



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Estudo da degradação de asfalto brasileiro por oxigênio singlete

RODRIGO MOREIRA GOMES

Rio de janeiro

2018

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ASFALTO BRASILEIRO FRENTE AO OXIGÊNIO
SINGLETE

Rodrigo Moreira Gomes

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de
Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de
Químico com Atribuições tecnológicas.

Orientador: Dr. Rodrigo José Corrêa

RIO DE JANEIRO

Janeiro de 2018

Dedicatória

Aos meus pais, Jandira Fatima dos Santos Moreira e Marcelo Ricardo Gomes, por sempre me apoiarem em todos os momentos de dificuldade e me incentivarem a estudar e buscar meus sonhos.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as bênçãos e conquistas obtidas até hoje na minha vida e por me dar forças para enfrentar todas as dificuldades.

A minha mãe, Fátima, que sempre fica ao meu lado depois de uma prova de cálculo ou física ouvindo e me dando apoio, acreditando sempre em mim.

Ao meu pai, Marcelo, que me incentivou a realizar o curso de Química mesmo quando eu não tinha esperança.

A minha namorada, Bruna, que me ajudou em todos os momentos de dificuldades na parte final do curso, me acalmando sempre e me incentivando a seguir meus sonhos. Muito obrigado por ser minha namorada e melhor amiga.

Ao meu orientador, Rodrigo José Corrêa, por me ajudar em quase toda minha vida acadêmica, me ensinando conceitos de química que levarei para vida toda. Por ter a paciência em me fazer acreditar nos dados experimentais em momentos em que eu desconfiava deles. Obrigado por ser além de um orientador, um amigo.

Ao professor Jossué Sebastian, que foi meu orientador no estágio e me ensinou diversos conceitos de síntese e fotoquímica.

Aos meus amigos do IQ, em especial para:

- Lorena Clair, por me ajudar emprestando matérias e provas antigas para estudar e por toda ajuda recebida no laboratório de fotoquímica.

- Renan Muiniz, pelas conversas durante os almoços e pelas piadas que me alegraram em todos os momentos.

- Guilherme Priori, por todos cafés e conversas durante todos os 7 anos de amizades. Pelos concelhos que me levaram ao que sou agora.

Aos meus amigos da fotoquímica, que sempre me ajudaram quando eu mais preciso através de ensinamentos ou dando uma ajuda durante os experimentos que deram origem a esse trabalho.

À banca examinadora, por aceitar o convite, por suas críticas e contribuições.

Muito obrigado a todos!

*" Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável,
elas são a abertura para achar as que estão certas"*

(Carl Sagan)

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ASFALTO BRASILEIRO POR OXIGÊNIO SINGLETE

ALUNO: Rodrigo Moreira Gomes

ORIENTADORES: Rodrigo José Corrêa, DQO – Instituto de Química – UFRJ

O presente trabalho teve por objetivo estudar a capacidade de geração de oxigênio singlete pelo asfalto e a reatividade do asfalto frente ao oxigênio singlete, buscando entender se o oxigênio singlete é um dos responsáveis pela degradação do asfalto. Para tal, foi utilizado técnicas de espectroscopia de UV-vis e de fluorescência onde foi possível obter indícios de que o asfalto é capaz de gerar oxigênio singlete e se degradar perante ele.

Na análise da formação do oxigênio singlete pelo método direto, foi observado uma banda com máximo em 1272 nm, característico do decaimento do estado $^1\Delta_g$ para o estado fundamental $^3\Sigma_g^-$ do oxigênio singlete. No método indireto, foi observado uma maior queda na intensidade de fluorescência do difenilantraceno na amostra que continha asfalto, comprovando que, o asfalto tem a capacidade de formar oxigênio singlete que então, reage com o difenilantraceno, formando o seu endoperóxido e consequentemente, diminuindo sua intensidade de fluorescência.

Já na análise da degradação por oxigênio singlete, é observado uma maior queda na área no espectro de fluorescência da amostra contendo asfalto e azul de metileno, um formado de oxigênio singlete, em relação a amostra somente com o asfalto. Podemos então concluir que, na amostra com azul de metileno, há uma maior formação de oxigênio singlete, o que acarreta em um maior número de reações de degradação do asfalto.

Lista de figuras

Figura 1- Pitch Lake em Trinidad.....	1
Figura 2- Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. [FARAH,2012].....	4
Figura 3-Esquema de separação química do asfalto [CORBETT, 1969].....	5
Figura 4- Representação da estrutura dos asfaltenos no modelo ilha (a) e modelo arquipélago (b). [Tukhvatullina, et al., 2013].....	6
Figura 5- Exemplo da fração dos saturados.....	7
Figura 6- Exemplo da fração dos aromáticos.....	7
Figura 7- Exemplo da fração de resina.....	8
Figura 8- Diagrama de Jablonski para a formação de oxigênio singlete .	10
Figura 9- Curva de potencial dos três estados eletrônicos do oxigênio [DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002].....	11
Figura 10- Configuração eletrônica dos orbitais moleculares do oxigênio no estado excitado ($^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$) e no estado fundamental ($^3\Sigma_g^-$).....	11
Figura 11- Reação do DFA com Oxigênio singlete.....	12
Figura 12- Asfalto cedido pela Petrobras.....	14
Figura 13- Espectro de emissão do oxigênio singlete do asfalto.....	17
Figura 14-Comparação dos espectros de fosforescência do oxigênio singlete entre o asfalto e a perinaftenona.....	18
Figura 15- Espectro de UV-vis do difenilantraceno.....	19
Figura 16- Espectro de transmitância do asfalto.....	20
Figura 17- Espectros de emissão (a) e sincronizado (b) do difeniantraceno irradiado na presença de asfalto.....	22
Figura 18- Espectros de emissão (a) e sincronizado (b) do difenilantraceno irradiado na ausência de asfalto.....	23
Figura 19- Espectro de UV-vis do asfalto.....	25
Figura 20- Espectro de UV-vis do azul de metileno.....	26
Figura 21- Espectros de emissão de fluorescência do asfalto com azul de metileno.....	27
Figura 22-Espectro de emissão de fluorescência da amostra controle.....	28
Figura 23-Espectro de absorvância teórico do asfalto.....	35
Figura 24- Espectro de absorvância experimental do asfalto.....	35
Figura 25- Coeficiente de reatividade do oxigênio singlete com o difenilantraceno.....	36
Figura 26- Espectro de fluorescência do asfalto com excitação em 264 nm.....	36
Figura 27- Espectro de fluorescência do azul de metileno com excitação em 264 nm.....	37

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Definição	2
1.2. Produção	3
1.3. Composição química	5
1.4. Fotoquímica.....	9
2. Objetivos:	13
2.1. Objetivo geral:.....	13
2.2 Objetivos específicos:.....	13
3. Materiais e métodos	14
3.1. Preparo da amostra.....	14
3.2. Espectro de UV-vis	15
3.3. Análise de formação do oxigênio singlete pelo asfalto.....	15
3.3.1- Método direto.....	15
3.3.2- Método indireto.....	16
3.4. Análise da degradação do asfalto via oxigênio singlete.....	16
4. Resultados e discussão	17
4.1 Análise da formação de oxigênio singlete pelo asfalto.....	17
4.1.1 Método Direto.....	17
4.1.2 Método indireto	19
4.1.2.1 Espectro de absorção no UV-vis do Difenilantraceno e do asfalto no estado sólido ...	19
4.1.2.2 Geração e detecção de oxigênio singlete.....	21
4.2- Análise da degradação do asfalto via oxigênio singlete	25
4.2.1-Espectro de absorção no UV-vis do azul de metileno e do asfalto diluídos em 1,2 Dicloroetano.....	25
4.2.2- Degradação do asfalto	27
5. Conclusão	30
6. Bibliografia	31
Apêndices	35
APÊNDICE A – Espectros de absorção do asfalto teórico e experimental.	35
APÊNDICE B – Gráfico do coeficiente de reatividade do oxigênio com o difenilantraceno.	36
APÊNDICE C – Espectros de fluorescência do asfalto e do azul de metileno com excitação em 264 nm	36

1. Introdução

O início da utilização do asfalto pelo homem ocorreu a cerca de 180 mil anos em Kowm Basin, na Síria, no qual o asfalto era obtido em fontes naturais, como a fonte Pitch Lake em Trinidad (**Figura 1**), e utilizado para unir utensílios a pedras, ferramentas para gerar faísca e conseqüentemente controlar o fogo [LESUEUR, 2009]. De 2600 a 2400 a.C, os egípcios utilizaram o asfalto para realizar mumificações [IBP, 1999] e na construção de estradas que, posteriormente, eram utilizadas no transporte de matérias e mão de obra para a construção de pirâmides [BERNUCCI et al., 2006].



Figura 1- Pitch Lake em Trinidad

Atualmente, a principal fonte de asfalto é através do refino do petróleo cru, sendo produzidos cerca de 100 milhões de toneladas de asfalto no mundo, e destes, 88 milhões são utilizados na indústria de pavimentação, onde destinam-se a atuar como ligantes asfálticos em agregados minerais, formando misturas asfálticas ou concreto asfáltico. Segundo dados da Petrobras, o Brasil produziu 3,3 milhões de toneladas de asfalto em 2014, tendo um acréscimo de 600 mil toneladas em relação ao ano de 2013, sendo que as refinarias Regap, Replan, Reduc e Reman correspondem a 58,9% da produção [PETROBRAS,2015].

O aumento da produção de asfalto é devido à crescente demanda da indústria de pavimentação brasileira, uma vez que, de 1993 a 2007, o Brasil teve um aumento na malha rodoviária pavimentada de 86.280 Km. Tais rodovias são responsáveis por aproximadamente 60% do transporte de cargas e 96% do transporte de passageiros [GEIPOT, 2001], no entanto, ao analisarmos a qualidade do pavimento, em 2016, aproximadamente 49% foram classificadas como regular/ruim/péssimo, o que acarreta em um número crescente de acidentes, desperdício de carga e gasto elevado com manutenção e combustíveis. [CNT,2017]

A degradação do asfalto pode ser ocasionada por erosão climática ou mecânica, mas não há estudos se a erosão pode ser ocasionada via fotoquímica, através da degradação via oxigênio singlete.

1.1. Definição

O asfalto é um derivado do petróleo de elevada viscosidade, com propriedades impermeabilizantes e adesivas, não volátil, de cor preta ou marrom, composta por asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos de natureza aromática e solúvel em tricloroetileno [LEITE,1998].

O termo asfalto, usado de forma popular se refere ao conjunto de materiais aplicados na pavimentação e que, na verdade significa uma mistura constituída por asfalto com agregados compostos por material mineral.

1.2. Produção

A principal fonte de asfalto é através do refino do petróleo em refinarias, onde o óleo cru é submetido então ao processo de destilação. A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de ponto de ebulição entre os componentes de uma mistura líquida. No caso do petróleo, as frações obtidas apresentam características químicas e físicas e rendimentos que dependem do tipo de petróleo processado [WAUQUIER,2000]. Na **Tabela 1**, é mostrada a faixa de ebulição das diversas frações da destilação e suas aplicações.

Tabela 1: Faixa de ebulição e aplicações comerciais das frações de destilação do petróleo. [FARAH,2012]

Fração	Faixa de destilação (°C)	Principais aplicações comerciais
Gás combustível	Abaixo de -42	Gás combustível; petroquímica
Gás liquefeito do petróleo	-42 a 0	Combustível doméstico e industrial
Nafta leve	30 a 90	Gasolina; petroquímica; solvente
Nafta pesada	90 a 170	Gasolina; Petroquímica; obtenção de solventes
Querosene	170 a 270	QI; QAV; óleo diesel; detergente
Gasóleo leve atmosférico	270 a 320	Óleo diesel; óleo de aquecimento
Gasóleo pesado atmosférico	320 a 390	Óleo diesel; óleo de aquecimento
Gasóleo leve de vácuo	390 a 420	Carga de FCC; lubrificantes; Óleo diesel
Gasóleo pesado de vácuo	420 a 550	Carga de FCC; lubrificantes
Resíduo de vácuo	Acima de 550	Asfalto

A etapa inicial do refino é o preaquecido e dessalgado do óleo cru para a retirada da maior parte da água emulsionada e de sais minerais nela dissolvido. Após, o petróleo segue para a torre de pré-fractionamento, onde são separados o GLP e a nafta leve. O petróleo pré-fractionado é então aquecido em uma torre de destilação atmosférica para que seja separado a nafta pesada, o querosene e o Diesel leve e pesado. O resíduo da torre, denominado resíduo atmosférico, RAT, é levado a torre de destilação a vácuo, que opera a pressão subatmosférica, o que permite a separação do gasóleo leve e pesado, e tendo como produto de fundo, o resíduo de vácuo contendo o asfalto. (Figura 2) [FARAH,2012].

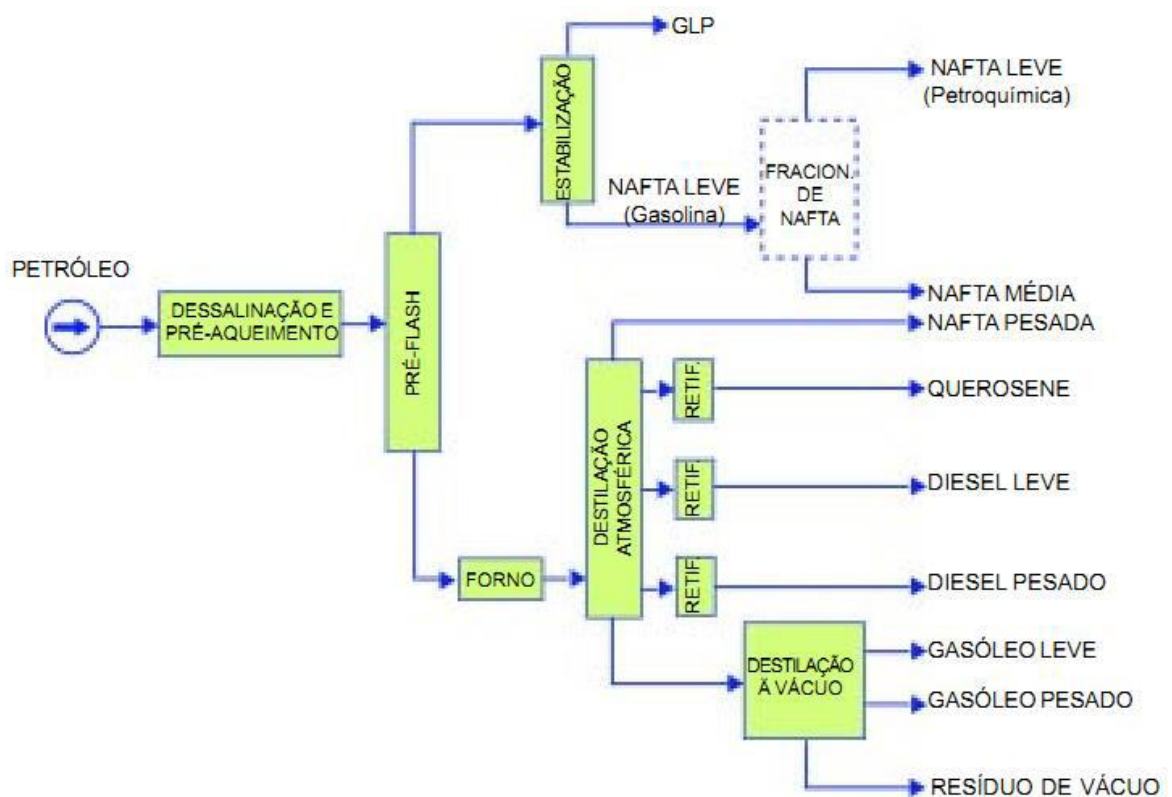


Figura 2- Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo. [FARAH,2012]

1.3. Composição química

A análise elementar do asfalto destaca a presença majoritária de 80 a 87% em massa de átomos de carbono e 8 a 12% em massa de átomos de hidrogênio. Além disso, temos a presença de heteroátomos como o enxofre (1% a 9%), nitrogênio (até 1,5%) e oxigênio (0,5% a 1,5%). Em alguns casos é possível encontrar quantidades traços de alumínio, silício, cromo, cobre, zinco e chumbo. [EL BEZE, 2008]

O asfalto é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de massas moleculares e estruturas químicas complexas, com anéis aromáticos e ramificações de diversos tipos, dificultando a determinação exata de sua composição química. Assim, para viabilizar a determinação qualitativa e quantitativa, é proposto que o asfalto seja separado pela diferença de solubilidade e polaridade em 2 frações: os asfaltenos, insolúveis em heptano, e os maltenos, solúveis em heptano e que são compostos por moléculas saturadas, moléculas aromáticas e resinas [CORBETT, 1969]. Na **figura 3** temos o esquema da separação química proposta por Corbert:

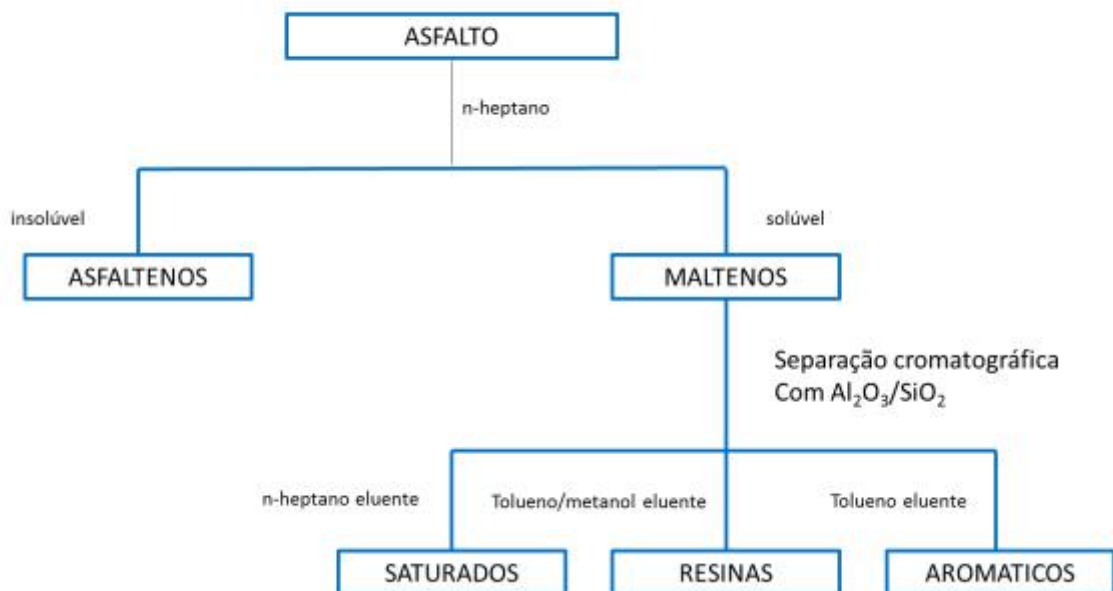


Figura 3-Esquema de separação química do asfalto [CORBETT, 1969]

Os asfaltenos são compostos de cor escura, altamente polares, amorfos, insolúveis na presença de alcanos leves como pentano, hexano e heptano, e solúveis na presença de solventes aromáticos como benzeno e tolueno. Representam de 5 a 20% do asfalto, sendo responsáveis pela alta viscosidade e comportamento coloidal do asfalto [LESUEUR,2009; TAREFEDER,2011]. A sua razão H/C apresenta um valor entre 0,9 e 1,2, indicando uma alta aromatização. [MUSSEY,1998]. Na literatura, há dois modelos de estrutura que são amplamente discutidos, o modelo ilha que propõe a existência de um núcleo poliaromático condensado, com pelo menos 7 anéis aromáticos fundidos com ramificações alifáticas periféricas [MULLINS, 2010; 2011], e o modelo arquipélago, que propõe a existência de porções de 2 a 3 anéis fundidos, interligadas por cadeias de alcanos contendo, provavelmente, grupos sulfeto e carbonila. (Figura 4) [SPIECKER et al., 2003]. Por apresentar uma característica de auto agregação, sua massa molecular não pode ser determinada de forma precisa, mas com a utilização de métodos como a espectrometria de massas e medidas de difusão, diferentes estudos chegaram a valores equivalentes de massa molecular média, de aproximadamente 750 Da, com extremos entre 500 e 1000 Da. [SPEIGHT, 2004; GHOSH, et al., 2016; MULLINS, 2008]

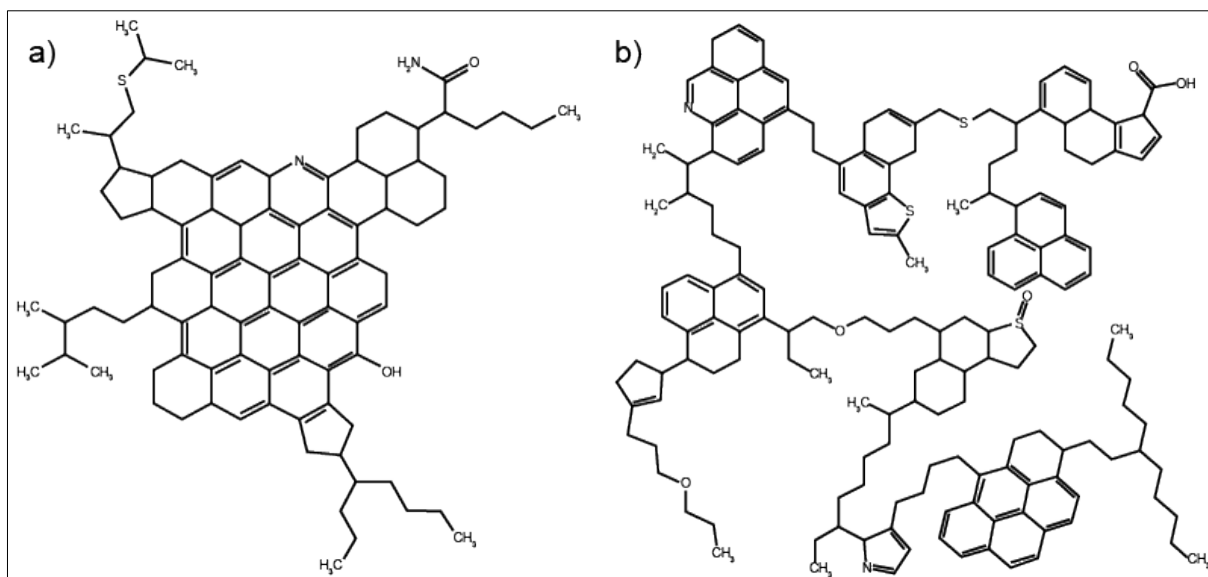


Figura 4- Representação da estrutura dos asfaltenos no modelo ilha (a) e modelo arquipélago (b). [Tukhvatullina, et al., 2013]

O grupo do malteno é constituído por três famílias: saturados, aromáticos e resinas.

- Saturados: Fração oleosa normalmente incolor ou ligeiramente amarelada, sendo composta por hidrocarbonetos alifáticos não polares saturados, mas com cadeias lineares e ramificadas. Representam 10% do asfalto e tem massa molar na faixa de 300 g/mol a 2000g/mol. (**Figura 5**)

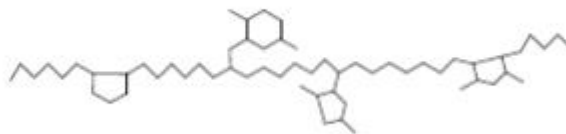


Figura 5- Exemplo da fração dos saturados.

- Aromáticos: Fração oleosa mais viscosa de coloração vermelho-marrom escuro, sendo constituída por cadeias de carbono com alta habilidade de dissolução e que conferem a elasticidade do asfalto. São polares e representam de 50 a 70% da composição do asfalto, apresentando uma massa molar da mesma ordem de grandeza dos saturados. (**Figura 6**)
[EL BEZE, 2008]

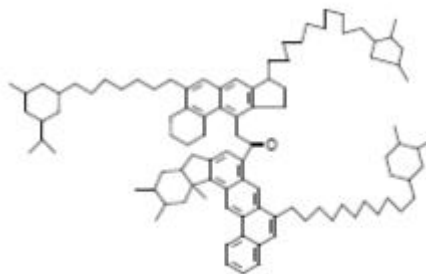


Figura 6- Exemplo da fração dos aromáticos

- Resinas: Fração com consistência de semi-sólido de coloração marrom escura, sendo compostas por moléculas polares com teor de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio ou enxofre mais alto que os saturados e aromáticos. Possuem uma razão hidrogênio/carbono entre 1,2 e 1,7 que é maior que os asfaltenos [MUSSER,1998]. Sua estrutura é similar a dos asfaltenos, porém com menor massa molar (<1000 g/mol) e sua função é de dispersar os asfaltenos em toda a fração maltênica, proporcionando um líquido homogêneo conferindo ductilidade ao asfalto. O aumento do teor de resina no asfalto confere maior viscosidade e dureza ao asfalto. (**Figura 7**) [TAREFEDER,2011]

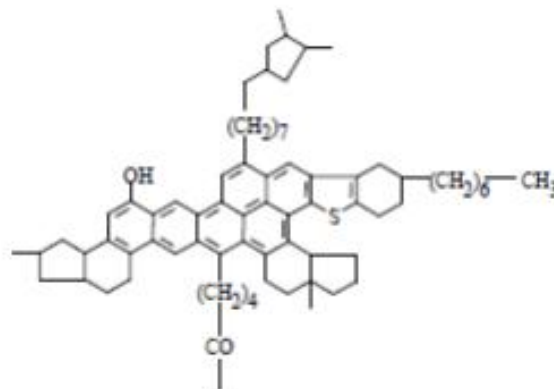


Figura 7- Exemplo da fração de resina.

1.4. Fotoquímica

Na literatura, há diversos trabalhos que mostram a influência da radiação UV-vis na degradação de material asfáltico, sendo o primeiro descrito em 1822 por Niepce, em que se observou mudanças causadas pela luz em uma camada fina de asfalto. [BONNET,2003]

Em 2000, Bocci e Cern, da Universidade de Ancona na Itália, observaram a influência da radiação UV no envelhecimento a curto e longo prazo no asfalto, sendo possível quantificar a influência dos processos fotoquímicos nos parâmetros reológicos do asfalto [BOCCI,2000].

Já em 2007, Durrieu et al, mostram as diferenças encontradas no desempenho de amostras de asfalto envelhecidas em laboratório, expostas somente a oxigênio e temperatura, com amostras de asfalto envelhecidas em campo, com exposição solar. Com a utilização de técnicas como o infravermelho foi possível determinar que após 10 horas de exposição aos raios solares, o nível de envelhecimento foi similar ao das amostras envelhecidas no laboratório. [Durrieu,2007]

Diversos outros estudos mostraram que, o processo oxidativo é considerado o principal mecanismo de envelhecimento, o que pode ser justificado, entre outros fatores, pela exposição aos raios ultravioleta [ANDERSON,1994]. Os processos oxidativos podem ser iniciados com a formação do oxigênio singlete pelo asfalto, seguido de sua reação.

O oxigênio singlete é formado através de dois tipos de mecanismos: O tipo I, onde ocorre a transferência de elétrons ou abstração do átomo de hidrogênio entre o sensibilizador, no estado excitado triplete, e o substrato gerando radicais livres. Esses radicais podem reagir com o oxigênio para formar espécies ativas de oxigênio como o anion radical superóxidos. Já o tipo II, o oxigênio singlete é formado via transferência de energia produzido entre o processo de colisão do sensibilizador no estado excitado e o oxigênio triplete [DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002]. Um exemplo de sensibilizador seria as moléculas de azul de metileno que, após receberem energia da luz, teriam suas moléculas excitadas do estado fundamental para o estado singlete S_1 e, após, para o estado triplete T_1 . O oxigênio singlete seria então formado com a transferência da energia do sensibilizador no estado T_1 com o oxigênio no estado triplete. (**Figura 8**)

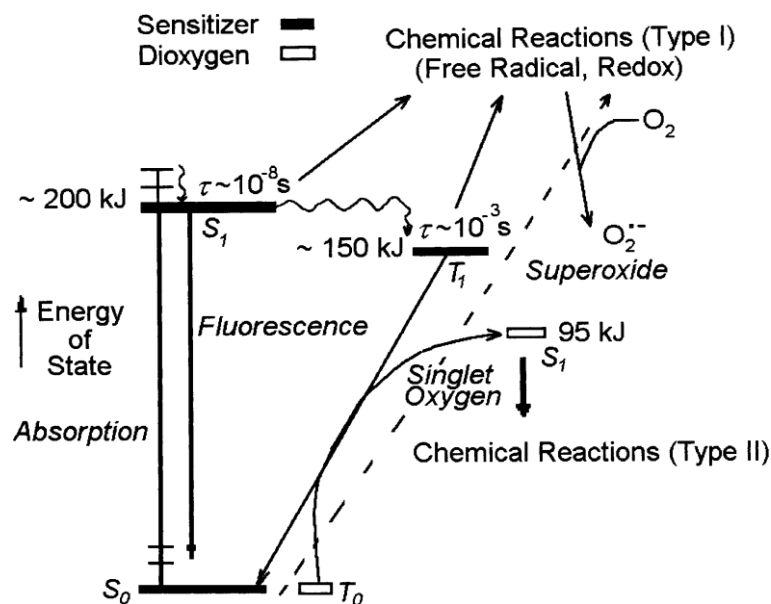


Figura 8- Diagrama de Jablonski para a formação de oxigênio singlete .

O oxigênio singlete possui dois estados eletronicamente excitados acima do oxigênio molecular no estado fundamental tripleto, os estados $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$ (**Figura 9**). O estado fundamental tripleto ($^3\Sigma_g^-$) apresenta os dois elétrons desemparelhados ocupando orbitais degenerados π de mesma energia, formando uma molécula biradical com uma ligação simples, enquanto que, os estados excitados singlete apresentam os dois últimos elétrons com spins opostos no mesmo orbital π ($^1\Delta_g$) ou em orbitais π diferentes ($^1\Sigma_g^+$), tendo assim uma ligação dupla entre os oxigênios (**Figura 10**). O estado $^1\Delta_g$ possui um tempo de vida de 10^{-6} - 10^{-3} s em meio aquoso e sua transição para o estado $^3\Sigma_g^-$ é proibida por spin. O estado $^1\Sigma_g^+$ apresenta um tempo de vida de 10^{-9} - 10^{-11} s sendo este, desativado para o estado $^1\Delta_g$ já que, sua transição é permitida por spin. [DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002; RONSEIN *et al.*, 2006].

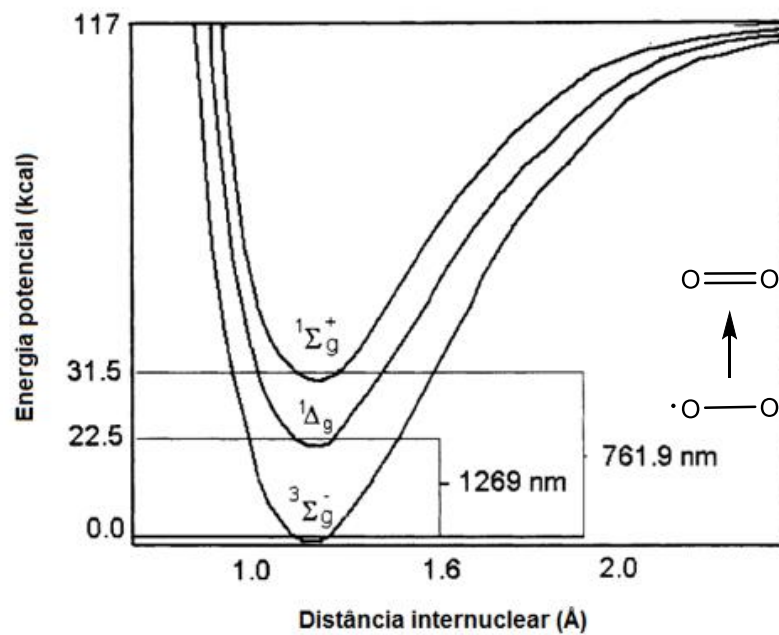


Figura 9- Curva de potencial dos três estados eletrônicos do oxigênio [DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002]

State	Orbital Assignment
$1\Sigma_g^+$	$\uparrow_{\pi} \quad \downarrow_{\pi}$
$1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow_{\pi} \quad \circ_{\pi}$
$3\Sigma_g^-$	$\uparrow_{\pi} \quad \uparrow_{\pi}$

Figura 10- Configuração eletrônica dos orbitais moleculares do oxigênio no estado excitado ($1\Delta_g$ e $1\Sigma_g^+$) e no estado fundamental ($3\Sigma_g^-$) [DE ROSA e CRUTCHLEY, 2002]

Para avaliar a formação de oxigênio singlete, faz-se necessária à utilização de ferramentas analíticas, tais como a detecção da fosforescência em 1269 nm do oxigênio singlete, durante o seu decaimento do estado excitado $^1\Delta_g$ para o estado fundamental $^3\Sigma_g^-$, ou através de sequestradores químicos do 1O_2 . Tais sequestradores são moléculas que reagem com o oxigênio singlete gerado e que, o produto formado pode ser mensurado por técnicas analíticas como, por exemplo, o 9,10-difenilantraceno (DFA), que à medida que reage com o oxigênio singlete, forma um endoperóxido estável (**Figura 11**) que não apresenta fluorescência, o que acarreta na diminuição da intensidade de fluorescência a medida que ocorre a reação com o oxigênio. [TURRO,1981; RONSEIN et al., 2006]

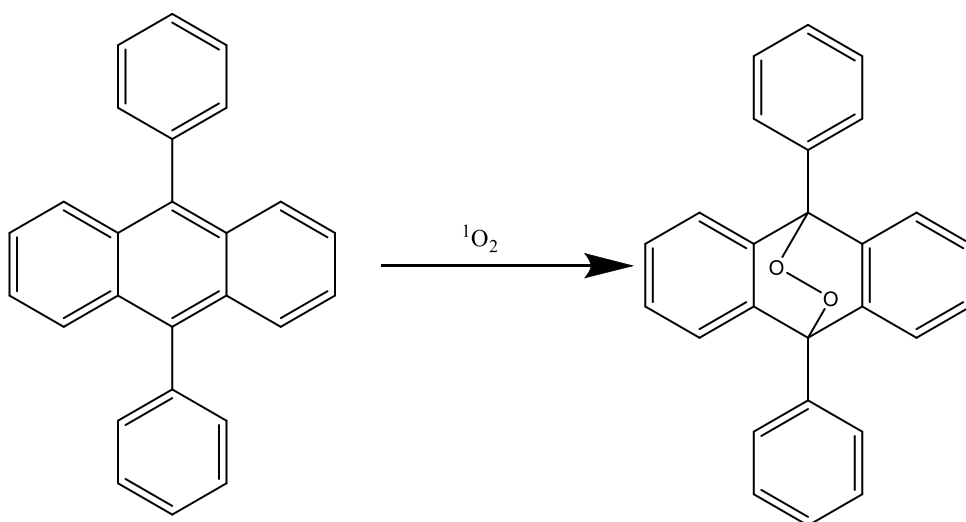


Figura 11- Reação do DFA com Oxigênio singlete.

2. Objetivos:

2.1. Objetivo geral:

Este projeto tem como objetivo estudar se o asfalto tem a capacidade de formar e se degradar com oxigênio singlete.

2.2 Objetivos específicos:

- Estudar a capacidade de geração de oxigênio singlete pelo asfalto através do método direto, com a emissão do oxigênio singlete em 1270 nm, e pelo método indireto, através da análise da reação da perinaftenona com o oxigênio singlete por fluorescência;
- Estudar a reatividade do asfalto frente ao oxigênio singlete através da análise de fluorescência do asfalto, utilizando o azul de metileno como gerador de oxigênio singlete.

3. Materiais e métodos

3.1. Preparo da amostra

Uma amostra com cerca de 50 mL de asfalto em um frasco de vidro foi cedida pela Petrobras e o local onde foi extraído o petróleo bruto que deu origem ao asfalto não foi divulgada devido a políticas internas da instituição. O asfalto foi aquecido até 100 °C onde obteve uma consistência mais líquida e transferida para um graal para facilitar o seu manuseio. (**Figura 12**)



Figura 12- Asfalto cedido pela Petrobras

3.2. Espectro de UV-vis

As análises foram feitas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2425, variando-se o comprimento de onda de 200-700 nm. Para a solução de difenilantraceno, de concentração de $5,17 \cdot 10^{-5}$ mol/L, foi utilizado como solvente acetonitrila, grau Absolv. Para a análise do asfalto e do azul de metilento foi utilizado o solvente 1,2dicloroetano. As amostras foram acondicionadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm.

Para a análise do asfalto sólido, foi utilizado um suporte para sólido onde foi obtido os espectros de transmitância e absorção.

3.3. Análise de formação do oxigênio singlete pelo asfalto

3.3.1- Método direto

Os espectros de fosforescência do oxigênio singlete produzido pelo asfalto e pela perinaftenona foram analisadas em um detector NIR – PMT da Hamamatsu, modelo H10330-45, acoplado ao fluorímetro FLS920 da Edinburgh Instruments. Foi utilizado clorofórmio, grau HPLC-Tedia, como solvente e os comprimentos de excitação da perinaftenona (Tedia), e do asfalto foram de 316 nm e 285 nm, respectivamente, ambos apresentando 0,3 de absorção. As medidas de fosforescência foram realizadas em um intervalo de 1200 a 1300 nm, acompanhando a formação do máximo de emissão em 1270 nm. Foi determinado o rendimento quântico de formação do oxigênio singlete pelo asfalto através da comparação com a perinaftenona, que apresenta rendimento equivalente a 1.

3.3.2- Método indireto

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro FLS 980 da Edinburgh Instruments em cubetas de 1 cm de caminho óptico utilizando a orientação em ângulo reto. As amostras analisadas em um tubo de ensaio continham 0,1 gramas de asfalto sólido que foram irradiadas com uma solução de 15 mL de difenilantraceno em acetonitrila, grau absolv-Tedia, com absorção de 0,1 em 340 nm e sobre agitação, por uma lâmpada de Xenônio da LUZCHEM de 350 W de potência utilizando um filtro de 420 nm. A cinética da degradação do difenilantraceno foi acompanhada por fluorescência de emissão com excitação em 340 nm e por análise do espectro sincronizado a cada 20 minutos de irradiação. Foram repetidos os procedimentos já descritos em uma solução de difenilantraceno sem a presença de asfalto com objetivo de verificar se a perda da fluorescência é devida a auto degradação do difenilantraceno. Uma solução de difenilantraceno com asfalto não foi irradiada com o objetivo de verificar se a luz é responsável pela degradação do difenilantraceno.

3.4. Análise da degradação do asfalto via oxigênio singlete

Para a análise de degradação do asfalto pelo oxigênio singlete, foi preparada uma amostra que continha asfalto e azul de metileno com absorvâncias de 0,360 em 264 nm, banda referente ao asfalto, e 0,920 de absorvancia em 657nm, referente ao azul de metilento. O solvente escolhido para a análise foi 1,2 dicloroetano, grau PA. A amostra foi irradiada por uma lâmpada de Xenônio da LUZCHEM de 350 W de potência por 1 horas utilizando um filtro em 490 nm. A cinética da degradação do asfalto foi acompanhada por fluorescência de emissão, com excitação em 264 nm, onde foi observado o decaimento da intensidade de fluorescência da banda em 370 nm referente ao asfalto. As análises ocorreram a cada 15 minutos de irradiação. Foi realizado uma análise controle de uma solução contendo somente asfalto.

4. Resultados e discussão

4.1 Análise da formação de oxigênio singlete pelo asfalto

4.1.1 Método Direto

Para detectar de forma direta o oxigênio singlete pelo asfalto, foi utilizado um detector NIR acoplado ao fluorímetro FLS920 da Edinburgh Instruments. Para a análise, foi preparada uma solução de asfalto em clorofórmio com absorção 0,3 em 285nm. O oxigênio singlete apresenta característica do transiente em 1270 nm em solução, como observado na **Figura 9**, portanto, as medidas de fosforescência foram realizadas em um intervalo de 1200 a 1300 nm.

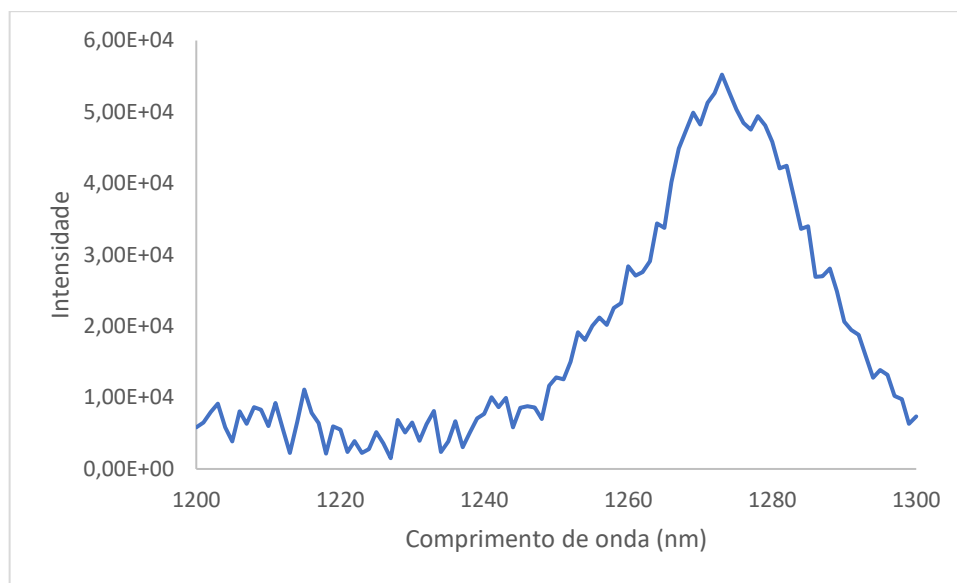


Figura 13- Espectro de emissão do oxigênio singlete do asfalto

Na **Figura 13**, observamos a presença de uma banda com máximo em 1272 nm característico da emissão de fosforescência do oxigênio singlete, o que aponta para a geração de oxigênio singlete pelo asfalto. Para determinar o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete, foi preparada uma amostra de perinaftenona em clorofórmio com absorção igual a 0,3 em 316 nm. A perinaftenona apresenta rendimento quântico de formação de oxigênio singlete igual a 1, o que significa que, na presença de oxigênio, o processo de desativação do estado excitado

da perinaftenona é somente dado pela transferência de energia para o oxigênio, levando a formação de oxigênio singlete. Na **Figura 14**, temos os espectros de fosforescência do oxigênio singlete formado pela perinaftenona e pelo asfalto:

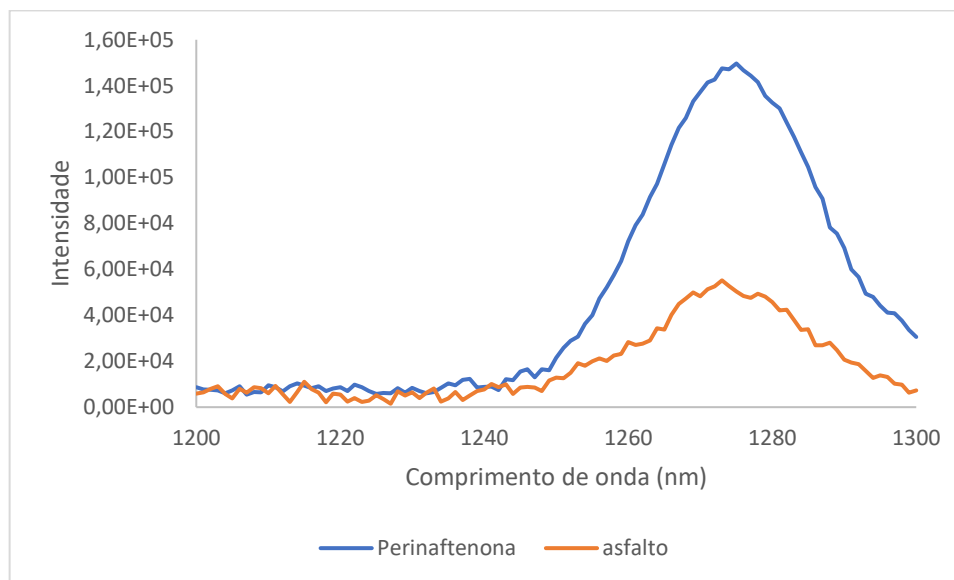


Figura 14-Comparação dos espectros de fosforescência do oxigênio singlete entre o asfalto e a perinaftenona

Ao compararmos os espectros de emissão de fosforescência do oxigênio singlete da perinaftenona e do asfalto, verificamos que a intensidade de fosforescência do oxigênio singlete referente a amostra que contém asfalto é menor do que a da amostra de perinaftenona, um resultado já esperado, uma vez que, a perinaftenona apresenta um rendimento quântico de formação de oxigênio singlete igual a 1. A partir dos valores de intensidade em 1270 nm, foi possível calcular o rendimento quântico de formação de oxigênio singlete do asfalto sendo atribuído o valor de rendimento quântico igual a 1 ao valor da intensidade referente a perinaftenona:

Intensidade	Rendimento
$1,37 \cdot 10^5$	1,00
$4,83 \cdot 10^4$	x
X=0,35	

Através do cálculo acima, foi obtido o valor de 0,35 para rendimento quântico de formação de oxigênio singlete da amostra de asfalto.

4.1.2 Método indireto

4.1.2.1 Espectro de absorção no UV-vis do Difenilantraceno e do asfalto no estado sólido

Os resultados obtidos com estes espectros forneceram informações sobre os comprimentos de onda de absorção do difenilantraceno e do asfalto, possibilitando a escolha do filtro que utilizado para o experimento de formação de oxigênio singlete.

Na **Figura 15**, observamos o espectro de UV-vis do difenilantraceno entre 200 e 420 nm, região que contém todas as bandas de absorção da molécula:

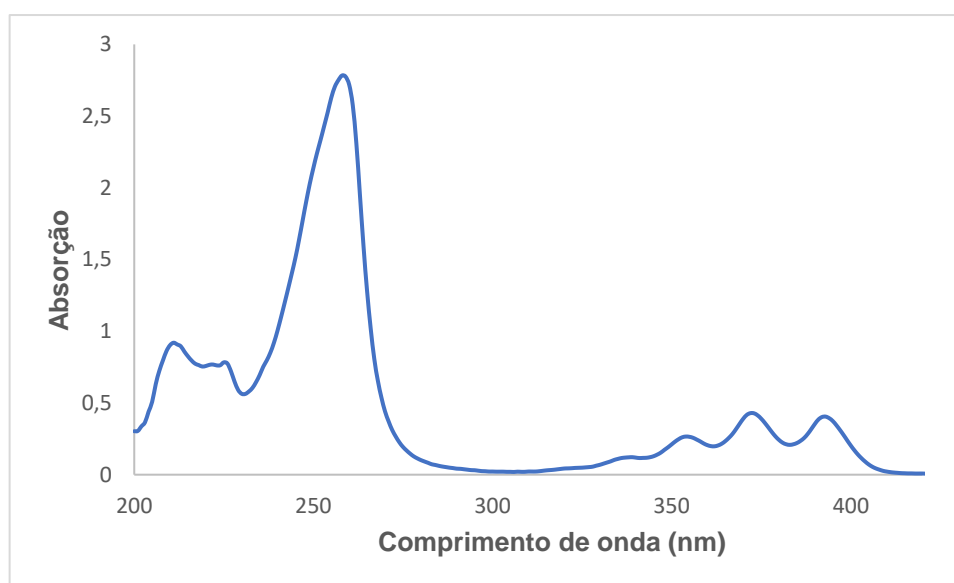


Figura 15- Espectro de UV-vis do difenilantraceno

Observa-se uma banda de alto coeficiente de absorvidade em 260 nm e bandas entre 315 e 415 nm que são referentes às transições $n-\pi^*$ do difenilantraceno. Para evitar que haja uma absorção de luz pelo difenilantraceno na posterior análise da geração de oxigênio singlete, será necessário um filtro que absorva nos mesmos comprimentos de onda que o difenilantraceno e, conseqüentemente, evitar a excitação da molécula ao estado excitado, o que a tornaria um formador de oxigênio

singleto. Com isso, será necessário um filtro que absorva toda a luz presente abaixo de 420 nm.

Para verificar se o filtro escolhido não interfere na absorção de luz pelo asfalto e conseqüentemente sua excitação e formação do oxigênio singleto, foi obtido o espectro de transmitância do asfalto no estado sólido:

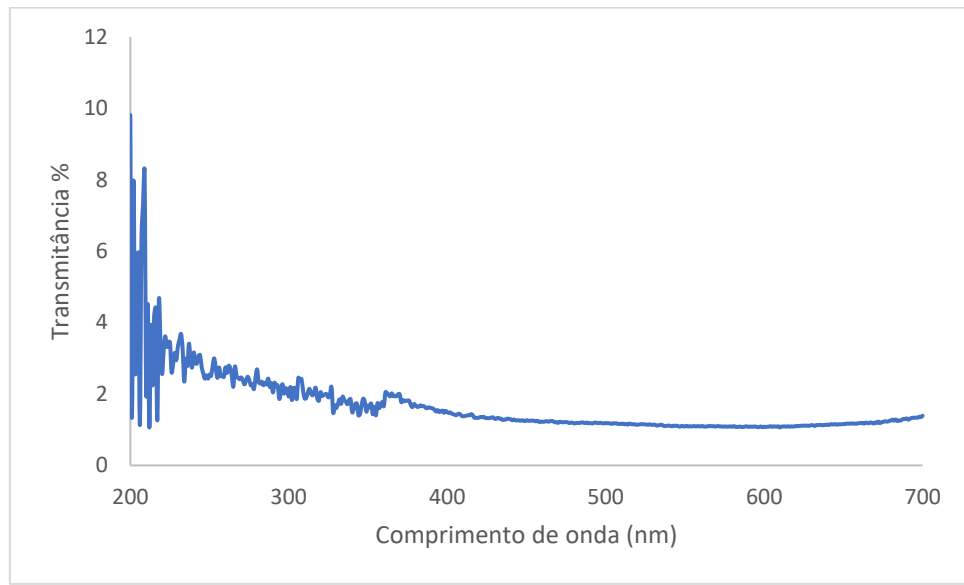


Figura 16- Espectro de transmitância do asfalto

Ao analisar o espectro, observamos que nas regiões acima de 420 nm, o percentual de transmitância do asfalto varia entre 2 e 3%, e sabendo que, a absorvância é obtida através da transmitância pela equação:

$$A = \log\left(\frac{100}{\%T}\right)$$

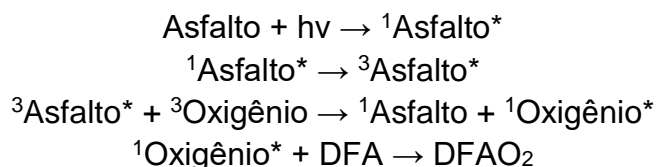
Equação 1- Equação de obtenção de absorção por transmitância

Ao utilizarmos a equação nos dados obtidos de transmitância, observamos que o asfalto apresenta uma absorvância entre 1,8 e 2,0 em todo os comprimentos de onda acima de 420 nm. Foi realizado o espectro de absorção do asfalto que confirmou os valores obtidos. (**Apêndice A**)

A partir dos valores de transmitância e posteriormente de absorção, foi possível concluir que a utilização de um filtro de 420 nm, no experimento de geração de oxigênio singlete pelo asfalto, não interfere na absorção de luz pelo asfalto e, conseqüentemente, na sua excitação e formação de oxigênio singlete já que, o asfalto apresenta uma alta absorção em comprimento de onda maiores que 420 nm.

4.1.2.2 Geração e detecção de oxigênio singlete

Como dito anteriormente por DE ROSA e CRUTCHLEY (2002), o oxigênio singlete pode ser formado via transferência de energia entre o sensibilizador no estado excitado e o oxigênio no estado triplete e, para isso, o sensibilizador deve receber energia na forma de luz para ter seus elétrons excitados do estado fundamental para o estado excitado. Como já descrito, a amostra continha 0,1g de asfalto sólido em uma solução de difenilantraceno que apresenta absorção de 0,1 em 340 nm tendo, o asfalto, o papel de sensibilizador e o difenilantraceno, de receptor de oxigênio. O difenilantraceno possui um perfil de emissão com duas bandas de emissão em 379 e 400 nm, contudo, após a reação com o $^1\text{O}_2$, seu endoperóxido não apresenta fluorescência, portanto, a queda dos sinais em 379 e 400 nm pode ser associada à formação do seu endoperóxido. A amostra foi irradiada utilizando um filtro que absorve toda a região inferior a 420 nm, fazendo que somente o asfalto absorva a radiação luminosa da lâmpada de Xenônio, garantindo que somente o asfalto atinja o estado excitado e, conseqüentemente, gere oxigênio singlete. No esquema 1, temos todas as reações que ocorrem durante a irradiação:



Esquema 1- Reações mediante a irradiação de asfalto.

As **figuras 17a e 17b** mostram os espectros de emissão e sincronizado, respectivamente, da solução de difenilantraceno que foi irradiada na presença de asfalto:

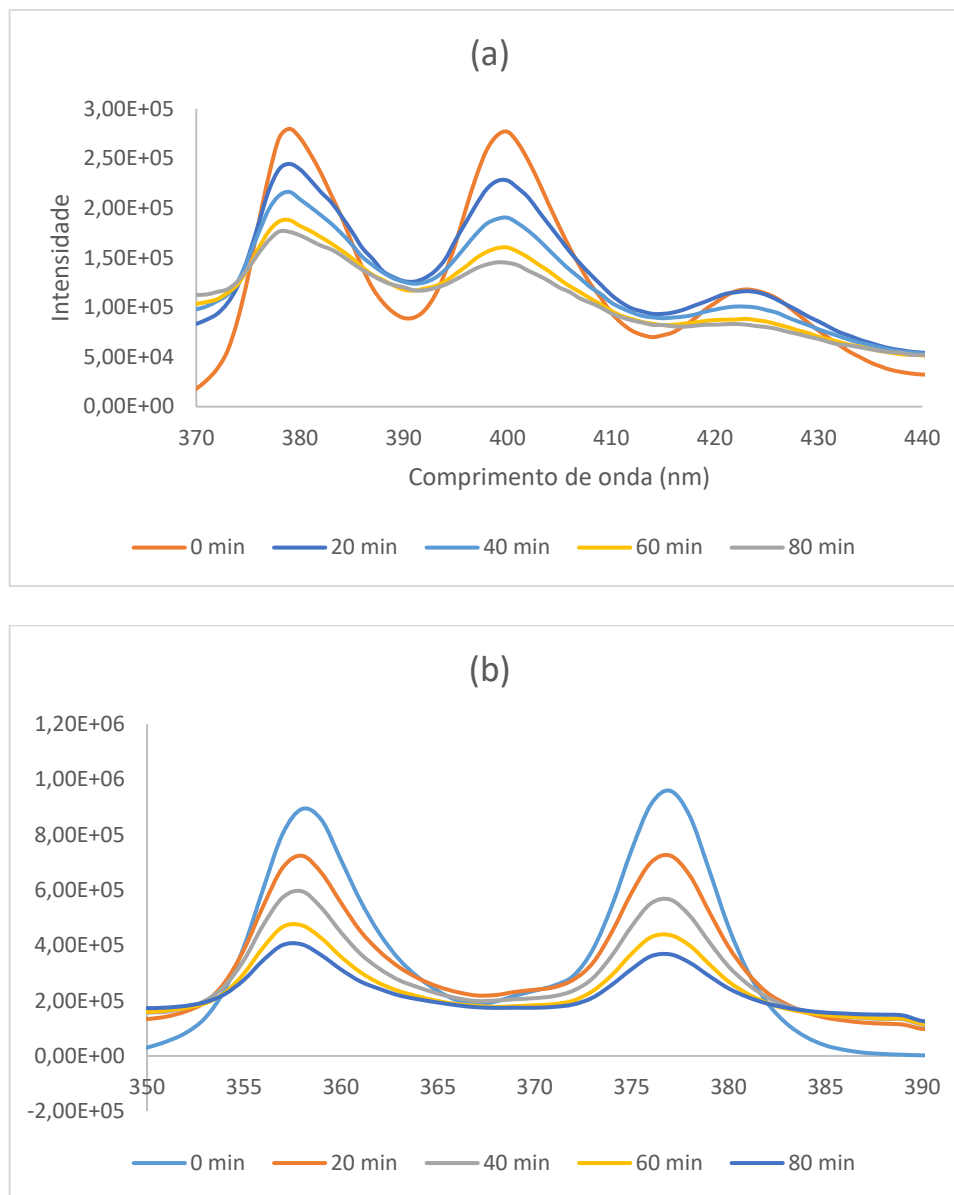


Figura 17- Espectros de emissão (a) e sincronizado (b) do difeniantraceno irradiado na presença de asfalto

Ao analisar o espectro de emissão (a), observamos uma diminuição gradual da intensidade de emissão de fluorescência do difenilantraceno a cada 20 min de irradiação. A intensidade de fluorescência em 379 nm da amostra branca é de $2,80 \cdot 10^6$, enquanto que na amostra com 80 minutos de irradiação é de $1,76 \cdot 10^6$ o que representa uma perda de 37,2% da intensidade. Através do gráfico de I_0/I x tempo, foi possível determinar a constante de reação do oxigênio singlete com o

difenilantraceno, tendo um valor de $0,0117 \text{ min}^{-1}$ (**Apêndice B**) No espectro sincronizado (b), é observado o mesmo comportamento, entretanto, o valor porcentual da diminuição da intensidade de fluorescência em 358 nm, apresentou um valor maior de 55%.

Para confirmar a oxidação do difenilantraceno pelo oxigênio singlete formado pela irradiação do asfalto, foi realizado dois testes controles com as mesmas condições apresentadas, uma sem a presença do asfalto, representadas nas **Figuras 18a e 18b** e outra, com o difenilantraceno e asfalto mas sem a irradiação pela lâmpada de xenônio.

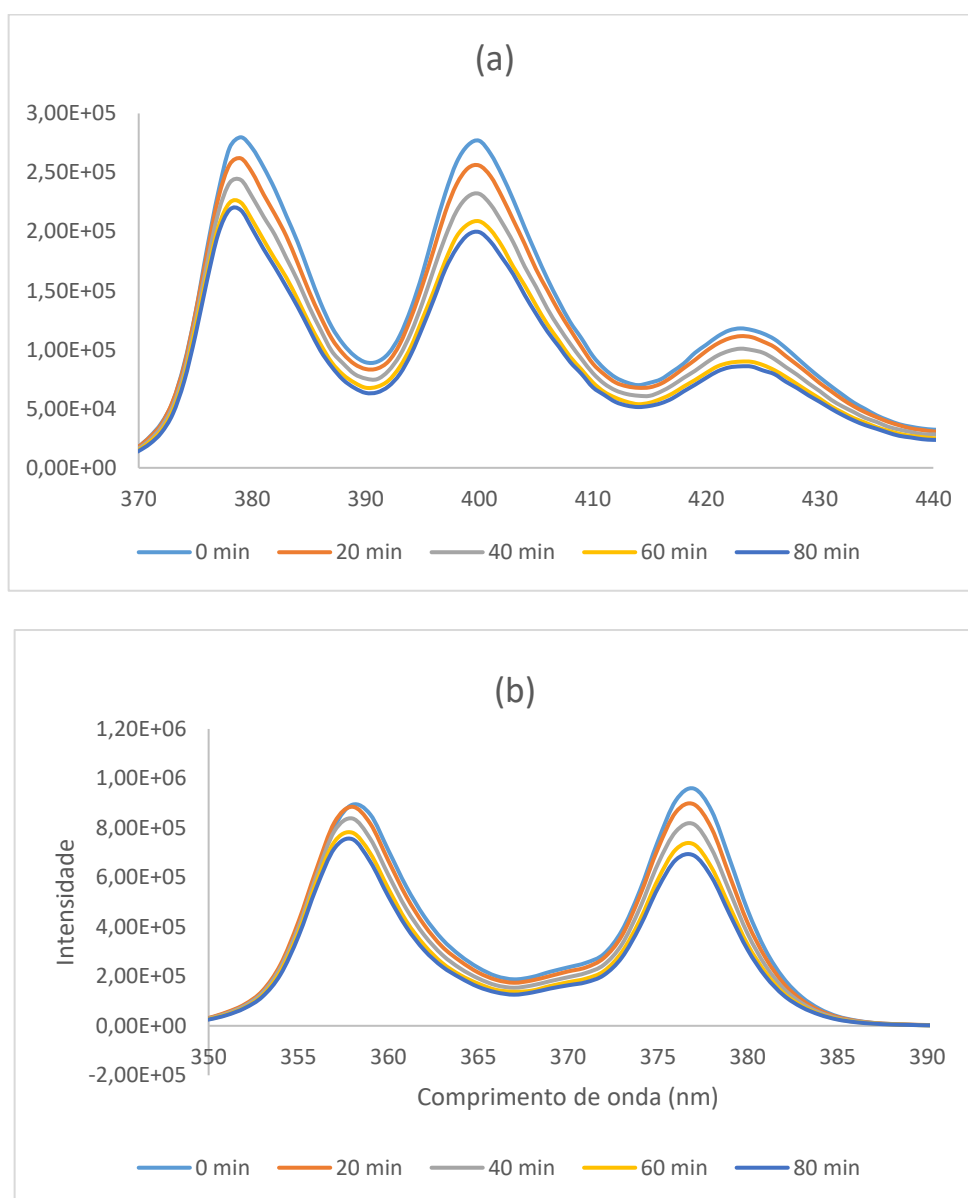


Figura 18- Espectros de emissão (a) e sincronizado (b) do difenilantraceno irradiado na ausência de asfalto

No controle sem a presença de asfalto, foi observado que há um decaimento na intensidade de fluorescência no experimento sem a presença de asfalto de 22,1% para o espectro de emissão e de 15,7% para o espectro sincronizado.

Para o teste sem a irradiação pela lâmpada de xenônio, não foi observado nenhuma alteração na intensidade de fluorescência nos espectros de emissão e sincronizado, confirmando que, as reações que ocorrem na solução são dependentes da energia luminosa proveniente da lâmpada.

Na **Tabela 2**, temos todos os valores obtidos:

Tabela 2: Porcentagem de decaimento de emissão e sincronizado de amostras com e sem asfalto.

Análise	Intensidade inicial	Intensidade final	Varição (%)
Emissão com asfalto	$2,8 \cdot 10^5$	$1,76 \cdot 10^5$	37,2%
Emissão sem asfalto	$2,8 \cdot 10^5$	$2,18 \cdot 10^5$	22,1%
Sincronizado com asfalto	$8,94 \cdot 10^5$	$4,03 \cdot 10^5$	55%
Sincronizado sem asfalto	$8,94 \cdot 10^5$	$7,54 \cdot 10^5$	15,7%

Ao analisarmos a tabela, foi observado que os valores percentuais de decaimento das intensidades dos espectros de emissão e sincronizado foram maiores nas amostras que continham asfalto. Nos espectros de emissão, o valor do decaimento da intensidade foi 15,1% maior para a análise com asfalto em relação a análise sem asfalto e que, nos espectros sincronizados, a diferença apresentou um valor ainda maior, de 39,3%. Devido a diferença de porcentagem entre os valores, pode-se concluir que, em soluções que contêm o asfalto, a oxidação do difenilantraceno ao seu endoperóxido ocorre de forma mais eficiente devido a produção de oxigênio singlete pelo asfalto.

4.2- Análise da degradação do asfalto via oxigênio singlete

4.2.1-Espectro de absorção no UV-vis do azul de metileno e do asfalto diluídos em 1,2 Dicloroetano

Para que seja possível a escolha do filtro para o experimento de degradação do asfalto via oxigênio singlete, foi obtido os espectros de UV-vis do asfalto e do azul de metileno ambos em 1,2 dicloroetano.

Na **Figura 19**, temos o espectro de UV-vis do asfalto entre 200 e 700 nm:

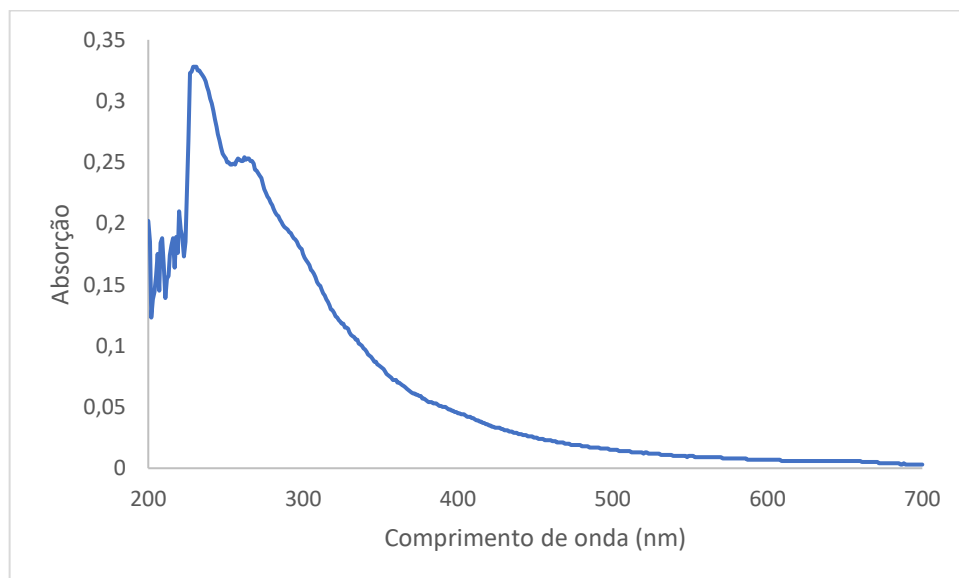


Figura 19- Espectro de UV-vis do asfalto

Destaca-se na **Figura 19**, que o espectro de UV-vis do asfalto apresenta bandas entre 200 e 500 nm, portanto, é necessário escolher um filtro que absorva toda a região de absorção do asfalto evitando assim, a sua excitação e consequentemente, sua auto degradação frente ao oxigênio singlete formado pela sua excitação. Através da análise do gráfico, foi escolhido um filtro de 490nm.

Para a formação de oxigênio singlete, será necessária uma molécula que atue como sensibilizador, recebendo radiação luminosa e tendo seus elétrons excitados do estado fundamental para estado triplete e após, transferir energia e formar o oxigênio singlete. Como dito anteriormente, o azul de metileno, atua como sensibilizador formando o oxigênio singlete mas, é necessário que ele absorva um comprimento de onda maior do que a região que será absorvida pelo filtro. Na **Figura 20**, temos o espectro de UV-vis do azul de metileno em 1,2 dicloroetano:

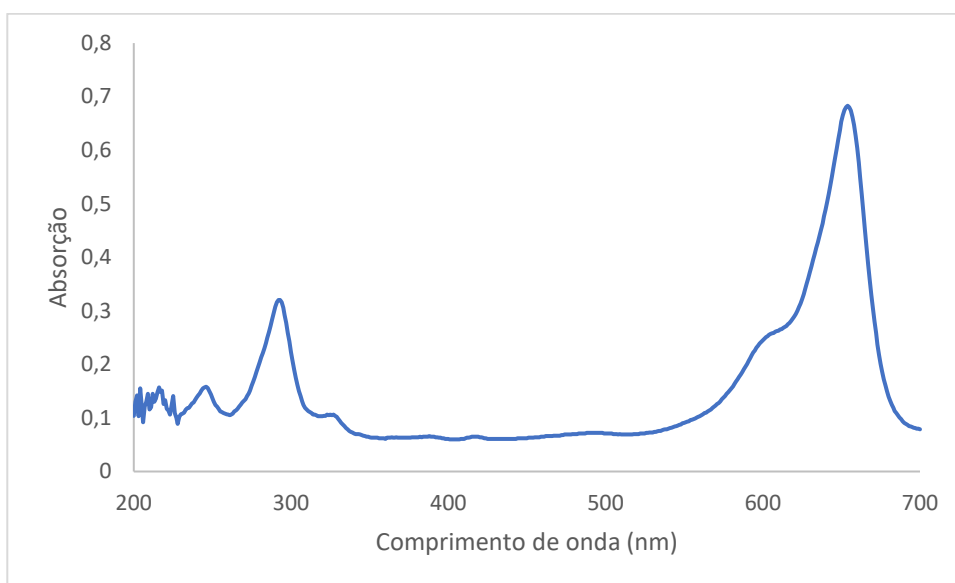


Figura 20- Espectro de UV-vis do azul de metileno

Podemos observar que, o azul de metileno apresenta uma banda em 655 nm, região que fica fora da faixa de absorção do filtro, portanto, o azul de metileno poderá ser utilizado como sensibilizador para a formação de oxigênio singlete.

4.2.2- Degradação do asfalto

Para a análise da degradação do asfalto frente ao oxigênio singlete, foi preparada uma solução contendo asfalto e azul de metileno com absorvâncias de 0,360 em 264nm, e 0,920 em 657nm. A amostra foi irradiada por 1 hora com uma lâmpada de xenônio e sua cinética de degradação da fluorescência do asfalto analisada a cada 15 min. Na **Figura 21**, temos o gráfico de intensidade de fluorescência por tempo da amostra analisada:

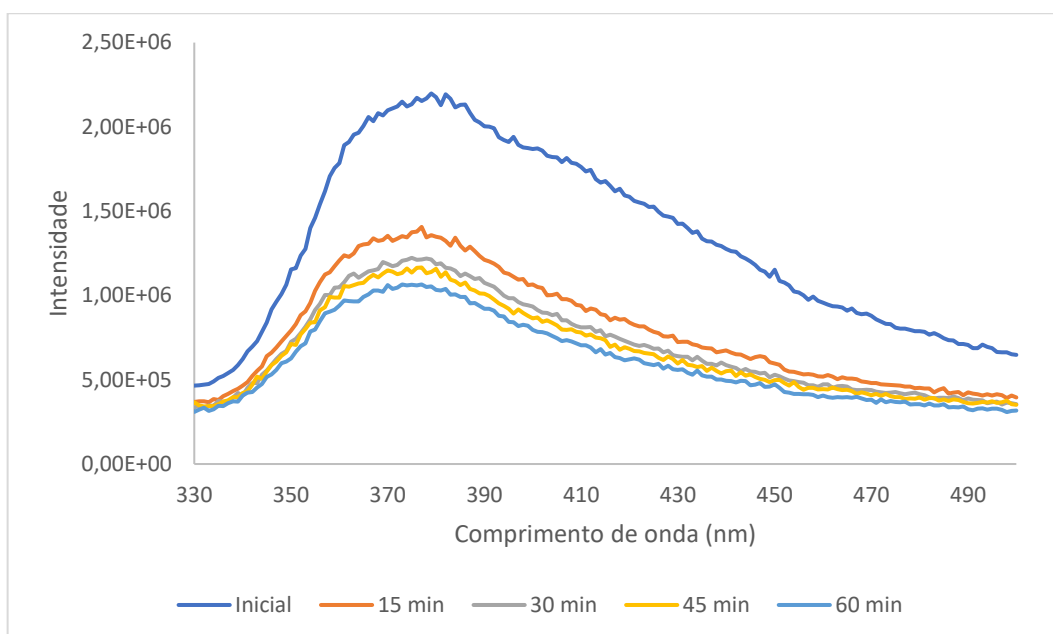


Figura 21- Espectros de emissão de fluorescência do asfalto com azul de metileno

Ao analisar o gráfico, observamos que há uma grande diminuição da intensidade de fluorescência nos primeiros 15 minutos de irradiação. Essa perda pode ter sido ocasionada devido à grande quantidade de asfalto não oxidado no meio que reage com o oxigênio singlete, produzido pelo azul de metileno. A partir de 15 min, a quantidade de asfalto não oxidado é menor, diminuindo assim a sua taxa de consumo e conseqüentemente, sua taxa de decaimento de emissão de fluorescência. A variação das áreas dos espectros iniciais e de 60 minutos é de 54,2%. Foi realizado um branco com uma solução contendo somente asfalto e outra contendo somente azul de metileno onde foi possível determinar que a banda observada é a fluorescência do asfalto e não a fluorescência do azul de metileno (**Apêndice C**)

Para comprovar que o decaimento de emissão de fluorescência é devido a reação do oxigênio singlete, produzido pelo azul de metileno, com o asfalto, foi realizado um branco onde uma amostra de asfalto foi irradiada seguindo os mesmos parâmetros descritos na análise anterior e seu espectro de emissão foi obtido a cada 15 min de irradiação.

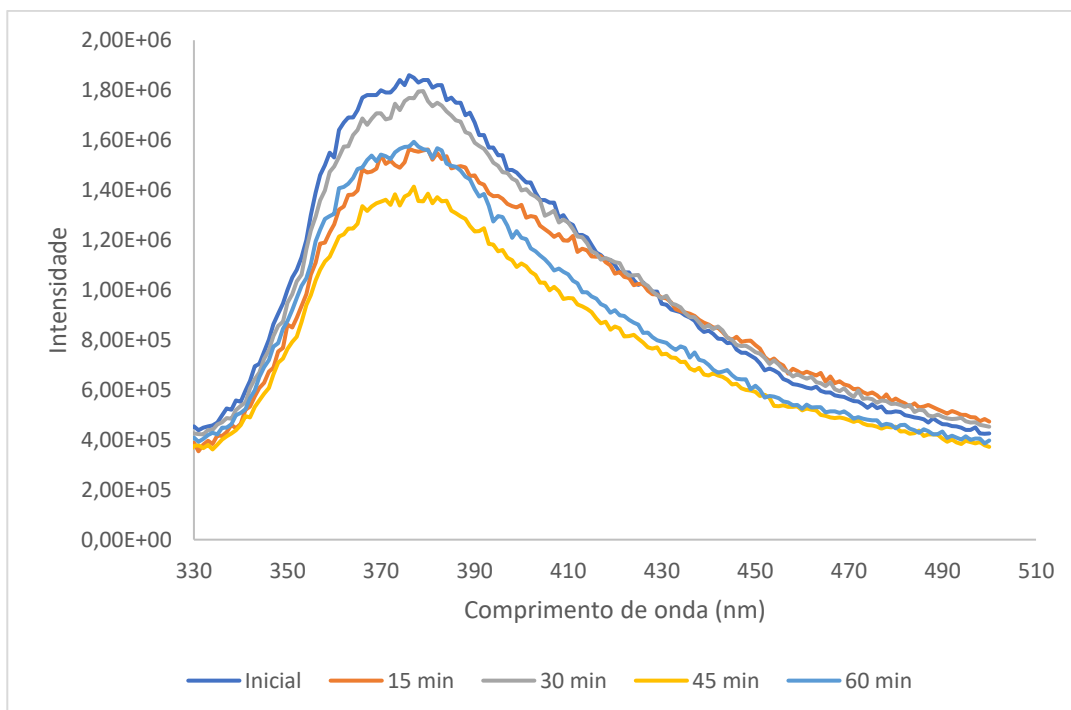


Figura 22-Espectro de emissão de fluorescência da amostra controle

Na figura acima, observamos que há uma queda na intensidade de fluorescência, entretanto, a queda na intensidade é dada de forma aleatória em relação ao tempo, o que pode ser relacionada a solubilidade do oxigênio na solução, uma vez que, o oxigênio é capaz de suprimir a fluorescência de outras moléculas. Por apresentar o menor valor de intensidade, o espectro de 45 min foi utilizado no cálculo da variação da área, onde foi obtido um valor de variação de 22,3%.

Na **Tabela 3**, temos os valores obtidos:

Tabela 2: Porcentagem de variação de área da amostra com asfalto e azul de metileno e a amostra controle

Análise	Variação (%)
Amostra	54,2%
Controle	22,3%

Na tabela é possível observar que, a variação na área do espectro da amostra com asfalto e azul de metileno é aproximadamente 32% maior que a variação da amostra controle. Podemos concluir que, na amostra contendo azul de metileno, um formador de oxigênio singlete, observou-se uma maior queda na intensidade de emissão de fluorescência devido a uma maior quantidade de oxigênio singlete gerado na solução, o que acarretou em um maior número de reações de degradação do asfalto pelo oxigênio singlete e conseqüentemente, uma maior taxa na queda da sua intensidade.

5. Conclusão

Pelas análises realizadas, podemos concluir que o asfalto é capaz de gerar e de reagir com o oxigênio singlete uma vez que:

- O asfalto mostrou-se eficaz na geração de oxigênio singlete tanto pelo método direto, com emissão de fosforescência em 1270 nm pelo oxigênio tendo rendimento quântico igual a 0,35, quanto pelo método indireto, pelo consumo de difenilantraceno após 80 min de irradiação.
- Após a irradiação do asfalto com azul de metileno, o asfalto apresentou decaimento no seu espectro de fluorescência, indicando que houve uma reação do asfalto com o oxigênio

Através dessas conclusões, poderá ocasionar diversos outros trabalhos, que visam a inibição das reações de degradação do asfalto por oxigênio singlete, formando assim um asfalto mais resistente a erosão.

6. Bibliografia

ANDERSON, A. A. "**Binder Characterization and Evaluation. Volume 3: Physical Characterization.**". SHRP-A-369. Strategic Highway Research Program - National Research Council, A-369., 1994

BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J. B.;
Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiros. PETROBRAS: Abeda, 504p., 2006

BOCCI, M., & CERN, G. **The Ultraviolet Radiation in Short and Long-Term aging of Bitumen.** Euroasphalt and Eurobitume Congress, 49-58, 2000

BONNET, M., & MARIGNIER, J. **Niépce : Correspondance et papiers.** 2003

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE - CNT. Anuário do transporte. Disponível em: <http://anuariodotransporte.cnt.org.br/2017/Rodoviario/1-1-/Principais-dados>. Acessado em 17/08/2017 as 14:20

CORBETT, L. W. **Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution - Adsorption Chromatography and Densimetric Characterization.** Analytical Chemistry, 41, 576-579, 1969

DE ROSA, M.C.; CRUTCHLEY, R.J.; **Photosensitized Singlet Oxygen and its Applications**. Coordination Chemistry Reviews, v. 233-34, p. 351-71, 2002.

DURRIEU, F., FARCAS, F., & MOUILLET, V. **"The Influence of UV Aging of a Styrene/Butadiene/Styrene modified Bitumen: Comparison Between Laboratory and on Site Aging"**. FUEL, 2007

EL BEZE, L. **RECYCLAGE À CHAUD DES AGREGATS D'ENROBES BITUMINEUX: Identification de Traceurs D'Homogénéité du Melangé Entre Bitume Vieilli et Bitume Neuf d'Apport**. Thèse, 318, 2008

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados: Definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GEIPOT – GRUPO EXECUTIVO DE INTEGRAÇÃO DA POLÍTICA DE TRANSPORTES. Anuário estatístico dos transportes. Ministério dos Transportes, 2001

GHOSH, A. K.; CHAUDHURI, P.; KUMAR, B.; PANJA, S. S. **Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies**. Fuel, v. 185, p. 541-554, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, IBP; **Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos**. Comissão de asfalto, Rio de Janeiro, 6ª edição revista, 1999

KRUK I., **Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species Handbook of Environmental Chemistry, vol. 2**, Hutzinger, New York, 1998.

LEITE, L.F.M. **Asfaltos. Curso de engenharia de produtos**. Universidade Petrobras. Rio de Janeiro: Petrobras, 1998.

LESUEUR, D. **The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification.** Advances in Colloid and Interface Science, vol.145, p. 42-82, 2009.

MULLINS, O. C. **Review of the molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics,** Society of Petroleum Engineers Journal, p. 48-57, 2008.

MULLINS, O. C. **The Modified Yen Model.** Energy Fuels, v. 24, p. 2179–2207, 2010.

MULLINS, O. C. **The asphaltenes.** Annual Review of Analytical Chemistry, v. 4, p. 393-418, 2011.

MUSSER, B. J., & KILLPATRICK, P. K. **Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils.** Energy and Fuels, 12, 715-725, 1998.

PETROBRAS. Fatos e dados. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossa-producao-de-derivados-no-brasil-cresceu-2-1-em-2014.htm>.
Acessado em 17/08/2017 as 12:00

R. BONNETT, Chem. Soc. Rev. (1995) 19.

RONSEIN G. E.; MIYAMOTO S.; BECHARA E.; PAOLO DI MASCIO P. D.;
Oxidação De Proteínas Por Oxigênio Singlete: Mecanismos De Dano, Estratégias Para Detecção E Implicações Biológicas. Quim. Nova, Vol. 29, No. 3, 563-568, 2006

SPEIGHT, J. G. **Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum.** v.59, n. 5, p. 467-477, 2004

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. **Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation.** Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, v. 220, n. 1, p. 9-27, 2003.

TAREFEDER, R. A., & ARISA, I. **Molecular Dynamic Simulations or Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging.** Energy and Fuels, 25, 2211-2222, 2011.

TUKHVATULLINA, A. Z.; BARSKAYA, E. E.; KOURYAKOV, V. N.; GANEEVA, Y. M.; Yusupova, T. N.; **Romanov, G. V. Supramolecular Structures of Oil Systems as the Key to Regulation of Oil Behavior.** Petroleum & Environmental Biotechnology, v. 4, n.4, p. 1-8, 2013.

Turro, N. J.; Chow, M. F.; J.; **Mechanism of Thermolysis of Endoperoxides of Aromatic Compounds. Activation Parameters, Magnetic Field, and Magnetic Isotope Effects** Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7218.

WAUQUIER, J.P. **Petroleum refining vol 2 : separation processes.** Paris: TECHNIP, 2000

Apêndices

APÊNDICE A – Espectros de absorção do asfalto teórico e experimental.

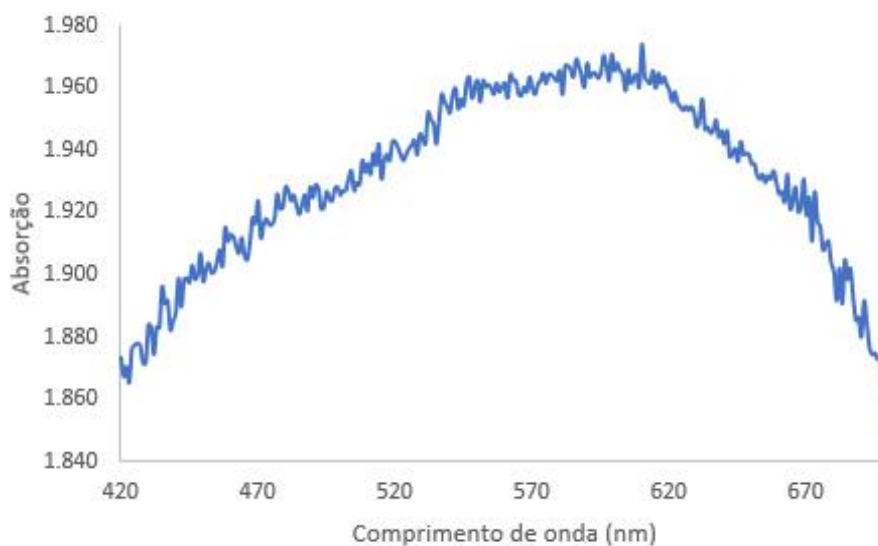


Figura 23-Espectro de absorvância teórico do asfalto

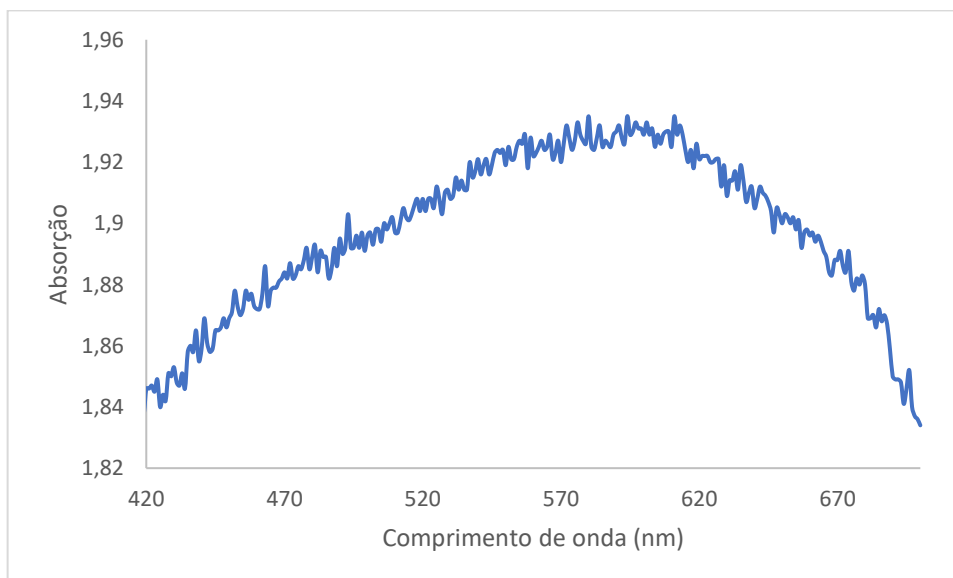


Figura 24- Espectro de absorvância experimental do asfalto

APÊNDICE B – Gráfico do coeficiente de reatividade do oxigênio com o difenilantraceno.

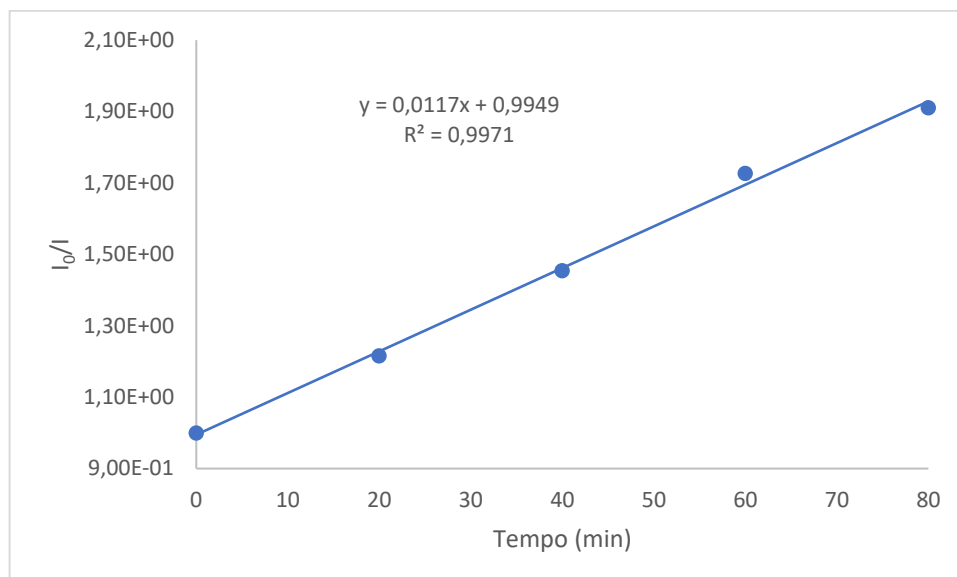


Figura 25- Coeficiente de reatividade do oxigênio singlete com o difenilantraceno

APÊNDICE C – Espectros de fluorescência do asfalto e do azul de metileno com excitação em 264 nm

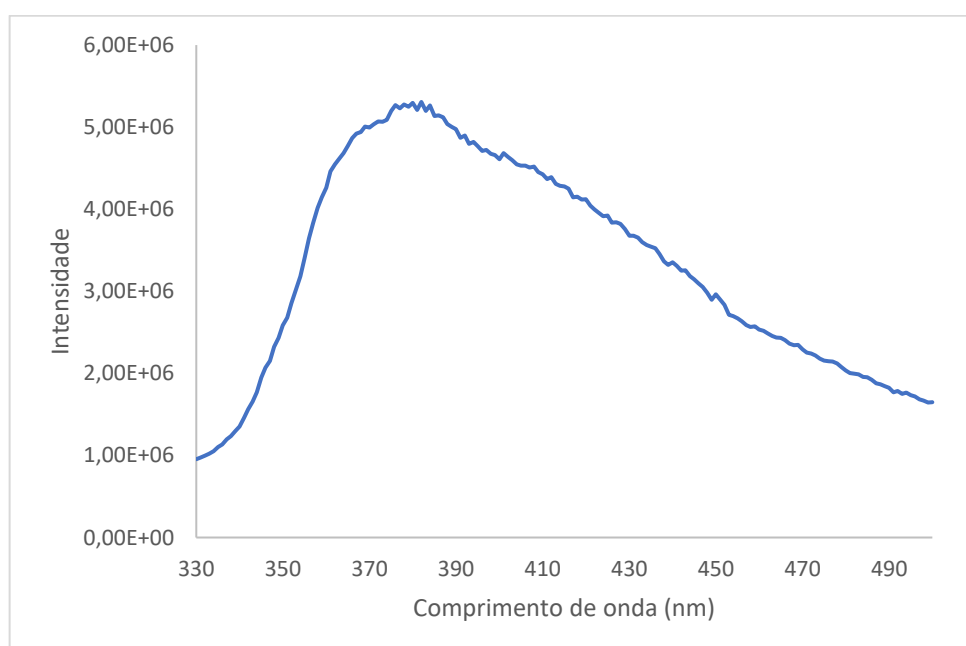


Figura 26- Espectro de fluorescência do asfalto com excitação em 264 nm

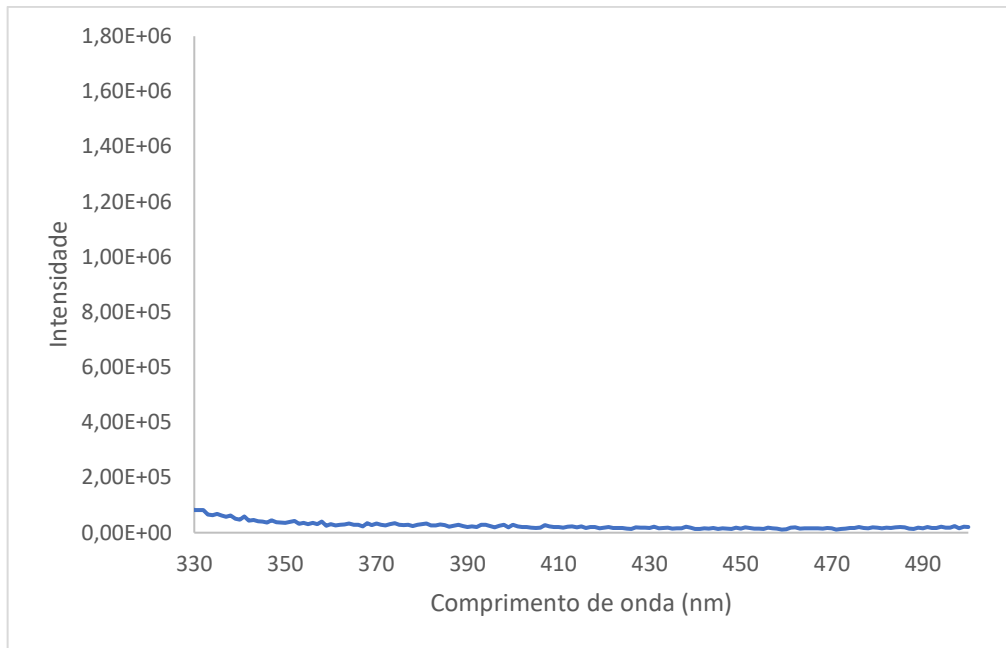


Figura 27- Espectro de fluorescência do azul de metileno com excitação em 264 nm