

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

JÉSSICA COSTA ALVIM

**MÉTODO GRAVIMÉTRICO DE PAYZANT EM AMOSTRAS DE CIMENTO
ASFÁLTICO: UMA INVESTIGAÇÃO ANALÍTICA PARA REDUZIR O
CONSUMO DE REAGENTES E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS**

Santa Maria – RS

2019

Jéssica Costa Alvim

**MÉTODO GRAVIMÉTRICO DE PAYZANT EM AMOSTRAS DE CIMENTO
ASFÁLTICO: UMA INVESTIGAÇÃO ANALÍTICA PARA REDUZIR O CONSUMO
DE REAGENTES E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Bacharelado, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Bacharel em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS
2019

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ao professor Paulo e ao professor Leandro pela oportunidade de desenvolver este trabalho e realizar iniciação científica no Lachem, neste período de laboratório consegui muitas realizações profissionais, amizades e alegrias, as quais tenho guardadas com muito carinho.

Gostaria de agradecer as colegas do laboratório de preparo de amostras pelos momentos de ajuda e descontração. As meninas da pós-graduação Milena e Pati Schimidt pela ajuda com as medidas de FRX, este trabalho não seria possível sem vocês!

À toda equipe de trabalho do Lachem, meus agradecimentos de coração, pois vocês fazem parte desta conquista. Em especial ao Luis Ferraz que sempre forneceu ótimas sugestões para o nosso trabalho, assim como, conversas inspiradoras.

Agradeço aos amigos e a família pelo apoio durante estes quase 4 anos longe de casa, esta conquista também é de vocês! A todos professores que participaram da minha formação e pessoas que ajudaram e acompanharam minha caminhada até aqui, muito obrigado!

Por fim, agradeço as empresas e instituições de fomento que investem em pesquisa e acreditam na ciência para o progresso humano e tecnológico. E claro, não poderia deixar de agradecer a UFSM pela oportunidade de estudar em uma universidade estruturada e de profissionais competentes, com a UFSM realizei duas faculdades uma para o diploma universitário e outra para vida, muito obrigado por TUDO!

RESUMO

MÉTODO GRAVIMÉTRICO DE PAYZANT EM AMOSTRAS DE CIMENTO ASFÁLTICO: UMA INVESTIGAÇÃO ANALÍTICA PARA REDUZIR O CONSUMO DE REAGENTES E A GERAÇÃO DE RESÍDUOS

AUTORA: Jéssica Costa Alvim

ORIENTADOR: Paulo Cícero do Nascimento

Este trabalho apresenta metodologias alternativa ao método de fracionamento do cimento asfáltico de petróleo (CAP) em espécies de enxofre (compostos saturados/aromáticos, compostos tiofênicos e compostos sulfetos) proposto por Payzant (1989). Os métodos alternativos proporcionam a redução do consumo de reagentes químicos e solventes orgânicos, assim como, a minimização na geração de resíduos e tempo para a execução do procedimento. Neste sentido, para avaliar os resultados realizou-se o teste de significância não paramétrico Wilcoxon T-test e a análise de regressão de linear entre as porcentagens de enxofre total obtidas a partir das metodologias alternativas e a metodologia de referência nas frações saturados/aromáticos, tiofênicos e sulfetos que são as classes de compostos separadas da matriz asfáltica. Constatou-se que não há diferença estatística entre as porcentagens de enxofre total obtidas pelos métodos alternativos e o método de referência, além do mais, verificou-se que existe uma relação linear entre os resultados das metodologias. Neste contexto, é possível a aplicação dos métodos alternativos propostos neste trabalho para o fracionamento da matriz asfáltica para obter as classes de compostos de enxofre de interesse, uma vez que tais métodos consideram a redução das quantidades de reagentes químicos e solventes orgânicos para proporcionar a minimização dos custos e impactos ambientais causados pela produção de resíduos e o uso de solventes tóxicos.

Palavras-chave: Cimento asfáltico. Metodologias alternativas. Espécies de enxofre.

ABSTRACT

PAYZANT'S GRAVIMETRIC METHOD IN ASPHALTIC CEMENT SAMPLES: ANALYTICAL INVESTIGATION TO REDUCE REAGENT CONSUMPTION AND WASTE GENERATION

AUTHOR: Jéssica Costa Alvim

ADVISOR: Paulo Cícero do Nascimento

This work presents alternative methodologies to fractionation of petroleum asphalt cement (CAP) in sulfur species (saturated/aromatic compounds, thiophenic compounds and sulfide compounds) proposed by Payzant (1989). The alternative methods reduce the consumption of chemical reagents and organic solvents, as well as minimization waste generation and time to perform the procedure. In order to evaluate the results, non-parametric Wilcoxon-T significance test and linear regression analysis were performed between the total percentages of sulfur obtained from the alternative methodologies and the reference methodology in the saturated /aromatic, thiophenic and sulfide fractions, which are the classes of compounds separated from the asphalt matrix. It was found that there is not statistical difference between the percentages of total sulfur obtained by the alternative methods when compared to the referential method. Moreover the results show that there is a linear relationship between the methodologies. In this context, it is possible to use the alternative methods proposed in this work for the fractionation of the asphalt matrix to obtain the sulfur compounds classes of interest, as such methods consider reducing the amounts of chemical reagents and organic solvents to provide minimization of costs and environmental impacts caused by waste generation and the use of toxic solvents.

Keywords: Asphalt cement. Alternative methods. Sulfur species.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Comparação da porcentagem total de enxofre entre as metodologias para as mesmas classes de compostos sulfurados.....	35
Gráfico 2 - Regressão linear entre os resultados do método de referência e os resultados dos métodos alternativos.....	39
Gráfico 3 – Comparação dos custos para o método de referência e os métodos alternativos.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do ligante asfáltico.....	16
Tabela 2 – Quantidade de reagentes e solventes para o método gravimétrico adaptado de Payzant.....	29
Tabela 3 – Quantidades de solvente reagentes para o método de referência e as metodologias alternativas A, B e C.....	30
Tabela 4 – Denominações para as frações contendo as espécies de enxofre.....	30
Tabela 5 – Porcentagem de enxofre total em cada grupo de espécies de enxofre	34
Tabela 6 – Dados para aplicação do Wilcoxon T-test.....	37
Tabela 7 – Somatório dos valores ordinais das diferenças negativas e positivas.....	37
Tabela 8 – Tabela para o Wilcoxon T teste.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo coloidal de Yen.....	17
Figura 2 – Modelo modificado de Yen.....	18
Figura 3 – Exemplos ilustrativos de compostos de enxofre presentes no CAP.....	19
Figura 4 – Reações de oxirredução utilizadas no método gravimétrico de Payzant...21	
Figura 5 – Representação dos fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios X	23
Figura 6 – Diagrama das principais transições entre níveis de energia para um átomo médio-pesado.....	23
Figura 7 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X.....	25
Figura 8 – Exemplo de composto com o S ²⁻	27
Figura 9 – Exemplo de moléculas representativas da classe de compostos saturados/aromáticos.....	28
Figura 10 – Exemplo de composto tiofênico.....	28
Figura 11 – Esquema das etapas envolvidas no fracionamento do cimento asfáltico.....	29
Figura 12 – Fração contendo compostos sulfetos alifáticos sendo purificada.....	32
Figura 13 – Classes de espécies de enxofre fracionadas do cimento asfáltico.....	33

LISTA DE ABREVIATURA

CAP	Cimento Asfálticos de Petróleo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos
FRX	Fluorescência de raios X
LACHEM	Laboratório de Análises Químicas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVO	13
1.1.1 Objetivo geral	13
1.1.1 Objetivo específico	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 QUÍMICA VERDE	14
2.2 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO	15
2.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO DO CIMENTO ASFÁLTICO	18
2.4 ESPECTROMETRIA DE FLURESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	21
2.4.1 Histórico	21
2.4.2 Fundamentação	22
3 MATERIAIS E MÉTODO	25
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	25
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	26
3.3 AMOSTRA DE CIMENTO ASFÁLTICO	26
3.4 FRACIONAMENTO DA AMOSTRA DE ASFALTO	26
3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE	32
4.2 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	36
5 CONCLUSÃO	42
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	43
7 REFERÊNCIAS	44
8 APÊNDICE	47

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da taxa de crescimento global, principalmente após a segunda Guerra Mundial, a indústria química tem produzido bilhões de toneladas de compostos comerciais utilizados com os mais variados propósitos, desde os diversos combustíveis aos mais complexos medicamentos. Porém, a produção química também tem gerado inúmeros problemas, como formação de produtos e subprodutos tóxicos, que afetam negativamente o meio ambiente (CORRÊA, 2009).

Neste contexto, surgem os 12 princípios da química verde, os quais foram postulados durante a década de 90 pelos cientistas Paul Anastas e John Warner e estão baseados na minimização ou a não utilização de solventes tóxicos, a redução da produção de resíduos a partir de processos industriais e análises químicas, além de ações de planejamento para a síntese de produtos que considerem seu rendimento, processamento, análise e descarte após o uso.

A partir desta necessidade de desenvolvimento de novos métodos e técnicas analíticas com o propósito de reduzir os impactos ambientais, surgem novas áreas de pesquisa como a chamada Química Analítica Verde, a qual propõem o emprego de métodos e técnicas capazes de reduzir o uso e a geração de substâncias perigosas em todas as etapas da análise química (MARCO, 2019).

Assim sendo, ao constatar que o preparo de amostras asfálticas para o estudo de suas propriedades, normalmente, envolve procedimentos que demandam um grande número de solventes com elevada toxicidade, uma variedade de instrumentos para a análise de cada propriedade, além de técnicos experientes e um processo experimental de longa duração (SUN, et al., 2020), verifica-se a necessidade do desenvolvimento ou a otimização de metodologias para o preparo de amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP), considerando aspectos ambientalmente sustentáveis para que o procedimento possua grande significado prático.

Uma das formas de realizar o preparo da amostra asfáltica é por meio do método gravimétrico de Payzant (1989), o qual fraciona a amostra em classes específicas de composto de enxofre. Embora esta metodologia seja eficiente para o preparo do cimento asfáltico, ela é uma técnica que demanda grandes quantidades de solvente e um longo período de tempo para executá-la. Portanto, constata-se a necessidade de propor alternativas menos agressivas para o meio ambiente, assim

como, um procedimento mais rápido ao método gravimétrico adaptado de Payzant (1989), mantendo-se a sensibilidade do método.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 **Objetivo geral**

Propor metodologias alternativas para o fracionamento do cimento asfáltico em classes de espécies de enxofre que utilizem menores quantidades de reagentes químicos e solventes orgânicos para minimizar a geração de resíduos e, conseqüentemente, reduzir os impactos ambientais, tempo e custos para a execução da metodologia.

1.1.1 **Objetivo específico**

Reduzir as quantidades de solventes e reagentes utilizados na metodologia de preparo de amostras de cimento asfáltico baseada no fracionamento proposto por Payzant (1989). Além do mais, minimizar os custos e o tempo para a execução do método.

Determinar a porcentagem de enxofre total nas frações contendo grupos de espécies de enxofre por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X.

Aplicar um teste de significância para constatar se há diferenças estatística entre as porcentagens de enxofre total obtidas a partir do método de referência e os métodos alternativos. Realizar uma análise de regressão linear para verificar a correlação entre os resultados provenientes das metodologias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 QUÍMICA VERDE

O termo Química Verde foi primeiramente utilizado nos Estados Unidos em 1993 pela *US Environmental Protection Agency* (EPA). Em 1996, a EPA iniciou seu Programa para a Química Verde (*Green Chemistry Program*), que inclui pesquisas, educação e iniciativas de superação, assim como o Prêmio Presidencial Desafio da Química Verde (*Presidential Green Chemistry Challenge Awards*), um programa anual que visa reconhecer inovações nesta área. A Sociedade Norte-Americana de Química (*American Chemical Society*) promove ativamente a química verde por meio de programas referentes a área e a Sociedade Real de Química (*Royal Chemistry Society*), na Inglaterra, atualmente, publica o jornal *Green Chemistry*, dedicado a pesquisas (KOTZ, 2011).

Ainda na década de 90, países como França, Itália e Japão já reconheciam a importância de iniciativas para pesquisas e o desenvolvimento de metodologias baseadas em um processo químico sustentável (KIRCHHOFF; ANASTAS, 2002).

Ao contrário do histórico controle a exposição à poluição, a Química Verde surge como uma alternativa para o aumento da segurança, desempenho e eficiência dos produtos e processos em seu nível molecular para redução ou eliminação das propriedades físico-químicas que caracterizam perigos à saúde humana e ao ambiente (CORRÊA, 2009).

Basicamente, há doze princípios norteadores estabelecidos quando se pretende implementar iniciativas que contemplam a Química Verde em uma indústria ou instituição de ensino ou pesquisa:

- 1) Prevenção;
- 2) Economia de átomos;
- 3) Reações com compostos de menor toxicidade;
- 4) Desenvolvimento de compostos seguros;
- 5) Diminuição do uso de solventes e auxiliares;
- 6) Eficiência energética;
- 7) Uso de substâncias renováveis;
- 8) Evitar a formação de subprodutos;
- 9) Catálise;

- 10) Desenvolvimento de compostos degradáveis;
- 11) Análise em tempo real para a prevenção da poluição;
- 12) Química segura para a prevenção de acidentes;

Dentre as vantagens de processos que utilizam menor quantidade de reagentes e solventes destaca-se a redução na geração de resíduos associado ao menor custo para execução de tal atividade. Neste aspecto, a Química Verde trata-se de uma responsabilidade ética dos químicos em desenvolver metodologias menos agressivas ao meio ambiente, assim como, diminuir os custos das atividades industriais para o benefício da sociedade (GUARDIA; ARMENTA, 2011).

2.2 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

O cimento asfáltico é o asfalto refinado que deve atender as especificações de pavimentação, aplicação industrial e finalidades especiais, também pode ser conhecido como “ligante” e abreviado como CAP (LUCENA, 2005). Este é um material termosensível, cuja a consistência varia significativamente com a temperatura. É utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis. Como aglutinante proporciona forte união dos agregados, sendo capaz de resistir à ação mecânica das cargas de veículos. Por ser impermeabilizante fornece vedação eficaz contra penetração da água de chuva as camadas estruturais do pavimento (SANT’ANA, 2015).

O asfalto utilizado na atualidade é obtido por meio do processamento de petróleo bruto (ou cru) em refinarias. O refino é o conjunto de processos de separação e/ou transformação dos constituintes do petróleo e existem diferentes maneiras de realizar este processo para obter os ligantes asfálticos. O mais antigo é o da destilação direta, que pode ser realizada em um ou dois estágios (BERNUCCI, et al., 2006).

As refinarias possuem colunas ou torres de destilação que são divididas em intervalos por faixa de temperatura de obtenção dos vários cortes do petróleo (nafta, querosene, gasóleos) antes de se obter o asfalto (BERNUCCI, et al., 2006). Neste aspecto, ressalta-se que a performance e as propriedades físicas do ligante asfáltico

serão dependentes do petróleo de origem e do seu processo de obtenção (CRAVO, 2016).

Em relação as características químicas, o ligante asfáltico é constituído predominantemente de hidrocarbonetos de peso molecular elevado, heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de metais como níquel, vanádio e ferro em pequena proporção (BASTIDAS, 2017). A tabela 1 apresenta os percentuais em massa dos principais elementos químicos constituintes do ligante asfáltico:

Tabela 1 – Composição química do ligante asfáltico

Elemento	% em massa
C	82 - 88
H	0 - 8
S	0 - 6
O	0 - 1,5
N	0 - 1

Fonte: adaptado (BASTIDAS, 2017)

Em nível molecular, o asfalto é comumente categorizado em quatro grupos de acordo com sua solubilidade em solventes orgânicos: saturados, aromáticos (naftênicos), resinas (aromáticos polares) e asfaltenos, estas quatro categorias são abreviadas por SARA. Neste contexto, as interações entre estes constituintes são responsáveis por grande parte da estruturação (associação intermolecular) do asfalto, isto é, influenciam de maneira significativa nas propriedades físicas e performance do ligante asfáltico (PAHLAVAN et al., 2016).

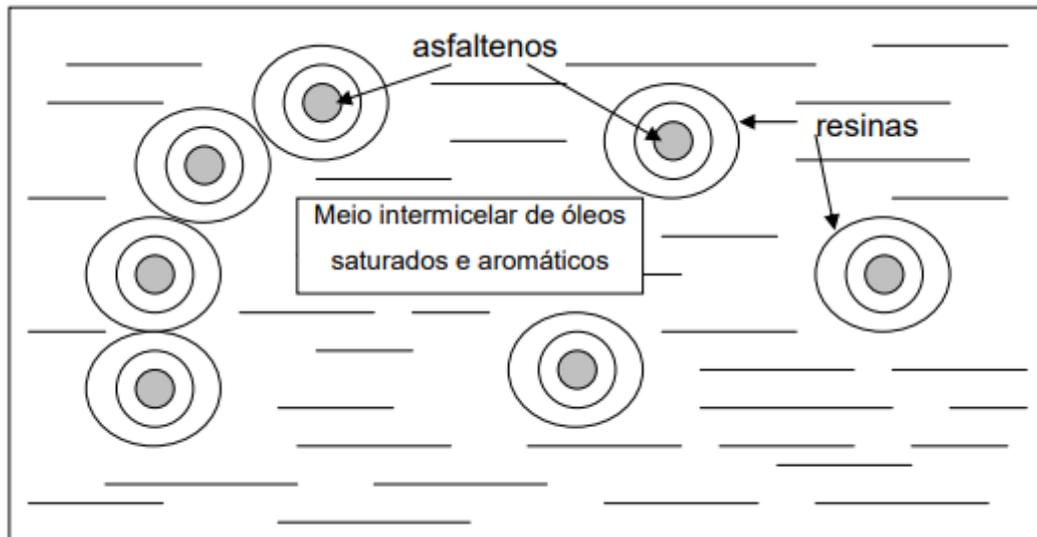
A diversidade e o grande número de moléculas presentes no asfalto tornam a determinação exata da sua composição química uma tarefa extremamente complexa. Assim, para caracterizar os seus vários constituintes é necessário utilizar uma abordagem reducionista, fracionando o asfalto em grupos ou categorias químicas para viabilizar a determinação qualitativa e quantitativa dos seus componentes principais (CRAVO, 2016).

Vários autores têm procurado entender como todas as espécies presentes no asfalto com polaridades e aromaticidades diferentes organizam-se nesse ambiente. Este entendimento da estrutura é de suma importância, pois afeta em especial as propriedades reológicas deste material (CRAVO, 2016).

Em questão macroscópica, normalmente, o asfalto é visto como uma dispersão coloidal dos asfaltenos em uma matriz oleosa formada por saturados, aromáticos e

resinas, conhecida como fração maltênica (CRAVO, 2016). Um modelo muito utilizado para descrever as propriedades físicas do ligante asfáltico é o modelo de Yen de 1960, (YEN, 1972). Nesse sentido, o asfalto é considerado como uma mistura heterogênea em um meio coloidal complexo, onde aglomerados dispersos de micelas (asfaltenos) são distribuídos numa fase contínua (maltenos). A figura 1 apresenta o modelo de Yen para a organização coloidal do asfalto (SILVA, 2005).

Figura 1 – Modelo coloidal de Yen



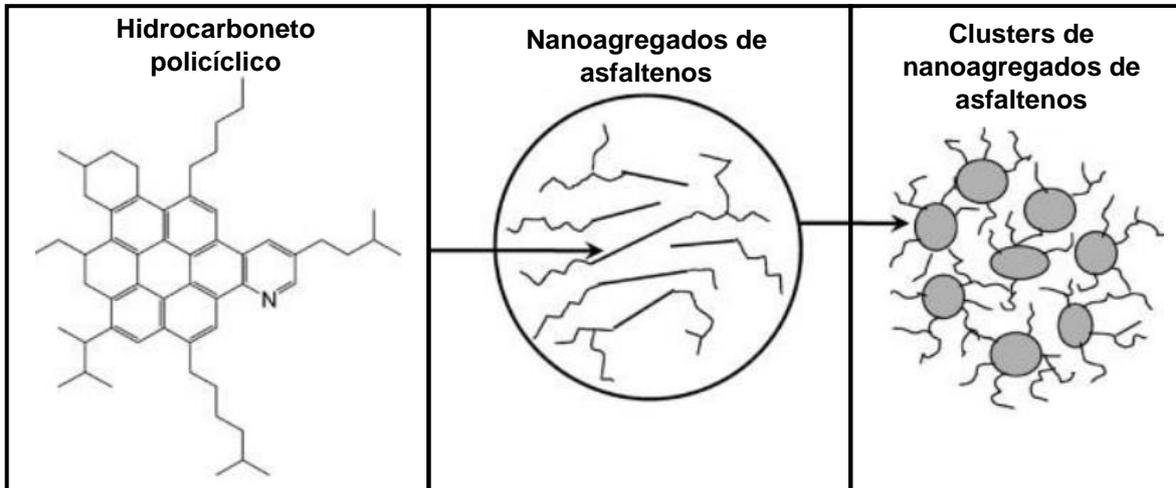
FONTE: (CRAVO, 2016).

Nesta estrutura coloidal as resinas funcionam como agentes peptizadores, os quais se adsorvem nas moléculas de asfaltenos a fim de permitir a dispersão destas no meio de óleos saturados e aromáticos. Sendo assim, o ligante asfáltico é definido como um meio coloidal complexo, no qual moléculas isoladas constituem a fase contínua e as micelas e os aglomerados de micelas constituem a fase dispersa, criando-se assim um equilíbrio entre moléculas, micelas e aglomerados (SILVA, 2005).

Entretanto, na época em que o modelo de Yen foi formulado havia muitas incertezas que impediam estabelecer uma relação entre a função e a estrutura dos asfaltenos. Nesse sentido, o chamado “modelo modificado de Yen” propõe um sistema constituído de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de tamanho moderado com substituintes alquilas nas extremidades. Estas moléculas podem formar nanoagregados com aproximadamente outras seis moléculas para gerar clusters de

nanoagregados de asfaltenos (MULLINS, 2010). A figura 2 apresenta a “modelo modificado de Yen”:

Figura 2 – Modelo modificado de Yen



FONTE: Adaptado (MULLINS, 2010).

O fato do modelo modificado de Yen considerar a estrutura molecular dos asfaltenos, permite relacionar tal aspecto com as funções do material, além do modelo incluir a dinâmica e as concentrações de formações das espécies agregadas (MULLINS, 2010).

2.3 FRACIONAMENTO QUÍMICO DO CIMENTO ASFÁLTICO

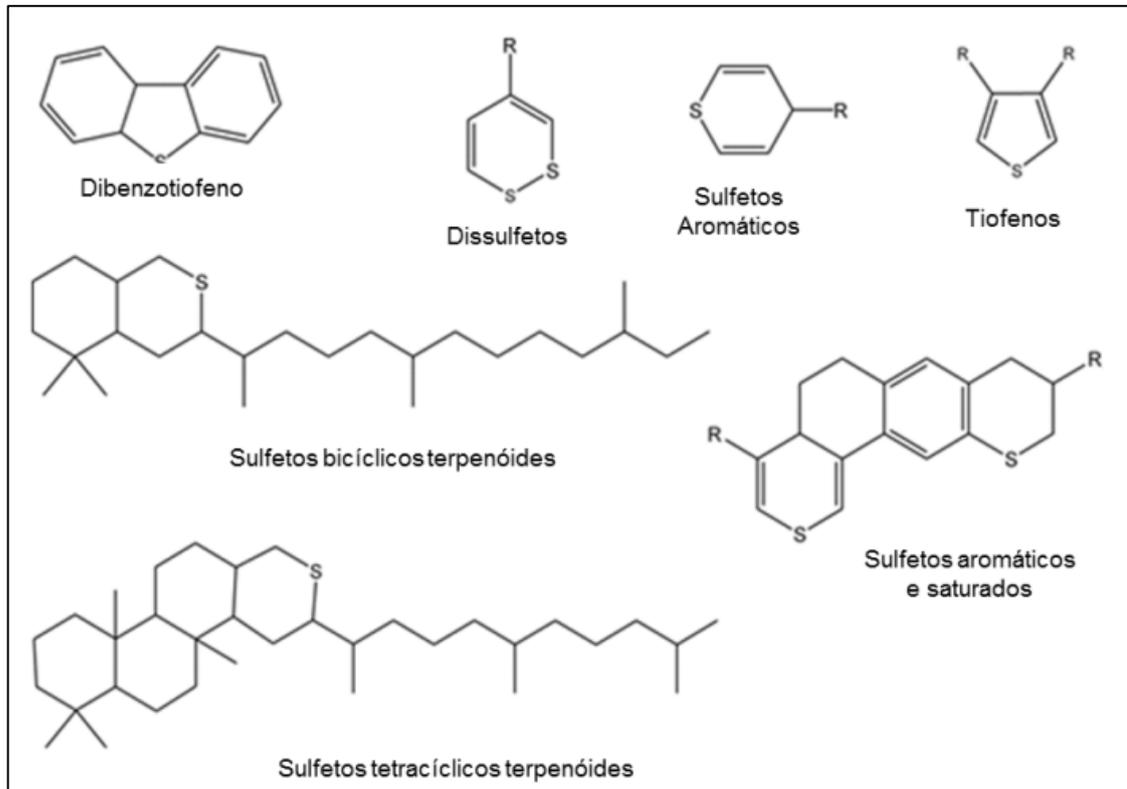
A composição química do asfalto é complexa e dependente do tipo de petróleo e do processo de refino utilizado. Por isso os métodos de fracionamento do ligante asfáltico baseiam-se na separação química por grupamentos funcionais, uma vez que a separação individual de seus componentes se tornaria muito difícil, devido ao número muito grande de compostos existentes (SANT'ANA, 2015).

Existem várias metodologias de fracionamento do ligantes asfáltico baseados na solubilidade, reatividade química e adsorção do material, desta forma, é possível obter um conjunto de compostos semelhantes a partir de uma amostra de asfalto.

O enxofre é o mais abundante de todos os heteroátomos presentes no petróleo (gás natural e petróleo bruto) (BAVA et al., 2019). Embora exista uma grande variedade de compostos de enxofre em uma matriz asfáltica, algumas espécies

ocorrem preferencialmente, como sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, tiofênicos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados alquila (CARVALHO, et al., 2016).

Figura 3 – Exemplos ilustrativos de compostos de enxofre presentes no CAP



Fonte: (SANT'ANA, 2015).

É importante mencionar que a presença de espécies contendo enxofre tem um interesse especial devido aos problemas que podem acontecer na indústria do petróleo, como a corrosão de dutos, equipamentos de bombeamento e refino, além da desativação de catalisadores durante o processamento de petróleo (BAVA et al., 2019).

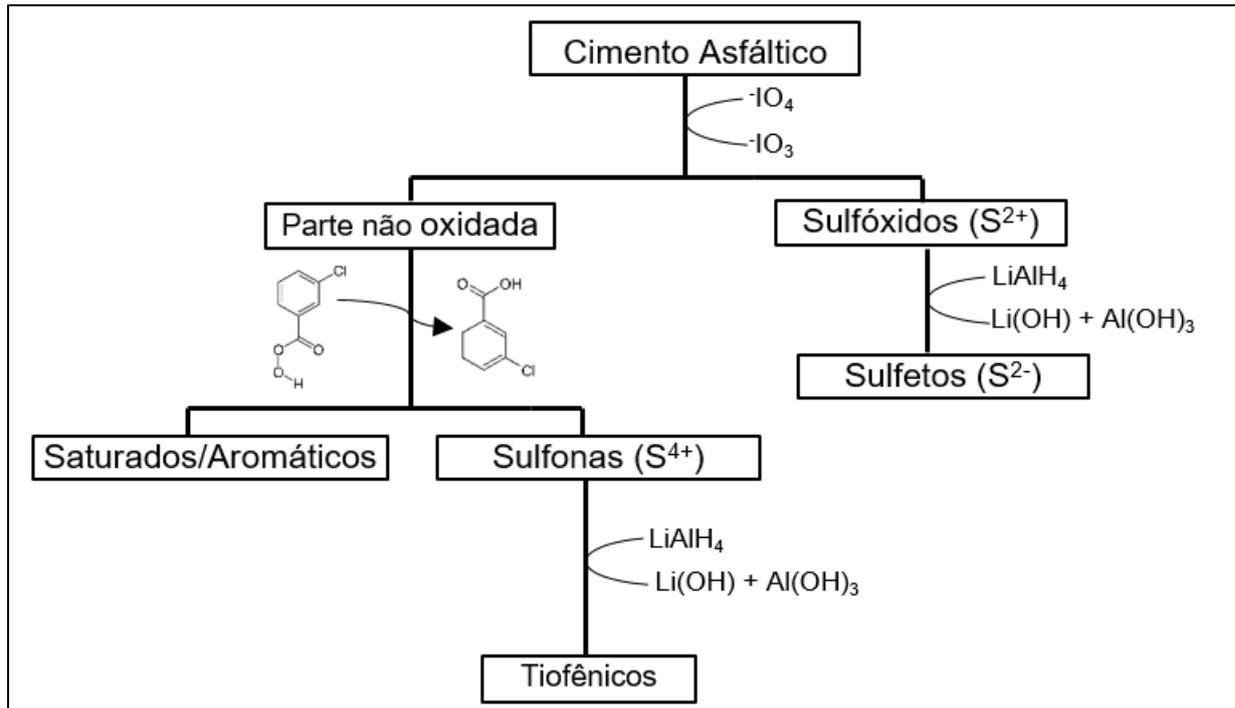
Os desafios na análise de compostos sulfurados presentes no cimento asfálticos não se limitam apenas na complexidade da estrutura química em que estas moléculas estão, o efeito da matriz asfáltica sobre análise é um fator muito importante que deve ser considerado. Portanto, a preparação da amostra, embora demorada e trabalhosa, é uma etapa essencial para separar ou pré-concentrar os compostos contendo enxofre de outros componentes interferentes, desta forma, é possível obter resultados analíticos de alta qualidade (ZHANG; GREENFIELD, 2008).

Neste contexto, a especiação de enxofre em cimentos asfálticos tem se tornado uma questão importante do ponto de vista científico e tecnológico, uma vez que os compostos de enxofre são considerados precursores das reações de oxidação do asfalto. Além do mais, as mudanças nas propriedades físico-químicas e reológicas do CAP podem ser causadas por alterações químicas nos grupos funcionais sulfurados e no equilíbrio entre grupamentos polares e apolares (SANT'ANA, 2015).

Uma das formas de realizar o preparo da amostra asfáltica é por meio do método gravimétrico de Payzant (1989), o qual fraciona a amostra em classes específicas de compostos de enxofre.

Resumidamente, este método está baseado na oxidação dos sulfetos (S^{2-}) a sulfóxidos (S^{2+}) com periodato de tetrabutylamônio e posterior redução com tetrahydroaluminato de lítio ($LiAlH_4$) para obtenção dos compostos em seu estado de oxidação inicial, para separar este grupo de compostos utiliza-se a técnica de cromatografia preparativa com sílica em gel. A fração que não foi oxidada pelo periodato de tetrabutylamônio é tratada com ácido m-cloroperbenzóico para oxidar uma parte da amostra para compostos sulfônicos e, novamente, realiza-se a redução dos compostos sulfônicos (S^{4+}) a tiofênicos (S^{2-}), utilizando o agente redutor $LiAlH_4$. Os compostos tiofênicos são separados por meio de cromatografia em sílica gel e as eluições são realizadas com solventes de polaridades específicas para cada fração de interesse. A figura abaixo apresenta um esquema das reações de oxirredução utilizadas no método gravimétrico de Payzant:

Figura 4 – Reações de oxirredução utilizadas no método gravimétrico de Payzant.



Fonte: Autoria própria

Embora o método gravimétrico de Payzant (1989) seja eficiente para o preparo do cimento asfáltico, esta é uma metodologia que demanda grandes quantidades de solvente e um longo período de tempo para executá-la. Além do mais, as principais tendências em novos materiais e procedimento utilizados no preparado de amostras baseia-se em metodologias miniaturizadas que beneficiam o meio ambiente (MACIEL et al., 2019).

2.4 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

2.4.1 Histórico

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, físico alemão, descobriu uma radiação diferente do que se conhecia, durante experiências sobre a condução de eletricidade em gases, verificou uma luminescência que não era produzida pelos raios catódicos. Deduziu assim que havia descoberto uma nova fonte de energia, denominando-a simplesmente de raios X. A posterior apresentação de suas pesquisas à comunidade científica, rendeu-lhe, em 1901, o prêmio Nobel da Física (COELHO, 2001).

Em 1904 Barkla (Nobel da Física em 1917) descreve a interação dos raios X com a matéria, sua polarização (1906), absorção (1909) e fluorescência (1911). Em 1912, Friedrich confirma a natureza dos raios X como parte do espectro de ondas eletromagnéticas (Nobel em 1914) (COELHO, 2001).

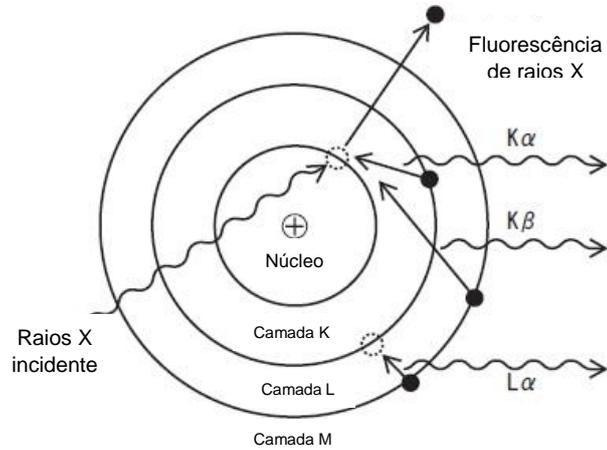
Em 1913, Moseley correlaciona o comprimento de onda com os números atômicos. Em 1928, Glocker e Schreiber consideram que a intensidade de linhas características de um elemento dependem da sua concentração na amostra (COELHO, 2001). Já durante a década 70, os cientistas japoneses Yoneda e Horiuchi utilizaram a fluorescência de raios X com reflexão total para a microanálise e análises de traços em diferentes matrizes (DHARA; MISRA, 2019). O pleno aproveitamento das potencialidades do FRX como método não destrutivo foi alcançado quando detectores a semicondutores entraram em uso comum (FERRETTI, 2009).

Posteriormente, vários grupos usaram a FRX para análise de amostras ambientais e esforços contínuos foram feitos por diferentes grupos de pesquisa para melhorar a técnica para resolver problemas inerentes a fluorescência de raios X, para que desta maneira fosse possível obter melhores limites de detecção e aumento da faixa elementar da análise.

2.4.2 Fundamentação

A espectroscopia de raios X pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios X (tubo de raios X, indução por partícula, radioisótopos naturais ou luz síncrotron), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas. A figura 3 ilustra este processo:

Figura 5 – Representação dos fundamentos da espectrometria de fluorescência de raios X.

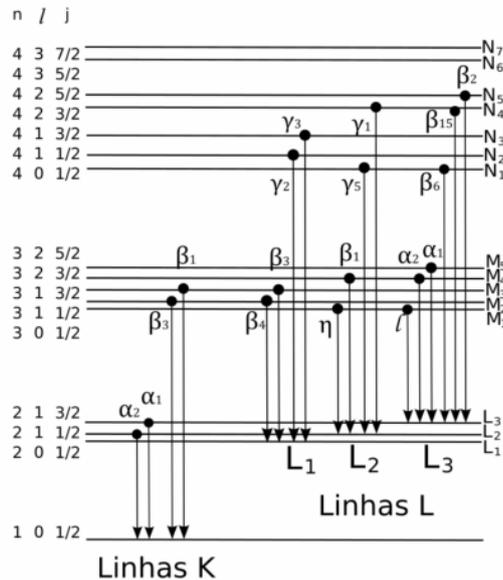


Fonte: Adaptado de MATSUSADA (2019)

Um átomo neutro ejeta um elétron de sua camada eletrônica mais interna após a irradiação com raios X, a vacância pode ser preenchida por outro elétron proveniente das camadas eletrônicas externas, neste processo de transição, radiação eletromagnética é emitida.

Para estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energéticos envolvidos. A figura 5 ilustra este processo:

Figura 6 – Diagrama das principais transições entre níveis de energia para um átomo médio-pesado.



Fonte: (BERTOL, 2017)

Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Além do mais, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Grande parte das determinações são extremamente facilitadas por FRX, devido a um conjunto favorável de características não usuais, dentre as quais destacam-se: capacidade para a realização de determinações multielementares simultâneas, capacidade para análise qualitativa e quantitativa, operação com amostras sólidas e líquidas, apresentação de caráter não-destrutivo e insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

A participação de elétrons das camadas mais internas, tanto a energia como a intensidade da radiação emitida são insensíveis à forma química em que o elemento se encontra. Esta característica, apesar de impedir a especiação química de elementos, contribui para a ausência de interferências químicas, fator que diferencia bastante a FRX de outras técnicas espectroscópicas que envolvem transições de elétrons de valência (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Entretanto, a principal limitação para a emissão fluorescente de raios X aparece nas análises de elementos leves: os que tem número atômico menor que 11 (sódio) não são detectáveis e aqueles abaixo de 20 (cálcio) o são com alguma dificuldade (EWING, 1972).

3 MATERIAIS E MÉTODO

Nesta parte são descritos os materiais e reagentes utilizados neste trabalho, assim como, o método de avaliação entre as amostras, o procedimento para determinação de enxofre nas frações e o tratamento estatístico dos dados.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os equipamentos e materiais utilizados para o desenvolvimento para deste trabalho estão descritos abaixo:

- Balança analítica: Adventurer – Toledo Brasil- Modelo AR3130
- Bomba de Vácuo: Primatec – Modelo 131
- Chapas de aquecimento com agitação: IKA MAG RET - GS
- Estufa: EHRET – Sicherheitski
- Manta de aquecimento: Fisatom – Modelo 102
- Rotaevaporador: IKA RV 10 control/IKA HB 10 control.
- Colunas cromatográficas de vidro de 55 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro.
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X S2 Ranger BRUKER.

Figura 7 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X



Fonte: (LACHEM, 2019)

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os seguintes reagentes foram utilizados para o fracionamento da amostra de cimento asfáltico:

- Bicarbonato de Sódio P.A (Vetec)
- Hidróxido de Sódio Micropérolas P.A (Vetec)
- Tiosulfato de Sódio Anidro P.A (Vetec)
- Ácido Cloroperbenzóico (sigma alderich)
- Periodato de Tetrabutílamônio (sigma alderich)
- Tetrahydroaluminato de lítio alumínio (sigma alderich)
- Sílica 60 (0.063-0.200 mm) (Dinâmica)
- Pentano P.A. (Neon)
- Tolueno P.A. (Neon)
- Cloreto de Metileno P.A. (Synth)
- Éter Etilico Anidro (Vetec)
- Dioxano (Vetec)

3.3 AMOSTRA DE CIMENTO ASFÁLTICO

A amostra de CAP utilizada neste trabalho foi fornecida pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras – CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello), possuindo uma identificação própria para este trabalho.

3.4 FRACIONAMENTO DA AMOSTRA DE ASFALTO

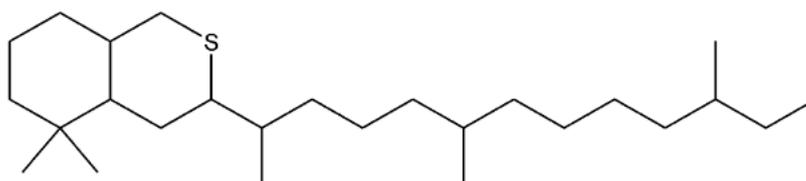
O método de gravimétrico de Payzant está baseado na capacidade seletiva de oxidar as espécies de enxofre com os agentes oxidantes periodato de tetrabutílamônio e ácido m-cloroperbenzóico, além da grande diferença de polaridades entre as formas oxidadas e não oxidadas.

Esta metodologia consiste em quatro etapas principais. Na primeira parte, utiliza-se 0,15 g de periodato de tetrabutílamônio para que os compostos sulfetos (S^{2-}) presentes no cimento asfáltico sejam oxidados a sulfóxidos (S^{2+}), posteriormente, tal procedimento permite a separação da amostra em duas frações, uma contendo os compostos que não foram oxidados e outra contendo os sulfóxidos. Para a obtenção

destas duas frações utiliza-se a cromatografia preparativa com sílica em gel, desta forma, na fase estacionária ficam retidas as espécies oxidadas a sulfóxido (mais polares), enquanto que a fração não oxidada é eluída com 50 mL de pentano e 200 mL de tolueno. Para obter os sulfóxidos utiliza-se como eluente metanol com 20% de tolueno em um volume total de 200 mL. A coluna cromatográfica é preparada com 140 g de sílica e empacotada com 200 mL de pentano.

Na segunda etapa, a fração contendo os sulfóxidos é tratada com 0,2 g de tetrahidroaluminato de lítio (LiAlH_4) para causar a redução dos sulfóxidos (S^{2+}) a sulfetos (S^{2-}) e, desta maneira, obter a primeira fração final. Neste processo, as espécies reduzidas a sulfetos são eluídas de uma coluna com sílica em gel como forma de purificar esta fração. A coluna cromatográfica é preparada com 70 g de sílica e empacotadas com 100 mL de pentano. A figura abaixo representa um composto hipotético que pode ser encontrado nesta fração:

Figura 8 – Exemplo de composto com o S^{2-}

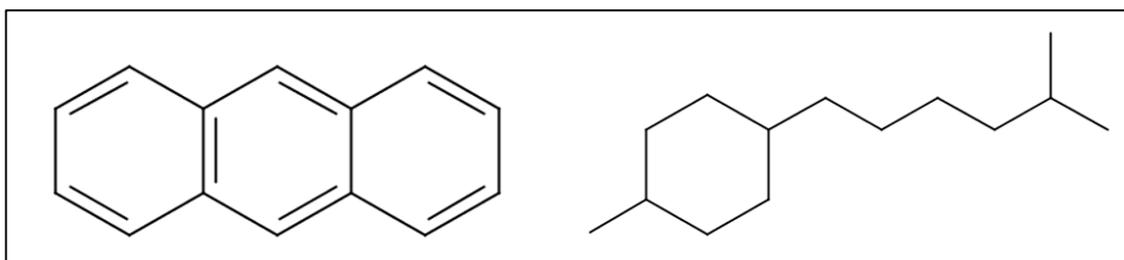


Sulfeto bicíclico terpenóide

FONTE: (SANT'ANA, 2015)

Na terceira etapa, a fração contendo os compostos que não foram oxidados na primeira parte do procedimento é tratada com 1,5 g de ácido m-cloroperbenzóico, por ser uma agente oxidante mais forte que o periodato de tetrabutílamônio, este reagente consegue causar a oxidação de uma parte da amostra a sulfonas (S^{4+}). Novamente, separa-se duas frações por meio de uma coluna cromatográfica com sílica em gel, sendo esta preparada da mesma maneira que na primeira etapa. Nesta parte, uma fração contém os compostos que não foram possíveis de oxidar (compostos saturados/aromáticos), esta já é uma fração final e é eluída com 200 mL de tolueno. A Figura ilustra exemplos de moléculas representativas da classe dos compostos saturados/aromáticos:

Figura 9 – Exemplo de moléculas representativas da classe de compostos saturados/aromáticos.

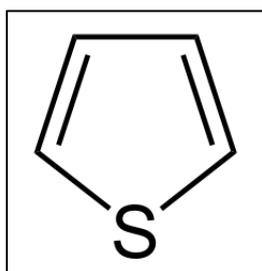


FONTE: (MASSON; PELLETIER; COLLINS, 2000)

A segunda fração contém os compostos sulfônicos (S^{4+}), os quais são eluídos com 200 mL de uma mistura de 20% de tolueno em metanol para um volume total de 200 mL.

Por fim, na quarta etapa realiza-se a redução dos compostos sulfônicos a tiofênicos, utilizando 0,3 g do agente redutor tetrahidroaluminato de lítio. Para obter esta fração com um grau mais elevado de pureza, os compostos tiofênicos são eluídos com 100 mL tolueno de uma coluna contendo 70 g de sílica em gel e empacotada com 100 mL de pentano. A figura abaixo apresenta de uma molécula que pode ser encontrada nesta fração:

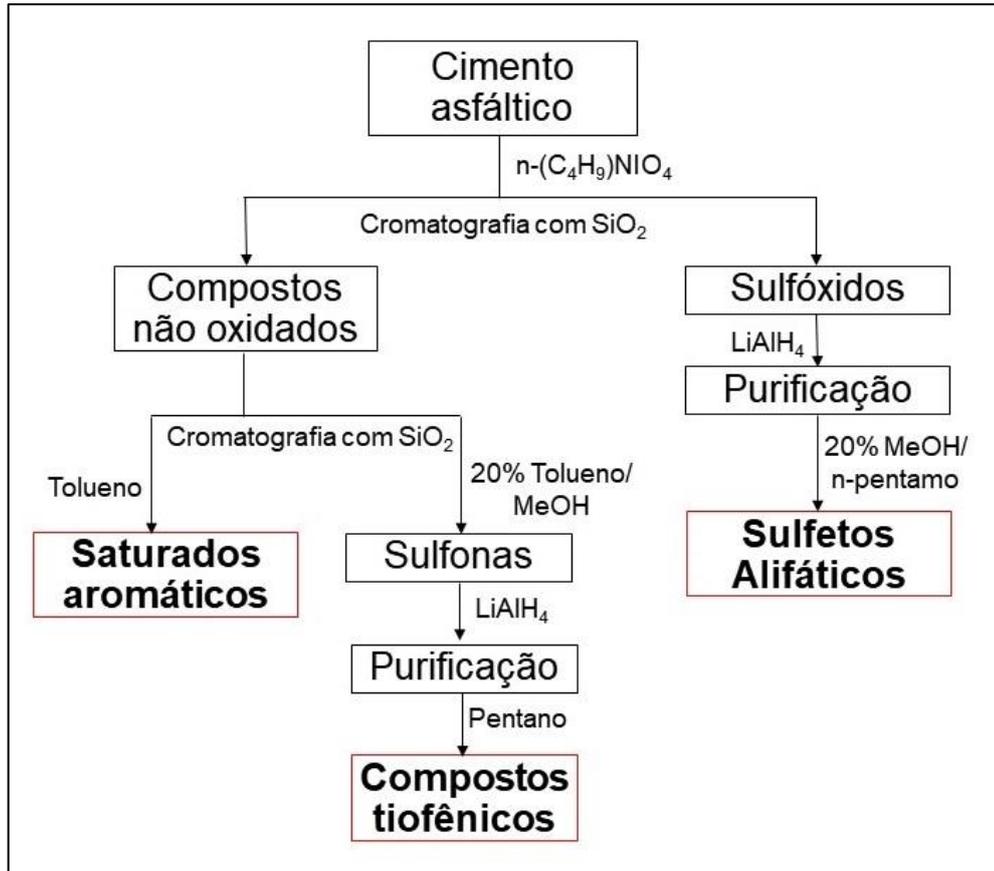
Figura 10 – Exemplo de composto tiofênico



FONTE: (CARVALHO, 2016)

O esquema abaixo resume as etapas que ocorrem no método de Payzant (1989):

Figura 11 – Esquema das etapas envolvidas no fracionamento do cimento asfáltico.



Fonte: Autoria própria

Por envolver uma sequência de reações, extrações e separações cromatográficas, o método gravimétrico de Payzant demanda uma variedade de reagentes e solventes, assim como, elevado consumo de reagentes químicos e tempo para a execução do procedimento. A tabela abaixo apresenta os volumes de solventes e massas de reagente envolvidas em todo o método:

Tabela 2 – Quantidade de reagentes e solventes para o método gravimétrico adaptado de Payzant.

Reagente	Quantidade
Cimento asfáltico	1,00 g
Periodato de tetrabulamônio	0,15 g
Ácido cloroperbenzóico	1,50 g
Tetrahidroaluminato de lítio	0,50 g
Bicarbonato de sódio	2,50 g
Tiosulfato de sódio	3,00 g
Sílica em gel	420 g
Tolueno	585 mL

Pentano	1000 mL
Metanol	156 mL
Éter etílico	50 mL
Dioxano	20 mL

Como uma alternativa para reduzir o tempo de execução do procedimento e a quantidade de reagentes e solventes, assim como, uma metodologia menos agressiva ao meio ambiente, este trabalho propôs a redução de todos os fatores do método gravimétrico adaptado de Payzant pela metade (método A), um quarto (método B) e um décimo (método C) para todas as quantidades de reagentes e solventes, mantendo a sensibilidade do método. A tabela 3 apresenta a comparação entre as quantidades de reagentes utilizadas no método de e as quantidades para as metodologias alternativas:

Tabela 3 – Quantidades de solvente reagentes para o método de referência e as metodologias alternativas A, B e C.

Reagente	Método de referência	Método A	Método B	Método C
Cimento asfáltico	1,00 g	0,500 g	0,250 g	0,100 g
Periodato de tetrabulamônio	0,15 g	0,075 g	0,037 g	0,015 g
Ácido cloroperbenzóico	1,50 g	0,750 g	0,375 g	0,150 g
Tetrahidroaluminato de lítio	0,50 g	0,250 g	0,125 g	0,050 g
Bicarbonato de sódio	2,50 g	1,250 g	0,625 g	0,250 g
Tiosulfato de sódio	3,00 g	1,500 g	0,750 g	0,300 g
Sílica em gel	420 g	210 g	105,0 g	42,00 g
Tolueno	585 mL	292,50 mL	146,25 mL	58,5 mL
Pentano	1000 mL	217,50 mL	208,75 mL	43,5 mL
Metanol	156 mL	78,00 mL	39,00 mL	15,60 mL
Éter etílico	50 mL	25,00 mL	12,50 mL	10,00 mL
Dioxano	20 mL	10,00 mL	10,00 mL	10,00 mL

Para avaliar as respostas das metodologias, comparou-se a porcentagem de enxofre total obtidas nas frações dos compostos saturado/aromáticos, tiofênicos e sulfetos alifáticos obtidas a partir de cada método, neste caso, estes grupos de compostos de enxofre foram denominados por classes, conforme a tabela abaixo:

Tabela 4 – Denominações para as frações contendo as espécies de enxofre

Grupo de compostos	Denominação
Saturados/Aromático	Classe 1
Tiofênicos	Classe 2
Sulfetos	Classe 3

Destaca-se que as determinações das porcentagens de enxofre nas frações finais foram realizadas de acordo com a ASTM D49 aplicada para a quantificação de enxofre em derivados de petróleo

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para avaliar se as porcentagens de enxofre total determinadas nas frações obtidas pelo método de referência e os métodos alternativos são estatisticamente diferentes realizou-se o teste T não paramétrico de Wilcoxon. Além do mais, realizou-se uma análise de regressão linear para verificar a correlação entre as metodologias.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são divididos em duas partes, a primeira referente as metodologias em questões práticas e a comparação das porcentagens das espécies de enxofre obtidas a partir do método de referência e as metodologias alternativas. A segunda parte é relativa ao teste estatístico aplicado aos resultados e a análise de regressão linear para avaliar a correlação entre os métodos, assim como, inferências a partir das informações coletadas.

4.1 ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE

A separação das espécies de enxofre em grupos de compostos saturados/aromáticos (Classe A), tiofênicos (Classe B) e sulfetos alifáticos (Classe C) como já descrito é realizado por uma sequência lógica de reações de oxirredução e separações cromatográficas utilizando sílica em gel. A imagem abaixo ilustra a purificação da classe de compostos sulfetos alifáticos após seu fracionamento da amostra de cimento asfáltico:

Figura 12 – Fração contendo compostos sulfetos alifáticos sendo purificada.



Após realizar todas as etapas conforme a metodologia de referência baseada no método descrito por Payzant, as três classes compostos são coletadas em frascos e dissolvidas com 40 mL de tolueno. Com estas três frações preparadas, a quantidade de enxofre total é determinada por meio da espectroscopia de fluorescências de raios X. A imagem abaixo, ilustra as três frações finais obtidas a partir do método A:

Figura 13 – Classes de espécies de enxofre fracionadas do cimento asfáltico.



Da esquerda para a direita: Classe 1 – Composto saturados/aromáticos; Classe 2 – Compostos tiofênicos; Classe 3 – Compostos sulfetos alifáticos.

A diferença na coloração de uma fração em relação a outra é um indicativo sobre as separações cromatográficas, uma vez que os compostos sulfetos alifáticos são descritos como um óleo laranja, os compostos saturados aromáticos como um óleo de cor escura (PAYZANT, 1989). Entretanto, a distribuição da porcentagem de enxofre total é a principal forma de avaliação das metodologias, pois o enxofre presente na fração dos compostos saturado/aromáticos apresenta-se majoritário, seguido das frações contendo os compostos tiofênicos e por último a fração contendo os compostos sulfetos alifáticos, conforme os resultados descritos na literatura (PAYZANT, 1989; SANT'ANA, 2015; CARVALHO, 2016).

O método de referência foi o primeiro a ser feito, em seguida, reduziu-se a quantidade de reagentes em 50% (método A) e 25% (método B) em relação as quantidades iniciais. Por conseguinte, realizou-se o fracionamento das espécies de

enxofre utilizando apenas 10% (método C) das quantidades de reagentes e solventes que foram utilizados para a execução do método de referência.

Esta última metodologia (método C), as frações finais foram solubilizadas em apenas 10 mL de tolueno, tal procedimento foi efetuado como forma de pré-concentrar os compostos. Uma vez que esta metodologia inicia-se com 0,1 g de amostra de cimento asfáltico e ao final do fracionamento os compostos são obtidos com uma massa pequena, constatou-se que as frações finais possuem um fator de diluição grande quando dissolvida em 40 mL de tolueno. Assim sendo, as determinações feitas para esta condição apresentaram concentrações de enxofre com valores muito discrepantes entre si, o que indica que provavelmente a fração está muito diluída e sua concentração está abaixo do limite de quantificação do equipamento, isto é, o enxofre presente nas frações finais não produz um sinal correspondente a 10 vezes ao desvio padrão do ruído somado a média deste sinal para que a menor quantidade de enxofre seja medida com razoável exatidão (HARRIS, 2008).

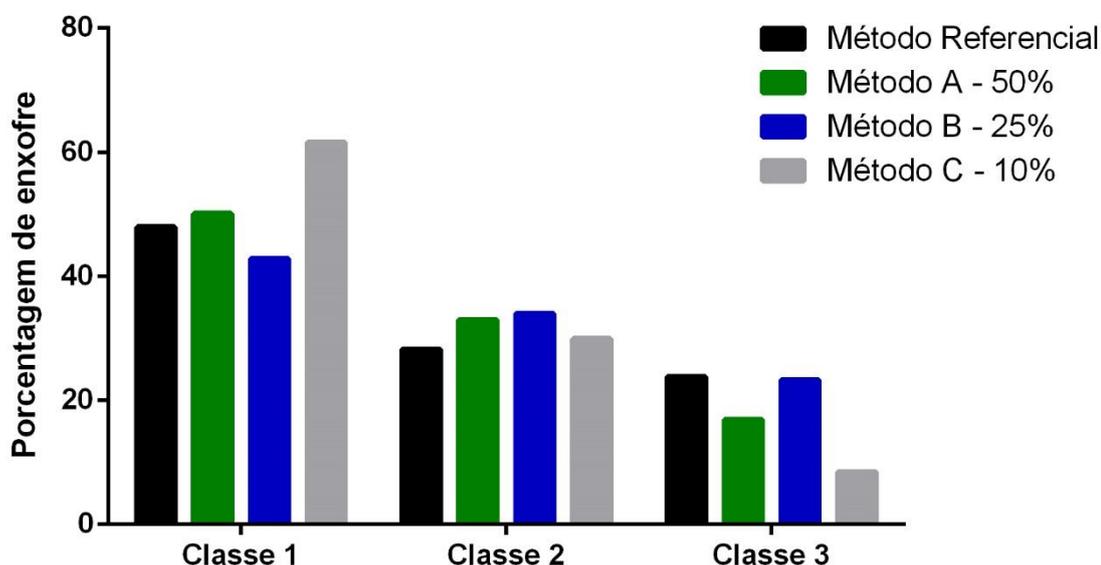
Na tabela abaixo temos a porcentagem de enxofre total em cada classe de espécies de enxofre obtidas a partir de cada método:

Tabela 5 – Porcentagem de enxofre total em cada grupo de espécies de enxofre

Grupo	Método de referência	Método A	Método B	Método C
Saturados aromáticos	47,96	50,12	42,83	61,58
Compostos Tiofênicos	28,22	32,98	33,97	29,94
Compostos sulfetos alifáticos	23,81	16,9	23,3	8,48

A partir da análise da tabela acima, verifica-se que assim como o método de referência a distribuição de enxofre total permaneceu majoritária na fração saturados aromáticos e como retratado na literatura a classe contendo os compostos tiofênicos e sulfetos alifáticos possuem uma quantidade menor de enxofre.

Gráfico 1 – Comparação da porcentagem total de enxofre entre as metodologias para as mesmas classes de compostos sulfurados.



Classe 1: Composto saturados/aromáticos; Classe 2: compostos tiofênicos; Classe 2: Compostos sulfetos.

Apesar das porcentagens de enxofre obtidas pelo método de referência e os métodos alternativos apresentarem valores próximos entre si quando comparadas às mesmas frações contendo as espécies de enxofre, é importante fazer algumas considerações sobre possíveis erros que possam ter ocorrido durante os procedimentos, uma vez que erros sistemáticos, isto é, erros que possuem um valor definido e uma causa identificável podem ser ocasionados por todos os dispositivos que são utilizados em uma análise. Por exemplo, uma pipeta volumétrica, como a utilizada para realizar a dissolução final de uma fração, pode conter ou dispensar quantidades levemente diferentes daquelas indicadas em sua graduação (SKOOG, et al., 2014).

Além do mais, erros de método podem acontecer durante o fracionamento do cimento asfáltico pelo método adaptado de Payzant, visto que a grande variedade de reagentes e solventes, assim, como o tempo reacional e as separações cromatográficas tornam mais provável que erros deste tipo aconteçam. As fontes de não idealidade para o método incluem o comportamento químico ou físico inadequado de reagentes e de reações nos quais a análise está baseada, como a lentidão de algumas reações, a incompletude de outras e a instabilidade de algumas espécies. Estes são fatores podem interferir no processo de medida. Ressalta-se que os erros

inerentes a um método são, com frequência, difíceis de ser detectados e, conseqüentemente, são os mais sérios entre os tipos de erros sistemáticos (SKOOG, et al., 2014).

Por fim, em algumas etapas do método gravimétrico de Payzant existem medidas que demandam julgamentos pessoais do analista, como as separações cromatográficas para obter uma fração contendo compostos sulfônicos e outra fração com a parte não oxidada da amostra, portanto, deve-se ponderar sobre erros sistemáticos pessoais, uma vez que a maior parte dos analistas tem a tendência de estimar leituras ou observações positivas para satisfazer um conjunto de dados (SKOOG, et al., 2014).

Outra fonte de erro que deve ser considerada na comparação entre as porcentagens de enxofre está relacionada ao emprego da técnica de espectrometria de fluorescência de raio-X, pois como em toda técnica analítica, as características físico-químicas da matriz introduz interferências na análise, principalmente por parte de amostras pouco homogêneas. Neste sentido, considerando-se a complexidade do arranjo químico do cimento asfáltico é possível que erros nas medidas aconteçam.

No caso da FRX, este fenômeno é agravado pelo efeito do tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. Esta diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, gerando um sombreamento nas partículas menores, quando estas encontram-se nas proximidades de partículas significativamente maiores. No entanto, este tipo de interferência pode ser minimizado efetuando-se processos de homogeneização da amostra (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001). Existe também a possibilidade de ocorrer o efeito de matriz, conhecido também como “Efeito Inter elementos”, este tipo de interferência é causada basicamente por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos que compõem a matriz amostral.

4.2 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para inferir se existe ou não diferença estatística entre as porcentagens de enxofre obtidas por meio dos métodos alternativos propostos e o método de referência realizou-se o teste T não-paramétrico de Wilcoxon, já que temos um número de amostras pequeno (n_1 ou $n_2 < 30$) e uma distribuição normal não pode ser obtida, neste caso o teste não-paramétrico pode ser uma boa escolha.

A partir dos resultados pode-se definir a hipótese nula e a hipótese alternativa para o teste estatístico:

- H_0 = Não há diferença entre as porcentagens de enxofre total nas frações obtidas a partir do método de referência e os métodos alternativos.
- H_1 = Há diferença entre as porcentagens de enxofre total nas frações obtidas a partir do método de referência e os métodos alternativos.

O teste T de Wilcoxon está baseado em uma categorização (rank, do inglês), isto é, em uma ordem de valores que não considera (como nos testes paramétricos) parâmetros usuais como média e desvio padrão das amostras. Isto caracteriza um teste não paramétrico. Para realiza-lo é necessário obter a diferença entre o valor determinado como referência e o valor experimental, em seguida, organiza-se as diferenças em variáveis ordinais utilizando o valor absoluto da diferença. A tabela abaixo demonstra a organização dos dados para testar as hipóteses com o teste de T de Wilcoxon:

Tabela 6 – Dados para aplicação do Wilcoxon T-test

n	Referência	Testes	Diferença	Rank
1	47,96	50,12	-2,16	3
2	28,22	32,98	-4,76	4
3	23,81	16,9	6,91	7
4	47,96	42,83	5,13	5
5	28,22	33,97	-5,75	6
6	23,81	23,3	0,51	1
7	47,96	61,58	-13,62	8
8	28,22	29,94	-1,72	2
9	23,81	8,48	15,33	9

Com o rank dos valores das diferenças estabelecido, realiza-se o somatório das posições em ordem referentes aos valores negativos e aos valores positivos:

Tabela 7 – Somatório dos valores ordinais das diferenças negativas e positivas.

	T_{negativo}	T_{positivo}
Σ	23	22

A partir da comparação do valor mínimo de T ($T=22$) com o T crítico é possível verificar se a hipótese nula é aceita ou rejeitada. A tabela abaixo apresenta os valores de T crítico de acordo com o tamanho da amostra:

Tabela 8 – Tabela para o Wilcoxon T teste

α	n								
	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0,10	1	2	4	6	8	11	14	17	21
0,05		1	2	4	6	8	11	14	17
0,02			0	2	3	5	7	10	13
0,01				0	2	3	5	7	10

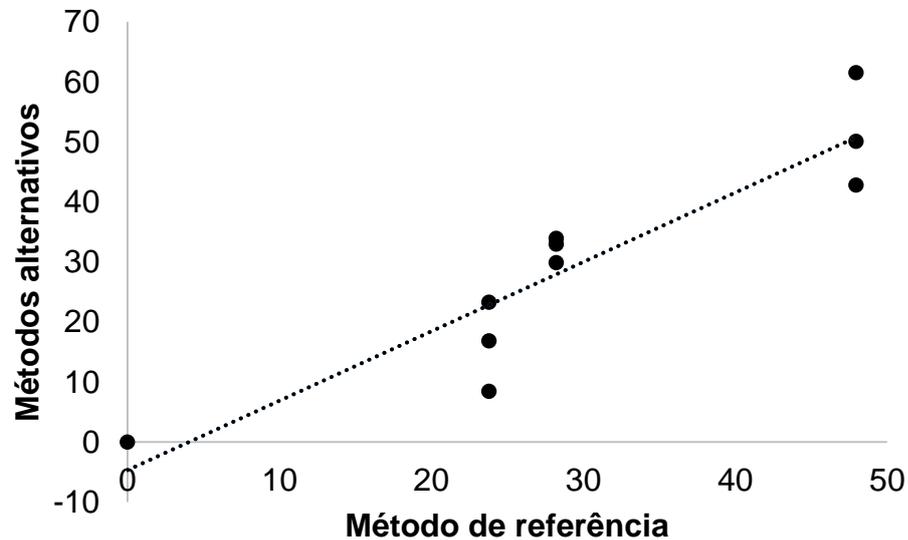
Fonte: (MASSART, et al, 1988)

Se o valor calculado de T é igual ou menor que o T crítico, então, a hipótese nula é rejeitada (MASSART, et al, 1988). Com análise dos dados verifica-se que o menor T calculado é igual a 22, enquanto que para um número de amostras igual a nove ($n=9$) e um alfa de 0,005, o T crítico possui um valor de 6. Portanto, a hipótese nula deve ser aceita e infere-se que não existe diferença entre as porcentagens de enxofre total nas frações obtidas pelo método de referência e pelos métodos alternativos. Além do mais, destaca-se que para este resultado há apenas 5% de probabilidade da hipótese nula estar sendo aceita, quando na verdade a hipótese alternativa estaria correta. Estas informações corroboram para o fato de que a redução das quantidades de reagentes e solventes orgânicos utilizados nos métodos A, B e C ainda manterem a sensibilidade conforme a metodologia de referência.

Outra forma de analisar a correlação entre os métodos é por meio de uma regressão linear, na qual os valores obtidos pelos procedimentos alternativos são plotados com os resultados do procedimento de referência. Ou seja, os valores das porcentagens de enxofre total obtidas pelos métodos alternativos são tratados como variável (y) e as porcentagens de enxofre total provenientes do método de referência são estabelecidas como a variável (x).

O gráfico abaixo representa a regressão linear entre as porcentagens de enxofre total obtidas pela metodologia de referência e as metodologias alternativas:

Gráfico 2 - Regressão linear entre os resultados do método de referência e os resultados dos métodos alternativos.



A regressão linear dos dados possui a seguinte equação da reta:

$$y = 1,1558x - 4,6598$$

$$r = 0,9161$$

O coeficiente angular da reta é igual a 1,1558, este valor representa o coeficiente angular da reta tangente, o qual pode ser convertido no ângulo da reta, isto é, calculando-se o arco tangente de 1,1558.

$$\tan^{-1} 1,1558 = 49,13^\circ$$

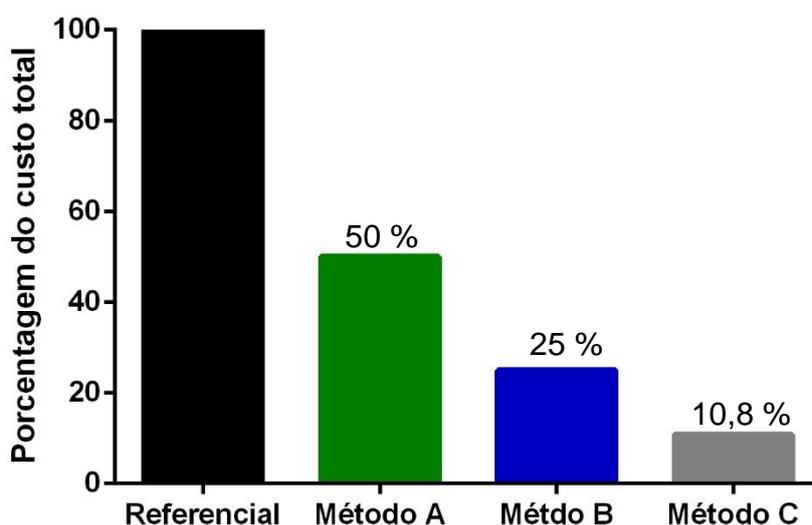
Ao realizar a regressão linear supõem-se que o método de referência é livre de erros (MASSART, et al, 1988). O coeficiente de correlação (r) está entre -1 e +1, sendo que o máximo de correlação, $|r(x, y)| = 1$, é obtido quando o valor da variável (y) está perfeitamente correlacionado de modo a linear com a outra variável (x), logo, $y = ax$. Neste trabalho, obteve-se o coeficiente de correlação de 0,9161, tal resultado indica que existe uma relação linear entre as porcentagens de enxofre total nas classes de compostos obtidos por meio de método de referência e os métodos alternativos. Além do mais, quando as variáveis (x) e (y) estão perfeitamente correlacionadas, isto é, $r = 1$, constata-se que ângulo da reta tangente é igual a 45° .

$$\tan^{-1} 1 = 45^\circ$$

Conseqüentemente, verifica-se que o ângulo de $49,13^\circ$ é outro fator que corrobora para a boa correlação linear entre o método de referência e o método analítico.

Por fim, realizou-se uma análise de custo comparando-se os gastos com reagentes e solventes utilizado para o método de referência e as metodologias A, B e C. O gráfico abaixo apresenta a porcentagem do custo total dos métodos alternativos em relação a metodologia de referência:

Gráfico 3 – Comparação dos custos para o método de referência e os métodos alternativos.



O custo de uma análise química depende de muitos fatores, sendo a maior parte dependente da natureza do procedimento analítico, uma vez que demanda o uso de laboratório, instrumentos, reagentes químicos e recursos pessoais (MASSART, et al, 1988). Neste contexto, a análise do gráfico acima permite observar a redução dos custos de maneira proporcional à redução da massa de reagentes químicos e volumes de solventes, por exemplo, a metodologia C na qual utiliza apenas 10% das quantidades iniciais de reagentes e solventes do método de referência proporcionou um custo de apenas de 10,8% em relação ao gasto total para a execução do método de referência. Estes resultados também pode ser em visualizados em questão de valores expresso em dólares no apêndice A.

Além disso, deve-se considerar que o fato de reduzir as quantidades de reagentes e solventes em 10% em relação a quantidade inicial (método C) e, ainda

assim, ser mantida a sensibilidade a metodologia, apresenta um outro aspecto vantajoso. Pois, nestas condições, há também a minimização na geração de resíduos prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana, por exemplo, o tolueno que apesar de apresentar baixa polaridade, sua massa molecular pequena faz com que seja solúvel em água até certas concentrações, o que afeta o comportamento químico do solo e da água subterrânea (BARON, 2014). Aliás, assim como outros solventes orgânicos utilizados no método adaptado de Payzant, o tolueno é um composto lipossolúvel, e se acumula nos tecidos gordurosos e possui a capacidade de interagir com estruturas lipídicas como a membrana celular causando sua desconfiguração, o que torna substâncias desse tipo perigosas para o organismo.

Portanto, ao avaliar as metodologias alternativas ao método adaptado de Payzant, se faz necessário examinar as vantagens ambientais e para saúde humana que os procedimentos proporcionam, visto que por minimizarem o uso de solventes orgânicos considerados tóxicos e a geração de resíduos, estes métodos contemplam objetivos da química verde como a diminuição do uso de solventes e materiais auxiliares, tal como o desenvolvimento de uma química segura para a prevenção de acidentes.

5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de novos materiais ou mesmo o entendimento sobre o comportamento químico de macroestruturas demandam metodologias analíticas e ferramentas de análises adequadas para tal fim, neste contexto, o cimento asfáltico apresenta-se como uma matriz desafiadora para a compreensão de sua estrutura química devido a diversidade de moléculas complexas que o compõem, assim como, possíveis interações entre estas que influenciam características físicas do asfalto.

Nesse sentido, constata-se a importância do desenvolvimento de metodologias para o preparo de amostras de cimento asfáltico, visto que a complexidade do material necessita de uma série de etapas para converter a amostra de cimento asfáltico em uma parte representativa e adequada para análise química. Desta maneira, a metodologia de fracionamento da amostra asfáltica em classes de acordo com as espécies de enxofre proposta por Payzant apresenta a possibilidade de obter um conjunto de compostos semelhantes entre si, sendo este já um indicativo sobre as características químicas do asfalto,

Entretanto, o método baseado na proposta de Payzant demanda uma grande quantidade de reagentes químicos e solventes orgânicos, além de uma sequência de etapas experimentais e tempo para a execução do procedimento. Portanto, as metodologias alternativas descritas neste trabalho conseguem manter a sensibilidade do método adaptado de Payzant em relação a porcentagem total de enxofre obtidas ao final do preparo da amostra asfáltica, além de proporcionar a redução das quantidades de solventes e reagentes químicos para que os custos, tempo de análise e geração de resíduos minimizassem, sendo possível obter uma metodologia menos agressiva ao meio ambiente a saúde humana, isto é, que contemple alguns dos objetivos da química verde.

Por fim, destaca-se o uso do teste de significância não paramétrico Wilcoxon T-test , o qual permite estabelecer se há ou não diferença estatística entre a porcentagem de enxofre total nas frações obtidas pelas metodologias alternativas e o método de referência. Neste sentido, ressalta-se que os resultados apresentados não são estatisticamente diferentes dos resultados obtidos pelo o método referência e estão linearmente correlacionados, tal observação contribui para aplicação dos métodos alternativos no preparo das amostras asfálticas, visto que a sensibilidade do método é mantida com redução do consumo de reagentes e o tempo de análise.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

A redução das quantidades de reagente e solventes utilizados no método de preparo da amostra asfáltica adaptado de Payzant permite a projeção de estudos futuros, como o aumento do número de amostras utilizadas nas metodologias alternativas propostas, deste modo, será possível a aplicação de testes de significância paramétricos, visto que estes fornecem menores probabilidades de erro nos testes de hipóteses.

Outro aspecto interessante de pesquisa seria a substituição de alguns solventes orgânicos prejudiciais ao meio ambiente utilizados no preparo de amostras asfálticas, como é o caso do tolueno e o metanol, por líquidos iônicos capazes de gerar os mesmos resultados que os solventes originais. Neste caso há necessidade de maior tempo de investigação para otimizar o procedimento e avaliar os dados em relação a metodologia de referência.

Além do mais, as classes de compostos saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofênicos podem ser exploradas de modo que seja possível determinar estruturas químicas que confirmem sua separação em grupos, tal como realizado por Payzant, esta análise química poderá ser realizada com a técnica de cromatografia gasosa ou por meio de outras técnicas como a cromatografia líquida de alta eficiência e espectrometria de massas. Ressalta-se que para aplicação destes procedimentos o uso de reagentes padrões é essencial para confirmar o fracionamento em espécies de enxofre.

Por fim, entender a complexidade estrutural do asfalto e as interações entre as moléculas que o compõem é fundamental para estabelecer a relação entre a composição química e as propriedades físicas do cimento asfáltico, visto que desta maneira é possível diagnosticar aspectos estruturais do CAP suscetíveis a melhorar a qualidade do material. Portanto, o desenvolvimento de metodologias que proporcionem a determinação de parâmetros ou marcadores químicos presentes em uma matriz asfáltica contribuem para o esclarecimento acerca da natureza e qualidade do asfalto.

7 REFERÊNCIAS

ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. **Accounts of Chemical Research**. v. 35, p. 686-694, 2002.

BASTIDAS, J. G. **Asfaltos e misturas modificadas com materiais alternativos**. 2017. 206 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

BARON, N. C. **Identificação e caracterização de fungos melanizados com potencial de degradação de tolueno**. 2014. 113 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2014.

BAVA, Yanina B. et al. Speciation of sulphur in asphaltenes and resins from Argentinian petroleum by using XANES spectroscopy. **Fuel**, v. 256, nov. 2019.

BERNUCCI, et al. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2006. 504 p.

BERTOL, A. P. L. **Determinação experimental de parâmetros atômicos associados à emissão de raio X induzida por partículas**. 2017. 172 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

CARVALHO, L. M. de et al. Distribution of sulfur compounds in Brazilian asphalt cements and its relationship to short-term and long-term aging processes. **Construction And Building Materials**, v. 117, p.72-79, ago. 2016.

COLELHO, C. D. **Influência dos parâmetros de preparação de amostras na análise química elementar de minerais por fluorescência de raios x**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001

CORRÊA, A. G. **Química verde: fundamentos e aplicações**. 5. v. São Carlos: EdUFSCar, 2009. 172 p.

CRAVO, M. C. C. **Efeitos do Envelhecimento Térmico e Fotoquímico em Ligantes Asfálticos, Mástique e Matriz de Agregados Finos**. 2016. 251 f. Tese (Doutorado) – Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

DHARA, S.; MISRA, N. I.. Elemental characterization of nuclear materials using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 116, p.31-43, jul. 2019. Elsevier BV.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. v. 1. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

FERRRETI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7. 2009.

GUARDIA, M.; ARMENTA, S. **Green analytical chemistry: theory & practice**, in: *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. 57. Elsevier, 2011.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Tradução de Jairo Bordinhão [et al.]. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KOTZ, J. C. **Química Geral e reações químicas**. v. 2. 1 ed. São Paulo: Cengage, 2009.

LUCENA, C. C. **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros**. 2005. 163 f. Tese (doutorado) – Curso de Pós Graduação em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

MACIEL, Edvaldo Vasconcelos Soares et al. New materials in sample preparation: Recent advances and future trends. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, v. 119, out. 2019.

MASSON, J-f.; PELLETIER, L.; COLLINS, P.. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 6, p.1034-1041, 2000.

MARCO, B. A. et al. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, n. 1, p.1-8, jan. 2019.

MASSART, D. L., et al. **Chemometrics: a textbook**. v. 2. Elsevier Science Publisher B. V.: Amsterdam, 1988.

MULLINS, Oliver C.. The Modified Yen Model†. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p.2179-2207, 15 abr. 2010. American Chemical Society (ACS).

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G.. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**, [s. v. 24, n. 4, p.531-539, ago. 2001.

PAYZANT, J. D.; MOJELSKY, T. W.; STRAUSZ, O. P. Improved methods for the selective isolation of the sulfide and thiophenic classes of compounds from petroleum. **Energy & Fuels**, v. 3, n. 4, p.449-454, jul. 1989. American Chemical Society (ACS).

SANTA'ANA, C. S. **Especiação de compostos de enxofre, níquel e vanádio em cimentos asfáltico de petróleo (CAP) e sua relação com os processos de envelhecimento**. 2015. 148 f. Tese (doutorado) – Curso de Pós Graduação em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

SILVA, S. L. **Contribuição ao Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos. Influência da Adição de Polímeros e Comportamento Frente à Radiação.** 2005. 155 F. Tese (doutorado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PAHLAVAN, Farideh et al. Investigating molecular interactions and surface morphology of wax-doped asphaltenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 18, n. 13, p.8840-8854, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da Química Analítica**, ed. 9. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SUN, X. et al. Rapid and simultaneous determination of physical and chemical properties of asphalt by ATR-FTIR spectroscopy combined with a novel calibration-free method. **Construction And Building Materials**, v. 230. jan. 2020.

YEN, T. F. **Present Satus of the Structure of Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications.** Preprints of ACS Symposium on Advances in Analysis of Petroleum and its Products, 1972.

ZHANG, Liqun; GREENFIELD, Michael L.. Effects of Polymer Modification on Properties and Microstructure of Model Asphalt Systems. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 5, p.3363-3375, 17 set. 2008. American Chemical Society (ACS).

8 APÊNDICE

APÊNDICE A - COMPARAÇÃO DOS CUSTOS ENTRE OS MÉTODOS ALTERNATIVOS E O MÉTODO DE REFERÊNCIA.

Reagente	Qty.	\$ (dólares)	R\$ (reais)	CAS	REFERÊNCIA	Método A	Método B	Método C
Periodato	25g	98,60	770,00	65201-77-6	0,59	0,30	0,15	0,06
Ácido cloroperbenzóico	25g	37,00	378,00	937-14-4	2,22	1,11	0,56	0,22
Tetrahydroaluminato de lítio 95%	25g	55,20	602,00	16853-85-3	1,10	0,55	0,28	0,11
Bicarbonato de sódio ACS reagent, ≥99.7%	1 Kg	69,10	354,00	144-55-8	0,17	0,09	0,04	0,02
Tiosulfato de sódio ACS reagent, ≥99.5%	500g	58,40	267,00	10102-17-7	0,35	0,18	0,09	0,04
Silica em gel granular, 0.2-1 mm	1 Kg	74,20	579,00	112926-00-8	31,16	15,58	7,79	3,12
Tolueno ACS reagent, ≥99.5%	1 L	68,60	312,00	108-88-3	40,13	20,07	10,03	4,01
Pentano reagent grade, 98%	1L	76,70	260,00	109-66-0	76,70	38,35	19,18	7,67
Metanol for analysis ACS reagent, ≥99.8%	1L	51,40	110,00	67-56-1	8,02	4,01	2,01	0,80
Éter etílico for analysis EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur	1L	118,00	251,00	60-29-7	5,90	2,95	1,48	1,48
Dioxano ACS reagent, ≥99.0%	1L	153,00	583,00	123-91-1	3,06	1,53	0,77	0,77
TOTAL					169,4	84,7	42,35	18,28

Valores consultados em 31 de outubro de 2019