

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**William Cristiano Lorenzoni**

**ESTUDO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM  
CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO VIRGEM E ENVELHECIDO**

**Santa Maria, RS  
2019**

**William Cristiano Lorenzoni**

**ESTUDO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM  
CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO VIRGEM E ENVELHECIDO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS  
2019

Lorenzoni, William Cristiano  
Estudo de compostos voláteis de Níquel e Vanádio em  
cimento asfáltico de petróleo virgem e envelhecido /  
William Cristiano Lorenzoni.- 2019.  
75 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2019

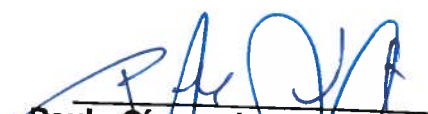
1. Cimento asfáltico de petróleo 2. Níquel 3. Vanádio  
4. Envelhecimento 5. Compostos voláteis I. do  
Nascimento, Paulo Cícero II. Título.

**William Cristiano Lorenzoni**

**ESTUDO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM  
CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO VIRGEM E ENVELHECIDO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

**Aprovado em 22 de março de 2019:**

  
\_\_\_\_\_  
**Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
**Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)**

  
\_\_\_\_\_  
**Simone Noremborg Kunz, Dra. (UNIPAMPA)**

Santa Maria, RS  
2019

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família e todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui. Todo o meu esforço e dedicação foi por vocês!*

## AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho só foi possível graças ao suporte, compreensão, amizade e empenho de diversas pessoas que fizeram parte da minha caminhada até o presente momento. Agradeço a todos que de alguma forma, por mais singela que fosse, contribuíram para a conclusão de mais essa importante etapa em minha vida. De maneira especial, agradeço:

- A meus pais Eliane e Paulo, meu irmão Daniel e o restante de minha família, por todo o carinho, motivação e apoio incondicional que me foi proporcionado em todos os momentos;

- A Jhovana por todos os conselhos, carinho, companheirismo além dos sonhos e objetivos compartilhados;

- A meu orientador Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, pela boa orientação, parceria, disposição para auxiliar e ensinar desde a graduação;

- Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho pelas contribuições, parceria e ensinamentos também desde a graduação;

- A banca Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone NoreMBERG Kunz pelas contribuições e ensinamentos;

- A toda equipe e colegas do LACHEM que estiveram presentes em meu dia-a-dia, contribuindo para o meu desenvolvimento, para que a realização deste trabalho fosse possível e tornando essa longa caminhada mais leve e alegre;

- Aos demais amigos, colegas, funcionários, docentes e servidores que de algum modo contribuíram para tornar possível a conclusão de mais essa etapa;

- A Universidade Federal de Santa Maria pela estrutura e oportunidade disponibilizadas;

- A CAPES pelo fornecimento da bolsa durante todo o período de pesquisa;

- Ao CENPES – PETROBRAS por financiar o projeto além de fornecer as amostras, tornando possível este trabalho;

- A Évelyn e ao GEPPASV pelas contribuições e auxílio durante este trabalho.

"Education is the most powerful weapon which  
you can use to change the world."

(Nelson Mandela)

## RESUMO

### ESTUDO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO VIRGEM E ENVELHECIDO

AUTOR: William C. Lorenzoni

ORIENTADOR: Paulo Cícero do Nascimento

Dentre os heteroátomos presentes no petróleo, o Níquel e Vanádios se destacam por serem os metais mais abundantes. Sendo assim, estes podem ser encontrados em grandes quantidades em derivados do petróleo, como o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). A presença de compostos desses metais nas matrizes asfálticas é importante para traçar a origem geológica do óleo cru, assim como a migração e a maturação, além de possuir interferência em processos de fracionamento, corrosão e de poluição ambiental. Também podemos relacionar a presença destes compostos com problemas de saúde ocupacional, visto que alguns possuem conhecido potencial carcinogênico e mutagênico. Neste trabalho, fluorescência de raios X por energia dispersiva (ED XRF) e espectrometria de absorção atômica de alta resolução por fonte contínua (HR CS AAS) foram usadas para investigar compostos de Ni e V presentes em cimentos asfálticos virgens e envelhecidos de diferentes refinarias do Brasil visando o mínimo preparo da amostra. Primeiro, o teor total destes metais foi determinado na matriz virgem por ED XRF com uma simples diluição da amostra em tolueno. Em seguida, o mesmo procedimento foi empregado nas amostras envelhecidas submetidas ao Rolling Thin Film Sample Test (RTFOT) e ao SUNTEST®. Finalmente, a fração volátil de Ni e V foram extraídas com o auxílio de um Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) desenvolvido em nosso grupo de trabalho e quantificada por HR CS AAS. Os resultados mostraram uma variação apreciável no teor desses metais após o processo de envelhecimento, com o vanádio apresentando as perdas mais consideráveis tanto após o envelhecimento quanto na forma volátil. Os resultados obtidos fornecem um parâmetro importante com relação à melhor fonte de petróleo bruto para a obtenção do cimento asfáltico a ser aplicado em processos de pavimentação reduzindo assim os problemas ambientais e de saúde ocupacional.

Palavras-chave: Cimento asfáltico de petróleo. Níquel. Vanádio. Envelhecimento.

Compostos voláteis.



## ABSTRACT

### STUDY OF NICKEL AND VANADIUM VOLATILE COMPOUNDS IN VIRGIN AND AGED ASPHALT CEMENTS

AUTHOR: William Cristiano Lorenzoni  
ADVISOR: Paulo Cícero do Nascimento

Among the heteroatoms present in petroleum, nickel and vanadium are the most abundant metals. Thus, these can be found in large quantities in petroleum derivatives, such as Asphaltic Petroleum Cement (APC). The presence of these metals compounds in the asphalt matrices is important to trace the geological origin of the crude oil, as well as the migration and maturation, besides having interference in the processes of fractionation, corrosion and environmental pollution. We can also relate the presence of these compounds with occupational health problems, since some have a known carcinogenic and mutagenic potential. In this work, Energy Dispersive X-ray Fluorescence (ED XRF) and High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry (HR CS AAS) were used to investigate Ni and V compounds present on virgin and aged asphalt cements from different refineries of Brazil aiming the minimum sample preparation. First, the total content of these metals was determined in the virgin matrix by ED XRF with a simple sample dilution in toluene. Then the same procedure was employed on the aged samples submitted to the Rolling Thin Film Sample Test (RTFOT) and the SUNTEST®. Finally, the volatile fraction of Ni and V were extracted with the support of a device for extraction and collection (DEC) developed in our work group and quantified by HR CS AAS. The results showed an appreciable variation in these metals content after the aging process with vanadium presenting the most considerable losses both after the aging and in volatile form. The obtained results give an important parameter related to the best crude oil source used to obtain the asphalt cement for paving processes, this way reducing the environmental and occupational problems.

Keywords: Asphaltic petroleum cements. Nickel. Vanadium. Aging. Volatile compounds.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Lago de cimento asfáltico natural. ....	17
Figura 2 – Esquema simplificado do processo de destilação do petróleo. ....	18
Figura 3 – Modelo de micelas de Yen. ....	21
Figura 4 – a) Maltenos, b) Asfaltenos. ....	22
Figura 5 – Macroциclo tetrapirrólico. ....	23
Figura 6 – Estrutura do complexo hemo b. ....	24
Figura 7 – Estrutura da clorofila a. ....	24
Figura 8 – Octaetil-porfirina de níquel (II) – (NiOEP) e Octaetil-porfirina óxido de vanádio (IV) – (VOOEP). ....	25
Figura 9 - Tetrafenil-porfirina de níquel (II) – (NiTPP) e Tetrafenil-porfirina óxido de vanádio (IV) – (VOTPP). ....	26
Figura 10 – Representação do princípio da técnica de fluorescência de raios X. ....	30
Figura 11 – Índice de envelhecimento do ligante asfáltico em diversas etapas da vida útil de um pavimento. ....	32
Figura 12 – Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento RTFOT. ....	33
Figura 13 – Equipamento utilizado na simulação de envelhecimento UV adaptado para uso em asfaltos. ....	34
Figura 14 – Localização e denominação das refinarias de petróleo brasileiras da Petrobras que produzem asfalto. ....	37
Figura 15 – Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução por fonte contínua equipado com amostrador automático. ....	38
Figura 16 – Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva. ...	39
Figura 17 – Celas de polietileno equipadas com película polimérica para análises por fluorescência de raios X. ....	44
Figura 18 – Dispositivo de Extração e Coleta (DEC). ....	46
Figura 19 – Uso de paládio para evitar a perda de compostos voláteis de Ni. ....	49
Figura 20 – Uso de paládio para evitar a perda de compostos voláteis de V. ....	50
Figura 21 – Curvas de pirólise e atomização para Ni. ....	51
Figura 22 – Curvas de pirólise e atomização para V. ....	51
Figura 23 – Solubilidade das porfirinas de Ni e V em diversos solventes. ....	57
Figura 24 – Frasco lavador de gases (no qual se baseou o recipiente principal). ....	58

Figura 25 – Sistema pré-DEC (versão 1) em funcionamento com um trap.....	59
Figura 26 – Sistema pré-DEC versão final.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo.....	19
Tabela 2 – Descrição do programa de temperatura para determinação de Ni por HR-CS-GS AAS.....	41
Tabela 3 – Descrição do programa de temperatura para determinação de V por HR-CS-GS AAS. ....	42
Tabela 4 – Faixa linear, equação de reta e r para determinação de Ni e V. ....	52
Tabela 5 – LD e LQ para determinação de Ni e V. ....	53
Tabela 6 – Precisão intra-dia para determinação de Ni e V. ....	54
Tabela 7 – Precisão inter-dia para determinação de Ni e V. ....	54
Tabela 8 – Recuperação de metaloporfirinas de Ni e V para exatidão. ....	55
Tabela 9 – Extração dos padrões de Ni e V na forma catiônica e porfirínica no DEC (90°C por 1 hora). ....	56
Tabela 10 – Recuperação dos padrões de metaloporfirinas extraídas nos sistemas DEC e pré-DEC (150°C durante 1 hora).....	61
Tabela 11 – Teor total de Ni e V em quatro amostras de CAP virgens. ....	62
Tabela 12 – Teores de Ni e V em quatro amostras de CAP envelhecidas pelos métodos RTFOT + SUNTEST. ....	64
Tabela 13 – Extração de voláteis x tempo para amostra genérica de CAP. ....	65
Tabela 14 – Extração de voláteis x tempo para amostra genérica (2) de CAP. ...	66
Tabela 15 – Perdas de Ni e V na forma volátil em relação às perdas totais desses metais. ....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>APC</b>	Aphaltic petroleum cement
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>CAP</b>	Cimento Asfáltico de Petróleo
<b>CENPES</b>	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
<b>DEC</b>	Dispositivo de Extração e Coleta
<b>EDXRF</b>	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
<b>FAAS</b>	Flame Atomic Absorption Spectrometry
<b>GFAAS</b>	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>NiOEP</b>	2,3,7,8,12,13,17,18- Octaetil-21H,23H-Porfirina de Níquel (II)
<b>NiTPP</b>	5,10,15,20-Tetrafenil-21H,23H-Porfirina de Níquel (II)
<b>PETROBRAS</b>	Petróleo Brasileiro S. A.
<b>RSD</b>	Relative Standard Deviation
<b>RTFOT</b>	Rolling Thin Film Oven Test
<b>SDD</b>	Silicon Drift Detector
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>VOOEP</b>	2,3,7,8,12,13,17,18- Octaetil-21H,23H-Porfirina Óxido de Vanádio (IV)
<b>VOTPP</b>	5,10,15,20-Tetrafenil-21H,23H-Porfirina Óxido de Vanádio (IV)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
3.1 O ASFALTO.....	17
3.2 COMPOSTOS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM MATRIZES ASFÁLTICAS DERIVADAS DE PETRÓLEO.....	22
3.3 DETERMINAÇÕES DE COMPOSTOS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM CAP POR GF-AAS.....	28
3.4 DETERMINAÇÕES DE COMPOSTOS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM CAP POR ED-XRF.....	29
3.5 ENVELHECIMENTO DO CAP .....	31
<b>3.5.1 Envelhecimento do CAP em curto prazo</b> .....	<b>33</b>
<b>3.5.2 Envelhecimento do CAP por radiação UV (longo prazo)</b> .....	<b>34</b>
3.6 CLASSIFICAÇÃO DO CAP .....	35
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
4.1 AMOSTRAS E PREPARO DE AMOSTRAS.....	36
4.2 INSTRUMENTAÇÃO .....	38
4.3 MATERIAIS .....	39
4.4 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	40
4.5 PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	40
<b>4.5.1 Determinação de Ni e V voláteis por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)</b> .....	<b>40</b>
<b>4.5.2 Validação do método</b> .....	<b>42</b>
<b>4.5.3 Determinação de Ni e V totais por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED XRF)</b> .....	<b>44</b>
<b>4.5.4 Preparo das soluções analíticas a partir dos padrões</b> .....	<b>45</b>
<b>4.5.5 Utilização do DEC para extração de metais (Ni e V) voláteis e análise por HR-CS ASS</b> .....	<b>45</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>48</b>
5.1. METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE Ni E V EM CAP POR ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE .....	48
<b>5.1.1 Otimização</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1.2 Validação</b> .....	<b>52</b>

5.2. ESTUDO DA VOLATILIDADE DE Ni E V VERSUS SEUS RESPECTIVOS COMPOSTOS PORFIRÍNICOS .....	55
5.3. DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PRÉ-DEC .....	57
5.4. DETERMINAÇÃO DE Ni E V TOTAIS NAS AMOSTRAS DE CAP .....	62
<b>5.4.1 Amostras virgens .....</b>	<b>62</b>
<b>5.4.2 Amostras envelhecidas.....</b>	<b>63</b>
5.5 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLÁTIL DE Ni E V NAS AMOSTRAS DE CAP .....	65
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>68</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), que é o asfalto derivado de petróleo obtido nas refinarias destinado à pavimentação, constitui-se de uma mistura química complexa de hidrocarbonetos de elevada massa molecular com heteroátomos e outras moléculas orgânicas. Esses compostos são constituídos principalmente de carbono e hidrogênio, além de outros elementos como o enxofre, oxigênio, nitrogênio e alguns metais, dentre os quais se destacam o níquel e o vanádio. Esses últimos são os metais presentes em maior quantidade na matriz asfáltica e ocorrem majoritariamente na forma de complexos orgânicos solúveis (ZHAO et al., 2015).

A importância de se estudar esses metais está no fato de que os mesmos apresentam influência direta na qualidade do ligante asfáltico. É reportada na literatura a relação direta de níquel e vanádio com o envenenamento de catalisadores utilizados no beneficiamento do petróleo, com processos oxidativos que causam o envelhecimento do produto final e contribuição para reações indesejadas durante o processo de refino (SILVA et al., 2007).

Durante a aplicação do CAP o mesmo é submetido a altas temperaturas, o que ocasiona a emissão de fumos (compostos voláteis), onde diversos estudos já reportaram a presença de metais pesados, majoritariamente Ni e V. Sabe-se que o Ni pode ser carcinogênico e mutagênico enquanto o V apresenta-se como agente de corrosão. Assim, torna-se clara a importância de um estudo mais detalhado dessas emissões, tanto da quantidade, quanto da forma em que esses metais se apresentam. Ambos estarão diretamente envolvidos na saúde ocupacional dos trabalhadores e na poluição ambiental (BIEBER et al., 1960).

Silva et al. (2006) afirmam que os métodos de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS), absorção atômica por chama (F AAS) e técnicas que envolvem plasma indutivamente acoplado (ICP), apresentam-se como as melhores alternativas na determinação de metais traço em matrizes derivadas de petróleo. Como o CAP é uma matriz complexa, rica em compostos orgânicos que contém carbono, os mesmos podem causar interferências no plasma nas técnicas de ICP. Já a F AAS apresenta baixa sensibilidade e limites de detecção na ordem de mg/L. Sabendo-se disso, a técnica de GF AAS apresenta-se como a mais adequada para as determinações elementares nesse tipo de matriz, por apresentar menor interferência em relação aos



aspectos físicos da matriz e melhores limites de detecção (na ordem de  $\mu\text{g/L}$ ).

A caracterização das amostras de cimento asfáltico antes e após envelhecimento quanto aos compostos de Ni e V, pode trazer informações importantes para um melhor entendimento dos processos que ocorrem durante o envelhecimento do pavimento. Isso possibilitará o desenvolvimento de asfaltos de melhor qualidade e de maior resistência. Por fim, é importante ressaltar que a indicação da origem geológica do CAP pode ser feita mediante análise da razão V/Ni na amostra virgem.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar as emissões de compostos voláteis de níquel e vanádio, bem como a caracterização quanto aos teores totais presentes em amostras CAP virgem e envelhecido (mediante a ação de temperatura e radiação ultravioleta), a fim de obter-se um panorama geral do comportamento desses metais durante esses processos de envelhecimento, ajudando a elucidar as transformações químicas que ocorrem na matriz asfáltica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um pré-DEC (dispositivo de extração e coleta) em vidro a fim de facilitar a visualização do processo e obterem-se melhores rendimentos de extração;
- Investigar o comportamento dos metais Ni e V frente a seus derivados porfirínicos quanto à possibilidade de extração/emissão da matriz asfáltica;
- Revalidar uma metodologia para determinação de Ni e V por GF AAS já desenvolvida no grupo de pesquisa e posterior aplicação na determinação dos teores voláteis dos mesmos em amostras de CAP brutas;
- Estudar a relação de compostos de Ni e V em amostras reais antes e após processos de envelhecimento propondo possíveis explicações para o comportamento evidenciado.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 O ASFALTO

O asfalto, também conhecido como cimento asfáltico de petróleo (CAP) é um ligante proveniente da destilação do petróleo que atende às especificações para pavimentação. Apresenta-se semissólido a baixas temperaturas, visco-elástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas. Dentre as suas propriedades destacam-se a impermeabilidade à água, a capacidade de ser moldado (altas temperaturas) e sua baixa reatividade (BERNUCCI et al., 2008).

É importante ressaltar que o termo asfalto é popularmente utilizado para designar o conjunto de materiais aplicados na pavimentação. Sendo este uma mistura entre cimentos asfálticos de petróleo com agregados de matéria mineral (FARAH, 2015).

Durante muito tempo o CAP foi encontrado de forma natural em “lagos”, conforme mostrado na Figura 1, formados a partir de depósitos de petróleo que migraram para a superfície e que após processos naturais de volatilização de algumas de suas frações resulta em um material betuminoso (BERNUCCI et al., 2008). Porém o aumento da demanda de rodovias em bom estado e a ascensão do transporte automobilístico incentivou o uso extensivo do asfalto como pavimento. E esta demanda só foi atendida quando a produção do cimento asfáltico começou a ser realizada através da destilação de petróleo (REDELIUS E SOENEN, 2015).

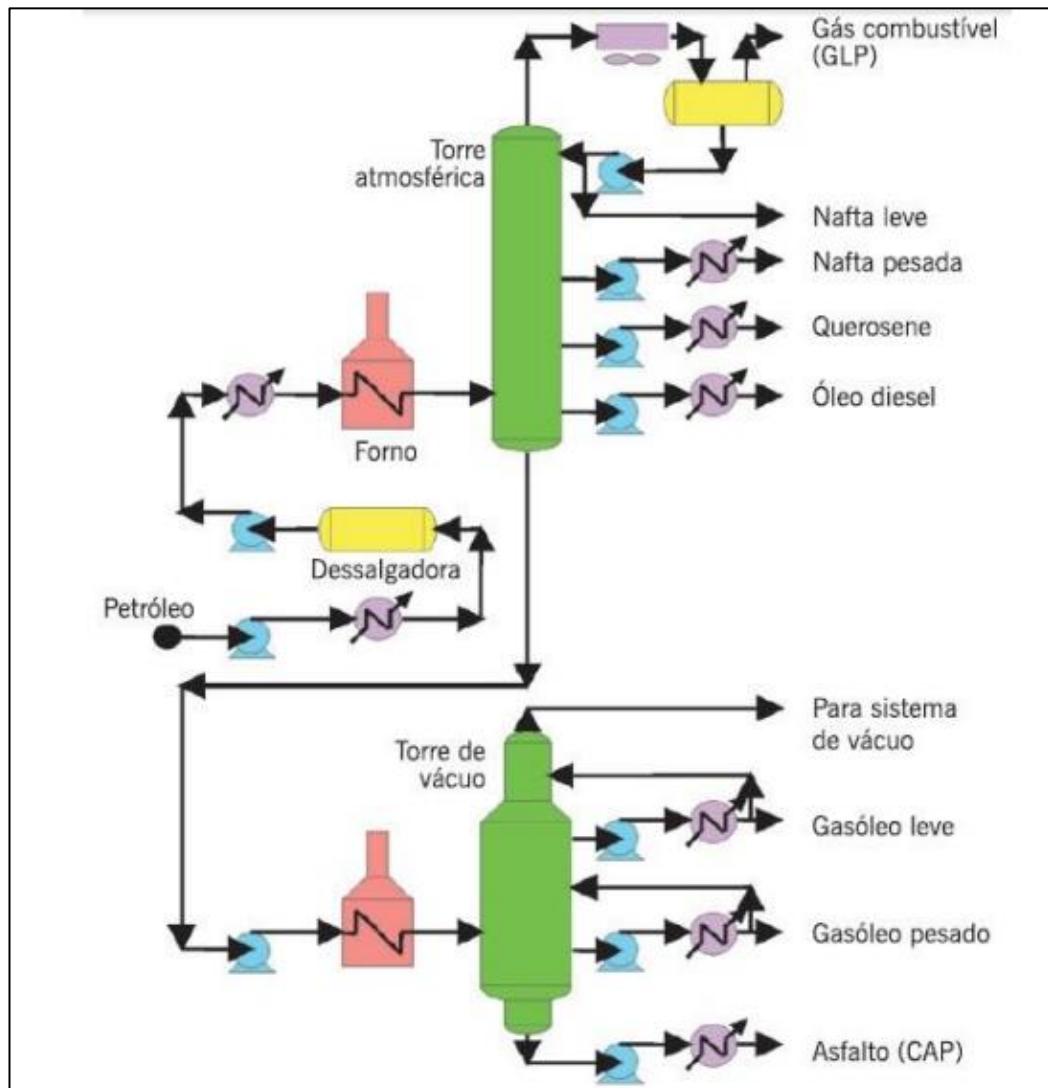
Figura 1 – Lago de cimento asfáltico natural.



Fonte: FLICKR (2012).

Atualmente, no Brasil, o CAP é obtido através da destilação do petróleo bruto. Inicialmente é realizada uma destilação a pressão atmosférica a fim de separar as frações mais leves, como gás liquefeito de petróleo, nafta, querosene e gasóleo. O resíduo deste primeiro processo (obtido na base da torre) é submetido a uma destilação a vácuo, que evita a decomposição dos componentes do petróleo. Com este processo são removidas as frações mais pesadas como gasóleos de vácuo e lubrificante, e finalmente, o resíduo gerado nesta segunda destilação é classificado como asfalto (SPEIGHT, 2002; FARAH, 2015) a Figura 2 apresenta de forma simplificada a produção de asfalto através da destilação de petróleo.

Figura 2 – Esquema simplificado do processo de destilação do petróleo.



Fonte: BERNUCCI et al. (2008).

Mundialmente, a composição química dos petróleos dos quais se origina o CAP é variável conforme o ambiente geográfico. Sendo assim, os asfaltos resultantes da sua destilação também possuem composições distintas. Além disso, as plantas industriais muitas vezes utilizam misturas de petróleo no refino e produção de asfalto o que contribui ainda mais para a diversidade de composição dos mesmos (BERNUCCI et al., 2008).

O petróleo é formado por uma grande variedade de compostos químicos e separá-los em componentes puros é impossível. Entretanto, o petróleo é separado em frações típicas, de acordo com a temperatura de ebulição dos compostos constituintes, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo.

Fração	Composição	Temperatura de ebulição (°C)	Usos
<b>GN (gás natural)</b>	C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub>	40	Gás combustível.
<b>GLP (gás liquefeito de petróleo)</b>	C <sub>3</sub> a C <sub>5</sub>	40	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
<b>Nafta</b>	C <sub>6</sub> a C <sub>10</sub>	40 a 180	Solventes, gasolina.
<b>Querosene</b>	C <sub>11</sub> a C <sub>12</sub>	180 a 230	Iluminação, Combustível aviões.
<b>Gasóleo leve</b>	C <sub>13</sub> a C <sub>17</sub>	230 a 300	Óleo diesel, fornos.
<b>Gasóleo Pesado</b>	C <sub>18</sub> a C <sub>25</sub>	300 a 400	Óleos lubrificantes, óleos combustíveis, parafinas.
<b>Lubrificantes</b>	C <sub>26</sub> a C <sub>38</sub>	400 a 520	Óleos lubrificantes.
<b>Resíduo</b>	C <sub>38+</sub>		Asfalto, piche, impermeabilizantes

Fonte: THOMAS (2001); GUARÇONI (2009).

Os hidrocarbonetos constituem cerca de 90-95% dos cimentos asfálticos de petróleo, possuindo moléculas com entre 20 e 120 átomos de carbono (SCHREINER, 2011). O restante de sua composição (5 a 10%) é formado por heteroátomos como: oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio combinados através de ligações covalentes. Sabe-se que os cimentos asfálticos de petróleo brasileiro se caracterizam por conter baixo teor de enxofre e de metais (LEITE, 1999).

Na maior parte dos países do mundo a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento e no Brasil em torno de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico. O CAP tem como principal aplicação a pavimentação, entretanto, seu uso estende-se desde a indústria até a agricultura. Seu alto grau de uso deriva principalmente à boa ação impermeabilizante, resistência dos agregados formados, flexibilidade controlável e boa durabilidade (BERNUCCI et al., 2008).

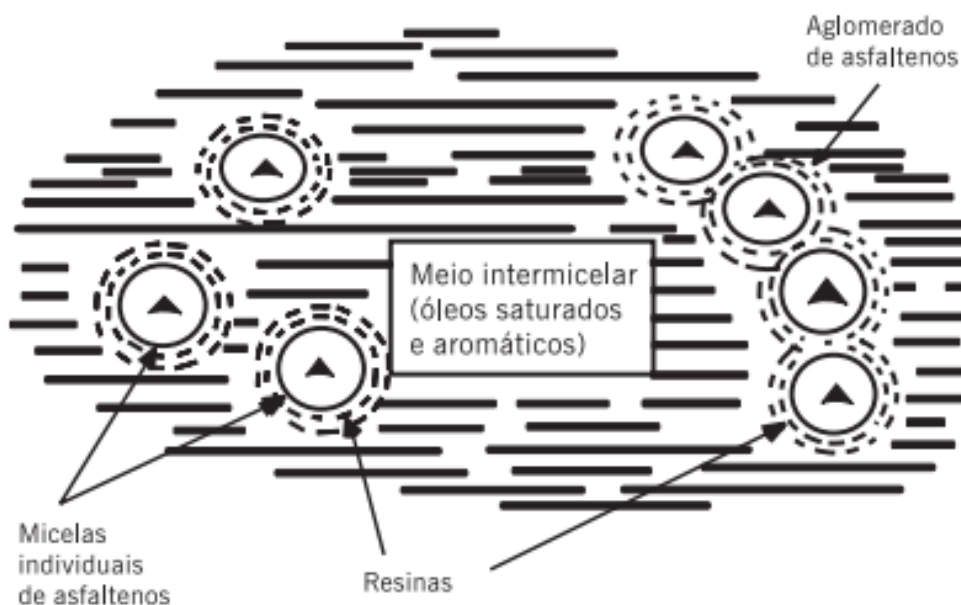
É importante ressaltar-se que o CAP requer diversos cuidados quanto ao manuseio e aplicação. Com relação a aspectos ambientais, seu derramamento pode ocasionar mortandade de animais e a contaminação de ambientes aquáticos, prejudicando a vida selvagem. Com relação à aplicação, o mesmo pode provocar queimaduras quando em contato com a pele após aquecido e a emissão de seus fumos pode provocar irritação ocular e respiratória severa além de efeitos sobre o sistema nervoso central devido aos diversos compostos constituintes.

Quimicamente o cimento asfáltico apresenta-se como uma matriz complexa para estudo. Porém, o seu melhor entendimento químico possibilita elucidar as propriedades relacionadas com o produto final e os processos que ocorrem durante e depois da pavimentação (SIDDIQUI E ALI, 1999).

Diversos estudos a fim de elucidar sua estrutura e composição já foram feitos, sendo o modelo de micelas de Yen um dos mais aceitos. Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal. Um coloide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância (LEITE, 1999). Nesse modelo o CAP é considerado uma dispersão coloidal de partículas (asfaltenos) que contém em sua superfície resinas aromáticas levemente polares, dispersos em um meio oleoso (maltenos), formando uma dispersão coloidal conforme ilustrado na Figura 3. A razão entre os asfaltenos e os outros componentes tem um efeito significativo nas propriedades viscoelásticas dos betumes. Essa

definição ainda é aceita, sendo os asfaltenos a fração mais complexa e com elevada polaridade, contribuindo fortemente para a viscosidade do asfalto (LI E GREENFIELD, 2014; REDELIUS, 2004).

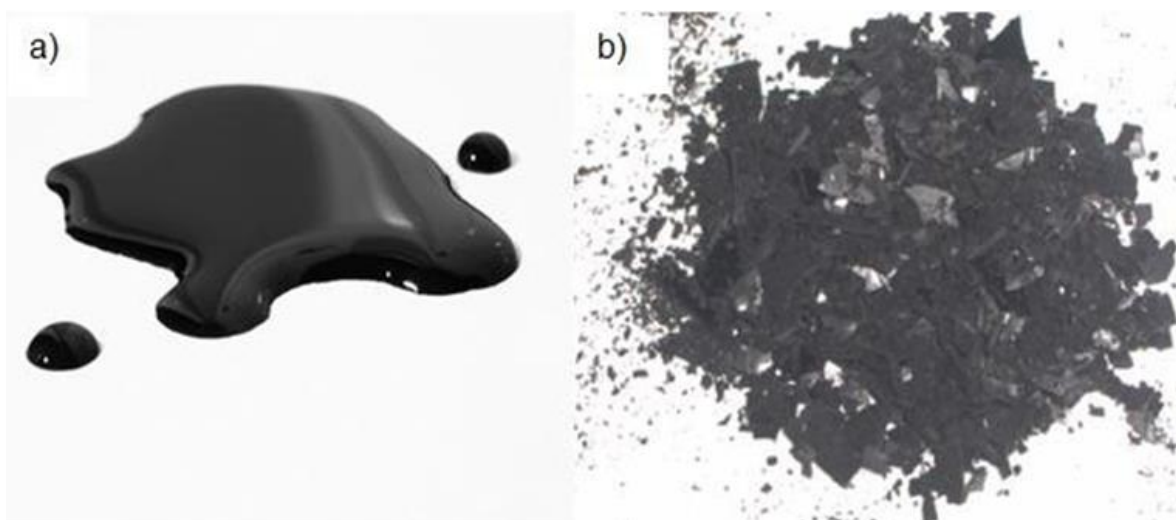
Figura 3 – Modelo de micelas de Yen.



Fonte: BERNUCCI et al. (2008).

Os maltenos ou petrolenos, são hidrocarbonetos de menor peso molecular e de menor viscosidade quando comparados aos asfaltenos, são susceptíveis a processos oxidativos, possuem aspecto oleoso e podem ser separados em frações, como resinas, óleos saturados e óleos aromáticos. Os asfaltenos são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, contendo maior teor de heteroátomos. Quando isolados tem a forma sólida e quebradiça, apresentando coloração negra e alta viscosidade (GUARÇONI, 1996).

Figura 4 - a) Maltenos, b) Asfaltenos



Fonte: Adaptado de CLAUSSEN (2013).

### 3.2 COMPOSTOS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM MATRIZES ASFÁLTICAS DERIVADAS DE PETRÓLEO

O petróleo e seus derivados abrangem uma grande variedade de elementos em sua constituição, cerca de metade dos elementos da tabela periódica já foram identificados como elementos traço nessas matrizes (ZHAO et al., 2015). V e Ni são os dois metais mais problemáticos e com maior abundância no petróleo, com sua concentração podendo variar de 150 a 1200 ppm, dependendo da origem do mesmo (AGRAWAL E WEY, 1984; ZHAO et al., 2015). A ocorrência destes metais é de grande interesse analítico, pois conhecer suas concentrações é de suma importância para processos de fracionamento, corrosão, saúde dos trabalhadores e poluição ambiental (BURGUERA, 2004).

Ni e V são conhecidos envenenadores de catalisadores e podem causar reações indesejáveis em operações de refino do óleo cru. V é ainda responsável por problemas de corrosão que derivam da formação de vanadatos de sódio, os vanadatos fundidos reagem com a superfície do metal dos aquecedores formando óxidos do metal (REID, 1971 et al.; TREJO, 2007 et al.).

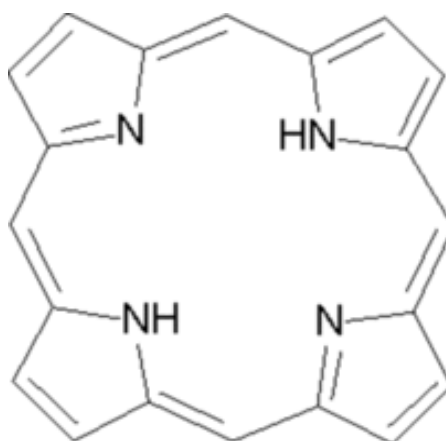
Aerossóis de Ni e de seus compostos gerados durante a combustão do óleo



são classificados como substâncias perigosas por possuírem evidenciados efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Esses entre outros fatores demonstram a necessidade de que o conteúdo de Ni e V em óleos crus seja monitorado rotineiramente (BETTINELLI E TITTARELLI, 1994).

Trabalhos anteriores mostram que Ni e V ocorrem principalmente nas frações de aromáticos e polares de óleo bruto sob a forma de porfirinas (GAO et al., 2013). As porfirinas são uma classe de moléculas orgânicas com uma estrutura geral de macrociclo tetrapirrólico (Figura 5) (formado por quatro anéis pirrólicos), ligados por ligações (-CH-), que possui no seu centro um espaço apropriado para acomodar um íon metálico, geralmente Ni e V no caso de matrizes provenientes de petróleo (MILGROM, 1997).

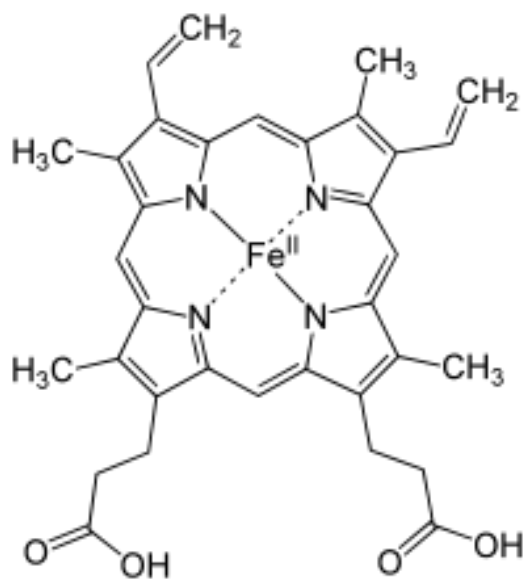
Figura 5 – Macrociclo tetrapirrólico.



Fonte: Adaptado de Sigma Aldrich, 2018.

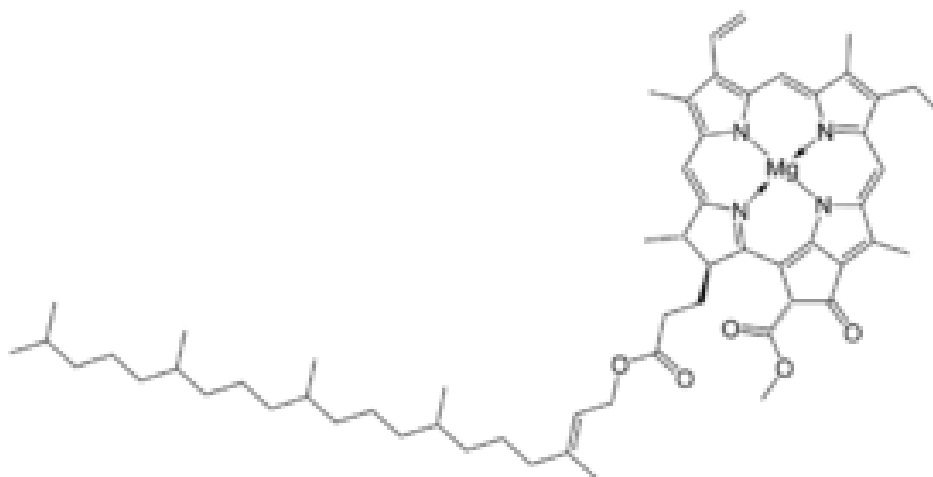
A origem dos compostos porfirínicos na matriz asfáltica está associada a precursores biológicos como os grupos heme de animais (porfirinas de ferro) e clorofila de bactérias e vegetais (porfirinas de magnésio) (figuras 6 e 7 respectivamente) sendo importante ressaltar que sua composição e estrutura estão associadas às condições de deposição e maturação do óleo cru (MILGROM, 1997; GAO et al., 2012).

Figura 6 – Estrutura do complexo hemo b.



Fonte: MILGROM (1997).

Figura 7 – Estrutura da clorofila a.



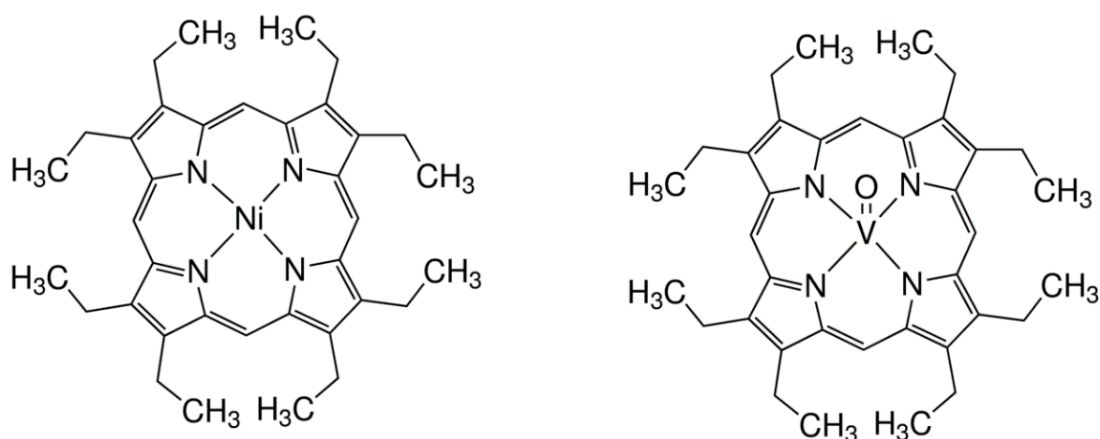
Fonte: MILGROM (1997).

Durante os processos geológicos de formação das reservas petrolíferas, essas porfirinas biológicas sofrem reações de desidrogenação, descarboxilação e substituição do centro metálico por outros metais como o Ni e V, a partir daí recebendo

o nome de geoporfirinas ou petroporfirinas (MILGROM, 1997). Há registros de mais de 50 classes de petroporfirinas sendo essas classificadas conforme os grupos periféricos ligados ao anel tetrapirrólico, como por exemplo, a Tetrafenilporfirina (TPP) e a Octaetilporfirina (OEP) representadas nas Figuras 8 e 9 apresentam grupos fenil e etil como grupos periféricos respectivamente. Os metais estabelecem uma ligação covalente com os núcleos tetrapirrólicos, formando quelatos (SCHAEFFER et al., 1993).

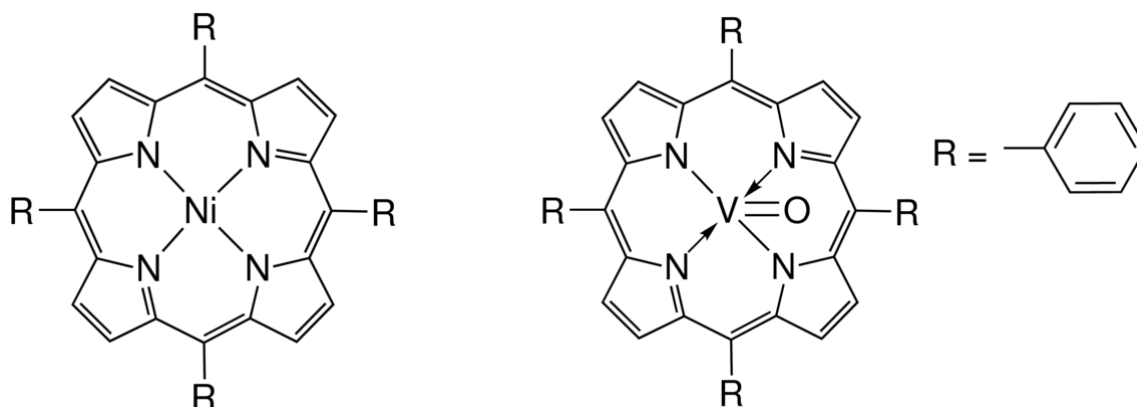
O V (IV) ocorre nas porfirinas na forma do íon vanadila ( $VO^{2+}$ ) resultando em uma estrutura piramidal de base quadrada, com o átomo de oxigênio situado na parte superior o que permite interações com solventes ligeiramente polares. O Ni (II) forma complexos quadrado planares de menor polaridade, resultando em porfirinas de menor solubilidade em solventes polares quando comparadas às de V (BIEBER et al., 1960; SHRIVER E ATKINS, 2008).

Figura 8 – 2,3,7,8,12,13,17,18- OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA DE NÍQUEL (II) – (**NiOEP**) e 2,3,7,8,12,13,17,18- OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) – (**VOOEP**).



Fonte: Sigma Aldrich (2018).

Figura 9 – 5,10,15,20-TETRAFENIL-21H,23H-PORFIRINA DE NÍQUEL (II) – (NiTPP) e 5,10,15,20-TETRAFENIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) – (VOTPP).



Fonte: Sigma Aldrich (2018).

No geral, os compostos metaloporfirínicos conferem aos metais complexados características físico-químicas diferentes daquelas de seus óxidos correspondentes que se apresentam na forma de complexos não-porfirínicos. (SILVA et al., 2007; LEPRI et al., 2006). Devido a isso, durante os processos de destilação do petróleo e aplicação do CAP, esses metais na forma porfirínica comportam-se de maneira diferente, gerando efeitos negativos tanto em aspectos ambientais e saúde ocupacional quanto em processos e produtos (ZHAO, 2015; GAO et al., 2013).

A presença desses metais (Ni e V) no meio ambiente pode levar ao acúmulo em organismos vivos (bioacumulação), causando vários problemas para os ecossistemas marinhos e terrestres como a mortandade de animais e plantas (AMEZCUA-ALLIERI, 2008; ANKE, 2005). Além disso, existem evidências de que os compostos de Ni possuem potencial tóxico e carcinogênico para humanos, e que o V apesar do menor potencial tóxico pode causar severas irritações na garganta e nos pulmões, tosse com muco e bronquite mediante a inalação de seus compostos. Por sua relação com neurotransmissores, o V é um elemento considerado neurotóxico, e estudos mostram relação entre doenças mentais e sua alta concentração no organismo (THOMASSEN et al., 2004).

O controle e monitoramento dos teores de Ni e V em amostras de petróleo,

pode ser uma excelente ferramenta para estudos geoquímicos ligados ao petróleo e seus derivados. Na geoquímica orgânica de exploração a razão entre as concentrações de V e Ni (V/Ni) fornecem informações importantes a respeito da procedência do óleo cru (BARWISE, 1990).

Segundo GALARRAGA et al. (2008), as razões V/Ni podem ser utilizadas como um importante parâmetro na caracterização da formação e origem geológica do petróleo. Em seus estudos os autores enquadraram os petróleos em três grupos, de acordo com sua provável origem: razões de V/Ni menores que 1,9 sugerem origem de material orgânico terrestre. As razões de V/Ni entre 1,9 e 3,0 indicam que se trata de amostras provenientes de material orgânico de origem mista/continental e predominante marinho. Razões V/Ni superiores a 3 e concentrações de Ni menores que 90 ppm, sugerem que o óleo tenha sido proveniente de material orgânico marinho de fontes como rocha de calcário e xisto carbonáceo. Já amostras com valores de V/Ni superiores a 3,0 e que apresentam concentrações de Ni superiores a 90 ppm, são possivelmente, provenientes de fontes como rochas carbonáceas depositadas em ambientes marinhos.

Adicionalmente, existem evidências de que os complexos Ni e V estão envolvidos no processo de envelhecimento dos asfaltos, uma vez que estes metais podem atuar como catalisadores na oxidação de asfaltos. GALVEZ E RODRIGUEZ (2001) observaram que a radiação UV é facilmente absorvida na presença de metaloporfirinas causando a ruptura de ligações.

A ruptura das ligações é homolítica, resultando em radicais livres que são extremamente reativos e propagam a reação. Assim, essa é uma razão adicional para investigar o comportamento destes metais durante o processo, bem como a sua abundância nos cimentos asfálticos (CRAVO, 2016; GALVEZ E RODRIGUEZ, 2001). Considerando que não há informações disponíveis na literatura comparando o teor total de Ni e V e suas frações voláteis em amostras virgens e envelhecidas, este estudo visa contribuir para o melhor entendimento das matrizes asfálticas ao fornecer um comparativo das perdas desses elementos durante as transformações que a matriz sofre com o processo de envelhecimento, e suas emissões.

### 3.3 DETERMINAÇÕES DE COMPOSTOS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM CAP POR GF-AAS

Uma ampla gama de metodologias espectroscópicas pode ser utilizada na determinação de Ni, V e compostos derivados em matrizes como petróleo cru e produtos derivados como o CAP. Destacam-se para essa finalidade as técnicas de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS), espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) (ZHAO, 2015).

As técnicas que envolvem ICP apresentam dificuldade de aplicação a matrizes com alta carga orgânica, como o CAP, onde esse alto teor de orgânicos provoca instabilidade ou até mesmo extinção do plasma, além de deposição de carbono em regiões do equipamento (SILVA, 2006). A técnica de F AAS possui como fatores limitantes a faixa de trabalho de  $\text{mg.Kg}^{-1}$  ou  $\text{mg.L}^{-1}$  e a dificuldade de nebulização devido a aspiração irregular da matriz viscosa de CAP ou petróleo, causando perdas de sensibilidade e baixa reprodutibilidade (BURGUERA, 2004).

Diversos trabalhos evidenciam a GF AAS como técnica ideal para análise desses elementos em matrizes derivadas do petróleo (DUYCK et al., 2007; KORN et al., 2007; BUTCHER, 2013; VALE et al., 2008). Isso se deve ao fato de a técnica apresentar característica como: boa sensibilidade para elementos traço (faixa de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ ); uso de pequeno volume de amostra ( $<50 \mu\text{L}$ ), possibilidade de uso de um modificador químico (possibilita a amostragem direta de derivados de petróleo tanto na forma de soluções aquosas como emulsões); evaporação de solventes orgânicos e destruição completa da matriz nos programas de secagem e pirólise (KORN et al., 2007; SILVA, 2006; DUYCK et al., 2007).

Já a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução por fonte contínua (HR CS AAS), possui os mesmos princípios da GF AAS além do alto poder de resolução, que possibilita distinguir linhas espectrais, o que até então não era possível utilizando a AAS convencional, registra 60 espectros por segundo e permite a "visualização do ambiente espectral" da linha do analito, tornando possível, desta forma, a correção da variação da intensidade da fonte, da absorção de fundo, das interferências devido à sobreposição de linhas e dos espectros estruturados. Dentre outras vantagens que também estão uma melhora na razão sinal/ruído devido à elevada intensidade da fonte de radiação, resultando em melhor precisão e limites de detecção.

### 3.4 DETERMINAÇÕES DE COMPOSTOS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM CAP POR ED-XRF

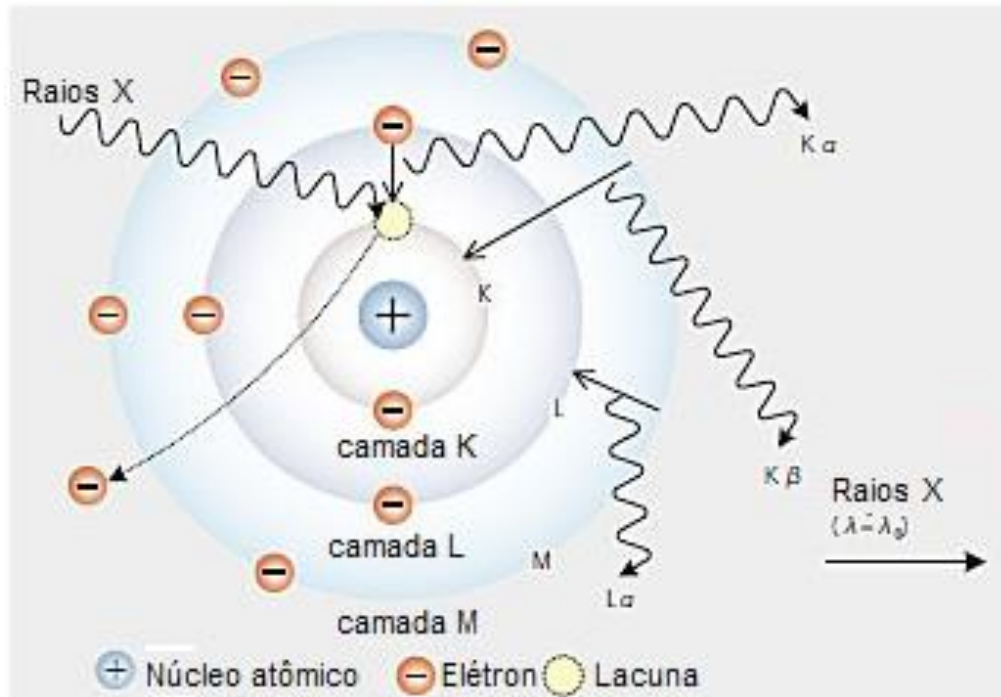
Nos últimos anos, trabalhos envolvendo a fluorescência de raios X por energia dispersiva (ED-XRF) ganharam destaque na literatura para a determinação de S e outros elementos como Ni e V em matrizes derivadas de petróleo (DOYLE et al., 2015; GALARRAGA et al., 2008).

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica analítica não-destrutiva utilizada para obter informações elementares a partir de diferentes tipos de materiais. Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios x, os átomos na amostra geram raios X característicos que são emitidos. Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Conseqüentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento.

As emissões dos elementos são classificadas em emissões primárias ( $K\alpha$ ) e secundárias ( $L\alpha$ ). Em espectrômetros ED XRF, a ampola de raios X que atua como fonte irradia uma amostra diretamente, e a fluorescência proveniente da amostra é medida com um detector de energia dispersiva. Esse detector é capaz de medir as energias diferentes da radiação característica que vem diretamente da amostra. O

detector pode separar a radiação da amostra na radiação de diferentes elementos presentes na amostra. Essa separação é chamada de dispersão (SANTOS 2013).

Figura 10 – Representação do princípio da técnica de fluorescência de raios X.



Fonte: SHIMADZU (2018).

Entre as principais vantagens da técnica estão a rapidez e facilidade da medida, pois o preparo de amostra é mínimo ou inexistente e a eliminação das interferências causadas pela diferença de propriedades físicas das amostras em relação aos padrões que afetam o transporte e nebulização em outras técnicas (DOYLE et al., 2015).



### 3.5 ENVELHECIMENTO DO CAP

O envelhecimento do CAP é o processo no qual o ligante sofre alteração nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Esse processo ocorre principalmente por oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e perda de voláteis, fenômenos esses causados ou agravados pelos intemperismos ao qual a matriz asfáltica fica submetida ao longo de sua vida útil como radiação solar, altas temperaturas no verão, tráfego, água e excesso de carga de veículos (WHITEOAK, 1990; SILVA, 2005).

O endurecimento exsudativo é resultante da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral. O endurecimento físico, fenômeno reversível que acontece à temperatura ambiente, é atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do ligante asfáltico. A oxidação se relaciona a processos de reestruturação do CAP que ocorrem devido principalmente às altas temperaturas ao qual o mesmo está submetido no verão, às interações com os agregados e o teor de vazios no pavimento. Essa associação de compostos polares, além da formação de compostos oxigenados forma micelas e aglomerados de alto peso molecular e maior viscosidade (SILVA, 2005).

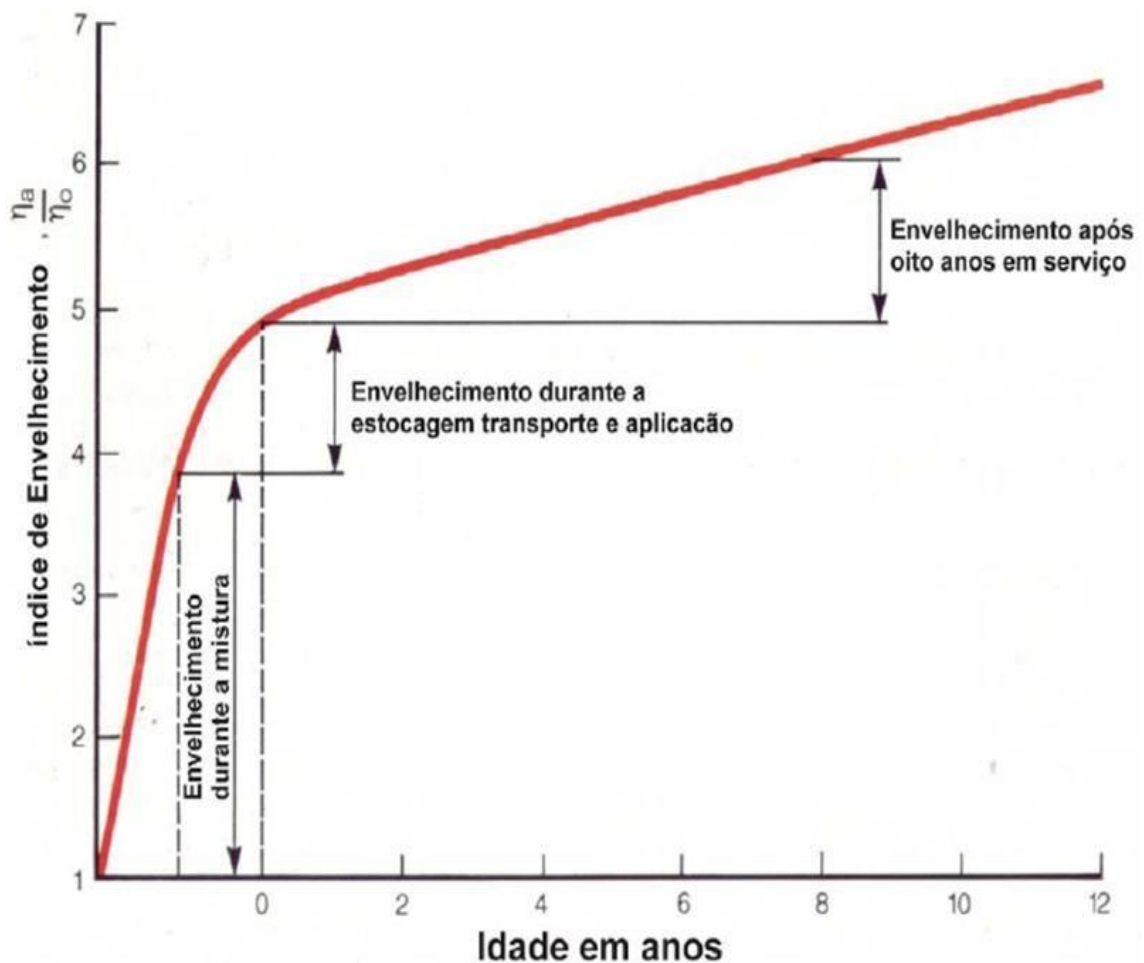
O envelhecimento do ligante asfáltico leva a evaporação de parte de sua fração maltênica e, por oxidação, transforma estes óleos aromáticos em resinas e as resinas em asfaltenos, resultando em um aumento da consistência do ligante e em maior rigidez da mistura betuminosa acarretando em fissuras e degradação no pavimento. Mediante envelhecimento a matriz asfáltica acaba tornando-se rígida, quebradiça e susceptível à deformação resultando na degradação do pavimento e conseqüentemente problemas financeiros aos órgãos responsáveis e de segurança dos usuários das vias asfaltadas. O envelhecimento do ligante asfáltico ocorre em três etapas (DNIT, 2006b):

- Usinagem: aquecimento do ligante asfáltico junto de agregado pétreo a altas temperaturas (160-180°C) na presença do ar atmosférico (O<sub>2</sub>);
- Espalhamento e aplicação: o ligante aquecido a altas temperaturas e em contato com oxigênio é aplicado na via;

- Utilização na estrada: o ligante mantém-se a temperaturas mais baixas (50-70°C) na superfície da via e começa a ficar exposto às intempéries.

WHITEOAK et al. (1990) evidenciaram em seus estudos que o envelhecimento mais significativo no CAP ocorre durante a mistura/aquecimento com matéria pétreo e aplicação (curto prazo). A Figura 11 mostra o índice de envelhecimento do ligante asfáltico que é representado pela razão  $\eta_a/\eta_o$ , onde  $\eta_a$  = viscosidade em uma dada condição de envelhecimento e  $\eta_o$  = viscosidade inicial.

Figura 11 – Índice de envelhecimento do ligante asfáltico em diversas etapa da vida útil de um pavimento.



Fonte: WHITEOAK (1990).

Sendo assim, torna-se de grande interesse científico a simulação destas condições em laboratório para fins de estudo desses processos de maneira mais detalhada tanto física quanto quimicamente.

### 3.5.1 Envelhecimento do CAP em curto prazo

Para simular o envelhecimento do ligante asfáltico durante o processo de usinagem a quente, utiliza-se o método denominado *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) (Figura 12). Esse ensaio é regulamentado pela norma ASTM D 2872-88 sendo o ensaio das especificações brasileiras, europeias e americanas.

Esse processo é realizado através de uma estufa com rotores, onde as amostras de ligantes são acomodadas em frascos de vidro formando uma espécie de película. O teste RTFOT avalia o efeito do calor e de ar sobre uma película composta por 35 gramas de ligante que sofre rotação, durante 85 minutos a 163°C (simulando as condições de aplicação na via). Os efeitos são determinados correlacionando-os com algumas propriedades antes e pós-ensaio como a viscosidade, ductilidade e ponto de amolecimento (YAMAGUCHI, 2005).

Figura 12 – Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento RTFOT.



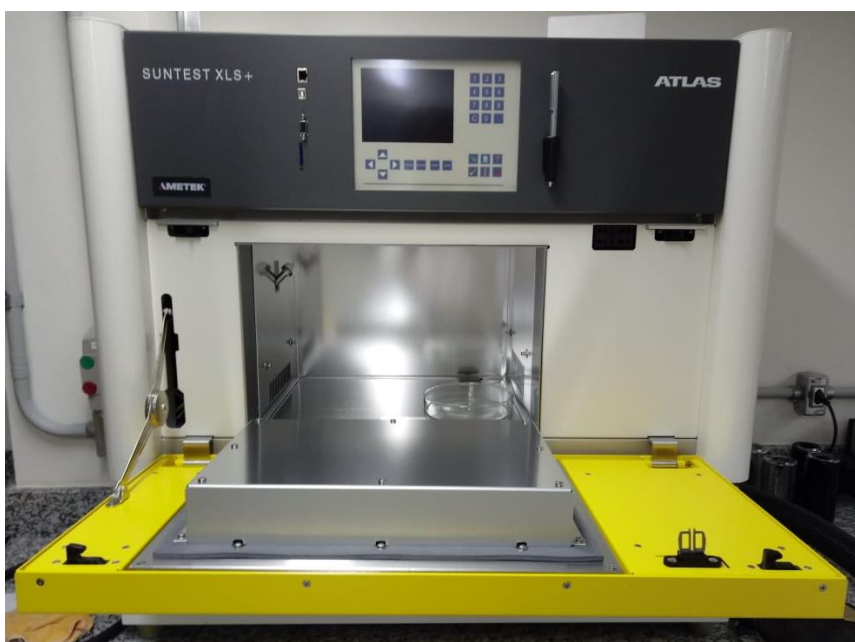
Fonte: Autor.

### 3.5.2 Envelhecimento do CAP por radiação UV (longo prazo)

Na busca por um ensaio que simulasse as condições do ligante já em serviço no pavimento, um grupo de pesquisa Francês desenvolveu uma metodologia de envelhecimento para um filme de ligante asfáltico com submissão à radiação ultravioleta – UV. O ensaio é feito em um equipamento que anteriormente costumava-se realizar ensaios para simulação de intemperismo em películas de tinta.

Através de estudos esses pesquisadores comprovaram que os ligantes se oxidam mais significativamente pela radiação UV do que pelo calor, pois a mesma desencadeia reações radiculares formando uma fina camada oxidada na superfície da amostra. Yamaguchi et al. (2005) estudou os efeitos solares na degradação do ligante asfáltico em filmes de diferentes espessuras submetidos à radiação UV em um equipamento denominado SUNTEST da empresa Atlas (Figura 13).

Figura 13 – Equipamento utilizado na simulação de envelhecimento UV adaptado para uso em asfaltos.



Fonte: Autor.

O equipamento utilizado nesses ensaios simula a radiação solar através de lâmpada de xenônio e um filtro especial, irradiando por volta de  $78 \text{ W/m}^2$  em comprimentos de onda entre 300 e 400 nm. Para esse método, cerca de 40 gramas de amostra após passagem pela estufa RTFOT é distribuída em uma placa a fim de formar um filme de 0,5 cm. Esta metodologia não é normatizada, entretanto, normalmente utiliza-se um intervalo de 48 horas a  $60^\circ\text{C}$  como condições a fim de simular a temperatura superficial do pavimento e a dose de ultravioleta ( $13,4 \text{ MJ/m}^2$ ) correspondente à exposição no ambiente por entre 1 e 2 meses (YAMAGUCHI, 2005).

No decorrer deste trabalho foram realizados ensaios de envelhecimento RTFOT + SUNTEST em amostras reais de CAP a fim de estudar-se o comportamento dos metais Ni e V e seus compostos voláteis mediante esses processos a fim de contribuir para o melhor entendimento e auxiliar na escolha da matéria prima adequada, conforme suas características, para aplicação na pavimentação visando reduzir riscos ambientais e ocupacionais.

### 3.6 CLASSIFICAÇÃO DO CAP

O controle das propriedades de um ligante asfáltico é realizado segundo um conjunto de normas, denominadas especificações. A antiga especificação brasileira para Cimento Asfáltico de Petróleo, classificava os asfaltos de acordo com a sua viscosidade para as regiões Norte, Centro-Oeste, Sudeste e Sul e por penetração para a região Nordeste. A especificação em vigor a partir de 2005 classifica os CAPs de acordo com o ensaio de penetração para todas as regiões. A penetração de um CAP é medida, em décimos de mm (dmm), que uma agulha padrão penetra em uma amostra de 100 g de asfalto, durante 5 segundos à temperatura de  $250^\circ\text{C}$ . Sendo assim, o cimento asfáltico pode denominar-se CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 ou CAP 150/200. O CAP normalmente utilizado em pavimentação no Brasil é o CAP 50/70, antigamente chamado de CAP-20 (NOGUEIRA, 2008; BERNUCCI, 2008).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 AMOSTRAS E PREPARO DE AMOSTRAS

No decorrer do presente trabalho, utilizaram-se amostras de CAP fornecidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás – CENPES/PETROBRÁS, possuindo uma identificação própria, que foi simplificada, numerando-se as amostras de 1 a 4. Elas foram obtidas de diferentes refinarias (Figura 14) e utilizadas sem fracionamento, sua classificação de acordo com os ensaios de penetração (100 gramas por 5 segundos a 25°C) foram: A<sub>1</sub> (produzida na refinaria REFAP), A<sub>2</sub> (produzida na refinaria REGAP), A<sub>3</sub> (produzida na refinaria LUBNOR) classificados como cimentos asfálticos de grau de penetração 50/70 (.0,1 mm) (tipo de mais comum em processos de pavimentação no Brasil) e A<sub>4</sub> (produzido pela empresa Betunel) classificado como cimento asfáltico de grau de penetração 60/85 (.0,1 mm).

O envelhecimento das amostras foi feito através dos métodos RTFOT + SUNTEST conforme os procedimentos descritos anteriormente, sendo realizados pelo Grupo de Estudos e Pesquisas em Pavimentação e Segurança Viária da UFSM – GEPPASV.

Figura 14 - Localização e denominação das refinarias de petróleo brasileiras da Petrobras que produzem asfalto.



Fonte: BERNUCCI (2008).

## 4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Todas as medidas de Ni e V por AAS deste trabalho foram realizadas em um equipamento de absorção atômica por fonte contínua modelo contrAA 700 (Analytik Jena). O equipamento conta com forno de grafite com aquecimento transversal e plataforma de L'vov, fonte de radiação por lâmpada de arco de xenônio, amostrador automático (MPE 60) e corretor de fundo por efeito Zeeman.

Figura 15 - Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua equipado com amostrador automático.



Fonte: UFSM (2014)

Para as medições de Fluorescência de Raios-X, um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva modelo S2 Ranger da empresa Bruker foi empregado. Este equipamento conta com uma tecnologia de raios X de 50 watts e um detector de drift de silício (SDD - Silicon Drift Detector) para resultados mais precisos.



Figura 16 – Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva.



Fonte: BRUKER (2018).

#### 4.3 MATERIAIS

- Balança analítica com quatro casas de precisão (Shimadzu);
- Micropipetadores automáticos de volumes variados (10 – 100  $\mu\text{L}$ ; 100 - 1000  $\mu\text{L}$ ) (Brand);
- Suportes equipados com garras;
- Sistema de purificação de água modelo Synergy UV 18,2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  (Millipore);
- Balões volumétricos com certificados RBC;
- Manta de aquecimento;
- Chapas de aquecimento com agitação Fisatom;
- Vidrarias diversas (béqueres, funis de vidro);
- Dispositivo de extração e coleta;

#### 4.4 REAGENTES E SOLUÇÕES

- Etanol grau HPLC (Merck);
- Metanol grau HPLC (Panreac);
- Tolueno P.A. (Sigma Aldrich);
- Ácido Nítrico P.A (Neon);
- Diclorometano grau HPLC (Chromasolv);
- Água ultrapura Milli-Q;
- Etilenoglicol (Quimisul);
- Solução de nitrato de paládio 10 g.L<sup>-1</sup> (Merck);
- Soluções padrão de níquel e vanádio 1000 mg.L<sup>-1</sup> (Specsol);
- Material de referência óleo combustível residual NIST 1620c (Sigma Aldrich);
- Padrões de porfirinas NiOEP, NiTPP, VOOEP e VOTPP (Sigma Aldrich).

#### 4.5 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

##### **4.5.1 Determinação de Ni e V voláteis por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)**

As determinações de Ni e V foram conduzidas utilizando-se a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (HR CS GF AAS). O método previamente desenvolvido no grupo de pesquisa por SANT'ANNA (2015) em outro equipamento fonte de linha modelo ZEE nit 600 (Analytik Jena) foi otimizado e validado no equipamento modelo contrAA 700 (Analytik Jena), que é equipado com uma lâmpada de arco de xenônio de alta intensidade operando no modo "hot-spot", um monocromador duplo de alta resolução e um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 200 pixels analiticamente acessíveis.

A validação do método analítico é realizada a fim de garantir que o método proposto atenda os fins para os quais foi desenvolvido e forneça resultados precisos, exatos e confiáveis. O método de determinação de Ni e V foi avaliado segundo os seguintes parâmetros: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão (inter-dia e intra-dia) e exatidão conforme determinação do manual de validação de metodologias analíticas da ANVISA.

Nas tabelas 2 e 3 estão descritas as condições otimizadas de programa de temperatura e comprimento de onda para cada elemento. O gás utilizado foi o argônio ultrapuro e os fornos equipados com plataforma de L'vov.

Tabela 2 – Descrição do programa de temperatura para determinação de Ni por HR-CS-GF AAS.

<b>Elemento</b> Níquel		<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b> 232,0 nm			
<b>Programa de Temperatura</b>					
<b>Etapa</b>	<b>T (<math>^{\circ}</math>C)</b>	<b>Rampa (<math>^{\circ}</math>C.s<math>^{-1}</math>)</b>	<b>Aquecimento (s)</b>	<b>Tempo (s)</b>	
Secagem	90	5	20	32	
Secagem	105	3	20	25	
Secagem	110	2	10	12,5	
Pirólise	1300	250	10	14,8	
Auto Zero	1300	0	6	6	
Atomização	2600	FP	5	5	
Limpeza	2700	500	4	4,2	

Fonte: Autor.

Tabela 3 - Descrição do programa de temperatura para determinação de V por HR-CS-GF AAS.

Elemento Vanádio		Comprimento de onda ( $\lambda$ ) 318,4 nm			
Programa de Temperatura					
Etapa	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rampa ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Aquecimento (s)	Tempo (s)	
Secagem	90	5	20	38	
Secagem	105	3	20	25	
Secagem	110	2	10	12,5	
Pirólise	1400	250	10	14,8	
Auto Zero	1400	0	6	6	
Atomização	2750	FP	8	8	
Limpeza	2800	500	4	4,1	

Fonte: Autor.

#### 4.5.2 Validação do método

##### 4.5.2.1 - Linearidade

Testaram-se duas faixas lineares, uma vez que o equipamento faz diluição automática para avaliar-se uma faixa de 10-500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  foi necessária a divisão em duas faixas: 5-100  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e 25-500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . As soluções estoque para cada faixa foram preparadas contendo 100 e 500  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  do analito respectivamente. Por fim, construíram-se três curvas analíticas para Ni e V com 11 pontos cada, sendo as medidas realizadas em triplicata.

#### 4.5.2.2 - Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LQ) e quantificação (LD) representam a menor concentração de analito que pode ser detectada e quantificada respectivamente. Os limites de detecção e quantificação foram obtidos analisando-se 11 vezes o branco da amostra e determinando-se o desvio padrão (SD) e aplicando-se às fórmulas:  $LD = 3 \times SD / \text{sensibilidade}$  e  $LQ = 10 \times SD / \text{sensibilidade}$ , com sensibilidade = coeficiente angular da curva de calibração.

#### 4.5.2.3 - Precisão

Os ensaios de precisão intra-dia (repetitividade) e inter-dia (precisão intermediária) foram realizadas conforme a regulamentação da ANVISA (2003) determina. Determinou-se em triplicata o primeiro terceiro e quinto ponto da curva analítica no mesmo dia (repetitividade) e em 3 dias diferentes (precisão intermediária). Os resultados das medidas são expressos através do desvio padrão relativos (RSD). Para estar em conformidade, não são tolerados valores de RSD superiores a 20%.

#### 4.5.2.4 - Exatidão

No estudo realizado dissolveram-se os padrões de metaloporfirinas de Ni e V em metanol a fim de obterem-se concentrações de 10, 100 e 200 µg/L. Essas por sua vez foram adicionadas sobre a matriz em “branco” a ser medida no equipamento, no caso do voláteis coletados no DEC a matriz é o metanol grau HPLC. Em seguida, realizou-se o ensaio de recuperação medindo-se as 3 concentrações em triplicata e calculou-se a % de recuperação para cada uma.

### 4.5.3 Determinação de Ni e V totais por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (ED XRF)

Para a determinação total do teor de Ni e V nas amostras virgens por ED XRF a preparação da amostra consistiu em dissolver-se aproximadamente 2 g dos cimentos asfálticos em 25 mL de tolueno. Para os experimentos com a finalidade comparativa, as amostras foram submetidas ao processo de envelhecimento por meio dos métodos laboratoriais RTFOT (35 g por 85 min à 163°C) e SUNTEST (40 g por 48 horas à 60°C e 13,4 MJ.m<sup>-2</sup> de UV) conforme os itens 3.4.1 e 3.4.2. Os teores totais de Ni e V nas amostras envelhecidas também foram determinados por ED XRF após o mesmo procedimento de dissolução realizado com as amostras virgens, totalizando 8 amostras (4 virgens e 4 envelhecidas). Para a realização das análises, 5 g das amostras dissolvidas foram adicionadas em celas de polietileno (31 mm de diâmetro) equipadas com películas Mylar® (6 µm de espessura) ambos da marca Premier.

Figura 17 – Celas de polietileno equipadas com película polimérica para análises por fluorescência de raios X.



Fonte: PATACA (2005).

As condições experimentais para o método foram utilizadas de acordo com a recomendação do fabricante em seu método semi-quantitativo que se apresenta satisfatório para amostras de óleo (com ajuste de matriz para hidrocarbonetos [CH<sub>2</sub>] para as correções), 400 segundos foi o tempo de irradiação com raios X, ajustado a uma intensidade de 50 kV. As linhas analíticas K<sub>α</sub>, em keV, foram: 4.953 para V e 7.480 para Ni. O sinal foi medido usando-se intensidade de pico para minimizar o efeito de elementos interferentes. A calibração do instrumento é interna, feita no próprio software do equipamento conforme as intensidades dos sinais relativos a cada elemento. Por fim, a eficácia do método foi testada utilizando-se o material de referência NIST 1620c, determinando seu teor de Ni e V, comparando os resultados obtidos com aqueles certificados.

#### **4.5.4 Preparo das soluções analíticas a partir dos padrões**

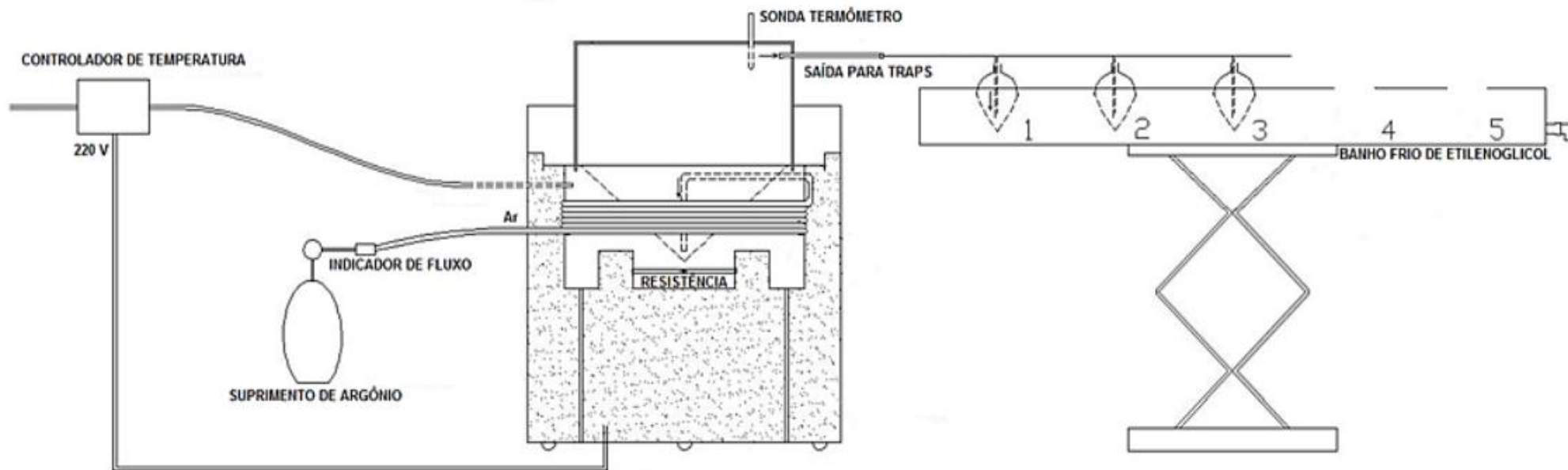
O preparo das soluções padrão de Ni e V seguiram o mesmo procedimento: partindo-se de uma solução 1 g/L do metal, preparou-se uma solução intermediária de 10 mg/L a partir da qual eram preparadas as soluções de 100, 200 e 500 µg/L que se utilizou na confecção das curvas de calibração. A solução intermediária ainda foi acidificada com pequena quantidade de HNO<sub>3</sub> (0,5 mL) a fim de mantê-la estável por mais tempo.

Os padrões porfirínicos utilizados durante este trabalho foram preparados a partir dos reagentes sólidos, sendo pesados em balança analítica conforme a concentração desejada do metal contido na molécula (geralmente 1 mg.L<sup>-1</sup>), posteriormente dissolvendo-se o sólido em metanol grau HPLC. Seu armazenamento foi realizado em refrigeradores para evitar perdas por volatilização e sua estabilidade era rotineiramente checada.

#### **4.5.5 Utilização do DEC para extração de metais (Ni e V) voláteis e análise por HR CS AAS**

No presente estudo, para a extração dos compostos voláteis de interesse, utilizou-se o Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) desenvolvido por FERRAZ (2015) representado na Figura 18.

Figura 18 – Dispositivo de Extração e Coleta (DEC).



Fonte: Adaptado de FERRAZ (2015).



O dispositivo opera colocando-se a amostra dentro de sua cavidade central cônica localizada logo acima da resistência, onde a mesma é aquecida à temperatura de escolha. Posteriormente, um fluxo de gás inerte (argônio) de vazão controlada é borbulhado diretamente na amostra para carrear os compostos volatilizados em direção aos “traps” (do inglês armadilhas). Os traps são preenchidos com solvente absorvedor (metanol) e resfriados por um banho de etilenoglicol e água (1:1) mantido a temperatura de cerca de  $-15^{\circ}\text{C}$ , garantindo assim que os compostos voláteis fiquem retidos no solvente contido em seu interior.

É importante ressaltar que o tempo e temperatura de extração, bem como a massa de amostra utilizada neste trabalho foram variados (especificados nos resultados e discussão de cada ensaio). A vazão do gás de arraste foi otimizada em aproximadamente  $0,4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , essa vazão foi escolhida por sua intensidade causar ocorrência de bolhas de intensidade moderada nos traps, em vazões maiores o solvente era projetado para o exterior dos mesmos. Para evitar uma perda significativa de compostos durante o período em que a amostra era aquecida até a temperatura estabelecida para as extrações, a vazão foi mantida em  $0,12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Quando a temperatura de extração era atingida a vazão era ajustada até a vazão de trabalho.

O número de traps foi otimizado em 3 traps conforme estudos realizados previamente no grupo de pesquisas por FERRAZ (2015) e CLAUSSEN (2017) que demonstraram que no terceiro trap dificilmente algum composto era encontrado, ficando todos retidos no primeiro e no segundo, por segurança o terceiro foi utilizado durante as análises realizadas neste trabalho. Logo depois de terminado o período de extração as soluções contidas nos traps eram recolhidas em balões volumétricos que tinham seu volume completado, pois ocasionalmente ocorrem perdas de volume nos solventes contidos nos frascos coletores. Posteriormente ao acerto do volume as amostras eram analisadas por GF AAS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS VOLÁTEIS DE Ni E V EM CAP POR ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA E FORNO DE GRAFITE

Para a determinação dos compostos voláteis de Ni e V no CAP, partiu-se do método já desenvolvido no grupo de pesquisa por SANT'ANNA (2015) e otimizado/validado por CLAUSSEN (2017) em outro equipamento que opera com lâmpadas de cátodo oco (ZEE nit 600). O método em questão foi otimizado e validado com algumas modificações para a aplicação em outro equipamento de alta resolução com fonte contínua (contrAA 700). As mudanças no programa de temperatura ocorreram na etapa de pirólise e atomização, que são etapas cruciais na obtenção do sinal analítico. As temperaturas e tempos elevados de atomização estão de acordo com estudos encontrados na literatura (SILVA, 2007) devido ao fato de esses elementos, principalmente o V, apresentarem-se muito refratários e o método ainda utilizar-se de modificador químico. Abaixo estão listados outros parâmetros avaliados na metodologia.

#### 5.1.1 Otimização

Primeiramente buscou-se otimizar a metodologia quanto aos parâmetros de temperatura de pirólise e atomização, bem como o uso de modificador químico.

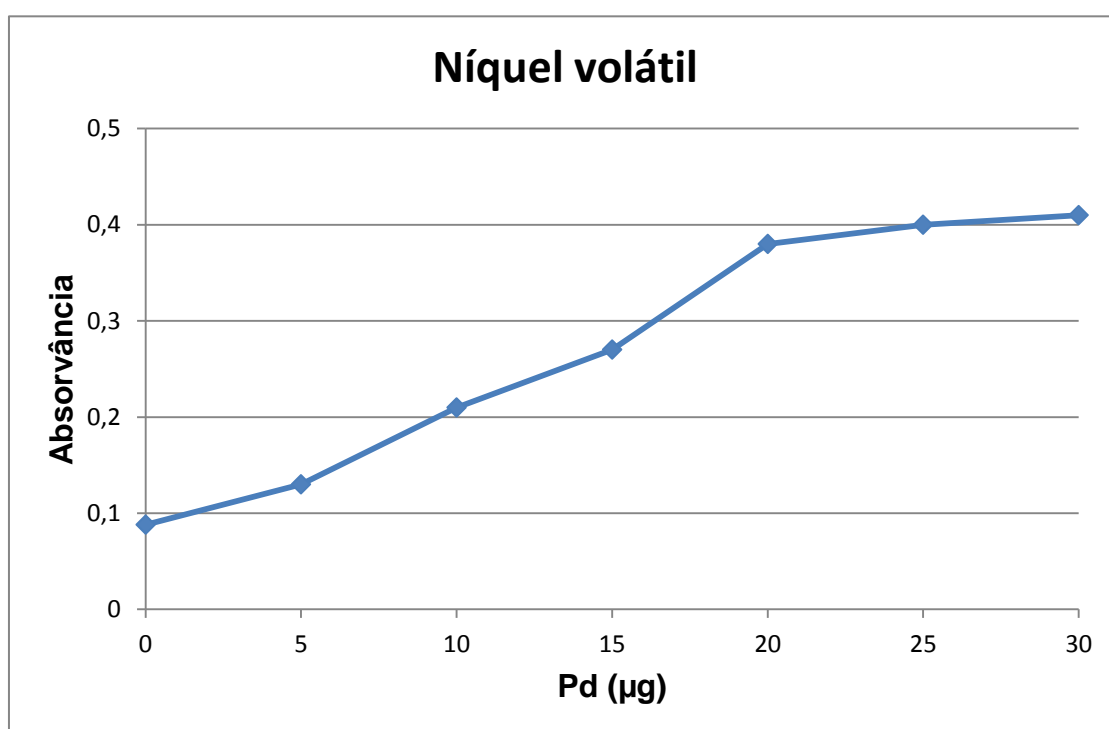
#### Uso de modificador químico na atomização

Testou-se o uso do modificador químico nitrato de paládio Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> devido principalmente à possibilidade de perda de alguns compostos porfirínicos voláteis em temperaturas acima de 400°C como comprovam estudos já reportados na literatura (BIEBER, 1960; LEPRI et al., 2006; SILVA et al., 2007). Para a metodologia em questão essa temperatura apresenta-se como limitante, visto que em matrizes como o CAP necessita-se de temperaturas de pirólise relativamente elevadas para

eliminação da matriz. A alternativa para a correção desse problema é a utilização de paládio como modificador químico, que irá atuar na estabilização das frações voláteis, possibilitando a determinação das concentrações totais dos analitos.

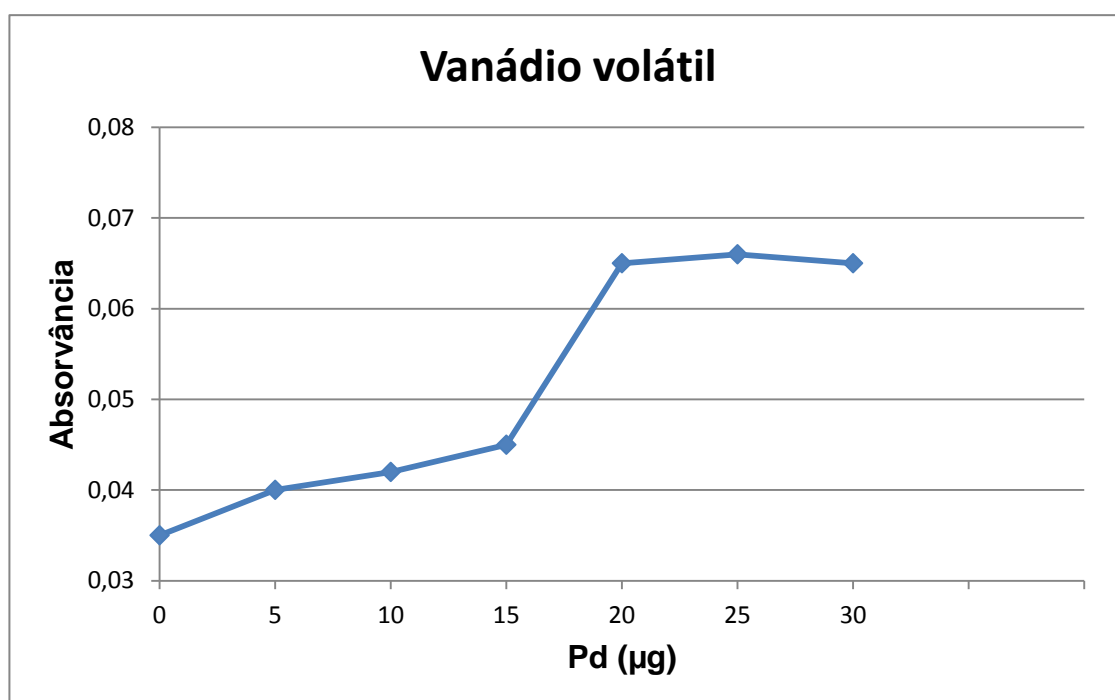
As figuras 19 e 20 mostram as medidas realizadas sem e com a adição de quantidades crescentes de modificador químico até a estabilização do sinal analítico.

Figura 19 – Uso de paládio para evitar a perda de compostos voláteis de Ni.



Fonte: Autor.

Figura 20 – Uso de paládio para evitar a perda de compostos voláteis de V.



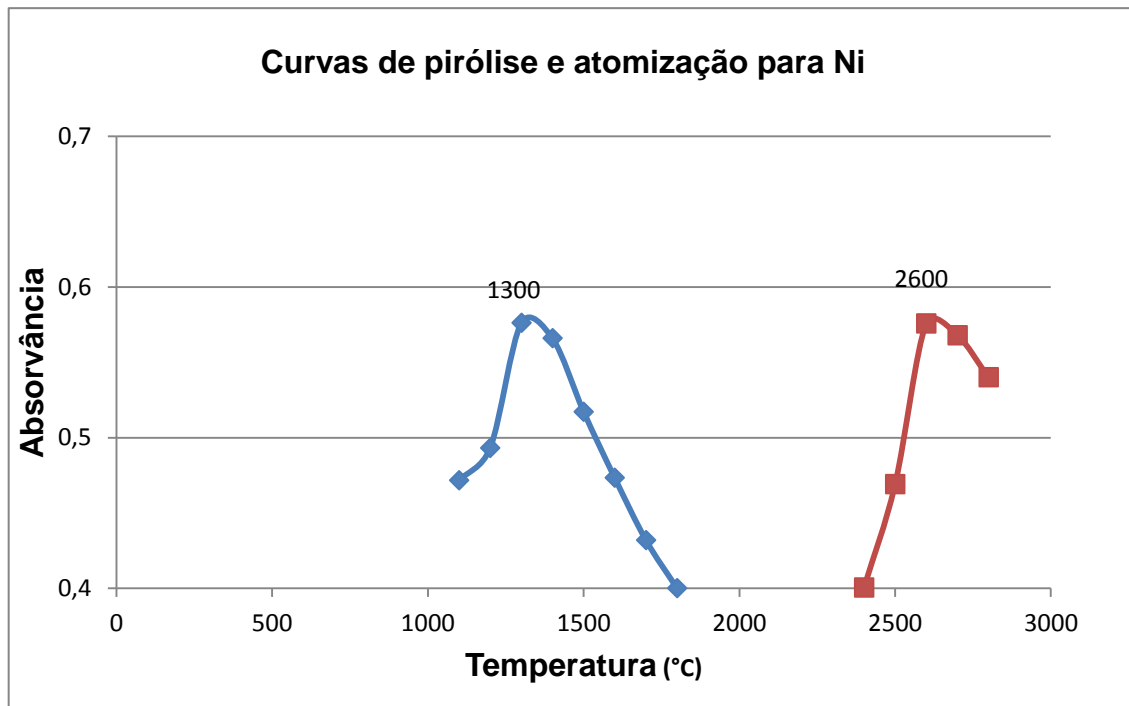
Fonte: Autor.

Após análise dos perfis obtidos, optou-se por padronizar o uso de 20 µg de paládio para análises de Ni e V devido ao fato de maior quantidade de modificador não representar melhora significativa no sinal dos analitos. O aumento do sinal analítico pode ser explicado pela maior estabilidade térmica das espécies organometálicas na presença do modificador químico.

### Curvas de pirólise e atomização

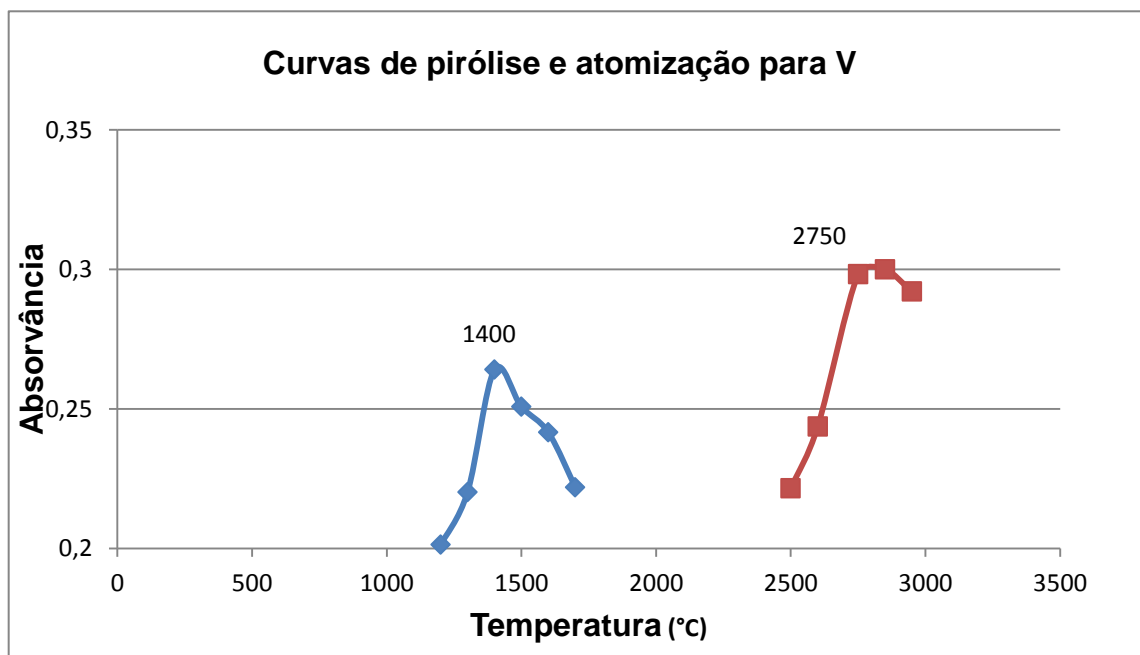
Realizou-se os ensaios para as curvas de pirólise e atomização com o uso da quantidade de modificador químico otimizada no item anterior. As figuras 21 e 22 mostram as curvas de pirólise e atomização para Ni e V com uso de 20 µg de modificador de Pd.

Figura 21 – Curvas de pirólise e atomização para Ni.



Fonte: Autor.

Figura 22 – Curvas de pirólise e atomização para V.



Fonte: Autor.

Como temperaturas de pirólise e atomização para o níquel determinaram-se 1300 e 2600°C respectivamente. Já para o vanádio, as temperaturas escolhidas foram 1400°C para pirólise e 2750°C para a atomização. É importante ressaltar que apesar do V apresentar incremento de sinal em temperaturas acima de 2800°C optou-se por essa como temperatura máxima de trabalho para maior vida útil do forno de grafite conforme recomendação do fabricante e da literatura.

### 5.1.2 Validação

O método previamente otimizado foi validado de acordo com os seguintes parâmetros: linearidade, precisão (intra e inter-dia), limite de detecção, limite de quantificação e exatidão conforme recomendação do guia de validação de procedimentos analíticos da ANVISA.

#### Linearidade

A Tabela 4 apresenta as equações de reta geradas para cada elemento nas concentrações de estudo bem como os respectivos coeficientes de correlação de Pearson (r).

Tabela 4 – Faixa linear, equação da reta e r para determinação de Ni e V.

Metal	Faixa Linear ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Equação da reta	r
Ni	5-100	$y = 0,006557x + 0,044885$	0,9952
	25-500	$y = 0,002933x + 0,376642$	0,9920
V	5-100	$y = 0,003861x + 0,007568$	0,9989
	25-500	$y = 0,003182x + 0,089527$	0,9992

Fonte: Autor.

Após estes procedimentos, escolheu-se como faixa de trabalho 5 a 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Pode-se verificar que a faixa de trabalho escolhida guarda excelente relação linear com o sinal analítico após a verificação dos valores de coeficiente de correlação (próximos de 1).

### Limites de detecção e quantificação

A Tabela 5 apresenta os valores de limites de detecção e limites de quantificação para ambos os analitos na faixa de trabalho escolhida.

Tabela 5 – LD e LQ para determinação de Ni e V.

Metal	Faixa linear ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Ni	5-100	0,1102	0,3876
V	5-100	0,3306	1,163

Fonte: Autor.

Pode-se concluir que a metodologia na faixa linear de estudo apresenta bons LD e LQ. Dado que as concentrações em questão se apresentam relativamente baixas, é a detecção e quantificação dos analitos mesmo que esses estejam presentes em pequena quantidade na amostra.

## Precisão

As tabelas 6 e 7 mostram os valores de RSD obtidos para Ni e V nos ensaios de precisão intra e inter-dia.

Tabela 6 – Precisão intra-dia para determinação de Ni e V.

	RSD (%) Ponto 1 5 µg.L <sup>-1</sup>	RSD (%) Ponto 2 50 µg.L <sup>-1</sup>	RSD (%) Ponto 3 100 µg.L <sup>-1</sup>
<b>Ni</b>	4,75	2,29	2,52
<b>V</b>	4,33	3,13	1,73

Fonte: Autor.

Tabela 7 – Precisão inter-dia para determinação de Ni e V.

	RSD (%) Ponto 1 5 µg.L <sup>-1</sup>	RSD (%) Ponto 2 50 µg.L <sup>-1</sup>	RSD (%) Ponto 3 100 µg.L <sup>-1</sup>
<b>Ni</b>	2,54	1,92	3,08
<b>V</b>	2,63	2,95	2,59

Fonte: Autor.

Pode-se concluir que os resultados se encontram em conformidade com a literatura consultada (ANVISA), pois em todos os casos os resultados de RSD mostraram-se inferiores a 20%.



## Exatidão

Para realização dos ensaios de exatidão, adicionaram-se concentrações conhecidas de metaloporfirinas na matriz tida como branco, que consistia em metanol grau HPLC puro devido ao fato de esse ser a matriz que os analitos se encontram após o ensaio no DEC. A exatidão representa a proximidade dos resultados obtidos pelo método com os valores aceitos como referência. A Tabela 8 ilustra os resultados obtidos nos ensaios de exatidão.

Tabela 8 – Recuperação das metaloporfirinas de Ni e V para exatidão.

<b>Metal</b>	<b>Recuperação (%) Ensaio 10 µg.L<sup>-1</sup></b>	<b>Recuperação (%) Ensaio 100 µg.L<sup>-1</sup></b>	<b>Recuperação (%) Ensaio 200 µg.L<sup>-1</sup></b>
<b>Ni</b>	103,6 (± 2,26)	100,92 (± 3,74)	96,62 (± 1,12)
<b>V</b>	97,20 (± 0,86)	95,12 (± 1,36)	105,9 (± 2,69)

Fonte: Autor.

Através dos resultados, pode-se considerar que a recuperação foi satisfatória, não excedendo valores acima de 120% ou abaixo de 80% recomendados pela ANVISA, demonstrando que método apresenta boa exatidão.

## 5.2 ESTUDO DA VOLATILIDADE DE Ni E V VERSUS SEUS RESPECTIVOS COMPOSTOS PORFIRÍNICOS

A fim de verificar o comportamento dos metais níquel e vanádio em relação a seus compostos porfirínicos, realizou-se um estudo comparativo. Inicialmente, preparou-se 100 µg.L<sup>-1</sup> de padrão dos metais na forma catiônica livres em solução (Ni<sup>2+</sup> e V<sup>4+</sup>) e na forma de porfirinas (NiOEP e VOOEP) em água milli-Q. Em seguida,

testaram-se ambas as soluções em extrações à 90°C durante 1 hora no DEC. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos nos ensaios.

Tabela 9 – Extração dos padrões de Ni e V na forma catiônica e porfirínica no DEC (90°C por 1 hora).

<b>Metal</b>	<b>Rendimento de extração (%) forma catiônica</b>	<b>Rendimento de extração (%) forma porfirínica</b>
V	1,6	24
Ni	1	16

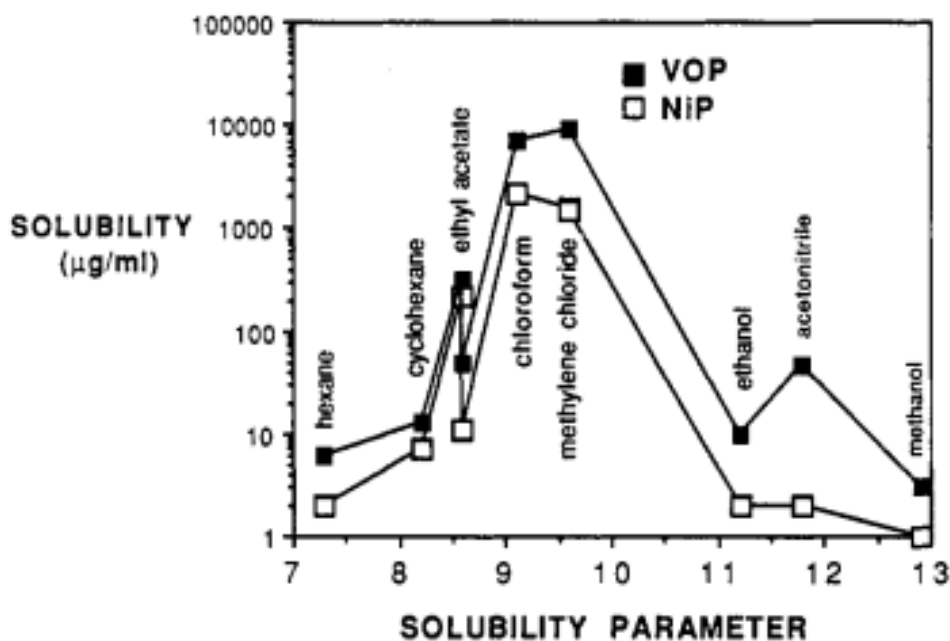
Fonte: Autor.

Através dos resultados pode-se concluir que os metais na forma porfirínica apresentam de fato maior susceptibilidade à volatilização enquanto que na forma catiônica essa é praticamente nula. É importante ressaltar que a extração obtida para os padrões porfirínicos não foi obtida totalmente nos *traps* sendo somente obtida após a lavagem do sistema com metanol. A razão para não obtenção de quantidade apreciável de porfirinas de Ni e V nos *traps* pode ser explicada em função de o solvente de escolha (água milli-Q) não apresentar boa afinidade pelos analitos e volatilidade menor que a maioria dos componentes orgânicos presentes no CAP que possivelmente são responsáveis por carrear os voláteis.

Optou-se finalmente por fazer a adição de 100 µg.L<sup>-1</sup> dos padrões porfirínicos diretamente na matriz de CAP. Obtiveram-se recuperações de 92% para V e 85% para Ni na forma orgânica, confirmando que na presença da matriz os compostos apresentam maior facilidade de volatilização, possivelmente devido aos solventes orgânicos que compõe a mesma apresentarem boa volatilidade e afinidade pelos compostos. Durante a formação do aerossol após o gás de arrete ser borbulhado na amostra, os solventes vaporizados são capazes de carrear os complexos porfirínicos desde que sua afinidade/solubilidade seja suficientemente elevada. De acordo com FREEMAN (1990) os solventes com maior afinidade pelas porfirinas de níquel e

vanádio seriam o cloreto de metileno e o clorofórmio (Figura 23), ou seja, um meio mais orgânico.

Figura 23 – Solubilidade das porfirinas de Ni e V em diversos solventes.



Fonte: FREEMAN (1990).

### 5.3 DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PRÉ-DEC

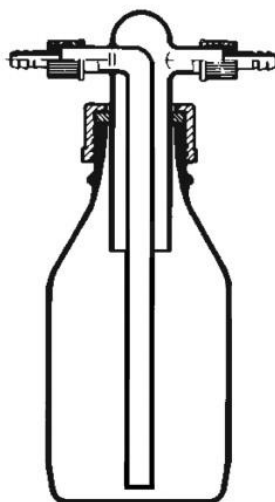
Para esse estudo, inicialmente buscou-se o desenvolvimento de um sistema “pré-DEC” que consistiria em um sistema utilizado no estudo preliminar dos compostos voláteis do CAP. Um dos principais objetivos era reduzir o chamado volume morto (área superficial do interior do sistema), onde os analitos de interesse poderiam condensar-se e ficar retidos. Decidiu-se então confeccionar o sistema em vidro, devido à possibilidade de melhor visualização do processo e facilidade de limpeza.

O novo sistema manteve a utilização dos *traps* de vidro do projeto original, a fim de reduzir custos e pelo fato dos mesmos apresentarem-se como uma maneira eficiente de coleta dos compostos de interesse. No início do sistema, manteve-se o suprimento de argônio conectado a uma serpentina de cobre, só que desta vez a mesma é colocada em banho de óleo sobre uma chapa de aquecimento e controlou-

se a temperatura do gás carreador com o auxílio de um termopar inserido no óleo.

Para o recipiente onde ficaria contida a amostra idealizou-se um sistema em vidro similar a um frasco lavador de gases ou (*trap*) (Figura 24) onde o material a ser coletado (os fumos) ficaria contido. Neste frasco, por uma das extremidades entraria o gás carreador aquecido, que borbularia diretamente sobre a amostra, na outra extremidade seriam conectados os *traps* contendo o solvente absorvedor.

Figura 24 – Frasco lavador de gases (no qual se baseou o recipiente principal).

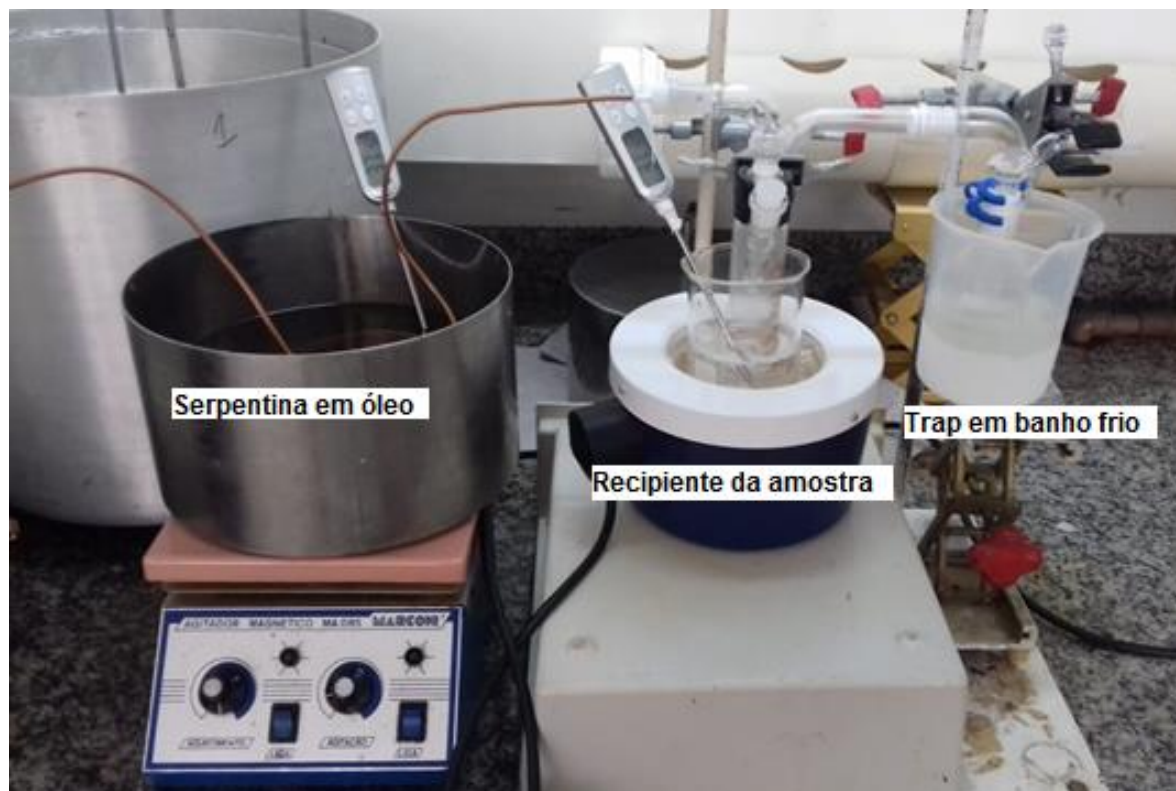


Fonte: Laborglas.

Para o aquecimento da amostra até a temperatura de trabalho, o recipiente onde a mesma fica contida foi imerso em banho-maria sobre uma manta de aquecimento, o qual teve sua temperatura controlada também com o auxílio de um termopar. É importante que tanto o gás de arraste como a amostra tenham temperaturas similares, a fim de que não ocorra a condensação ou perda de rendimento de extração dos compostos ao entrar em contato com o gás frio.

O sistema idealizado foi então confeccionado com o auxílio do setor de Hialotecnica da UFSM. A Figura 25 mostra o sistema pré-DEC (versão 1) em vidro completo em operação com apenas um *trap*, entretanto podem ser acoplados até cinco em série, garantindo assim que nenhum composto volátil deixe de ser coletado.

Figura 25 – Sistema pré-DEC (versão 1) em funcionamento com um *trap*.



Fonte: Autor.

Depois de confeccionado, buscaram-se melhorias nos aspectos operacionais do sistema, para isso idealizou-se simplificações na estrutura do sistema a fim de reduzir o espaço ocupado e facilitar o manuseio. Para isso, fundiu-se o banho de óleo e serpentina com o recipiente da amostra em um só banho com controle digital de temperatura, garantindo assim maior uniformidade e precisão na temperatura do gás de arraste em comparação com a da amostra. Utilizando-se o sistema de banho frio do próprio DEC ainda foi possível reduzir ainda mais o número de partes móveis do sistema. A Figura 26 mostra a versão final e otimizada do sistema pré-DEC.

Figura 26 – Sistema pré-DEC versão final.



Fonte: Autor.

O próximo passo foi testar sua funcionalidade e rendimento de extração para fins de comparação ao projeto original. Para isso, utilizou-se 4 padrões de metaloporfirinas (NiTPP, NiOEP, VOTPP e VOOEP). Os padrões encontravam-se dissolvidos em metanol e foram adicionados à uma amostra de CAP aquecida concentração conhecida de Ni e V voláteis e homogeneizados, chegando-se em uma concentração final de cerca de 200  $\mu\text{g/L}$ , por fim se optou por colocar 50 ml do mesmo solvente (metanol) nos *traps* para a coleta dos voláteis. Os rendimentos de extração do processo realizado no DEC e no pré-DEC estão representados na Tabela 10.

Tabela 10 – Recuperação dos padrões de metaloporfirinas extraídas nos sistemas DEC e pré-DEC (150°C durante 1 hora).

Sistema	Adição de NiTPP, NiOEP, VOTPP e VOOEP	Rendimento de extração (%) (NiTPP/NiOEP)	Rendimento de extração (%) (VOTPP/VOOEP)
DEC	200 µg	85,12 / 90,87	79,96 / 81,02
Pré-DEC	200 µg	88,56 / 96,30	81,15 / 86,23

**NiTPP:** 5,10,15,20-TETRAFENIL-21H,23H-PORFIRINA DE NÍQUEL (II);

**NiOEP:** 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA DE NÍQUEL (II);

**VOTPP:** 5,10,15,20-TETRAFENIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV);

**VOOEP:** 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV).

Fonte: Autor.

Como se pode observar, os rendimentos de extração em ambos os casos se mostraram satisfatórios pela complexidade da matriz, observa-se uma pequena vantagem para o sistema pré-DEC, possivelmente devido ao menor volume morto do sistema. Através dos resultados obtidos nos testes preliminares, optou-se pela utilização do sistema DEC para extração dos voláteis nas amostras de CAP. Entre os principais fatores de escolha destacam-se a maior facilidade de limpeza e remoção do cimento asfáltico da cavidade para amostras e os rendimentos semelhantes, sugere-se o aprimoramento do sistema pré-DEC em trabalhos futuros.

## 5.4 DETERMINAÇÃO DE Ni E V TOTAIS NAS AMOSTRAS DE CAP

### 5.4.1 Amostras virgens

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para a determinação do teor total de Ni e V por ED XRF, conforme a metodologia descrita (ver item 4.4.3), em quatro amostras de cimento asfáltico virgem.

Tabela 11 – Teor total de Ni e V em quatro amostras de CAP virgens.

<b>Amostra</b>		<b>Ni (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>V (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>NIST 1620c</b>	Certificado	56.04 *(± 20.01)	235.8 *(± 34.78)
	Encontrado	50.51 *(± 3.20)	227.24 *(± 3.34)
<b>A<sub>1</sub></b>		66.89 *(± 2.12)	64.57 *(± 2.02)
<b>A<sub>2</sub></b>		64.03 *(± 1.05)	42.68 *(± 2.29)
<b>A<sub>3</sub></b>		32.14 *(± 1.09)	53.57 *(± 1.15)
<b>A<sub>4</sub></b>		75.37 *(± 3.60)	53.83 *(± 2,87)

\*(n = 3)

Fonte: Autor.

A exatidão do método foi avaliada pela análise do material de referência certificado (NIST 1620c - Residual Fuel Oil). Os resultados obtidos para Ni e V mostraram-se de acordo com os valores de referência, de acordo com o teste t, a um nível de confiança de 95% indicando que a metodologia se apresenta eficiente na determinação destes metais nas matrizes de CAP.

A determinação de Ni e V em petróleo bruto tem grande importância em estudos geoquímicos, pois a relação V/Ni é um dos parâmetros mais úteis para determinar a origem do petróleo (GAO, 2013). Essa relação tende a ser constante ao longo do



tempo por causa de semelhanças estruturais entre os compostos organometálicos contendo esses elementos (DOS ANJOS, 2018). Como os heteroátomos e compostos contendo metais tendem a acumular-se nas frações mais pesadas do petróleo após o processo de destilação, essa relação também pode ser utilizada no estudo dos CAPs.

No presente estudo, todas as amostras apresentaram razões V/Ni inferiores a 1,9, sugerindo que foram originadas de matéria orgânica em plataformas continentais. Estes resultados são importantes para fornecer um guia que relacione a origem do asfalto com o seu comportamento durante os processos de envelhecimento e estimar quais são as melhores fontes de cimento asfáltico para o emprego na pavimentação. Entretanto faz-se necessária a análise de um maior número de amostras e com origens diferenciadas entre si para a obtenção de um panorama geral, levando uma conclusão definitiva.

#### **5.4.2 Amostras envelhecidas**

Após os procedimentos de envelhecimento RTFOT + SUNTEST, os teores de Ni e V apresentaram redução significativa, este fato já era esperado, conforme mostram estudos anteriores realizados no grupo de pesquisa por SANT' ANNA (2015) e CLAUSSEN (2017). Os resultados obtidos foram comparados aos obtidos no item anterior, para avaliar a dimensão dessas perdas de Ni e V em termos de % do valor total encontrado nas amostras de CAP virgens. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 12 – Teores de Ni e V em quatro amostras de CAP envelhecidas pelos métodos RTFOT + SUNTEST.

Amostra	Ni (mg.kg <sup>-1</sup> )	Perda de Ni (%)	V (mg.kg <sup>-1</sup> )	Perda de V (%)
<b>A<sub>1</sub> Envelhecida</b>	40.90 *(± 2.75)	35.85	7.11 *(± 1.89)	88.98
<b>A<sub>2</sub> Envelhecida</b>	53.89 *(± 1.09)	15.84	5.39 *(± 2.14)	87.37
<b>A<sub>3</sub> Envelhecida</b>	5.15 *(± 2.20)	83.98	4.10 *(± 4.21)	92.35
<b>A<sub>4</sub> Envelhecida</b>	32.20 *(± 1.63)	57.27	5.37 *(± 1.01)	90.02

\*\* (n = 3)

Os valores de% representam as perdas de Ni e V em relação ao teor total nas amostras virgens.

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, todas as amostras tiveram perdas mais significativas de V do que Ni após os processos de envelhecimento. O Ni apresentou uma ampla gama de perdas que variaram de 15,84% (A<sub>2</sub>) a 83,98% (A<sub>3</sub>), enquanto as perdas de V, em todas as amostras, ficaram próximas a 90%, a partir disso é possível concluir que os compostos desse metal são possivelmente mais reativos e voláteis que os de Ni (as duas formas que esses podem ser perdidos).

A amostra A<sub>3</sub> foi a que apresentou as maiores perdas de metais, sendo também a que possui maior valor relação V/Ni essas observações mostram-se concordantes com os estudos conduzidos por GLITA (1988), que confirmaram que compostos de vanádio atuam como foto-catalisadores além de agentes de agregação molecular. Esses fatores fornecem uma possível explicação ao fato de as maiores perdas de metal ocorrer na amostra com maior relação V/Ni, indicando que CAPs com essa característica mais acentuada são menos aconselháveis para a utilização em pavimentos, pois a liberação destes metais ocorrerá para o meio ambiente, resultando em danos ambientais e ocupacionais conforme já mencionado anteriormente.

## 5.5 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLÁTIL DE Ni E V NAS AMOSTRAS DE CAP

A metodologia previamente descrita (item 4.4.4) foi utilizada, porém tempo de extração dos compostos voláteis de Ni e V no DEC foram avaliados no intervalo de 1 a 4 horas à 150 °C. Os ensaios mostraram que com 1 hora apenas cerca de 50% dos compostos voláteis de Ni e V podem ser extraídos. A eficiência máxima de extração foi obtida com 3 horas, enquanto incrementos adicionais no tempo não resultaram em nenhuma melhora tanto para Ni quanto para V.

Assim, o tempo de extração escolhido foi de 3 horas. As tabelas 13 e 14 demonstram os resultados obtidos nos tempos de extração variados para duas amostras de CAP diferentes de um projeto anterior do grupo de pesquisa.

Tabela 13 – Extração de voláteis x tempo para amostra genérica de CAP

<b>Tempo de extração</b>	<b>Concentração de Ni (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Concentração de V (<math>\mu\text{g.L}^{-1}</math>)</b>
<b>1 hora</b>	24,2	28,28
<b>2 horas</b>	42,18	53,72
<b>3 horas</b>	44,22	55,08
<b>4 horas</b>	44,41	55,12

Fonte: Autor

Tabela 14 – Extração de voláteis x tempo para amostra genérica (2) de CAP

Tempo de extração	Concentração de Ni ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Concentração de V ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
1 hora	30,56	25,14
2 horas	64,14	54,78
3 horas	65,01	54,90
4 horas	64,24	55,01

Fonte: Autor.

Todos os procedimentos de extração foram realizados nas condições otimizadas no dispositivo DEC: vazão de argônio de  $0,4 \text{ L.min}^{-1}$ , 3 *traps* e 3 horas a uma temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  que representa a temperatura de aplicação do asfalto na via e muito próxima da qual é realizado o ensaio RTFOT. Após coletados os voláteis a quantificação dos teores de Ni e V foi realizada por HR CS AAS (conforme item 4.4.1). A Tabela 15 mostra as perdas de níquel e vanádio na forma volátil em relação às perdas totais de metais nos processos de envelhecimento RTFOT/SUNTEST.

Tabela 15 – Perdas de Ni e V na forma volátil em relação às perdas totais desses metais.

Amostra	Perda de Ni - forma volátil (%)	Perda de V - forma volátil (%)
A <sub>1</sub>	3,08	7,55
A <sub>2</sub>	21,85	24,10
A <sub>3</sub>	7,43	35,38
A <sub>4</sub>	0,17	4,46

Fonte: Autor.

Pode-se observar, que do total de metais perdidos após os processos de envelhecimento, o V sempre apresentou maiores perdas que o Ni na forma volátil, mas nos dois casos é constatado que ambos os metais possuem outra forma majoritária de serem perdidos em detrimento da forma volátil. Além disso, essa diferença pode ser justificada; CRAVO (2016) verificou que o processo de envelhecimento UV-Vis segue mecanismos químicos distintos do envelhecimento apenas pelo calor. A interação dos compostos poliaromáticos presentes nos cimentos asfálticos com a radiação UV-Vis promove diferentes reações químicas, que não estão presentes no envelhecimento térmico.

É importante ressaltar que os resultados obtidos estão de acordo com alguns estudos já realizados, que mostraram perdas significativas de metais na forma volátil, principalmente na forma de metaloporfirinas. LEPRI et al. (2006) mostraram que até 50% do Ni e V presentes no petróleo bruto são perdidos na forma de porfirinas voláteis de baixo peso molecular. LEE E MARUYA (2005) concluíram através de seus estudos que há mais porfirinas de V do que Ni no petróleo e essa característica pode ter relação direta com a composição do cimento asfáltico resultante.

Como se pode constatar, os trabalhadores que aplicam os cimentos asfálticos no processo de pavimentação são mais suscetíveis à intoxicação com compostos de V, pois são esses os que sofrem maiores perdas no envelhecimento térmico na (forma volátil) em comparação com os compostos de Ni, como mostraram os resultados do DEC. Através desse fato pode-se concluir que o Ni sofre mais o efeito de processos de envelhecimento em longo prazo (com influência da radiação UV-Vis) que o V, não sendo perdido tão fácil durante o envelhecimento em curto prazo (forma volátil).

Em relação à poluição do meio ambiente, os teores de ambos os metais apresentaram perdas significativas, o que implica na liberação de seus compostos à natureza, e levando-se em conta a quantidade de estradas asfaltadas existentes (57,2 mil quilômetros apenas no Brasil) conclui-se que essas perdas apresentam grande relevância, necessitando de maior atenção e estudos.

## 6 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o CAP se apresenta como uma matriz altamente complexa e desafiadora no âmbito da química analítica, principalmente devido à ampla variedade de compostos químicos presentes. Apesar de sua composição ter relação direta com sua origem, os mecanismos químicos envolvidos em suas transformações ainda não estão completamente elucidados, mostrando-se que esse é um campo de pesquisa promissor e que se fazem necessários mais estudos a respeito.

Os resultados apresentados e discutidos nesse trabalho são importantes no sentido de aprofundar ainda mais o conhecimento existente a respeito da composição química e transformações que ocorrem no CAP durante seu envelhecimento. Buscando-se facilitar a determinação dos compostos voláteis presentes na matriz, o desenvolvimento de um sistema pré-DEC, bem como a validação da metodologia para determinação de Ni e V por HR CS AAS mostraram-se condizentes com objetivos propostos, o que tornará a análise de amostras de CAP mais sistematizada e precisa. Além disso, a metodologia de análise dos teores de metais por ED XRF apresenta-se como uma alternativa rápida, eficiente e barata no estudo de CAPs virgens e envelhecidos devido a não existência de preparo de amostra, bem como agilidade na obtenção dos resultados analíticos em minutos.

Mediante a análise das quatro amostras de CAP foi possível concluir-se que a perda de metais é um processo bastante significativo e que possui tendências conforme as diferentes composições da matriz, porém ainda se faz necessário a aplicação em número maior e mais diversificado de amostras a fim de obter-se um panorama geral e preciso. Por fim, pôde-se concluir que o estudo de compostos de Ni e V em CAP pode fornecer importantes informações acerca da melhor fonte de petróleo, com relação a aspectos ambientais e de saúde ocupacional, para produção de asfaltos. Somados, esses fatores resultariam em benefícios não só econômicos, mas também sociais e naturais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, R.; WEY, J. Hydrodemetalation of nickel and vandium porphyrins. 1. Intrinsic kinetics. **Ind Eng Chem Process Design Dev**, v. 23 (3), p. 505-514, 1984;

AMEZCUA-ALLIERI, M. A.; SALAZAR-CORIA, L. Nickel and Vanadium concentrations and its relation with sediment acute toxicity. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** v. 80, p. 555-560, 2008;

ANKE, M. Vanadium. An element both essential and toxic to plants, animals and humans? **Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia**. v. 70, p. 961-999, 2005

ANVISA. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Resolução-RE nº 889, 29 de maio de 2003;

BERNUCCI, L. B. et al. **Pavimentação Asfáltica**. Formação Básica para Engenheiros. Rio de Janeiro, 2008;

BETTINELLI, M.; TITTARELLI, P. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils, **J. Anal. At. Spectrom.** v. 9, p. 805-812, 1994.

BIEBER, H.; HARTZBAND, H. M.; KRUSE E. C. Volatility of Metal-Porphyrin Complexes in Petroleum. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 5 (4), p. 540-546, 1960;

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future. **Talanta**, v. 64, p. 1099-1108, 2004;

BUTCHER, D. J. Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 68, p. 261-328, 2013;

CLAUSSEN, L. E. Compostos sulfurados em asfaltos: influência do processo de envelhecimento nas frações maltênicas e asfaltênicas. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

CLAUSSEN, L. E. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, níquel e vanádio em frações ácidas, básicas e neutras de asfaltos virgens e envelhecidos. **Tese de doutorado**, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, 2017;

CRAVO, M. C. C. Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos. **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

DNIT. **Manual de Pavimentação**. IPR-719, 3ª Edição, Rio de Janeiro, 2006b;

DUYCK, C. et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 939-951, 2007;

DOS ANJOS, S. L. et al. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. **Talanta**, v. 178, p. 842-846, 2018;

DOYLE, A.; SAAVEDRA, A.; TRISTÃO, M. L. B.; AUCELIO, R. Q. Determination of S, Ca, Fe, Ni and V in crude oil by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using direct sampling on paper substrate. **Fuel**, v. 162, p. 39-46, 2015;

FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. **LTC livros técnicos e científicos** editora Ltda. p 234–236, 2015;



FERRAZ, L. M R. Desenvolvimento de dispositivo para extração e coleta de fumos de asfalto e aplicação na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Tese doutorado**, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, 2015;

FREEMAN, D. H.; SWAHN, I. D. Spectrophotometry and Solubility Properties of Nickel and Vanadyl Porphyrin Complexes. **Energy & Fuels**, v. 4 (6), p. 699-704, 1990;

GALARRAGA, F. et al. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. **J. of Petroleum Science and Eng.** v. 61, p. 9-14, 2008;

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. World solar programme. **World Solar programme.** v. 245, 2001;

GAO, Y. Y.; SHEN, B. X.; LIU, J. C. The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela crude oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, p. 2260-2267, 2012;

GAO, Y. Y.; SHEN, B. X.; LIU, J. C. Distribution of Nickel and Vanadium in Venezuela Crude Oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 31, p. 509-515, 2013;

GLITA, S. Contribution à l'étude physico-chimique des bitumes. **Tese de doutorado**, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université du Havre 1988;  
GUARÇONI, D. S. Petróleo – Refino e Fracionamento Químico do Asfalto; **DNER – Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico**, Rio de Janeiro – RJ, 1996;

GUARÇONI, D. S. Materiais, Misturas Asfálticas e Reciclagem de Revestimentos; **DNIT-IPR**, Misturas Betuminosas, v.1, 2009;

KORN, M. G. et al. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, p. 1-11, 2007;

LEITE L. F. M. Estudo de prepare e caracterização de asfaltos modificados por polímeros. **Tese (Doutorado em Ciências)**, Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999;

LEPRI, F. G. et al. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 195-200, 2006;

LEE, R. F.; MARUYA, K. A.; Fate and effect of emulsions produced after oil spills in estuaries. **Final report to Coastal Response Research Center**, 2005.

LI, D.D.; GREENFIELD, M.L. Chemical compositions of improved modes asphalt binders for molecular simulations. **Fuel**, v. 115, p. 347-356, 2014.

MILGROM, L. R. The colours of Life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. **Oxford University Press**, 1997;

NOGUEIRA, M. G. Comparação do comportamento em campo de concretos asfálticos com CAP 30-45 e com CAP 50-70 para revestimentos de pavimentos, **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Quím. Nova**, v. 28 (4), 2005;

REDELIUS, P. Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1087-1092, 2004.

REDELIUS, P.; SOENEN, H. Relation between bitumen chemistry and performance. **Fuel**, v.140, p. 34-43, 2015.

REID, W.T. External Corrosion and Deposits – Boilers and Gas Turbines, **Elsevier**, Amsterdam, 1971.

SANT' ANNA, C. S. Especificação de compostos de enxofre, níquel e vanádio em cimento asfáltico de petróleo (CAP) e sua relação com os processos de envelhecimento. **Tese doutorado**, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, 2015;

SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. *Enciclopédia Biosfera*, v. 9 (17), p. 3413-3432, 2013.

SCHAEFFER, P. et al. Extraction of bound porphyrins from sulphur-rich sediments and their use for reconstruction of paleoenvironments. **Nature**, v. 364, n. 6433, p. 133-136, 1993;

SCHREINER, C. Review of mechanistic studies relevant to the potential carcinogenicity of asphalts. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Meadowbrook, n. 59, p. 270-284, 2011;

SHRIVER, E. F.; ATKINS P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre. Ed. Bookman Companhia, 4<sup>a</sup> ed., 2008;

SIDDIQUI, M. N.; ALI, M. F. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. **Fuel**, v. 78, p. 1407-1416, 1999;

SILVA, L. S. Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005;

SILVA, M. M. et al. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. **Talanta**, v. 71, n. 5, p. 1877-1885, 2007;

SILVA, M. Desenvolvimento de metodologia para determinação de enxofre via molécula de CS em amostras de resíduo da indústria petroquímica através da espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua. **Relatório de estágio**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum product analysis. **Wiley-interscience**, p. 323–331, 2002;

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Ed. **Interciência**, Rio de Janeiro, p. 271, 2001.

THOMASSEN, Y. et al. Multicomponent assessment of worker exposures in a copper refinery. **J. Environ. Monitor.** v. 6, p. 985-991, 2004;

TREJO, F., ANCHEYTA J. Characterization of Asphaltene Fractions from Hydrotreated Maya Crude Oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.46, p. 7571-7579, 2007.

VALE, M. G. R. et al. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. **Talanta**, v. 74, p. 1385-1391, 2008;

WHITEOAK, D. **SHELL Bitumen handbook**, SHELL, Inglaterra, 1990;

YAMAGUCHI K. et al. Effects of film thickness, wavelength, carbon black on photodegradation of asphalt. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 48 (3), p. 150-155, 2005;

ZHAO, X.; XU, C.; SHI, Q. Porphyrins in Heavy Petroleums: A Review. **Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures**, Springer, v. 168 p. 39-70, 2015.