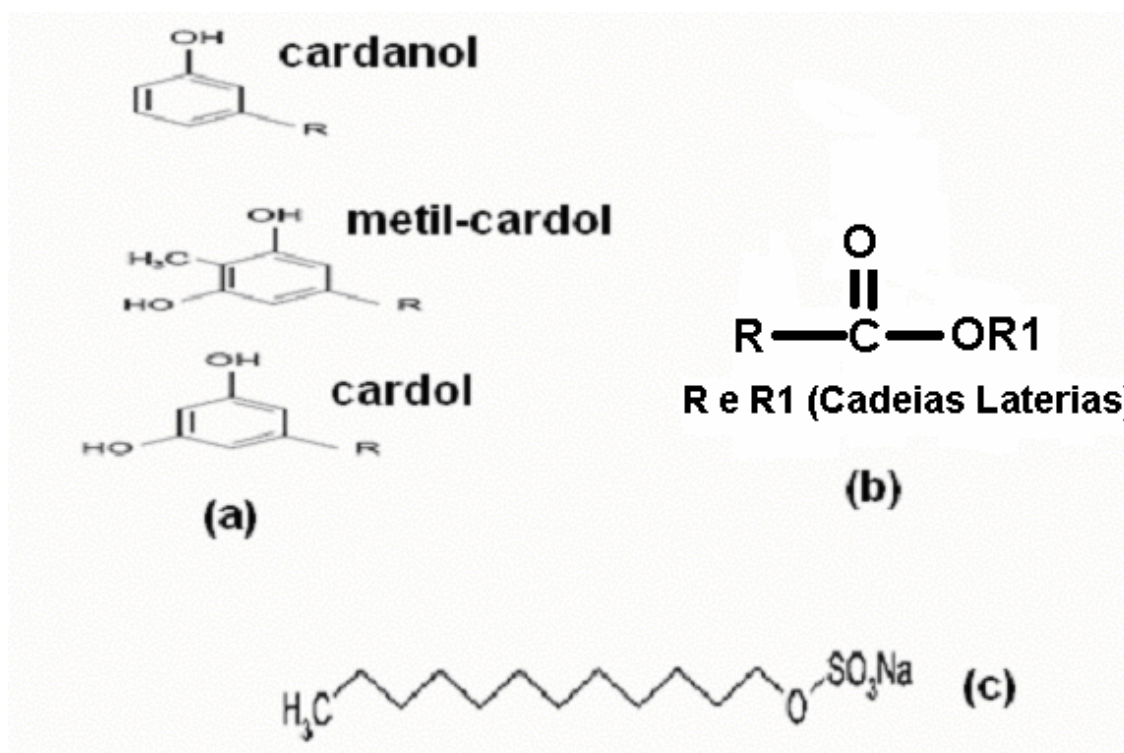


Figura 34 – Estrutura dos aditivos: (a) LCC, (b) cera de carnaúba, (c) lauril sulfato de sódio.

6. CONCLUSÕES

Os espectros de FTIR indicaram a presença dos grupamentos aromáticos, alifáticos, carbonilas e sulfóxidos, entre outros, concordantes com a presença de compostos naftênicos, aromáticos, saturados e olefinas, característicos dos ligantes asfálticos. Os espectros de RMN mostraram a relação entre compostos alifáticos e aromáticos presentes no ligante.

As imagens de AFM do ligante mostram a coexistência de uma fase rica em asfaltenos em equilíbrio. Os resultados mostraram que a microscopia de força atômica (AFM) apresenta-se como uma ferramenta promissora no estudo de ligantes asfálticos e dos asfaltenos.

A técnica de ultra-som se mostrou mais eficiente na extração dos HPAs do ligante asfáltico em relação à técnica de agitação em bancada, favorecendo um aumento a concentração dos compostos extraídos.

O ligante asfáltico apresentou em sua composição HPAs considerados tóxicos e outros considerados mutagênicos e carcinogênicos, além de outros HPAs diferentes dos padrões analíticos estudados, provavelmente HPAs com cadeias alifáticas laterais. Desta forma, entende-se que para a cadeia produtiva dos setores envolvidos na pavimentação de estradas e rodovias, isto implica na busca de formas adequadas de detecção e utilização do produto para evitar que ocorra contaminação ambiental e humana.

Os resultados preliminares da análise dos aromáticos presentes via STM em Au(111) representam um passo importante na elucidação estrutural dos HPAS contidos nos ligantes asfálticos. Estima-se que a HPYT é capaz de reconhecer alguns aromáticos contidos nos extratos obtidos do ligante. A orientação do coroneno sobre a superfície modificada parece ser a dos anéis aromáticos paralelos com o ouro.

A técnica STM mostrou-se potencialmente útil na investigação das propriedades que levam o aromático a reconhecer a molécula ou átomo que está adsorvido no Au(111) fazendo com que a adsorção seja efetiva. Esta seletividade pode levar ao entendimento dos processos bioquímicos que levam a degeneração molecular.

A massa molar média dos asfaltenos nas duas técnicas empregadas, osmometria e cromatografia de permeação em gel, ficaram entre 5900 e 6700 g/mol. Nesta faixa encontram-se as frações mais pesadas do ligante.

A solubilização dos asfaltenos em n-hexano foi muito favorecida com a adição dos aditivos de origem natural, com características surfactantes, como o LCC e a cera de carnaúba. Comparando-se com um surfactante comercial, como o lauril sulfato de sódio, os resultados apresentados foram melhores, sendo que o LCC mostrou o melhor resultado de solubilização.

7 - PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Propor aditivos modificadores de ligantes para retardar o envelhecimento oxidativo dos pavimentos e que conduzam a um processo de degradação alternativo ambientalmente menos ofensivo.
- Estabelecer uma relação entre a reologia e a microestrutura (distribuição dos principais componentes) dos ligantes asfálticos.
- Correlacionar as propriedades reológicas com o desempenho do ligante em campo.
- Propor ensaios adequados para análise de contaminantes em asfaltos, uma vez que, para estes materiais não há sistemática corrente.
- Mostrar a contribuição (efetiva) do ligante asfáltico na emissão de voláteis tóxicos.
- Mostrar a necessidade (ou não) de monitoramento biológico, com a finalidade de prevenir a exposição prolongada dos profissionais do setor e contaminação no ambiente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARKER, S.A.; LONG, A. R.; SHORT, C.R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion. **Journal of Chromatography.**, v.475, p.353-361,1989.

BINET, S.; PFOHL-LESZKOWICZ. A.; BRANDT. H.; LAFONTAINE M.; CASTEGNARO M. Bitumen Fumes: Review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. **The Science of the Total Environment.**, v. 300, p.37–49, 2002.

BRUNETE, C. S.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid. **Journal of Chromatography A.**, v. 1148, p.219-227, 2007.

CAMPO, L.; ADDARIO, L.; BURATTI, M.; SCIBETTA, L.; LONGHI, O.; VALLA, C.; CIRLA, P. E.; MARTINOTTI, I.; FOÀ, V.; FUSTINONI, S. Biological monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by determination of unmetabolized compounds in urine. **Toxicology Letters.**, v. 162, p. 132–138, 2006.

CAVALCANTE, R. M., Distribuição, fluxo deposicional e estimativa de fontes de HPAs na cidade de Fortaleza. Pós-graduação em química orgânica- Tese doutorado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (defesa julho 2007).

CERDEIRA, R. Cromatografia em fase gasosa. In: **Experimental methods in Energy and Environment.**, Instituto Superior Técnico, 2004.

CHANG, C., FOGLER, H. S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. **Langmuir.**, v.10, p. 1749-1757, 1994.

CORBETT, L. W., PETROVSKI, U., Differences in distillation and solvent separated asphalt residua, **Research & Development.**, v. 17, p. 342, 1978.

DAHBI, A., BITAR, H., BENNOUNA, C., BEGUIN, C. G., FAURE, R. Analyse quantitative de fractions d'huile de schistes bitumineux marocains par RMN $[^{13}\text{C}]$ utilisant les séquences multi-impulsionnelles GASPE et DEPT (Quantitative analysis of Morocco oil-shale using GASPE and DEPT multipulse $[^{13}\text{C}]$ NMR spectroscopy). **Analisis.**, v.20, p. 239, 1992.

DICKINSON F. M., Structural comparison of petroleum fractions using proton and ^{13}C NMR spectroscopy, **Fuel.**, v. 59, p. 290-294, 1980.

DÓREA, H. S, LANÇAS, F. M. Matrix Solid-Phase Dispersion extraction of organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in cashew nut and passion fruit. **Journal Microcolumn Separations.**, v.11, n.5, p.367-375, 1999.

FERNANDES, P. R. N.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; ALENCAR, A. E. V.; FAÇANHA, E. C.; PINHEIRO, L. S. FREIRE, J. A. K. Microscopia de força atômica e comportamento reológico de ligante asfáltico puro e modificado. IN: **9º CBPOL – Congresso Brasileiro de Polímeros.**, Campina Grande, 2007 (Trabalho aceito).

FEITOSA, J. P. A. ; SANTOS, E. F. ; SOARES, J. B. ; LEITE, L. F. M. Caracterização de borracha de pneu moído e de asfalto modificado oriundo de petróleo brasileiro. In: **2º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 2003, Rio de Janeiro. 2º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2003.

International Agency for Research on Cancer (IARC). Some traditional herbal medicines, naphthalene and styrene. In: **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.**, vol. 82. France: International Agency for Research on Cancer Published, 2002, 590p.

INSTITUTE OF PETROLEUM. **IP 143 - Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products**. 1989.

JENNINGS, P. W., PRIBANIC, J. A. Binder characterization and evaluation by nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: **Final Report Strategic Highway Research Program SHRP-A-335**, 1991, 150 p.

JÚNIOR, S. V. C. Técnicas de caracterização de polímeros. **Artliber editora.**, São Paulo, 2004, 448p.

KARACAN, O., KOK, M., KARAASLAN, U. Changes in thermal properties of crude oil Asphaltenes induced by NaOH treatment. **Fuel Processing Technology.**, v.59, p. 13-21. 1999.

LAMONTAGNE, J.; DUMAS, P., MOUILLET, V., KISTER, J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. **Fuel**, v. 80, p. 483-488, 2001.

LANÇAS, F. M. The role of the separation sciences in the 21th century. **Journal of the Brazilian Chemical Society.**, Campinas, v.14, n.2, p.183-197, 2003.

LOEBER, L., SUTTON, O., MOREL, J., VALLENTON, J. M., MULLER, G. Bitumen morphologies by phase detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy.**, v.182, p. 32-39, 1996

LOVE, J.C., ESTROFF, L.A.; KRIEBEL, J.K.; NUZZO, R.G.; WHITESIDES G.M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. **Chemical Reviews.**, v.105, p. 1103-1169, 2005.

LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt. **Materials Research.**, v. 7, nº 4, p.529-534, 2004.

LUCENA, M.C.C. Caracterização Química e Reológica de Asfaltos modificados por Polímeros. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2005.

MADGE, D. N., GARNER, W. N. Theory of asphaltene precipitation in a hydrocarbon cyclone. **Minerals Engineering.**, v.20, p.387-394, 2007.

MASSON, J. F., PELLETIER, L. e COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science.**, v. 79, p.1034-1041, 2001.

MASSON, J. F., PERC, S. B. Solventless fingerprinting of bituminous materials: A high-resolution thermogravimetric method. **Thermoquimica Acta.**, v. 436, p. 35-42, 2005.

MASSON, J. F., LEBLOND, V., MARGERSON, J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy.**, v. 221, p. 17-29, 2006.

MICHON, L., MARTIN, D., PLANCHE, J. P. E Estimation of average parameters of bitumens by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Fuel.**, v. 76, nº 1, p. 9-15, 1997.

MONTENEGRO, R. V. D. Síntese e caracterização de Surfactantes Glicosídicos. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

MORALES, M. G., PARTAL, P., NAVARRO, F. J. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. **Fuel.**, v. 83, p.31-38. 2004.

MOREIRA, L. F. B. Estabilização de macromoléculas asfálticas por compostos fenólicos derivados do líquido da castanha de caju. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

MURAKAMI, M.; NAKAJIMA, F.; FURUMAI H. Size- and Density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. **Chemosphere.**, v. 61, p. 783–791, 2005.

MURGICH, J.; RODRIGUES, J. M.; ARAY, Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 68-76, 1996.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA J. C.; DIAS A. E. X. O.; BAREK. J.; ARBILLA. G.; OLIVEIRA. A. S.; FERREIRA. L. F. V. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova.**, São Paulo, v. 23, nº 6, p.765–773, 2000.

OH, K., RING, T. A., DEO, M. D. Asphaltene aggregation in organic solvents. **Journal Of Colloid And Interface Science.**, v. 271 p. 212-219, 2004.

OUYANG, C., WANG, S., ZHANG, Y., ZHANG, Y. Improving the aging resistance of styrenebutadieneestyrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants. **Polymer Degradation and Stability.**, v. 91, p. 795-804, 2006.

OZAWA, T. Kinetic analysis by repeated temperature scanning. Part 1. Theory and methods. **Thermochimica Acta.**, v. 356, p. 173-180, 2000.

PAPADIMITRIOU, N. I., ROMANOS, G. E., CHARALAMBOPOULOU, G. Ch., KAINOURGIAKIS, M. E., KATSAROS, F. K., STUBOS, A.K. Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples. **Journal of Petroleum Science and Engineering.**, v.57, p.281–293, 2007.

PINHEIRO, L. S., FERNANDES, P. R. N., CAVALCANTE, R. M., NASCIMENTO, R. F., SOARES, J. B., SOARES, S. A. FREIRE, J. A. K.

Microscopia de tunelamento na análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ligantes asfálticos de petróleo. In: **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia. Livro de resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2007.

PETERSEN, J. C., BRANTHAVER, J. F., ROBERTSON, R. E., HARNSBERGER, P., DUVALLE, J., ENSLEY, E. K. Effects of physicochemical factors on asphalt oxidation kinetics. **Transportation Research Record.**, v. 1391, p. 1-10, 1993.

PINHEIRO, J. H. M., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

SCHWAB, A. P., SU, J.; WETZEL, S., PEKAREK, S., BANKS, M. K. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. **Environmental Science Technology.**, v.33, n.11,p.1940-1945, 1999.

SENÇO, W. In: **Manual de técnicas de pavimentação.**, Ed.; Pini, São Paulo, Vol.1, p. 1-746, 1997.

SHAKIRULLAH, M., AHMAD, I., RAHMAN, H., KHAN, M. A., ISHAQ, M., SHAH, A. A. Spectral analysis of some distillates from asphalt cracking and evaluation of UTIMAC as cracking catalyst. **Journal of the Chinese Chemical Society.**, v.53, p.1059-1066, 2006.

SILVA, A. A. R., LOBO, I., GUEDES, C. L. B., PINTO, J. P. Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas.**, v. 27, n. 2, p. 105-112, 2006.

^aTANG, B., ISACSSON, U. Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions. **Fuel.**, v. 85, 1232–1241, 2005.

^bTANG, B., ISACSSON U. Determination of aromatic hydrocarbons in asphalt release agents using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A.**, v. 1069, p. 235-244, 2005.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Integrated Risk Information System (IRIS) on Polycyclic Organic Matter. **National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development**, Washington, DC. 1999.

WILLIAMS R. B. In: **ASTM Special Technical Publication**, v. 224, p. 168 ,1958.