

MARILIA APARECIDA DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLÍMEROS DE NAFTALENO
SULFONADO ALDEÍDO CONDENSADO**

**São Caetano do Sul
2013**

MARILIA APARECIDA DE ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE POLÍMEROS DE NAFTALENO
SULFONADO ALDEÍDO CONDENSADO**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Desenvolvimento de Processos na Indústria Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Antonia Miwa Iguti

**São Caetano do Sul
2013**

Andrade, Marilia Aparecida

Avaliação da Composição de Polímeros de Naftaleno Sulfonado Aldeído Condensado – Marilia Aparecida de Andrade – São Caetano do Sul, SP.

Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Linha de pesquisa: Desenvolvimento de processos da Indústria Química – Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2013.

101p.

Orientadora: Profa. Dra. Antônia Miwa Iguti

1-Polímeros de Naftaleno Sulfonado Aldeído Condensado. 2-Caracterização da composição de polímeros. I. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. II. Título: Avaliação da Composição de Polímeros de Naftaleno Sulfonado Aldeído Condensado.

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo, amigo sempre presente, sem o qual nada teria feito.

Aos amigos, que sempre incentivaram meus sonhos e estiveram sempre ao meu lado.

A Oxiteno que proporcionou a estrutura necessária para realização dos testes e sempre manteve incentivo na Pesquisa.

A Prof^a Dra. Antonia Miwa Iguti, que me acompanhou, transmitindo-me tranquilidade.

SUMÁRIO ESTRUTURADO

	Pág.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	v
1 - INTRODUÇÃO	11
2 - OBJETIVOS E ETAPAS DO TRABALHO	14
3 - REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 Importância do cimento na produção do concreto	15
3.2 Aditivos/ Superplasticificantes	18
3.2.1 Interações entre Superplasticificantes/Cimento	22
3.2.2 Mecanismo de ação do Superplasticificante	25
3.2.3 Produtos usados como Superplasticificantes	29
3.3 Naftaleno Formaldeído Sulfonato de Sódio	30
3.3.1 Síntese	30
3.3.2 Processo de fabricação	32
3.3.3 Avaliação do desempenho do Superplasticificante	39
3.4 Métodos para avaliação do Peso Molecular	40
3.4.1 Cromatografia Líquida	42
3.4.2 Espectrometria de massas	58
3.5 Tratamentos estatísticos dos dados	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS	75
4.1. Reagentes e Amostras	75
4.2. Material e Equipamentos	75
4.3. Procedimento Experimental	77
4.3.1 Cromatografia Líquida	77
4.3.2 Identificação Espectrometria de Massas - ESI	78
4.3.3 Outras análises – Determinação de Sulfato de sódio	78
4.3.4 Estudo do Processo – Experimento Piloto	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
6. CONCLUSÃO	92

7. CONTINUIDADE DO TRABALHO	92
8. REFERÊNCIAS	93

RESUMO

A caracterização da composição de superplastificantes é importante uma vez que estes compostos são imprescindíveis na função de aditivos redutores de água no concreto. Este trabalho permitiu um acompanhamento do processo para obtenção do Naftaleno Sulfonado Formaldeído Condensado e o conhecimento das propriedades associadas à sua composição. A técnica escolhida para a caracterização foi a cromatografia líquida de par iônico, usando-se gradiente de eluição. Os cromatogramas obtidos apresentaram três séries de picos (em torno de 20 picos no total), sendo a primeira série composta por alfa e beta naftalenos sulfonados, a segunda série por naftalenos sulfonatos formaldeído condensado (1 a 9 graus de condensação) e a terceira série composta por naftalenos sulfonatos formaldeído condensado (acima de 10 graus de condensação). O método cromatográfico desenvolvido propiciou a avaliação da composição das amostras e, pelos resultados obtidos, pode ser utilizado para estimar a quantidade de polímero, naftaleno formaldeído sulfonato de sódio com mais de 9 graus de condensação, no superplastificante. O estudo estatístico dos resultados mostrou precisão (Repetibilidade e Reprodutibilidade) adequada para a quantificação dos compostos presentes.

Palavras chaves: Naftaleno Formaldeído Sulfonato de Sódio, concreto, superplastificante, condensação.

ABSTRACT

The composition characterization of super plasticizers is important since these compounds are indispensable as water-reducing additives in concrete. This work allowed monitoring of the optimization process for obtaining Naphthalene Sulfonate Formaldehyde Condensate and knowledge of the properties associated to its composition. The technique used was ion-pair chromatography, using a gradient elution. Three groups of peaks (about 20 peaks in total) appeared in the chromatograms: the first consisted of alpha and beta Naphthalenes Sulphonated; the second, Naphthalenes Sulfonate Formaldehyde Condensate (1 to 9 degrees of condensation) and the third series comprising Naphthalenes Sulfonate Formaldehyde Condensate (over 10 degrees of condensation). The chromatographic method developed allowed the evaluation of the composition of samples, and the results obtained can be used to estimate the amount of polymer Naphthalene Sulfonate Formaldehyde over 9 degrees of condensation in Superplasticizer. Statistical analysis of the results showed precision (Repeatability and Reproducibility) suitable for quantification of compounds found. In accordance to literature, the developed method is appropriate to estimate polymer concentration over the reaction time.

Keywords: Sodium Naphthalene Sulfonate Formaldehyde, concrete,superplasticizer

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Gráfico de Previsão de crescimento do consumo de cimento no Brasil	13
Figura 2 Utilização de Superplastificantes	21
Figura 3 Taxa de liberação de calor	24
Figura 4 Visualização da Camada de Stern e difusa	27
Figura 5 Estabilização Eletrostática	28
Figura 6 Estabilização Estérica	28
Figura 7 Estabilização Eletrostérica	29
Figura 8 Possíveis rotas de síntese para produção dos Naftalenos Sulfonados	31
Figura 9 Reação de Sulfonação do Naftaleno	32
Figura 10 Mecanismos de reações de Sulfonação do Naftaleno	32
Figura 11 Variação da Energia Potencial na Sulfonação	33
Figura 12 Possíveis configurações das cadeias do Naftaleno formaldeído sulfonato de sódio.	35
Figura 13 Sequencia de Síntese de formação do Naftaleno formaldeído condensado	37
Figura 14 Princípio de Separação de Moléculas por Cromatografia de Permeação de Gel.(GPC)	44
Figura 15 Representação das reações envolvidas na síntese de fases estacionárias	50
Figura 16 Estrutura da fase Zorbax C-18 da Agilent	52
Figura 17 Comportamento típico da retenção de analito por ICP	53
Figura 18 Fator de Retenção K x Concentração de acetonitrila em modo isocrático	54
Figura 19 Esquema simplificado de fonte de Ionização Eletrospray	61
Figura 20 Cromatógrafo líquido Waters 2695 - Alliance	76
Figura 21 Sistema CPLC/Espectrofômetro Water Q.Tof micro	76
Figura 22 Reator Piloto de vidro	79
Figura 23 Perfil Cromatográfico obtido	81
Figura 24 Pefil cromatográfico de separação de Naftaleno sulfonado formaldeído condensado	81
Figura 25 Espectro de Massas LC/MS – Amostra X	87
Figura 26 Espectro de Massas – Amostra Y	87
Figura 27 Gráfico da reação de Condensação do Naftaleno Sulfonado com formaldeído	90

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 Produção, Consumo e Comércio Mundial de Cimento	11
Tabela 2 Produção de Cimento por Continente	12
Tabela 3 Definição de Termos	15
Tabela 4 Função de cada fator de retenção	54
Tabela 5 Escolha do pH	55
Tabela 6 Tipos de Contra-íons e colunas usadas em RP-ICP	56
Tabela 7 Variável t de Student	64
Tabela 8 Análise de Variância ou ANOVA	65
Tabela 9 Valores de F 0,95 (n1,n2) F de Snedecor	67
Tabela 10 Equações para Cálculo do teste de Dixom	71
Tabela 11 Valores críticos para o Teste de Dixon	72
Tabela 12 Valores críticos para o Teste de Cochran	74
Tabela 13 Gradiente de Eluição da Fase Móvel	77
Tabela 14 Tempo de retenção e área dos picos de várias misturas PNS	81
Tabela 15 Grupo 1- Alfa e beta Naftalenos Sulfonados	83
Tabela 16 Grupo 2- Naftalenosulfonados formaldeído condensados até n = 9	84
Tabela 17 Grupo 3- Polímero n>1	85
Tabela 18 Resumo dos resultados de Precisão	86
Tabela 19 Fórmula Química, Peso Molecular, razão m/z, e outras propriedades dos oligômeros do Naftaleno Sulfonado Aldeído Condensado	89
Tabela 20 Resultados de Análise de Amostras de processo	91
Tabela 21 Resultados comparativos das amostras X e Y	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CEMBUREAU, Associação Europeia de cimento, com sede em Bruxelas, é uma organização que representa a indústria do cimento na Europa.

OFICIMEN - Sindicato dos Fabricantes de cimento da Espanha

SNIC- Sindicato Nacional da indústria de cimento.

W/C- Relação água/ cimento

SP - Super plastificante

C3A- $3\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Aluminato tricálcico

C2S – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – Silicato dicálcico

C3S – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – Silicato tricálcico

C4AF – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – Alumino ferrato tetracálcico

SNF - Sulfonado Naftaleno Formaldeído

PMS – Poli melamina Sulfonada

PNS – Poli Naftaleno sulfonado

PC - Poliacrilato

NS – Naftaleno sulfonado

NDS – Naftaleno di sulfonado

HPLC- Cromatografia líquida de alta eficiêncie

IPC – Íon Pairing Chromatography

RP – Fase Reversa

IPR – Reagente de par iônico

SPE – Extração em fase sólida

ESI-MS - Espectrometria de massas com ionização por *electrospray*

MALDI- Ionização/dessorção a laser assistida por matriz

m/z – Relação massa/carga

ESI-MS/MS - Ionização por *electrospray* acoplado a espectrometria de massas sequencial

GPC – Gel Permeation Chromatography

CID - Dissociação induzida por colisão

DSP – Densified with Small Particles

MDF – Macro Defect Free

RPC- Pó de concreto reativo

MpA – MiliPascal

NMR- Ressonância Magnética Nuclear

E_{at} – Energia de ativação

CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência

GPC – Cromatografia de Permeação de GEL

PMOS – Poli (metiloctil) siloxano

PMODS- Poli (metiloctadecil) siloxano

TEOS – Tetra etoxissilano

MTEOS- Metiltrietoxissilano

ACN – Acetonitrila

THAHS – Sulfato de hidrogeno tetrahexamônio.

1. INTRODUÇÃO

O Cimento no Mundo e no Brasil

A indústria de cimento está distribuída por quase todos os países do mundo, com atuação marcante tanto de empresas locais como de grandes grupos internacionais integrados e com desempenho global. A indústria sistematicamente implanta novas unidades modernas e integradas, com investimentos situando-se em torno de US\$ 150,00/t/ano de *clínquer*, englobando somente equipamentos e construção, não sendo computados terrenos, jazidas e capital operacional. No total, o investimento situa-se entre US\$ 180,00 e US\$ 200,00/t/ano de cimento ou *clínquer* (CIMENTO.ORG, 2011).

A produção mundial de cimento é significativa, da ordem de 3.300 milhões de toneladas, tendo ocorrido a seguinte evolução nas produções mundiais, Tabela 1. De acordo com dados do *CEMBUREAU*, *OFICIMEN*, *SNIC* e *The Global Cement Report*, destacando-se, mais uma vez, a crescente produção da Ásia.

Tabela 1 - Produção, Consumo e Comércio Mundial de Cimento.

Anos	Milhões de toneladas			
	Produção	Consumo	Exportação	Importação
2001	1.699	1.700	133	132
2002	1.850	1.836	129	129
2003	2.017	2.014	137	136
2004	2.182	2.179	150	149
2005	2.345	2.344	175	170
2006	2.608	2.588	190	179
2007	2798	2.779	184	159
2008	2.841	2.824	172	153
2009	3.033	3.004	153	128
2010	3.300	3.294	165	164

Fonte: CEMBUREAU (2011)

A produção por continente mostra claramente, o domínio da Ásia em termos de produção e consumo de cimento, sendo responsável por quase 76% de todo o cimento produzido no mundo. A China, principal produtor de cimento da Ásia e do mundo (**Tabela 2**), vem crescendo ano a ano e em 2010 produziu 56% de todo o cimento produzido no mundo, tendo a Índia a segunda colocação produzindo cerca de 6% da produção mundial, ficando clara a distância da China em relação aos demais países do mundo (CIMENTO.ORG, 2011).

Tabela 2 - Produção de cimento por continente em 2009.

Região	Produção (Milhões TON)	Consumo
Américas	228	232
Europa	346	334
Ásia	2303	2267
África	146	161
Oceania	10	11
Total Mundial	3033	3005

Fonte: CEMBUREAU (2011)

O mercado cimenteiro no Brasil é composto por 15 grupos cimenteiros, nacionais e estrangeiros, com 81 fábricas espalhadas por todas as regiões brasileiras e com uma capacidade instalada anunciada de 78 milhões de toneladas/ano.

Em 2011, com o crescimento superior ao desempenho da construção civil, porém apresentando desaceleração em relação à taxa de expansão de 2010, o consumo aparente de cimento terminou o ano de 2011 com 65 milhões de toneladas, representando um aumento de 8,3% com relação a 2010. O consumo *per capita* alcançou 333 kg/hab/ano, sendo a maior marca de toda a história. O programa de expansão de capacidade instalada continuou, permitindo à indústria elevar sua produção em 8,4%, chegando ao patamar de 64 milhões de toneladas. Ainda foram importadas cerca de 1 milhão de toneladas para abastecer pontualmente o mercado em algumas regiões do país. A expansão do consumo foi generalizada. Todas as regiões cresceram, refletindo o ritmo de obras em todo o país. Com um cenário internacional preocupante, em que grandes economias apresentaram um fraco desempenho, a atividade econômica brasileira obteve um resultado aquém do esperado. O PIB brasileiro terminou o ano de 2011 com alta de apenas 2,7%, enquanto as previsões iniciais eram de crescimento da ordem de 4%.

O PIB *per capita* apresentou uma discreta alta de 1,8%. O consumo da família foi o destaque positivo em 2011, com incremento de 4,1%.

Os fabricantes nacionais priorizam o consumo interno e, para equilibrar a demanda, além das importações pontuais em algumas regiões do país, continuam anunciando investimentos pesados em ampliações de suas capacidades produtivas. Conforme ilustrado na **Figura 1**, essas medidas começaram a surtir efeitos já no segundo semestre de 2011 e, pelos cálculos, até 2016 o parque nacional ultrapassará a marca dos 100 milhões de toneladas produzidas (CIMENTO.ORG, 2011).

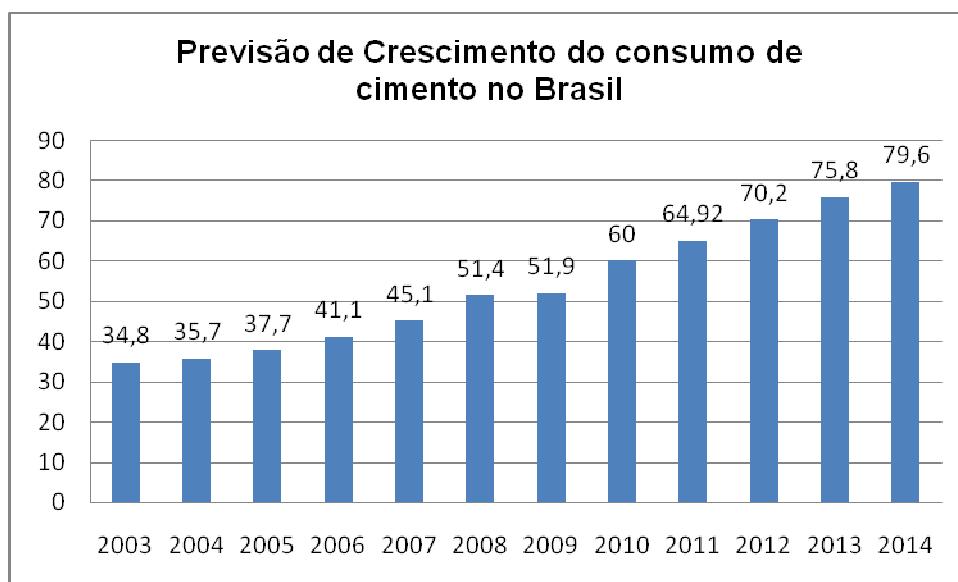


Figura 1. Gráfico de previsão de crescimento do consumo no Brasil.
Fonte: Cimento.org (2011).

O concreto é o material de construção mais usado. É o segundo material mais consumido pelo ser humano perdendo apenas para a água (MONTEIRO, 1993; ISAIA *et al.* 2005).

O cimento é um dos principais componentes do concreto, juntamente com água, agregados e aditivos. Os aditivos, que não estavam presentes nos primeiros passos do desenvolvimento do concreto, hoje são figuras de fundamental importância para sua composição, sendo que sua utilização é diretamente proporcional à necessidade de se obter concretos com características especiais. Um tipo de aditivo usado no concreto são os superplastificantes.

Hoje, existem alguns tipos comuns de superplastificantes: sais de polímeros de melamina formaldeído sulfonado (polymelamine sulfonatos; PMS), sais de

polímeros naftaleno formaldeído sulfonado (sulfonatos PNS), e os superplastificantes chamados de nova geração, o Policarboxilatos ou Polimetacrilatos (PC).

Os naftalenos sulfonados são comercializados como alquil naftalenos sulfonatos e naftalenos sulfonatos, podendo ser produtos condensados ou não. Ambos podem ser sais de sódio (maior parte), cálcio ou de amônio, ou ácidos de naftaleno sulfonato. São representantes da família de surfactantes aniónicos. De acordo com Collepardi *et al.* (1981) o grau de polimerização do naftaleno formaldeído sulfonado usado como super plastificante influencia a fluidez das misturas de cimento.

2. OBJETIVOS E ETAPAS DO TRABALHO

O objetivo geral deste trabalho foi realizar uma caracterização da composição do naftaleno formaldeído sulfonado, para conhecimento de polímeros presentes, por meio do desenvolvimento de método analítico que possa ser usado para estudo de processo. Os objetivos específicos necessários para se atingir o objetivo geral foram:

- ⇒ Avaliar técnicas analíticas já testadas nesta matriz.
- ⇒ Avaliar o método analítico por cromatografia líquida em fase reversa e par iônico para caracterização do produto naftaleno formaldeído sulfonado.
- ⇒ Validar o método analítico.
- ⇒ Estudar correlação dos resultados obtidos por esta técnica com diferentes etapas de reação do processo.

Para se atingir os objetivos descritos foram planejadas as seguintes etapas:

1. Levantamento bibliográfico para serem obtidas:

Definições

Informações de Mercado

Informações de Processo e Produto

Informações sobre técnicas estudadas

Informações sobre métodos analíticos utilizados.

2. Definição de condições de ensaio

Definição de amostras e Equipamentos

Avaliação de Precisão

Identificação de Compostos

3. Estudo da aplicação do método

Acompanhamento de testes em planta piloto.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Importância do cimento na produção do concreto

O concreto pode ser definido como um material composto que consiste essencialmente de um meio contínuo aglomerante dentro do qual estão mergulhados partículas ou fragmentos agregados. Dentre os materiais usados na produção do concreto, o cimento é considerado um ligante (aglomerante).

A função do ligante no concreto é prender quimicamente todos os materiais constituintes para formar um material sólido como uma pedra.

Há dois requisitos que qualquer cimento deve atender: desenvolver uma resistência mecânica adequada e apresentar o comportamento reológico adequado (ELAHI, 2009).

Dentre os materiais utilizados como ligantes (aglomerantes) na produção do concreto, além do cimento *Portland* estão o asfalto e polímeros.

Além dos aglomerantes, o concreto possui agregados (tabela 3) que são materiais como: areia, pedregulho, pedra britada ou escória de alto forno (VANDERLEI e GIONGO, 2006).

Tabela 3 - Definição de Termos

Pasta	Cimento + Água
Argamassa	Areia + Cimento + Água
Concreto granulometria fina	Pedrisco + Areia + Cimento + Água
Concreto	Pedra britada + Areia + Cimento + Água + Aditivos

Fonte: VANDERLEI E GIONGO (2006).

Os concretos especiais atuais são mais do que uma simples mistura de cimento, água e agregados, pois freqüentemente contêm aditivos químicos e adições minerais que fornecem uma variedade de propriedades e características especiais ao material. Estes concretos também estão se tornando bastante complexos, uma vez que produtos minerais e amorfos – além do clínquer – interagem com moléculas orgânicas ou polímeros desenvolvidos especialmente para

realçar certas propriedades ou para corrigir algumas deficiências dos cimentos existentes (AITICIN, 2000).

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido realizadas na área dos concretos, em que pesquisadores buscam cada vez mais materiais com desempenhos superiores em termos de comportamento mecânico e durabilidade. Mais recentemente, duas linhas principais de pesquisa têm sido seguidas: a primeira envolve concretos adensados com pequenas partículas (*DSP - Densified with Small Particles*), compostos por altos teores de aditivo superplastificante e sílica ativa e agregados muito resistentes – granito ou bauxita calcinada; e a segunda linha está relacionada com pastas de cimento sem macrodefeitos (*MDF - Macro Defect Free*), contendo polímeros e cimentos aluminosos. Nos anos 90, o concreto com pós-reactivos (*RPC - Reactive Powder Concrete*) foi desenvolvido tendo como matérias-primas a sílica ativa, o pó de quartzo e a fibra metálica, atingindo-se resistência à compressão que varia entre 200 MPa e 800 MPa (CHEYEREZY *et al.*, 1995).

Esses concretos especiais são materiais à base de cimento desenvolvidos por meio da engenharia de microestrutura. Por serem compósitos constituídos de partículas com granulometria fina (tamanho máximo $\leq 4750 \mu\text{m}$) e uma baixa relação água/cimento, apresentam matrizes densas obtidas a partir da otimização do empacotamento dos materiais granulares, enquanto a trabalhabilidade adequada é alcançada por meio da dispersão das partículas promovida pela incorporação de aditivos químicos à mistura.

Assim, a produção de concretos com trabalhabilidade adequada (quando no estado fresco) e alta resistência mecânica e durabilidade (quando no estado endurecido) é possível devido à associação de aditivos superplastificantes e adições minerais. Os superplastificantes permitem a obtenção de misturas com baixa relação água/cimento (menor que 0,30), enquanto as adições minerais, com grãos de tamanhos menores que as partículas de cimento, facilitam a produção associando seu efeito físico (efeito *fíler*) ao efeito químico, reação pozolânica. (LARRARD, 1989).

3.2. O cimento e a Água

A água é claramente um dos ingredientes essenciais do concreto que preenche duas funções básicas: uma função física, que consiste em dar ao concreto as propriedades reológicas exigidas, e uma função química, que consiste em produzir as reações de hidratação. O concreto ideal deveria conter somente água suficiente para desenvolver a resistência máxima do cimento, ao mesmo tempo provendo as propriedades reológicas necessárias ao seu lançamento (GRZESZYK e KUCHARSKA, 1990).

As partículas de cimento apresentam uma grande tendência à aglomeração quando entram em contato com um líquido tão polar quanto à água, devido a vários tipos de interação: forças de atração inter partículas (forças de *Van der Waals*), forças eletrostáticas entre posições de sítios com cargas opostas e forte interação ou ligação envolvendo as moléculas de água ou hidratos. Assumir tal estrutura aglomerada implica na retenção de certa quantidade da água de mistura e, com isso, na geração de uma rede aberta de canais entre as partículas. Essa rede de vazios pode aprisionar parte da água que, por essa razão, fica indisponível para hidratar a superfície das partículas de cimento e para fluidificar a mistura (AITICIN, JOLICOEUR, MACGREGOR, 1994).

Os aglomerados formados, permanentes ou não, além de influenciar a reologia das suspensões, podem interferir no empacotamento e, consequentemente, na microestrutura do material. Com isso, são gerados produtos com maior incidência de defeitos e com microestruturas heterogêneas. Assim, os aglomerados devem ser eliminados, buscando sempre suspensões dispersas que, além de apresentarem menor viscosidade, permitem a utilização de maiores concentrações de sólidos no processo. Nessas suspensões, as partículas encontram-se individualizadas, sendo pouco influenciadas pela ação da gravidade, permitindo que permaneçam homogêneas e estáveis por um maior período de tempo. (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Para se obterem suspensões dispersas, as forças de repulsão entre as partículas devem superar as forças de atração. Assim, o uso de dispersantes torna-se necessário para evitar a sedimentação de partículas e consequente segregação de fases, possibilitando a preparação de suspensões homogêneas com alta concentração de sólidos. Esses aditivos são eficientes na desaglomeração das

estruturas de partículas de cimento e em sua dispersão, evitando uma ligação prematura, minimizando a quantidade de água necessária para a adequada trabalhabilidade da suspensão e resultando em misturas trabalháveis pelo intervalo de tempo necessário a sua aplicação.

3.3. Aditivos / Superplastificantes

Um concreto durável é caracterizado como um material com baixa porosidade, no qual os grãos individuais de cimento estão densamente empacotados antes do início da hidratação. Normalmente esse concreto é caracterizado por uma baixa relação água/cimento, que é responsável pelas propriedades mecânicas superiores, e pela maior durabilidade. Porém, o uso de uma baixa relação água/cimento implica na redução da trabalhabilidade ou na utilização de um alto teor de cimento para a finalidade desejada. Além disso, a aplicação de um concreto exige muito mais água do que apenas para a hidratação do cimento, o que resulta em certa porosidade no concreto endurecido, reduzindo o potencial de suas propriedades mecânicas e facilitando a degradação desse material. Pela adição de pequenas quantidades de aditivos poliméricos - superplastificantes - pode-se diminuir consideravelmente a quantidade de água necessária para a obtenção da trabalhabilidade desejada e, consequentemente, a porosidade, melhorando a durabilidade do concreto (FLATT e BOWEN, 2003).

Os aditivos superplastificantes foram utilizados pela primeira vez em concreto no final dos anos 60, simultaneamente no Japão e na Alemanha. Durante os anos 80, suas dosagens foram aumentadas pouco a pouco, até que se percebeu que eles poderiam ser usados como excelentes redutores de água (AITICIN, 2000). Assim, com o avanço da tecnologia do concreto - desenvolvimento de misturas com uma maior densidade de empacotamento, com menores teores de cimento e água etc. - o uso de aditivos químicos se tornou essencial para a produção de misturas de alto desempenho.

De acordo com a NBR 11768/92, os aditivos superplastificantes (tipo SP), também chamados de aditivos redutores de água de alta eficiência pela norma americana ASTM C-494/92, são definidos como os produtos que aumentam o índice de consistência do concreto, mantendo-se a quantidade de água de mistura

constante, ou ainda, como aqueles que possibilitam a redução mínima de 12% da água de mistura na produção de um concreto com uma dada consistência.

Os aditivos superplastificantes são polímeros orgânicos hidrossolúveis, com moléculas longas e de massa molecular elevada, obtidos sinteticamente por meio de um processo de polimerização complexo.

A primeira geração de superplastificantes foi fundamentada em condensados sulfonados de naftaleno - formaldeído e/ou condensados sulfonados de melanina-formaldeído, dispersantes poliméricos baseados em uma única unidade repetitiva, não permitindo grandes variações de sua estrutura molecular. Mais recentemente, uma nova geração de aditivos superplastificantes – à base de policarboxilatos com moléculas de poliéteres pendentes - tem se tornado mais comum. Esses aditivos têm como base duas ou mais unidades estruturais que proporcionam uma maior diversidade das possíveis estruturas moleculares. Como exemplo, a quantidade relativa de unidades aniônicas por unidades de poliéter pode ser variada, o peso molecular da molécula de poliéter pode ser variado e o peso molecular da cadeia principal de policarboxilato também pode ser ajustado para a criação de polímeros com diferentes características de desempenho (YAMADA *et al.*, 2000).

A maioria dos diferentes tipos de superplastificantes é de polieletrolitos, um tipo de dispersante comumente utilizado em cerâmicas, tintas e refratários. Os polieletrolitos se adsorvem na interface sólido-líquido e impõem forças de repulsão, reduzindo ou eliminando a adesão entre as partículas vizinhas. A adsorção dos polieletrolitos é dependente das interações eletrostáticas entre eles e a superfície das partículas. Sendo assim, a química da superfície de uma fase sólida e as propriedades da solução dos polieletrolitos são parâmetros importantes controlados pelo pH e pela força iônica (KAUPPI, ANDERSSON, BERGSTROM, 2005).

As vantagens de se utilizarem aditivos químicos incluem a produção de concretos com alta trabalhabilidade, o que facilita a manipulação, a aplicação e o adensamento do material e a produção de concretos de alto desempenho com uma menor quantidade de água, alta resistência e boa durabilidade (YOUSUF *et al.* , 1995). Dessa maneira, os aditivos superplastificantes melhoraram as propriedades do concreto nas primeiras idades sem promover qualquer efeito

adverso para tempos mais longos, particularmente quando usado em misturas de concreto de alto desempenho (ERDOGDU, 2000).

Além disso, a ação dispersante permite que uma maior porção da área superficial do cimento entre em contato com a água de mistura, aumentando a taxa de hidratação e, consequentemente, a resistência inicial do material. Com a redução da relação água/cimento, uma matriz mais densa e menos permeável é obtida, não retardando apenas a taxa de penetração de água e/ou de agentes agressivos, mas também fornecendo uma maior resistência às tensões geradas pelos carregamentos internos e externos (melhor desempenho mecânico). (YOUSUF *et al.*, 1995). Os aditivos superplasticificantes devem ser utilizados em dosagens apropriadas caso se deseje evitar efeitos secundários, os quais podem resultar em perdas rápidas e irrecuperáveis de abatimento, grande retardamento da pega e segregação severa ou exsudação excessiva (PRINCE; EDWARDS-LAJNEF; AITCIN, 2002).

Muitos fatores influenciam a fluidez e o processo de hidratação de materiais à base de cimento e alguns deles também podem ter efeitos de sinergia. Assim, a eficiência de um aditivo depende de vários fatores, tais como a composição química do próprio aditivo e do cimento, o teor de sulfato álcali solúvel, a dosagem, os componentes e a proporção da mistura, o tempo e a temperatura do concreto, e o momento de incorporação do aditivo (VICKERS; FARRINGTON; BROWNE, 2005).

O peso molecular de um superplasticificante é de fundamental importância para sua eficiência na redução de água de misturas à base de cimento: polímeros com baixo peso molecular tendem a permanecer em solução, enquanto polímeros com pesos moleculares maiores são adsorvidos sobre as partículas de cimento, influenciando tanto as propriedades de dispersão quanto a morfologia dos produtos da hidratação do C3A (BONEN, EDWARS-LAJNET, 1995; AITCIN, 1995).

Em geral os superplasticificantes podem ser usados de duas maneiras: para uma mesma fluidez ele permite reduzir a relação w/c para até 30%, o que implica em um volume de poros reduzidos e, portanto, uma maior resistência à compressão. Por outro lado, eles podem ser usados como agentes fluidificantes, o que significa que a fluidez é melhorada mantendo a relação w / c constante (TAYLOR, 1997).

Conforme pode ser observado na **Figura 2**, a maior fluidez com relação w / c constante leva à autocompactação do concreto (a). Por outro lado, uma relação w/c reduzida faz um concreto mais durável (aplicação: concreto de alta resistência) (b).

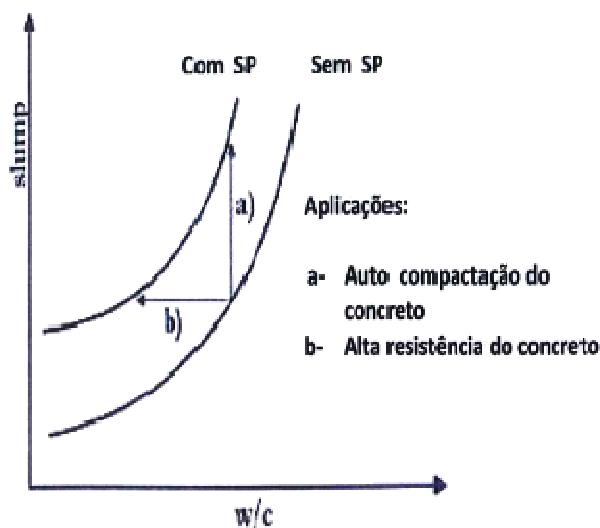


Figura 2 Utilização de superplasticificantes.
Fonte: GRIESSEER (2002)

A escolha de um superplasticificante é crítica quando se produz concreto de alto desempenho, pois nem todos os tipos e marcas destes aditivos comportam-se da mesma maneira com um mesmo cimento (AITCIN e BAALBAKI, 1994). A experiência tem mostrado que a eficiência dos superplasticificantes comerciais variam na dispersão das partículas de cimento dentro da mistura, na redução da quantidade de água de mistura e no controle da reologia de um traço com relação água /aglomerante muito baixa, durante a primeira hora após o contato entre o cimento e água (DAIMON e ROY, 1978).

3.3.1. Interações Superplasticificantes - Cimento

Superplasticificantes são introduzidos em suspensões contínuas a fim de melhorar as propriedades reológicas. Podem influenciar fortemente a cinética e a configuração, características de sistemas de hidratação de cimento. Além de uma concentração crítica do superplasticificante no concreto, cimento e partículas de sedimentos agregados devido à ausência de tensão de escoamento. As propriedades reológicas da pasta de cimento fresco são controladas por muitos

fatores dentre os quais se incluem as características de dispersão entre as partículas devido à técnica de mistura, tipo e quantidade de superplastificante adicionado, tipo e quantidade de produtos de hidratação, empacotamento de partículas determinado pela distribuição granulométrica, etc. Portanto, é difícil descobrir os principais fatores e as interações existentes entre os diferentes componentes de uma suspensão de cimento e superplastificante.

Diferentes Superplasticantes não produzem a mesma fluidez com o mesmo cimento , nem o mesmo superplastificante produz a mesma fluidez com diferentes cimentos. (RAMACHANDRAN, 1997). Experimentos em laboratório mostraram que as propriedades reológicas de certos cimentos se apresentam mais sensíveis em relação ao tipo e quantidade de superplastificante acrescentado em comparação com outras combinações. (NKINAMUBANZI, 2000). Isto pode ser expresso por um menor efeito fluidificante, a rápida perda de queda (*Slump*), maior retardo, segregação,etc. Em casos graves, esses fenômenos são chamados de incompatibilidade com o superplastificante (AITICIN, 1993).

De acordo com Jolicouer, (1999), as interações superplastificante – cimento podem ser divididos em efeitos físicos e químicos. Os efeitos físicos ocorrem instantaneamente (ou seja, $t = 0$) e incluem a adsorção do superplastificante através de força eletrostática e forças de *Van der Waals*, ou cargas de superfície, e forças de indução e repulsão eletrostática. Os efeitos químicos são consequências da hidratação do cimento (ou seja, $t > 0$). Eles formam superfície de ligação aos sitios ativos, alteração da velocidade das reações de hidratação e produtos de hidratação.

Avaliando os efeitos: Adsorção e Repulsão do Superplastificante no Cimento-Solução de Interface, Adsorção preferencial em sitios específicos na superfície, complexação e solubilização de espécies iônicas e alteração da velocidade de hidratação e produtos de Hidratação, foi obtida como conclusão que a hidratação do cimento é um processo não linear. Às vezes em diferentes tempos e velocidade, ocorrem diferentes reações de hidratação.

Para boa fluidez e um comportamento de fixação adequado do cimento é evidente que a reação de hidratação desejada tem que acontecer no momento certo. Tem sido demonstrado que as reações de hidratação precoces são cruciais para o comportamento do fluxo inicial. Se os sulfatos não são devidamente ajustados para

a quantidade do C3A (denominação de $3\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) dissolvido, o comportamento reológico é comprometido devido a produtos indesejáveis de hidratação, como gesso secundário ou monosulfato. Moléculas de superplastificante são adsorvidas sobre as partículas hidratadas de cimento e, portanto, elas interagem com a reação de hidratação. Essas interações, são ainda mais pronunciadas em baixa relação w/c, porque as partículas estão mais próximas (AITCIN; NEVILLE, 1993). Em termos relativos, uma baixa relação w/c implica que uma maior quantidade de água tem que ser usada para a hidratação do C3A e uma quantidade menor está disponível para todas as outras reações (por exemplo, a dissolução de sulfatos) (TGNIT-HAMOU, 1992). Para compatibilidade cimento-plastificante é novamente a disponibilidade de íons sulfato e da reatividade de C3A, que parecem ser os parâmetros mais importantes para o fluxo inicial e a perda de fluidez de um dado cimento:

- ⇒ C3A podem consumir uma grande quantidade de superplastificante, o que resulta em uma baixa fluidez inicial e, provavelmente, em uma perda rápida de fluidez.
- ⇒ Íons sulfato competem com os grupos funcionais dos superplastificantes carregados negativamente (sulfonatos, carboxilatos, Hidróxidos) pelos sítios reativos no cimento, particularmente em C3A.

Portanto, a disponibilidade de íons sulfato no início da hidratação do cimento é um fator chave. Assim a fluidez inicial de cimento depende, principalmente, da composição do cimento (C3A, sulfatos), área superficial do cimento, razão w / c , tipo e quantidade superplastificantes, e temperatura (AITCIN, 1998).

Nos concretos atuais, os aditivos químicos incorporados à mistura interagem com os vários constituintes do cimento e influenciam as reações de hidratação do mesmo. Para uma utilização satisfatória desses aditivos dentro de uma ampla variação de condições, é preciso conhecer os conceitos básicos da química do cimento e das interações cimento-aditivo. Assim, é necessário estudar o processo de hidratação do cimento para uma melhor compreensão da interferência do superplastificante.

O processo completo da hidratação e pega do cimento resulta de uma combinação das reações que se desenvolvem na solução, dos fenômenos

interfaciais e das reações no estado sólido (JOLICOEUR, 1998). Para a visualização da influência dos aditivos sobre a hidratação do cimento, um esquema representando a evolução da hidratação do cimento ao longo do tempo é apresentado na Figura 3, onde são identificados cinco estágios distintos da hidratação: I - Reação inicial (pré-indução), entre 0 e 15 min; II - Período de indução, entre 15 min e 4 h; III - Período de aceleração, entre 4 e 8 h; IV - Período de desaceleração e endurecimento, entre 8 e 24 h; V - Período de reação lenta e contínua (difusão), entre 1 e 28 dias.

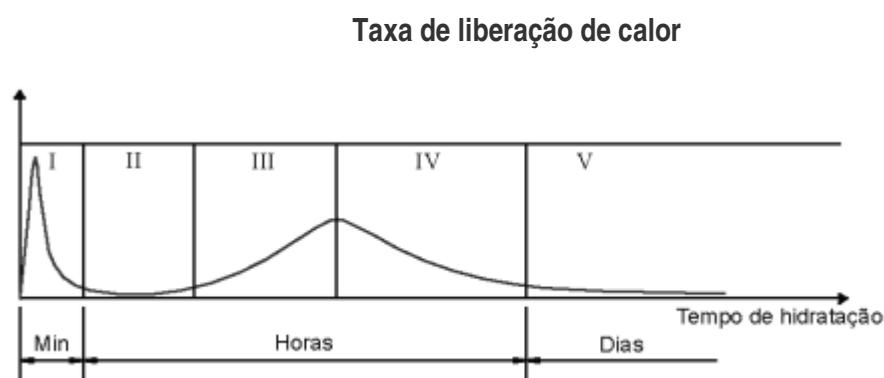


Figura 3: Adaptação de uma representação gráfica da hidratação do cimento pelo método da calorimetria.
Fonte: JOLICOEUR (1998).

Deve-se atentar principalmente para as etapas em que o superplastificante influencia o processo de hidratação, ou seja, os estágios I, II e III apresentados na Fig. 3. No estágio I, a presença do superplastificante, que interfere nos processos de nucleação e/ou crescimento dos produtos de hidratação, influencia a taxa da reação de hidratação, os produtos da reação ou ambos. No estágio II, a quantidade de íons sulfato (SO_4^{2-}) disponível é que determina o comportamento do sistema cimentício, particularmente suas propriedades reológicas e seu tempo de início de pega. No estágio III, pode-se verificar uma situação de auto-inibição no comportamento da hidratação do cimento, explicada pelos fenômenos que ocorreram nos estágios I e II desse processo.

Quando o cimento *Portland* reage com a água, os principais produtos formados são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio ou portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a etringita e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado. A velocidade de hidratação para cada composto do clínquer do cimento é distinta, sendo que a reatividade apresentada é, aproximadamente, a que se segue:

$C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$. Além disso, os aditivos superplastificantes não são adsorvidos uniformemente pelos componentes minerais do cimento: o C_3A e o C_4AF adsorvem maiores quantidades de aditivo do que o C_3S e o C_2S . Assim, a fase aluminato e seus produtos de hidratação desempenham um papel importante no processo de hidratação inicial (AITICIN, 1994).

O processo de hidratação do cimento provavelmente será influenciado pela adsorção do aditivo, independentemente da maneira pela qual isso ocorre. A presença de moléculas orgânicas na interface sólido-líquido pode inibir a nucleação e o crescimento dos cristais. Durante a nucleação, a adsorção pode evitar que se obtenham núcleos com tamanhos críticos. Por outro lado, o crescimento dos produtos hidratados na presença de aditivos adsorvidos pode resultar na alteração estrutural pela intercalação e/ou mudanças na morfologia das partículas de hidratos (AITICIN, 1994).

3.3.2. Mecanismo de ação do Superplastificante

A melhora na fluidez é conseguida principalmente por uma melhor dispersão das partículas sólidas por meio de forças de repulsão, embora outros mecanismos também possam contribuir: redução da tensão de superfície da água; repulsão eletrostática induzida entre as partículas; filme lubrificante entre as partículas de cimento; dispersão dos grãos de cimento, liberando a água aprisionada entre os aglomerados; inibição da reação de hidratação na superfície das partículas de cimento, deixando mais água livre para fluidificar a mistura; mudança na morfologia dos produtos de hidratação; impedimento estérico induzido evitando o contato partícula-partícula. (AITICIN; JOLICOEUR, 1994).

As forças atuantes entre as partículas de cimento compreendem as forças de *van der Waals* (forças de atração) e as forças de repulsão eletrostática gerada pela carga elétrica presente na superfície das partículas. Porém, com a adição de um aditivo, as forças de repulsão eletrostática são aumentadas e, com isso, forças de repulsão estérica são geradas, realçando o aumento de densidade local causado pela sobreposição de camadas de aditivo adsorvido (FLATT, 1994). Assim, a força atuante resultante entre as partículas de cimento em coexistência com um aditivo é representada pela somatória de todas as forças presentes, isto é, pela somatória das

forças de atração de *Van der Waals* e das forças de repulsão eletrostática e estérica. Além disso, a força atuante entre as partículas de cimento depende da distância entre elas, que por sua vez está relacionada com a energia de interação entre as partículas.

Assim, vários tipos de forças coexistem em uma suspensão à base de cimento. Existem forças de origem coloidal que surgem a partir das interações mútuas entre as partículas e que são influenciadas pela polarização da água. Quando forças de atração são dominantes entre as partículas, o conjunto resulta na atração e as partículas tendem a aglomerar; porém, na presença de aditivos superplastificantes, o conjunto resulta na repulsão e as partículas permanecem separadas.

Com relação a isto, as adições minerais podem influenciar as forças eletrostáticas dependendo de sua origem mineralógica e do estado das cargas da superfície de suas partículas. Como as forças coloidais também dependem da distância média entre as partículas vizinhas, a interposição de grãos desses materiais mais finos entre as partículas de cimento pode interferir na atração eletrostática e, consequentemente, na estrutura dos aglomerados. Igualmente, substituindo o cimento por um material com área específica diferente, muda-se a área superficial molhável e a quantidade de água adsorvida. Algumas adições, contendo uma determinada solubilidade em água, podem modificar a solução eletrolítica e, assim as forças eletrostáticas.

A teoria DLVO (*Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek*) vem sendo utilizada como uma explicação clássica dos coloides em suspensão e procura justificar porque alguns coloides possuem a tendência de se aglomerar enquanto outros permanecem separados. Essa teoria está baseada no equilíbrio entre a energia potencial de atração (*Van der Waals*) e repulsão (eletrostática) que atuam sobre as partículas. Com base na energia potencial resultante do sistema, as partículas irão flocular ou manter-se-ão dispersas.

Para Neubauer *et al* (1998) o campo eletrostático que surge destas cargas é descrito pelo modelo da dupla camada que é composta pelas camadas interna (*Stern*) e difusa. A camada de *Stern* é formada pelos contra - íons que estão aderidos mais intensamente à superfície das partículas coloidais e reduz

parcialmente o potencial elétrico do colóide (REED, 1995). Na camada difusa, os íons são atraídos com menor intensidade pelo coloide e ao mesmo tempo são repelidos pelos íons de mesma carga localizados na camada de *Stern*. A partir da camada difusa até ao meio líquido, a concentração de íons e o potencial elétrico vão diminuindo gradualmente até que o equilíbrio seja alcançado, conforme Figura 4.

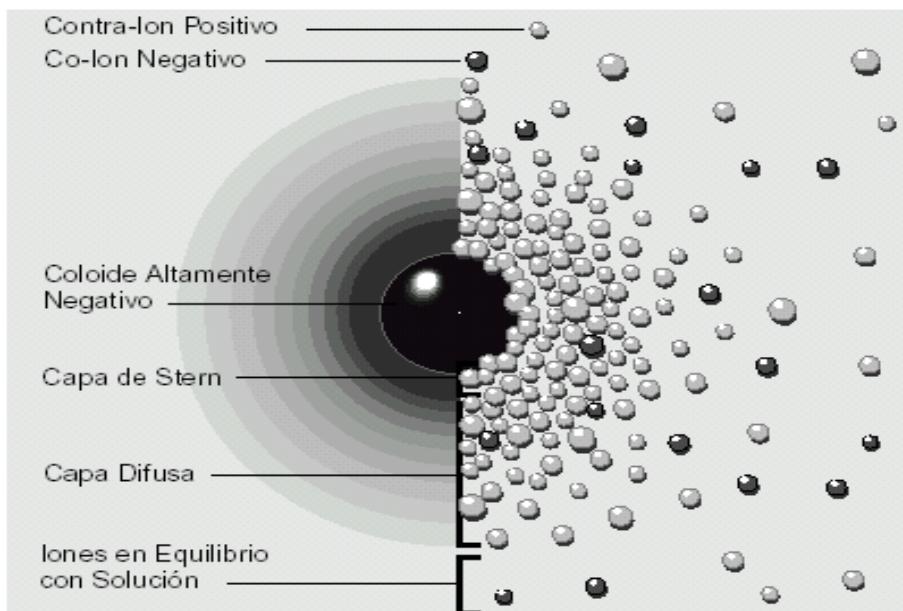


Figura 4: Visualização da camada de Stern e difusa.

Fonte: ZETAMETER INC. (2006); SENFF (2009).

A estabilização da solução pode ser conseguida através da dispersão de partículas pela força repulsiva eletrostática apresentada na Figura 5. Na ausência de aditivos, o potencial elétrico presente nas partículas é muito pequeno, o que favorece a aproximação entre si (UCHIKAWA, 1997). Esse tipo de estabilização é baseado na formação de uma dupla camada elétrica carregada que é produzida pelas partículas sólidas adsorvidas à superfície. Como consequência há um aumento do potencial de superfície (RAHAMAN, 1995). As moléculas de dispersantes são adsorvidas pelas superfícies das partículas junto com íons dissolvidos na camada de Stern e a repulsão ocorre como um resultado da interação de duplas camadas.

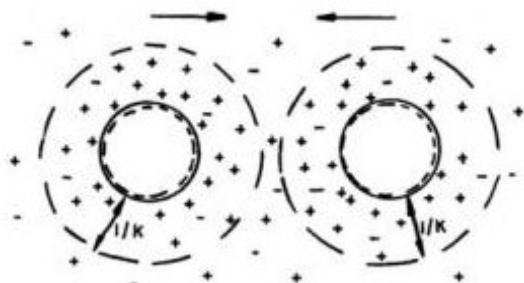


Figura 5: Estabilização eletrostática.
Fonte: RAHAMAN (1995); SENFF (2009).

A estabilização estérica é uma consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas por partículas dispersas em uma solução, conforme a **Figura 6** (RAHAMAN, 1995). Os polímeros não iônicos são adsorvidos em alguns pontos com os quais possuem alta afinidade na superfície carregada das partículas. Essas cadeias de macromoléculas dificultam a aproximações das partículas da região de forte atuação das forças de *Van der Waals*, através de impedimento físico. Quanto maior for a afinidade entre o polímero e o sólido, maior será a quantidade de polímero adsorvida. A espessura aparente da camada de polímero adsorvida deve ser maior do que a distância mínima na qual as forças atrativas de *Van der Waals* são atuantes. Além disso, para a aplicação do dispersante ser eficiente, este deve ser capaz de evitar a dessorção durante a movimentação da partícula.

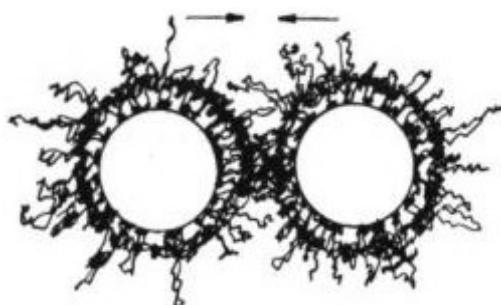


Figura 6: Estabilização estérica.
Fonte: RAHAMAN (1995); SENFF (2009).

Repulsão eletroestérica, é uma combinação dos efeitos eletrostático e estérico que atuam em conjunto para a dispersão das partículas sólidas. A estabilização eletroestérica, **Figura 7** é conseguida pela fixação de polímeros (estérica) sobre a superfície das partículas e também pela repulsão significativa entre as duplas camadas elétricas (eletrostática) (RAHAMAN, 1995). Tais polímeros

(denominados polieletrólitos) apresentam grupos ionizáveis que se dissociam para produzir polímeros carregados (JOLICOEUR e SIMARD, 1998).

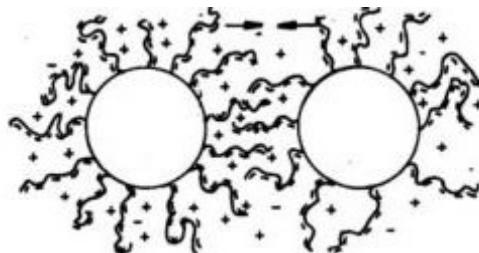


Figura 7 Estabilização eletroestérica.

Fonte: RAHAMAN (1995); SENFF (2009).

3.3.3. Produtos usados como Superplastificantes

Os superplastificantes comerciais podem ser geralmente classificados em quatro categorias de acordo com a natureza química da sua base:

- ⇒ Policondensado de formaldeído e melamina sulfonada, também chamado de melamina sulfonada.
- ⇒ Policondensado de formaldeído e naftaleno sulfonado, também chamado de naftaleno sulfonado.
- ⇒ Lignosulfonato
- ⇒ Poliacrilatos.

Os superplastificantes dos tipos PNS e PMS são polímeros orgânicos lineares com grupos sulfonato em intervalos regulares. Os ácidos sulfônicos são neutralizados por sódio ou cálcio como contra-íons (AITCIN, 1998). Polycarboxilatos têm uma cadeia principal consistindo de copolímeros acrílico ou metacrílico.

Na cadeia principal de vários grupos funcionais (polar ou iônica, carboxila, grupos de hidroxila) são enxertados como cadeias laterais (por exemplo, polietileno com cadeias de óxido). A massa molecular da superplastificantes pode variar muito (por exemplo, 1400-88000 g/mol).

Uma vez que os grupos funcionais dos superplastificantes PC são ácidos mais fracos em comparação aos grupos sulfonato dos superplastificantes do tipo PMS e PNS e uma vez que a razão entre a massa da molécula e massa de grupos funcionais é maior para as moléculas de PC em comparação com moléculas PNS / PMS, superplastificantes tipo PC são eletrólitos fracos. Assim, eles mostram uma

menor atividade iônica. As variações no tipo e comprimento da cadeia principal e lateral do superplastificantes PC propicia uma ampla variedade de novos produtos com propriedades muito variáveis.

3.4. Naftaleno Formaldeído Sulfonato de Sódio

3.4.1. Síntese

O naftalenoformaldeído sulfonato de sódio tem como material de partida o naftaleno sulfonado, que é produzido através da sulfonação do naftaleno.

Geralmente a Sulfonação do Naftaleno leva a uma mistura de produtos e ocorre por uma reação de substituição eletrofílica (OTMER, 1988). Existe um grande número de reagentes de sulfonação que podem ser utilizados gerando uma enorme variedade de mecanismos e produtos. **Figura 8.**

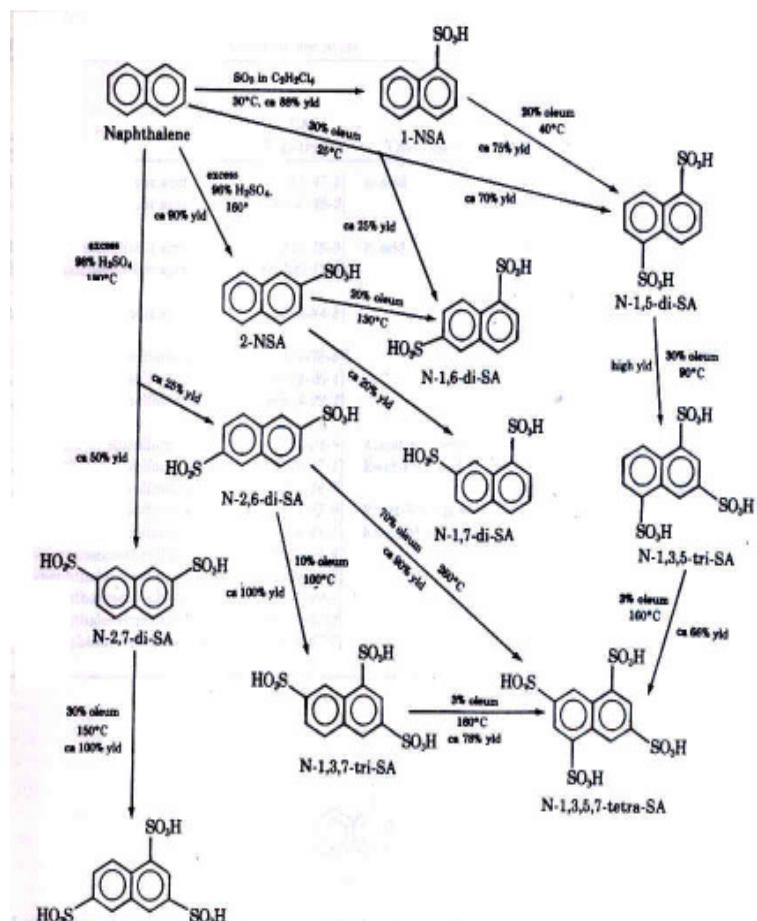


Figura 8: Possíveis rotas sintéticas para produção de naftalenos sulfonados.

Fonte: Encyclopedia of chemical technology; WILEY ,1988.

3.4.2. Processo de Fabricação

No caso dos naftalenos sulfonados, as etapas de fabricação são a Sulfonação, a condensação, a neutralização e a filtração.

Primeira etapa: Sulfonação: nesta etapa, o naftaleno e o ácido sulfúrico são misturados em proporções adequadas no reator, que é aquecido. O grupo sulfonato ácido HSO_3^- é fixado em uma das posições possíveis nos dois núcleos de carbono da molécula de naftaleno.



Figura 9: Reações de Sulfonação do Naftaleno.

Fonte: FARIAS (2000).

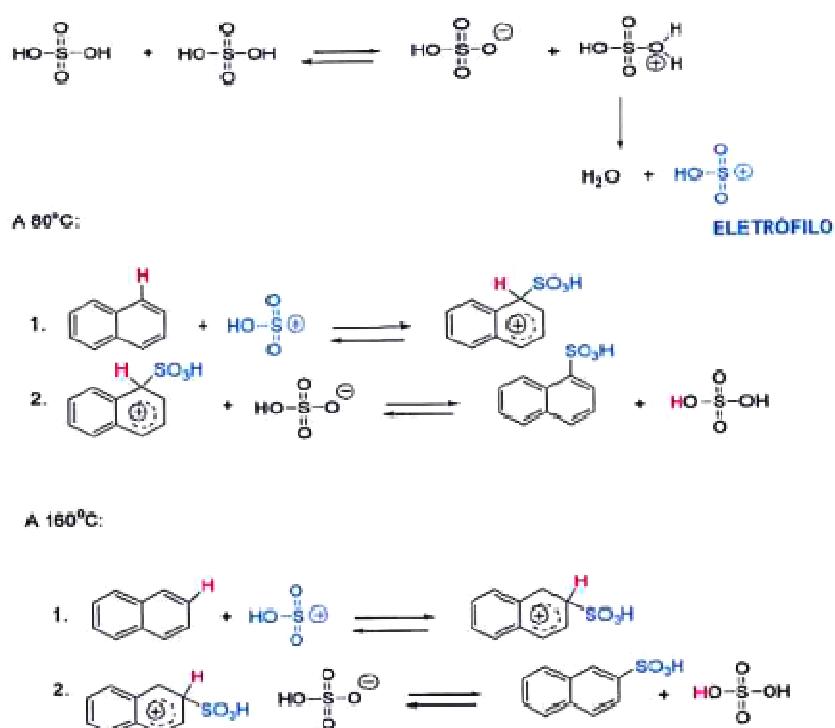


Figura 10: Mecanismos das reações de Sulfonação do Naftaleno

Fonte: FARIAS (2000).

A autoionização do ácido sulfúrico gera o eletrófilo da reação: SO_3H^+ , espécie eletrofílica que atacará o naftaleno,. Por isso é classificada como reação de substituição eletrofílica.

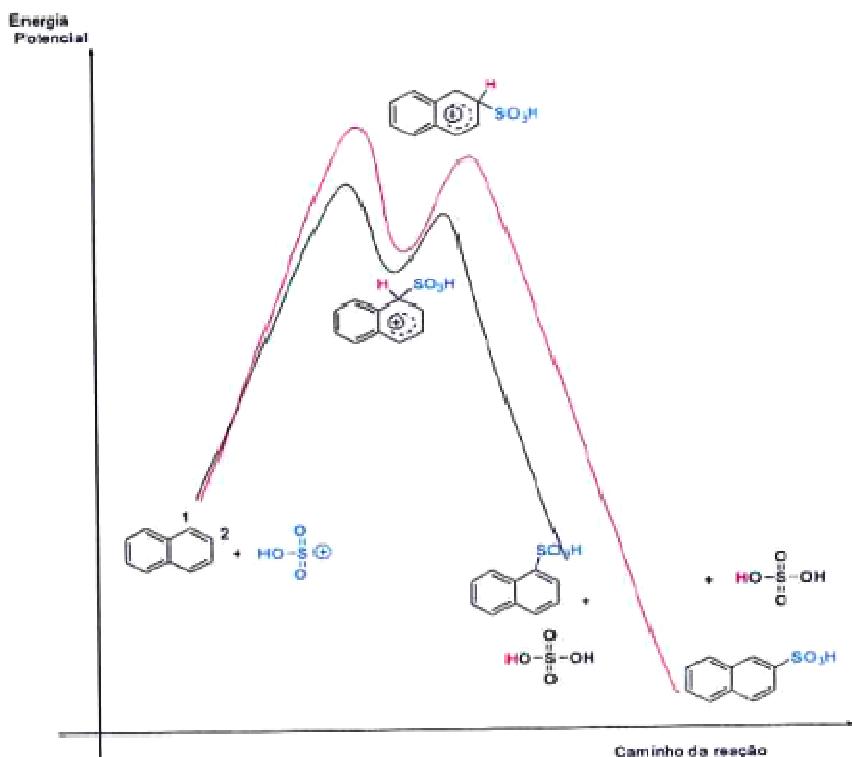


Figura 11: Variação da energia potencial na sulfonação do naftaleno
Fonte: FARIAS (2000).

Quando ocorre a reação entre o eletrófilo e o naftaleno, dois carbocátions diferentes podem ser formados: um pela entrada no C-1 do naftaleno – formado na reação 80 °C e o outro – formado pela adição no C-2 do naftaleno 160 °C. O primeiro é o mais estável, possui menor energia potencial, por isso necessita de uma E_{at} menor para ser formado. Por outro lado, quando se compara a estabilidade dos produtos, o naftaleno sulfonado em C-2 é mais estável do que o naftaleno em C-1. Resumindo a reação que ocorre por uma E_{at} maior leva ao produto mais estável (no C-2), enquanto a que tem E_{at} menor leva a produto mais instável.

A posição β do grupo sulfonado torna a molécula do superplastificante mais eficiente, desta forma o fabricante tem que ajustar parâmetros termodinâmicos durante a sulfonação para colocar o número máximo de grupos sulfonados na posição β . Em alguns casos, quando existe um mau controle da sulfonação, as posições β podem representar tão pouco como 50% do total. Nos casos em que é

atingido um excelente controle da sulfonação, 85 a 90% de posições β podem ser preenchidas.

O percentual de posições α e β , pode ser determinado por ressonância magnética). É também importante, na sulfonação, o número de locais disponíveis que são sulfonados. Apesar de que existem dois locais que podem teoricamente, serem sulfonados em cada molécula de naftaleno (um em cada núcleo de carbono), na prática existe quase sempre somente um lugar por molécula de naftaleno que é sulfonado. Se a relação de saturação for igual à relação do número de grupos sulfonados dividido pelo número de posições disponíveis no polímero, uma relação de saturação de 0,90 ou 0,95 é considerada excelente, o que significa que um pouco menos do que uma entre duas posições foi sulfonado.

De acordo com Aitcin (2000) a posição β do grupo sulfonado torna a molécula mais eficiente (estável); desta forma, o fabricante de superplastificante tem que ajustar os parâmetros termodinâmicos durante a sulfonação para colocar o máximo de grupos sulfonados na posição β . Nos casos em que é atingido um excelente controle da sulfonação, 85% a 90% das posições β podem ser preenchidas. (O percentual de β e α , podem ser avaliados por NMR).

Segunda etapa: Condensação: A polimerização dos grupos naftalenos é realizada através da reação de condensação entre dois grupos naftalenos e uma molécula de formaldeído. Após a obtenção do β -Naftaleno Sulfonado o mesmo é resfriado e ao meio reacional (ainda ácido decorrente da etapa de sulfonação) adicionando água e formaldeído. Eleva-se a temperatura e o meio reacional é mantido sob pressão e temperatura elevada (3 bar, 120 °C) para que ocorra a condensação. Após um período determinado de condensação (8-16 h), cessa-se a reação o meio é resfriado.

O SNF pode apresentar-se com uma cadeia linear ou ramificada, que podem ser observadas na Figura 12.

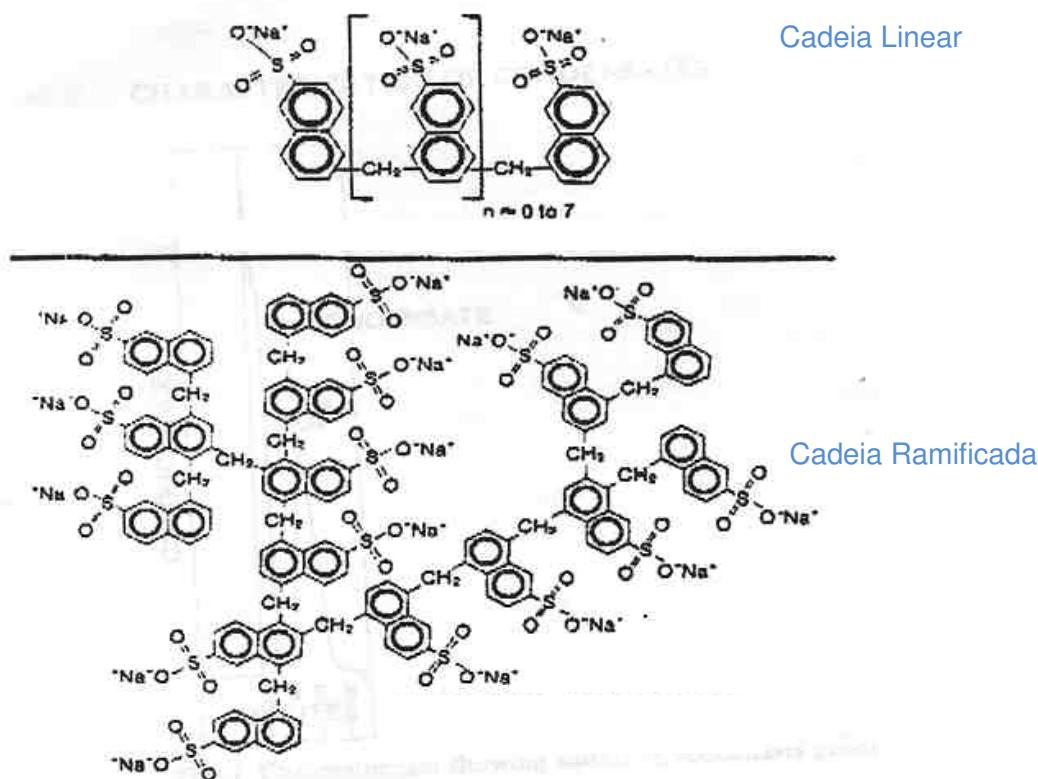


Figura 12: Possíveis configurações das cadeias de naftalenoformaldeído sulfonato de sódio.
Fonte: MILLER (1985).

O grupo reativo envolvido na condensação é sempre tomado no núcleo não sulfonado em qualquer posição disponível. Para produzir cadeias moleculares tão longas quanto possível, é necessário ajustar as condições de condensação. Em geral, um grau médio de polimerização de 9 a 10 é conseguido quando o processo de polimerização está sob controle, isto é, em média uma molécula de superplastificante contém de 9 a 10 moléculas de naftaleno, mas monômeros ou dímeros e trímeros quase sempre existem ao final da reação de condensação. Existem também cadeias mais longas com um grau de polimerização maior que 10.

O prolongamento da cadeia do polímero, de forma geral, aumenta com a viscosidade do superplastificante; entretanto, um aumento na viscosidade pode também ser o resultado de um aumento na ramificação ou reticulação da cadeia. Dessa forma, quando se fabrica um plastificante, um aumento de viscosidade do produto não exclui um aumento real da cadeia do polímero e um aumento na eficiência de cobertura do superplastificante. Do ponto de vista prático, parece que, além de um número de 9 a 10 para a média de polimerização, as moléculas do

Superplasticante Naftaleno começam a perder a eficiência porque esse aumento da massa molecular é obtido através da reticulação, ao invés de por prolongamento linear do polímero. Medir o comprimento do polímero não é simples, sendo muito demorada, envolvendo o uso de um sofisticado processo de ultrafiltração e cromatografia na fase líquida e medição de dispersão de luz (PIOTTE, 1995).

De acordo com Aitcin (1994), o grau médio de polimerização deve ser em torno de 9 ou 10. Já Ramachandran, (1997) demonstra que uma massa molecular ótima corresponde a 600 g/mol ($n=3$) embora este mesmo autor afirme que, quando $n = 2$ o aditivo pode prender ar no sistema e que tal fenômeno pode ser evitado utilizando-se um polímero de maior PM, tipicamente com $N=10$.

Terceira etapa: Neutralização: O pH do ácido sulfônico está entre 2 e 3, o que é demais para um material que tem que ser introduzido num meio de alto pH, tal como é a mistura de cimento Portland e água. O ácido sulfônico polimerizado deve ser neutralizado, usando-se uma base. A base mais comumente usada é o NaOH, mas também o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é utilizado. O processo de neutralização resulta na formação de um sal de sódio ou de cálcio. Na literatura, encontra-se que outros cátions têm sido usados para neutralizar o ácido sulfônico, tais como Li, K, NH_3 e mono, di ou trietanolamina (PIOTTE, 1993).



Reação de Neutralização



Reação de Tamponamento

Quarta Etapa: Filtração (no caso de sal de cálcio). Este passo é levado a cabo para remover, se necessário, os sulfatos remanescentes, produzindo-se assim um superplasticante no qual a quantidade de sólidos ativos (as cadeias polimerizadas) é a mais alta possível. Geralmente, os produtores de superplasticificantes citam apenas a quantidade total de sólidos e raramente a quantidade de sólidos ativos.

Ao final do processo de fabricação, o produto final, o superplastificante naftaleno, aparece como um líquido marrom escuro (e como um líquido translúcido no caso da melamina sulfonada). O teor total de sólidos do naftaleno sulfonado é geralmente cerca de 40% a 42%, enquanto para a melamina sulfonada está na faixa de 22% a 42%. Entretanto, para serem despachados para distâncias longas os dois tipos de superplastificantes podem ser secados de forma a produzir um pó: marrom no caso do superplastificante naftaleno e branco no caso do melamínico.

Os sólidos formados são retirados por filtração com auxílio de um auxiliador de filtração não especificado.

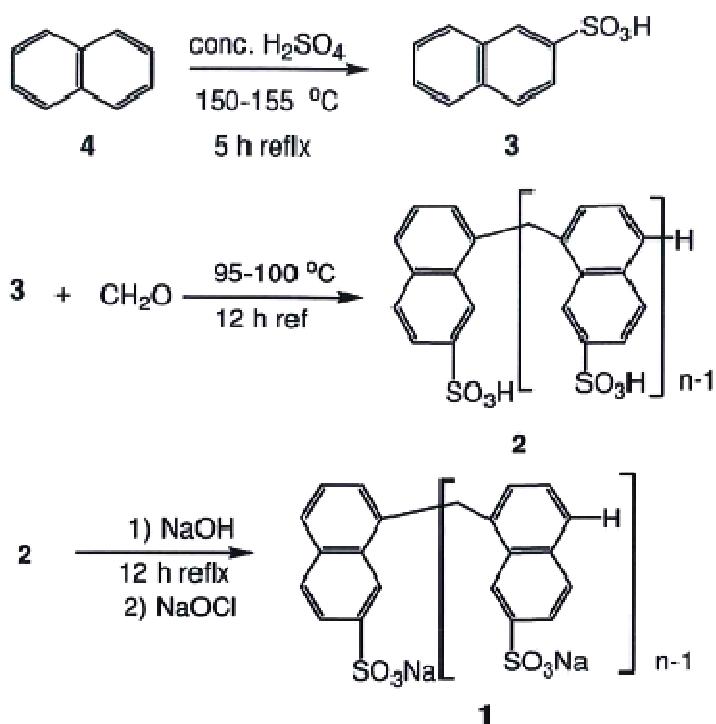


Figura 13 – Seqüência de formação do naftaleno formaldeído condensado.
Fonte: MORADIAN e MAHMOODI (2009).

Para fabricar um superplastificante eficiente são necessárias matérias-primas de boa qualidade e um bom controle dos parâmetros mais importantes que influenciam o seu desempenho, que, no caso dos superplastificantes naftalenos, são os seguintes:

- ⇒ Uma boa relação entre as posições α e β ocupadas pelos grupos sulfonados (quanto mais posições β melhor).

- ⇒ O número de grupos naftalenos sulfonados por núcleo de naftaleno (quanto mais próximo de 1 melhor).
- ⇒ O grau de polimerização (no caso dos Superplastificantes Naftalenos um número médio de polimerização entre 9 e 10 parece ser ótimo para evitar excessiva ramificação e reticulação).
- ⇒ A quantidade de sólidos ativos (e não necessariamente a quantidade total de sólidos).

Infelizmente, muito poucos Superplastificantes têm rótulos com tais informações técnicas. Muito frequentemente, um rótulo comercial de informações técnicas indica que o Superplastificante de determinada marca é um líquido marrom contendo entre 40% a 42% de sólidos, tendo um pH entre 7,5 e 8,5 e uma viscosidade de 60 a 80 centipoises. Uma tal descrição pode ocultar grandes diferenças nos parâmetros mais importantes que realmente influenciam a eficiência dos superplastificantes (GARVEY e TADROS, 1972).

Os ensaios físico químicos necessários para avaliar a verdadeira qualidade de um superplastificante comercial são sofisticados, envolvendo técnicas de ensaio, como medida de potencial zeta, medidas de fluidez e resistência, tamanho de partículas, análise de área superficial, normalmente não encontradas em laboratórios comerciais e frequentemente nem mesmo em universidades. O modo mais econômico e rápido para avaliar a eficiência de um superplastificante particular é testar a sua eficiência geral por meio de uma série de ensaios reológicos conduzidos com o cimento que vai ser empregado.

Não há nenhum estudo detalhado do peso molecular médio, grau de sulfonação de PNS etc de diferentes produtores. Existem algumas distribuições de peso relatado para PNS.

Roy *et al.* (1983) observaram que em seus compostos a distribuição de peso molecular médio foi de aproximadamente $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por outro lado Andersen *et al.* (1987) obtiveram $19500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para seus compostos. Já Herb *et al* (2000), obtiveram uma distribuição variando entre $2000 - 30000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com um pequeno pico abaixo de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A diferença de peso molecular indica que a distribuição oligomérica é muito diferente para essas misturas. Ruckstuhl *et al.* (2002), observou em sua mistura PNS grau técnico os seguintes monómeros: 1-NS, 2 - NS, 2,6 NDS, NDS 1,5, 2,7 NDS, NDS 1,6, 1,7 NDS e outros dímeros e trímeros. Os valores apresentados para o número de oligômeros podem ser divididos em dois grupos: aqueles com até 10, relatados por Ruckstuhl *et al.* (2002); Lilmaz *et al.* (1992); Pierre *et al.* (1988); Pojana *et al.* (2003) e os com 11-20, relatados por Ruckstuhl (2001); Piotte *et al.* (1995). Wolf *et al.* (2000) sugerem que o grau poderia ir até 90. Miller (1985) detectou também ramificações no PNS, explicando que a ramificação do produto é controlada pela quantidade de formaldeído utilizado no processo de condensação.

PNS são ácidos fortes, com valores de pKa inferiores a 1, e fortemente hidrofílica. Apresentam baixos coeficientes de partição octanol-água, sendo muito solúveis em água (RUCKSTUHL, 2001).

3.4.3. Avaliação de Desempenho dos Superplasticificantes

Mais de vinte naftalenoformaldeído sulfonato de sódio têm sido sintetizados com vários graus de polimerização. Isto é avaliado pela medida da viscosidade do polímero em solução aquosa. Adsorção polimérica, potencial zeta fluidez, e resistência à compressão de várias misturas de cimento são fatores que têm sido estudados como função do grau de polimerização e da dosagem do polímero. Em uma faixa de 0,25 a 2,0% de dosagem de polímero em peso no cimento, a adsorção polimérica, potencial zeta e aumento da fluidez, aumentam com o aumento do grau de polimerização. Entretanto acima de um determinado grau de polimerização todas as propriedades mencionadas acima não mudam mais. Partículas de cimento adsorvem moléculas de polímeros e isto causa um aumento da carga elétrica na superfície do cimento. Isto resulta em melhor dispersão das partículas de cimento e uma maior fluidez no sistema. No entanto, mesmo que haja interação entre fluidez e potencial zeta este não é o único parâmetro de controle da fluidez do sistema (COLLEPARDI *et al.*, 1981).

Numa mesma relação água/cimento, aumentando o grau de polimerização, a compressão, em geral, aumenta ligeiramente e isto parece estar relacionado com uma melhor dispersão das partículas de cimento.

O grau de polimerização do naftaleno formaldeído sulfonado usado como Superplasticante influencia a fluidez das misturas de cimento. Polímeros com alto peso molecular , correspondente a uma viscosidade de 7 centi Stokes em solução 28%, são mais eficazes que polímeros com baixo peso molecular (= 3,5 centiStokes) no aumento da fluidez da pasta de cimento. Isto parece estar relacionado com um aumento em ambos, potencial zeta e adsorção de polímero causando impedimento estérico. A força de compressão da argamassa também é aumentada pelo aumento do grau de polimerização do condensado (COLLEPARDI *et al.*, 1981).

3.5. Métodos para Avaliação de peso Molecular

Todos os polímeros, com apenas algumas exceções (monodispersos), são misturas de moléculas tendo diferentes tamanhos e pesos moleculares, ou seja são polidispersos. As várias técnicas utilizadas para medida de massas molares resultam em diferentes tipos de valores médios. Por exemplo, por osmometria obtém-se **massa molar média numérica** (peso molecular médio), M_n , que é massa molecular obtida pela pesagem de cada massa molar pelo número de moléculas daquela massa molar presente na amostra (ATKINS, 1997).

$$\overline{M}_n = \frac{1}{N} \sum_i N_i M_i$$

Nesta definição N_i é o número de moléculas com massa molar M_i e há N moléculas no total.

Outro experimento fornece uma média diferente. Por exemplo, pode-se observar em medidas de viscosidade a **massa molar média viscosimétrica**, M_v , em um experimento de espalhamento de luz é dada a **massa molar média ponderal** (peso molecular médio ponderal), M_w . Embora estas médias sejam normalmente utilizadas como quantidades empíricas, algumas podem ser interpretadas em termos da composição das amostras. Desta maneira, a massa molecular média ponderal é a média calculada pela pesagem das massas moleculares das moléculas pela massa de cada uma presente na amostra (ATKINS, 1997).

$$\overline{M}_w = \frac{1}{m} \sum_i m_i M_i$$

Nesta expressão, m_i é a massa total das moléculas de massa molar M_i e m é a massa total da amostra. Como $m_i = N_i M_i / N_A$, pode-se expressar a massa média pela expressão (ATKINS, 1997).

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Cada tipo de massa molecular média é influenciada por uma característica da amostra. Na M_n as moléculas são tratadas igualmente, ou seja possuem a mesma importância não dependendo do seu tamanho. A M_n é muito sensível a mudanças de frações de massa de espécies de peso molecular baixo. Para moléculas pequenas, uma pequena massa de material representa um grande número de moléculas. O resultado é que para amostras de baixo peso molecular uma pequena quantidade de amostra adicionada por peso, ocasiona uma grande mudança no número de moléculas ou partículas em solução, portanto, a contribuição numérica média é muito grande. Inversamente, a massa molecular média numérica é relativamente insensível a mudanças similares em moléculas grandes (CAZES, 1983).

A M_w é muito sensível a mudança no número de moléculas grandes em uma determinada amostra de polímeros. Tal fato vem da técnica utilizada para medição de M_w que é o espalhamento de luz. A intensidade de espalhamento de luz a qualquer ângulo dado é uma função de segundo grau do peso molecular. Conseqüentemente, por causa deste fato, moléculas maiores contribuem muito mais com o espalhamento do que moléculas menores (CAZES, 1983).

O peso molecular de polímeros pode ser determinado por métodos químicos ou físicos de análise de grupo terminal, pela medida de propriedades coligativas, espalhamento de luz, ultra centrifugação ou por medidas de viscosidade de soluções diluídas. Todos estes métodos com exceção do último são em princípio absolutos: o peso molecular pode ser calculado sem referência ou calibração por outro método (BILLMEYER, 1984).

3.5.1. Cromatografia Líquida

A cromatografia líquida de alta eficiência é um importante membro de toda uma família de técnicas de separação, uma vez que consegue separar misturas que contêm um grande número de compostos similares. Atualmente, seu emprego em vários laboratórios é considerado indispensável.

Vários nomes têm sido utilizados para denominar esta técnica de cromatografia líquida: alta velocidade, alta pressão, alto desempenho, alta resolução e alta eficiência. O nome mais empregado em português é “Cromatografia líquida de alta eficiência” (CLAE).

A CLAE utiliza instrumentos que podem ser totalmente automatizados. É um tipo de cromatografia líquida que emprega colunas recheadas com materiais especialmente preparados e uma fase móvel eluída sob pressão. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande variedade de compostos presentes em diversos tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade de detecção.

Somente a partir da década de 1970, conseguiu-se um avanço considerável da cromatografia líquida moderna, que até então era subdesenvolvida e baseava-se nos experimentos sobre cromatografia em coluna, hoje chamada “Cromatografia Líquida Clássica”, iniciada nos primeiros anos do século XX. O avanço foi gradual e atingiu o nível atual de sofisticação que a CLAE apresenta, devido ao desenvolvimento tecnológico de sua aplicação.

Nas últimas três décadas ocorreu o desenvolvimento de vários detectores espectrofotométricos que operam em comprimento de onda variável e houve um aumento na utilização de detectores eletroquímicos, por Fluorescência e por Fluorescência induzida por laser, bem como o acoplamento com o espectrômetro de massas. Com eles, tornou-se possível a detecção de uma faixa mais ampla de compostos e a análise de compostos em baixas concentrações presentes em amostras complexas, como sangue, urina, solo, alimentos, petróleo, etc (JARDIM *et al.*, 2006).

Desenvolvimentos recentes em instrumentação controlada por microcomputadores também têm proporcionado grande melhora no desempenho dos equipamentos.

Hoje em dia, são comuns estudos com partículas pequenas de 1 até 10 µm, cromatografia no modo fase reversa, separação de compostos quirais e, particularmente, o uso de eluição por gradiente, bem como de métodos especiais, tais como formação de pares iônicos. Como resultado, dificuldades anteriores ou separações impossíveis de compostos, como corantes polares, isômeros, fármacos básicos e seus metabólitos, são, agora, mera rotina (JARDIM *et al.*, 2006).

Como toda técnica, a CLAE tem algumas limitações e vantagens. Em vantagens podemos citar: Tempo reduzido de análise, alta resolução, boa análise qualitativa, resultados quantitativos, boa detectabilidade, versatilidade, mecanização. E em limitações podemos citar; Alto custo da instrumentação e operação, a falta de um bom detector universal e necessidade de experiência no seu manuseio (JARDIM *et al.*, 2006).

Há sete mecanismos diferentes que governam as separações em cromatografia líquida de alta eficiência: cromatografia líquido-sólido ou por adsorção, cromatografia líquido-líquido ou por partição, cromatografia líquida com fase ligada, cromatografia líquida quiral, cromatografia por troca iônica, cromatografia por bioafinidade, cromatografia por exclusão. Dentre estas podemos citar como de interesse neste trabalho:

➤ **Cromatografia por Exclusão - Permeação em Gel (GPC)**

Na técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), que é atualmente a técnica mais utilizada para determinação de peso molecular de polímeros, uma solução de polímero é filtrada através da coluna contendo um material polimérico poroso que captura as moléculas seletivamente. As moléculas pequenas, que podem permitir a passagem através dos poros do gel, tomam um tempo longo de eluição, ao passo que as moléculas maiores, que não são capturadas, passam pela coluna rapidamente. A massa molar média da macromolécula pode ser então determinada observando-se o tempo de eluição em uma coluna calibrada contra amostras padrão (BILLMEYER, 1984). Na Figura 14, observa-se o princípio de funcionamento de uma coluna de GPC.

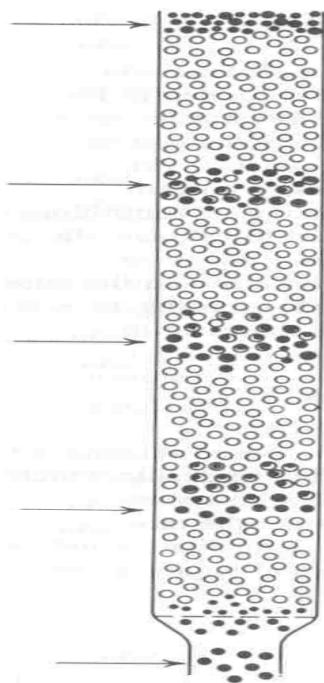


Figura 14: Princípio de separação de moléculas por cromatografia de permeação em gel.
Fonte: BILLMEYER (1984).

A faixa de massas molares que podem ser determinadas pelo GPC pode ser alterada selecionando-se colunas feitas de polímeros com diferentes graus de reticulação e diferentes materiais. A limitação da técnica neste caso é não termos padrões cromatográficos comerciais disponíveis para calibração do sistema analítico, devido o naftalenosulfonado ser um polieletrólito pode interagir com a coluna podendo ocasionar falta de repetibilidade (BILLMEYER, 1984).

Cromatografia líquida (HPLC) fornece um meio excelente para análise de surfactantes como alquilbezenosulfonados. Procedimentos tem sido relatados para a separação de sulfonados de acordo com o grau de sulfonação por cromatografia de troca iônica (separação final hidrofílica). No entanto, os métodos de troca iônica não oferecem seletividade suficiente para separar os sulfonados por diferenças na estrutura de espécies contendo grupo sulfonado (separação hidrofóbica) (BILLMEYER, 1984).

Recentemente, a cromatografia de par iônico fase reversa, tem sido usada para a separação de espécies iônicas. Em cromatografia de par iônico de fase reversa, a adição de reagente de emparelhamento de íon adequado na fase móvel suprime a natureza iônica da amostra, durante a introdução de alguma carga á superfície não polar da fase estacionária. A retenção resultante do par iônico é então

controlada pelo ajuste do equilíbrio iônico entre a amostra e a força iônica da fase móvel.

➤ CLAE – Par Iônico

A estratégia analítica que utiliza íons lipofílicos para executar a separação de solutos orgânicos e inorgânicos com retenção adequada e boa eficiência e resolução na tradicional cromatografia líquida de fase reversa é chamada de cromatografia de par iônico. O aditivo na fase móvel é denominado de reagente de emparelhamento de íons. O pH eluente é um fator chave para controlar o status da carga e seletividade do analito, e pode ser ajustado com base em ambos parâmetros de concentração do reagente de emparelhamento de íons e porcentagem do modificador orgânico.

O mecanismo IPC (*Ion Pairing Chromatography*) tem sido um assunto de considerável discussão nas últimas três décadas. Isto é verificado devido ao grande número de termos alternativos encontrados em literatura para esta técnica com destaque de acordo com o mecanismo de retenção ou prática cromatográfica. Dentre as alternativas, incluem-se: cromatografia sabão (ou surfactante), solvente gerado por troca iônica, *hetaeric chromatography*, cromatografia de interação de íons, cromatografia hidrofóbica com fase estacionaria revestida dinamicamente, cromatografia de complexo dinâmico de troca iônica, adsorção emparelhada de íons.

Desde que foi demonstrado que a simples formação de íons emparelhados no eluente não aumenta, mas diminui a retenção do analito, a expressão “cromatografia de par iônico” parece não ser apropriada. No entanto o termo IPC tem sido usado também por elaboradores de modelos, cujos modelos de retenção não estão postulados na formação de algum par iônico.

A essência deste modo de separação consiste na modificação mecânica da superfície de uma cromatografia de fase reversa (RP) envolvida por adsorção de íons hidrófobos.

O trabalho pioneiro de Bidlingmayer *et al.* (1984), destacou a diferença entre o mecanismo de retenção desta estratégia de separação de um simples processo de

emparelhamento de íons estequiométrico. Eles demonstraram qualitativamente que o mecanismo complexo de interação de íons explica a retenção do analito.

O IPC é uma estratégia de separação importante, seu escopo é considerável, com uma gama ampla de aplicações reportadas sobre íons orgânicos e inorgânicos, neutros e compostos zwitteriónicos.

➤ **Modelagem de retenção:**

Dados brutos de Retenção em IPC não teria sentido sem alguma forma de análise para obter conhecimento. Um modelo é uma representação da realidade. Basicamente existem dois tipos de modelos: teórico e empírico. Os modelos teóricos aplicam conhecimentos teóricos baseados em leis ou princípios para converter dados brutos em conhecimento. Novos dados obtidos a partir da teoria são predictivos.

Por outro lado, modelos empíricos não precisam de embasamento teórico, e uma equação é simplesmente ajustada aos dados. Um grande desafio no desenvolvimento de procedimentos cromatográficos é uma seleção racional e criteriosa de condições operacionais que podem fornecer a resolução adequada em tempo razoável.

O sucesso no processo de otimização de análise por IPC de amostras complexas que contém compostos não iônicos, solutos ionizáveis e anionicos, acarretará em uma extensa avaliação de parâmetros como pH, tipo e lipofilicidade do reagente de emparelhamento de íons (IPR), modificações na concentração do reagente de emparelhamento de íon, força iônica e recobrimento da fase estacionária e as grandes diferenças na natureza do analito.

Na fase inicial da prática de IPC, predições de retenção de analitos são realizadas com procedimentos de tentativa e erro, onde um parâmetro é variado, mantendo todas as condições experimentais constantes. Em seguida, modelagem com base na dependencia da retenção com a composição da fase móvel, foi o foco de interesse de muitos cromatografistas, uma vez que a predição da retenção prévia era altamente desejável. Recentemente a dependência da retenção com a

natureza do analito foi confrontada com o uso de relações quantitativas de estrutura e retenção que visam correlacionar K com descritores moleculares.

➤ **Fatores que afetam o comportamento da retenção**

Um a vez que teoricamente muitos fatores afetam o comportamento da retenção, serão tratados os principais, que são natureza da fase estacionária e composição do eluente.

➤ **Fase estacionária**

A revisão da literatura destaca que a maioria das separações são executadas em fases convencionais de alquil sílica, juntamente com as fases estacionárias de C18 e C8.

Também ocorreram mudanças significativas quanto à pureza das sílicas, principalmente no método de obtenção destes materiais porosos. A sílica, que antes era obtida diretamente do silicato de sódio, agora passa a ser preparada através do processo sol-gel, empregando o tetraetoxissilano como fonte de SiO₂. Com a utilização de solventes e agentes surfactantes apropriados, sílicas de diferentes tamanhos e porosidades são obtidas (DOLAN, 1998). Hoje é possível adquirir sílicas altamente puras, livres de contaminantes como ferro e alumínio. A presença desses metais M³⁺ e outros, como contaminantes na matriz de sílica, aumenta consideravelmente a acidez dos grupos silanóis (≡Si-OH), dificultando a análise de compostos básicos em condições de fase reversa (NAWROKI, 1997).

Essas melhorias no suporte cromatográfico permitiram ganhos significativos na eficiência, estabilidade e reproduzibilidade das colunas (MAJORS, 2000). Alguns pesquisadores consideram que a modificação química da superfície da sílica parece não ter evoluído muito quando comparada com os métodos de obtenção da sílica, por ainda utilizar os mesmos organossilanos empregados há mais de trinta anos (KIRKLAND, 1970). Entretanto, os pesquisadores engajados no desenvolvimento de novas colunas para CLAE conseguiram alguns melhoramentos para as fases quimicamente ligadas do tipo C8 e C18, através da reação de capamento ou bloqueio dos grupos silanóis (NAWROKI, 1997). Além da busca de novos materiais

para serem utilizados como suporte cromatográfico, e novos procedimentos de síntese, para bloquear os silanóis residuais, novas fases estacionárias vêm sendo sintetizadas com o objetivo de obterem fases capazes de analisar diferentes compostos, incluindo os básicos, em uma ampla faixa de pH com considerável estabilidade química (NAWROKI, 1997). Dessa forma, a presente revisão relata os avanços mais recentes no desenvolvimento de novas fases estacionárias à base de sílica para serem usadas no modo reverso de eluição.

O material idealizado por qualquer analista engajado em separações cromatográficas deveria combinar as propriedades da sílica com a versatilidade dos materiais poliméricos a serem utilizados em uma ampla faixa de pH, com considerável estabilidade química e completa ausência dos silanóis residuais. Apesar da sílica ainda ser o melhor suporte cromatográfico para o preparo das fases estacionárias, ela apresenta duas grandes limitações. A primeira restringe a sua utilização em uma faixa de pH de 2 até 8, para não ocorrer a degradação e a segunda refere a presença dos grupos silanóis residuais, os quais causam a assimetria de pico quando amostras básicas são analisadas.

Sabe-se que, em meio ácido em pH menor que 2, as ligações $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ que formam o esqueleto da sílica e são responsáveis por manter os grupos orgânicos imobilizados na superfície da sílica, ficam mais susceptíveis à hidrólise. Dessa forma, os grupos orgânicos são mais facilmente lixiviados, quando se emprega fases móveis com pH abaixo de 2. Em meio básico, com pH acima de 8, os grupos hidroxilas (OH^-) reagem facilmente com os silanóis residuais, promovendo a dissolução da sílica (NEUE, 1997). Como consequência, o leito cromatográfico dentro da coluna é alterado, resultando em baixas eficiências e alargamento frontal de pico.

Para evitar esses problemas associados à sílica, alternativamente podem ser empregados os materiais poliméricos no recheio das colunas cromatográficas para CLAE. Entretanto, os polímeros não oferecem a mesma eficiência nas separações cromatográficas, apresentam uma resistência mecânica menor que a da sílica e, em determinados casos, alguns polímeros são incompatíveis com alguns solventes, resultando no seu intumescimento e até na sua dissolução.

Essas desvantagens dos materiais poliméricos ainda são fatores decisivos para a escolha da sílica como suporte cromatográfico.

➤ **Fases Reversas com polímero recobrindo a sílica**

A preparação de fases reversas através da deposição e imobilização de polialquila siloxanos sobre a superfície da sílica cromatográfica foi inicialmente desenvolvida por Schomburg e colaboradores, na década de 80. No início, essas fases apresentavam baixa eficiência, o que era atribuído ao total preenchimento dos poros da sílica pelo filme polimérico, afetando drasticamente a transferência de massa e, consequentemente, a eficiência durante a separação cromatográfica. Com a otimização do processo de sorção e imobilização dos polímeros, hoje já se sabe que essas fases apresentam características semelhantes às fases quimicamente ligadas do tipo C8 e C18, inclusive quanto à eficiência cromatográfica (ANAZAWA, 1998).

O principal objetivo deste procedimento é recobrir totalmente a superfície da sílica com uma fina camada do polímero, deixando os poros acessíveis e, assim, bloquear os grupos silanóis. Os polímeros mais freqüentemente utilizados são o poli(metiloctil) siloxano – PMOS (JARDIM, 1999) e o poli (metiloctadecil) siloxano – PMODS (BOTOLLI, 2002), mas existem trabalhos na literatura que já utilizaram o polibutadieno (LI, 1997; LOPES, 2003) e o poliestireno15. O método de preparação destes materiais é bastante simples e as fases preparadas com o PMOS e PMODS apresentam boa eficiência. Uma descrição mais detalhada deste procedimento pode ser encontrado na revisão de Tonhi *et al.* (2002).

➤ **Fases à Base de Sílica Híbrida**

Uma tentativa recente e bem sucedida de sintetizar esses novos materiais foi realizada pela *Waters Corporation* com a síntese da sílica híbrida através do processo sol-gel. Em 2001, por um processo de síntese já patenteado (FISK, 2001), os pesquisadores empregaram a mistura de 2:1 tetraetoxissilano (TEOS) e

metiltrietoxissilano (MTEOS) para sintetizar partículas esféricas de sílica híbrida, com tamanho apropriado e porosidade controlada (CHENG, 2000).

Detalhes da síntese dessas partículas porosas e esféricas obviamente foram omitidos e estão protegidos por patente (FISK, 2001). Provavelmente durante o processo sol-gel, os grupos etóxi dos dois organossilanos são hidrolisados na presença de um catalisador. Em uma segunda etapa, utilizando um meio reacional apropriado, os grupos silanóis, originados da hidrólise dos grupos etóxi, se condensam para formar as partículas esféricas de tamanho apropriado e porosidade controlada. A Waters já comercializa colunas cromatográficas recheadas com essas partículas de sílica híbrida, que são modificadas com agentes sililantes monofuncionais, contendo grupos polares do tipo carbamato inseridos e também com agentes sililantes trifuncionais. As estruturas dos materiais disponíveis comercialmente a base de sílica híbrida são mostradas na Figura 15.

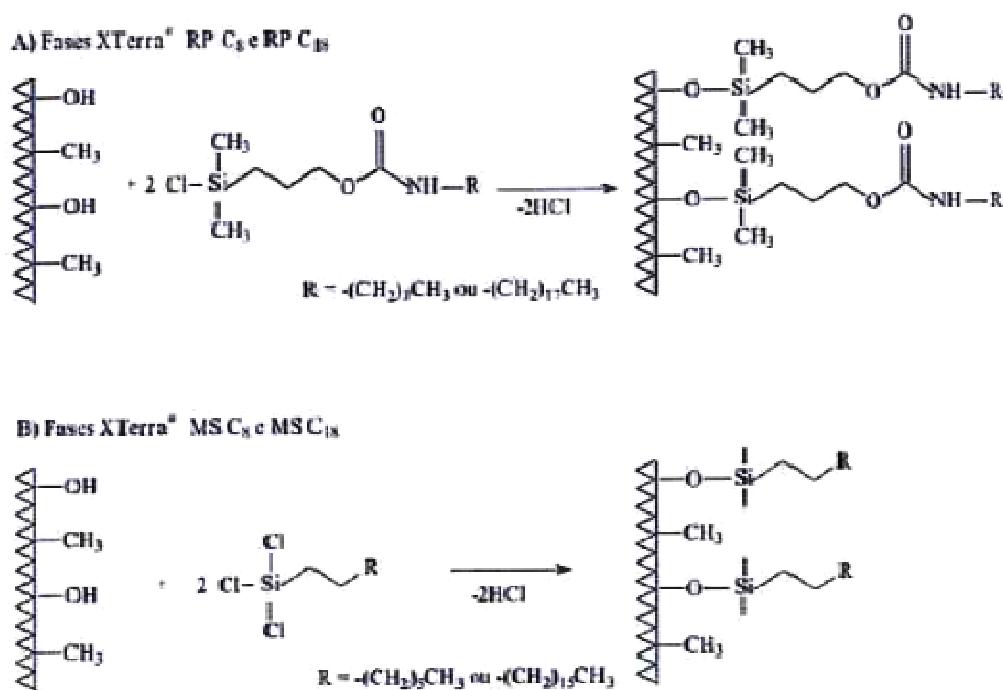


Figura 15. Representação das reações envolvidas na síntese das fases estacionárias
Fonte: SILVA, JARDIM, COLLINS e AIROLDI (2000).

O novo material híbrido poroso difere da sílica cromatográfica convencional por apresentar grupos metilas incorporados na matriz inorgânica da sílica. Esses grupos estão presentes na estrutura do material híbrido devido à utilização do precursor metiltrietoxissilano.

A presença destes grupos hidrofóbicos confere a este material uma estabilidade química superior em relação ao suporte convencional, podendo ser utilizado em uma faixa de pH um pouco mais ampla que aquela empregada para a sílica pura e em temperaturas superiores à ambiente. Cheng *et al.* (2000) demonstraram que as fases XTerra® à base de sílica híbrida podem ser empregadas em separações cromatográficas utilizando fases móveis com pH na faixa de 1,2 até 11,5 sem haver perda de eficiência da coluna. Outra vantagem relatada foi a realização de separações em temperaturas acima de 60 °C. Essas condições experimentais não são viáveis para as fases quimicamente ligadas à base de sílica pura devido à sua rápida degradação em temperaturas elevadas.

Outra possível vantagem é a baixa atividade dos grupos silanóis residuais nas fases à base de sílica híbrida. De fato, a sílica híbrida possui uma concentração de grupos silanóis menor que a sílica inorgânica devido à incorporação dos grupos metila, mas continua sendo impossível obter um recobrimento total dos silanóis no processo de modificação química com outros agentes sililantes.

Novas partículas híbridas estão sendo sintetizadas, substituindo o MTEOS por outros organossilanos bidentados do tipo $(CH_3O)_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-Si-(CH}_3O)_3$, com o propósito de se obter materiais híbridos mais estáveis que os sintetizados inicialmente. Mais recentemente, os trialcoxissilanos contendo grupos funcionais do tipo amina, o [(3-amino)propil] trimetoxissilano, $(CH_3O)_3\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$, e oviniltrimetoxissilano, tendo como grupo funcional na sua estrutura, o grupo vinila $(CH_3O)_3\text{-Si-CH}_2=\text{CH}_2$, também estão sendo empregados na síntese sol-gel em substituição ao MTEOS. O objetivo de sintetizar essas novas sílicas híbridas é a obtenção de novas fases estacionárias através da reação destes grupos funcionais pendentes com outras moléculas orgânicas.

➤ Fases Estericamente Protegidas

A escolha de agentes sililantes monofuncionais, contendo grupos isopropila ou isobutila, ligados diretamente ao átomo de silício, permite a síntese das fases denominadas de estéricamente protegidas (KIRKLAND, 1989).

Essas fases foram inicialmente relatadas em 1989, com a finalidade de se obter fases mais estáveis que as convencionais do tipo C8 e C18. Essas fases

estéricamente protegidas foram desenvolvidas por Kirkland e Glajch, cuja invenção está também protegida por patente desde 1987. Hoje em dia, a *Agilent Technologies* comercializa essas fases estacionárias denominadas *Zorbax StableBond®*. Existem fases do tipo *octil* (C8), *octadecil* (C18) e *cianopropil* (CN) com os grupos volumosos ligados diretamente ao átomo de silício, como mostra o exemplo da figura 16:

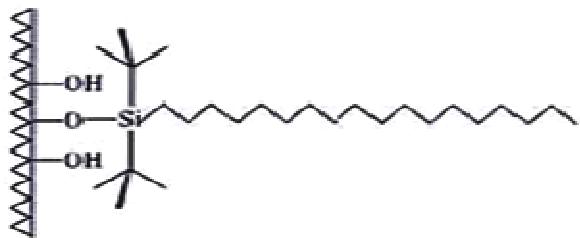


Figura 16: Estrutura da fase Zorbax SB-C18 da Agilent.

Fonte: SILVA, JARDIM, COLLINS e AIROLDI (2004).

A tecnologia de inserir esses grupos hidrofóbicos e volumosos, próximos à superfície da sílica, permite que ela fique mais protegida principalmente em fase móvel com pH abaixo de 3, evitando a quebra das ligações do tipo siloxano, que são responsáveis por manter os grupos orgânicos imobilizados na sua superfície (KIRKLAND, 1989).

O fabricante recomenda o emprego dessas fases em separações cromatográficas que requerem a utilização de uma fase móvel agressiva como, por exemplo, aquelas que contêm ácido trifluoracético.

Porém, a utilização de fases móveis em pH acima de 7 não é recomendada. A propriedade dos grupos volumosos em bloquear os silanóis residuais parece ter sido erroneamente atribuída. Alguns resultados com o uso destas fases estacionárias na separação de compostos básicos em pH 7 mostraram uma atividade considerável de grupos silanóis residuais, devido ao baixo recobrimento da superfície (NEUE, 1999). A presença destes grupos volumosos deve dificultar a reação dos grupos reativos do silano com os silanóis da superfície da sílica.

Outra publicação mostrou que uma destas fases, a *Zorbax-SBCN®*, é menos estável em fases móveis com pH superior a 7, em comparação com as fases monofuncionais, preparadas com os monoclorodimetilsilanos e também em relação às fases poliméricas preparadas com agentes sililantes trifuncionais como, por

exemplo, o octadeciltriclorossilano ou o octadeciltrimetoxissilano. (CLAESSENS, 1996). O motivo da baixa estabilidade está relacionado com o menor grau de recobrimento da superfície da sílica, quando se utiliza os silanos monofuncionais com os grupos isopropila ou isobutila.

➤ Fase Móvel

Modificadores orgânicos

A fase móvel preferencial para IPC é um eluente com alta concentração de água, o efeito da adição de modificadores orgânicos, é aumentar a solubilidade do analito, para melhorar a umectação do empacotamento de fase reversa, e ajustar a retenção e seletividade do analito. Teoricamente, com o aumento da concentração do modificador orgânico no eluente, é quantitativamente prevista uma diminuição da retenção conforme mostrado na figura 17.

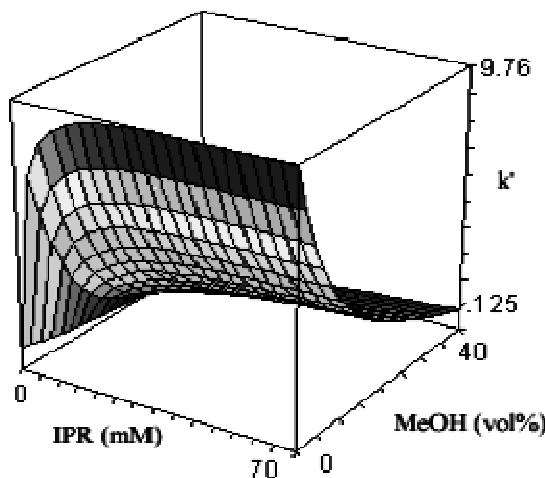


Figura 17. Comportamento típico de retenção de analito por IPC em função da concentração de modificadores orgânicos no eluente.

Fonte: CECCHI (2008).

A figura 18 indica claramente que o decréscimo da retenção depende da natureza do analito. A redução do fator capacidade com o aumento da concentração de modificadores orgânicos no eluente é forte quando acetonitrila foi comparada com metanol, e isto foi atribuído a sua menor polaridade. Mesmo sendo o metanol e a acetonitrila os modificadores orgânicos mais utilizados, tetrametileno óxido tem sido avaliado recentemente em IPC de sulfitos e compostos sulfonados aromáticos. Este modificador orgânico exerce uma função importante no ajuste da retenção.

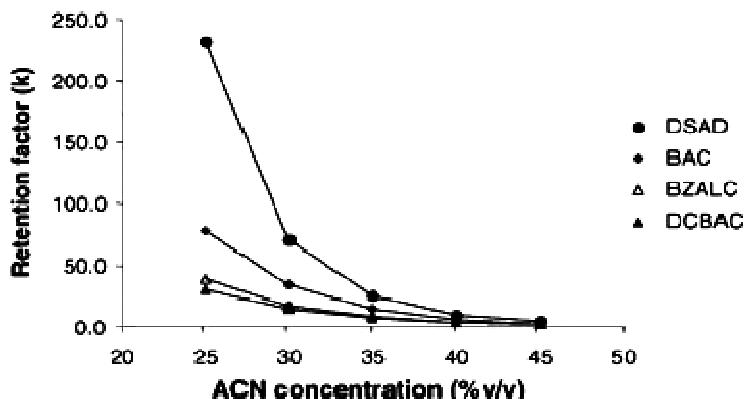


Figura. 18. Fator de retenção (K) x Concentração de ACN em modo Isocrático.Fases Móveis: 25, 30, 35, 40, 55 ACN-mM. Tampão de Fosfato (pH-6,5) contendo 2,5 mM de THAHS.DSAD, BAC, BZALC, DCBAC .
Fonte: CECCHI (2008).

Fatores que controlam a retenção

Há muitos fatores que influenciam a separação por RP-IPC. Para esclarecer a tabela 4 fornece uma breve descrição da função de cada fator nas separações.

Tabela 4 - Função de cada fator na retenção

Variável	Efeito
Contra íon	Melhorar a habilidade do par iônico com relação á retenção.
Tamanho do contra íon	Um aumento do tamanho do contra íon proporciona aumento na retenção.
Concentração do contra íon	Aumentando a concentração aumenta a retenção até um limite.
pH	O efeito depende da natureza do soluto, a retenção aumenta á medida que o PH maximiza a concentração na forma iônica do soluto.
Tipo de modif. orgânico	A retenção diminui com o aumento da natureza lipofílica.
Concentração do modif. orgânico	A retenção diminui com o aumento da concentração.
Temperatura	A retenção diminui com o aumento da temperatura
Fase estacionária	Quanto mais lipofílica e maior a espessura da fase, maior a retenção.

Fonte: GLOOR e JOHNSON (1977).

Com a variedade de parâmetros que afetam a separação cromatográfica, é um pouco difícil selecionar um ponto de partida para a investigação da melhor condição.

Para amostras contendo compostos fortemente e fracamente retidos, é necessário um gradiente de eluição. Em RP-IPC os seguintes parâmetros podem mudar os efeitos da separação:

- ⇒ Mudar o caráter lipofílico do contra íon (ex. usando uma mistura de contra íons) diminuindo a lipofilicidade do contra íon com o tempo, diminui a retenção.
- ⇒ Concentração do contra íon: diminuindo com o tempo, diminui a retenção.
- ⇒ pH, diminuindo o grau de ionização a retenção diminuirá.
- ⇒ Concentração do modificador orgânico: Um aumento na concentração do orgânico diminui a retenção.

O controle de pH é o parâmetro mais importante uma vez que irá determinar a concentração da forma iônica do soluto. Para maiores retenções é desejável o máximo de ionização. A tabela 5 apresenta um guia geral do efeito do pH.

Tabela 5 - Escolha do pH

Tipo de soluto	Exemplo	pH	Comentários
RP-ICP			
Ácidos fortes pKa <2	Pigmentos sulfonados	2 – 7,4	Estes solutos são ionizáveis ao longo de toda a faixa de pH. A escolha do pH ideal depende da ação de outros tipos de solutos presentes.
Ácidos fracos pKa >2	Aminoácidos, ácidos carboxílicos	6 – 7,4	Solutos ionizados, a retenção depende da natureza do par iônico.
Bases Fortes Pka >8	Aminas Quaternárias	2 -8	Os solutos são ionizados ao longo de toda a faixa de pH, similar aos ácidos fortes
Bases fracas KA <8	Catecolaminas	6 – 7,4	Ocorre supressão da ionização, a retenção depende da natureza do soluto.
		2 -5	Os solutos são ionizados, a retenção depende da natureza do par iônico.

Fonte: GLOOR e JOHNSON (1977).

Típicos Contra-íons, solventes e colunas usados em RP-IPC

Em Cromatografia de fase reversa, o solvente mais comumente usado é uma mistura de água/metanol e água/ acetonitrila. A maior limitação é a solubilidade do reagente de par iônico.

Tabela 6 - Tipos de Contra-íons e colunas em RP-IPC

Tipo	Principal aplicacão
Aminas quaternárias, exemplo: íons de tetrametil, tetrabutil, palmitil trimetil amônio.	Para ácidos fortes mais ácidos fracos, pigmentos sulfonados e ácido carboxílico.
Aminas terciárias, exemplo: trioctilamina	Sulfonados
Alquil e aril sulfonados, exemplo: metano ou hepatno sulfonados, ácido canfosulfônico.	Para sais de bases fortes mais bases fracas, sais de benzalcônio, catecolaminas.
Ácido Perclórico	Forma pares de íons fortes numa faixa ampla de solutos básicos.
Alquil sulfatos; Lauril sulfatos	Similar ao ácido sulfônico ; com diferentes seletividade.

Fonte: GLOOR e JOHNSON (1977).

Colunas de fase reversa com grupos alquil C2, C8 e C18 tem sido os mais usados (WHALUND, 1977).

Gradiente de Eluição

Apesar de IPC ser tradicionalmente utilizada no modo de eluição isocrático, exemplos de uso de gradientes de fase móvel mostra que esta estratégia é válida, devido resultar em separações rápidas de muitos picos e também porque evita o trabalho em valores de pH extremos.

O uso do gradiente de eluição em etapas foi também estudado para mudar a composição do eluente sem mudar a concentração, um gradiente de vazão foi introduzido para reduzir o tempo de ciclo da análise cromatográfica, incluindo o tempo de re-equilíbrio necessário porque o gradiente de concentração de orgânico

modificado causa mudança na distribuição de equilíbrio do IRP, esta estratégia foi chamada de “*dual mode gradiente IPC*”

Piotte *et al.* (1995) estudaram a caracterização dos sais de polinaftalenos sulfonados por cromatografia de par iônico e ultrafiltração.

Verificaram que a distribuição da massa molecular de produtos de condensação do naftalenossulfonato (PNS) foi avaliada usando cromatografia líquida de par iônico – fase reversa e ultrafiltração. Usando-se um programa de gradiente de eluição do solvente, obteve-se uma eluição de 20 picos bem resolvidos correspondentes aos pesos moleculares Baixo, médio e alto de espécies. Um pico largo obtido foi atribuído a espécies poliméricas com peso molecular superior a 5000. Em condições de eluição isocrática, foi obtida uma relação linear entre os tempos de retenção de 17 picos iniciais e o log do tempo de retenção, indicando assim uma série homóloga de oligômeros lineares.

O fracionamento das misturas de PNS por ultra filtração permitiu uma nova resolução dos picos de espécies de alto peso molecular. Neste estudo também foram encontradas diferenças significativas entre os diferentes produtos comerciais (PNS).

A importância deste estudo deve-se a possibilidade de conhecer a composição do polímero e acompanhar, mesmo que comparativamente, a presença de compostos com peso molecular estimado e sua concentração em área.

Wolf e Storm (2000) desenvolveram um procedimento para análise do Naftaleno formaldeído sulfonado, usando a técnica de extração em fase sólida (SPE) seguida de análise por cromatografia de íons com detector de fluorescência. Este estudo apresentou uma resolução máxima de SNFC até um grau de condensação $n=5$, e resolução parcial até $n=15$.

O uso da espectrometria de massas com ionização *electrospray* (ESI-MS) confirmou a ordem do grau de condensação das espécies (WOLF, STORM, 2000).

Com relação à quantificação, os fatores de resposta obtidos neste estudo usando-se o detector de Fluorescência mostraram ser a massa constante permitindo determinar o total de SNFC.

3.5.2. Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas é uma ferramenta analítica utilizada para a medida da massa molar de substâncias químicas (que devem estar eletricamente carregadas). Permite também identificar, quantificar e elucidar as propriedades estruturais de moléculas e atualmente é uma técnica indispensável em diferentes áreas como química, biologia, ciências médicas, e outras.

O princípio básico da espectrometria de massas consiste em gerar íons a partir de compostos (orgânicos ou inorgânicos) através de um método de ionização apropriado, separá-los através de sua relação massa-carga (m/z) em um analisador de massas, e detectar qual e/ou quantitativamente os compostos a partir da relação massa-carga dos íons (m/z) e suas respectivas abundâncias por meio de um detector, que “conta” os íons e transforma o sinal em corrente elétrica. A magnitude do sinal elétrico em função da relação m/z é convertida por um processador de dados, que gera o espectro de massas correspondente. (SARAIVA, 2008).

Inicialmente, a aplicação da espectrometria de massas era restrita à análise de gases, substâncias voláteis e termicamente estáveis, pois as primeiras técnicas de ionização empregadas (impacto de elétrons e química) são processos constituídos por duas etapas, nas quais o analito é vaporizado com aquecimento e a ionização ocorre uma vez que a molécula esteja na fase gasosa.

O desenvolvimento de novas técnicas de ionização foi uma mudança fundamental, pois permitiu a produção de íons a partir de compostos de alta massa molecular e não voláteis. Destacam-se a partir da década de 80, o aparecimento das técnicas de ionização ESI (ionização por electrospray) e MALDI (ionização/dessorção a laser assistida por matriz) que estenderam a espectrometria de massas a quase todos os tipos de moléculas (SARAIVA, 2008).

Nestas técnicas de ionização, íons são obtidos através da protonação ou desprotonação, ou ainda pela adição de outros íons, como Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Cl^- , formando adutos. As espécies observadas são chamadas protonadas $[\text{M}^+\text{H}]^+$, desprotonadas $[\text{M}^-\text{H}]$ ou de íons adutos de sódio $[\text{M}^+\text{Na}]^+$ ou potássio $[\text{M}^+\text{K}]^+$.

Enquanto na ionização por elétrons, formam-se íons com energia interna elevada, que se fragmentam e fornecem informações sobre características estruturais das moléculas, ESI e MALDI são técnicas brandas de ionização, que

formam íons com baixa energia interna, permitindo a observação do íon molecular, entretanto com muito pouca ou nenhuma fragmentação (SARAIVA, 2008).

Esta ausência de informação estrutural impulsionou o desenvolvimento de técnicas de fragmentação induzidas, e com isso surgiu a espectrometria de massas tandem ou sequencial (MS/MS), onde geralmente os fragmentos são gerados por dissociação induzida por colisão (CID), ou seja, pela colisão do íons gerado na fonte de ionização com uma molécula de gás (tipicamente argônio) em uma câmara de colisão (SARAIVA, 2008).

Além destes desenvolvimentos, outro impulso para a espectrometria de massas foi a possibilidade de acoplamento com técnicas de separação como cromatografia líquida, gasosa e eletroforese capilar.

Espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS)

A ionização por ESI é realizada sob pressão atmosférica e é utilizada para análise de moléculas polares com massa molar entre 100 e 10^5 u. É importante que a molécula a ser analisada tenha um sítio ácido ou básico para que ela adquira carga. No modo positivo de ionização, adiciona-se frequentemente ácido fórmico para protonar as moléculas, conferindo a elas uma carga positiva, enquanto no modo negativo utiliza-se hidróxido de amônio para desprotoná-las.

Uma característica da técnica de ESI, é que moléculas até aproximadamente 1000 u são observadas na sua forma mono carregadas. Íons multi carregados são detectados em moléculas com massas moleculares maiores. A figura 19 ilustra o esquema simplificado de uma fonte ESI, onde íons são gerados e transferidos para a fase gasosa à partir de uma solução da amostra proveniente de uma bomba seringa ou de um sistema HPLC.

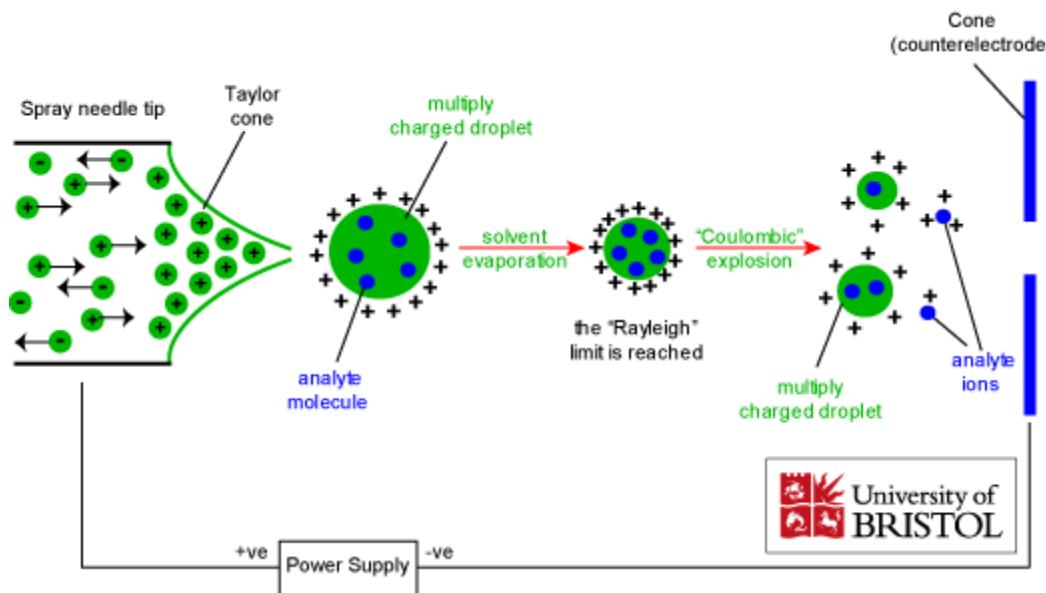


Figura 19. Esquema simplificado de uma fonte de ionização por electrospray.
Fonte: COLE (1997).

Esta solução é nebulizada através de um capilar de pequeno diâmetro, no qual uma tensão elétrica elevada é aplicada (2 a 4 kV), produzindo um campo elétrico suficientemente forte para dispensar a solução emergente em um fino spray de gotas carregadas eletricamente com auxílio de gás nitrogênio (SARAIVA, 2008).

As gotas dotadas de carga elétrica se movem em direção ao contra-eletrodo (também denominado cone) e durante esta etapa, a evaporação do solvente reduz o tamanho das gotas até que elas fiquem com excesso de carga, e devido a forças de repulsão, ocorre a fissão da gota em gotículas menores. Neste processo é usado o fluxo de gás aquecido – normalmente nitrogênio – para auxiliar a evaporação do solvente. O ciclo de evaporação e fissão das gotas se repete até que se tenha o íon completamente dessolvatado.

Os íons são transferidos da região de pressão atmosférica para a região de vácuo do analisador de massas via uma região de transporte intermediária a baixa pressão que consiste de duas ou mais câmaras dotadas de bombas de vácuo.

As fontes de ESI são oferecidas em combinação com todos os tipos de analisadores de massas. Os filtros de massas do tipo quadrupolo têm sido os analisadores mais utilizados na maioria dos trabalhos que utilizam ESI-MS. A combinação adotada se deve ao fato de que os quadrupolos têm um custo menor, são de fácil utilização, capazes de prover excelente exatidão de massa, além de

serem de fácil acoplamento com fontes de alta pressão. Eles apresentam como desvantagem, uma faixa de varredura de massas limitada (SARAIVA, 2008).

3.6. Tratamento Estatístico dos Dados

Para o tratamento estatístico dos dados, algumas definições são pertinentes e seguem:

Precisão: Grau de concordância entre repetidas medidas da mesma propriedade. As declarações de precisão em um método de ensaio para produtos químicos serão derivados da variância de uma série de medidas e serão expressos em termos da repetitividade, reproduzibilidade e incerteza (VIM). A precisão permite a usuários potenciais do método, acessar em termos gerais a aplicação proposta. O estabelecimento da precisão não pretende conter valores que possam ser exatamente duplicados em todos os laboratórios usuários. Em vez disso, serve como guia ao tipo de variação que pode ser esperada entre resultados de teste quando o método é usado em um ou mais laboratórios.

Variância: Medida da dispersão de uma série de resultados em torno de sua média. É a soma dos quadrados dos desvios individuais da média dos resultados, dividido pelo número de resultados menos um e pode ser calculada pela equação:

$$s^2 = \frac{\sum_{x=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \text{ em que}$$

s^2 = variância estimada da série de resultados

x_i = cada resultado individual

\bar{x} = média aritmética de todos os resultados

n = número de resultados

A variância também pode ser expressa como

$$s^2 = \frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1} \text{ em que}$$

s^2 = desvio-padrão

x = resultado individual

n = número de resultados

Desvio-Padrão: Medida da dispersão de uma série de resultados em torno de sua média, expressa como o valor positivo da raiz quadrada da variância, podendo ser calculado pelas seguintes equações:

$$S = \sqrt{S^2} \quad \text{ou} \quad S = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}}$$

Repetições: Determinações em paralelo feitas por um analista, quase que simultaneamente. Este conceito é também aplicável a determinações múltiplas. É importante que se respeite a independência analítica dos resultados.

Intervalo de 95% de confiança ou limite de confiança de 95%: É o intervalo ou amplitude de valores em torno de um valor observado, o qual, em 95% dos casos, incluirá o valor esperado. O valor esperado é definido como a média de uma série infinita dessas determinações.

Repetitividade (Repê): “Grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição” - VIM (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia - 1995 - INMETRO).

Para se conhecer a repetitividade de um processo, onde se queira considerar todas as possíveis variabilidades do mesmo, deve-se planejar um experimento com esse fim, de tal forma que se obtenha resultados realizados no menor intervalo de tempo permitido pelo processo de medição. Pode ser obtida através da tabela de ANOVA através da expressão:

$$\text{Repê} = t_{(v, 0,025)} \cdot \sqrt{2} \cdot S_E$$

O uso de $\sqrt{2}$ corresponde ao uso de 2 repetições por ocasião, em que

$t_{(v, 0,025)}$ = variável t de student para 95% de confiança em $v = n-1$ graus de liberdade (n = número total de determinações), tabelado.

Reprodutibilidade (Reprô): “Grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição” - VIM (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia - 1995 - INMETRO).

Para se conhecer a reproducibilidade de um processo, ao nível de 95 % de confiança, onde se queira considerar todas as possíveis variabilidades do mesmo, deve-se planejar um experimento com esse fim, de tal forma que se obtenha resultados que possam ser considerados como em reproducibilidade, isto é, quando se muda um fator de variabilidade, operador, dia, máquina, etc., ou quando o tempo de realização entre estas observações for suficientemente grande, quando comparado com o tempo mínimo possível de realizar uma duplicata.

Pode ser obtida através da expressão:

$$\text{Reprô} = t_{(v;0,025)} \cdot \sqrt{2} \cdot S_R$$

Em que: $t_{(u;0,025)}$ = variável t de student para 95% de confiança em $v = n-1$ graus de liberdade (n = número total de determinações, tabela 7)

Incerteza da Média: Estima o desvio dos dados obtidos em relação à média, definindo um intervalo para expressão do resultado.

Distribuição t de Student: Distribuição da razão da média da amostra da média de população para uma estimativa independente do seu erro padrão.

O uso da variável t de Student aproxima a estimativa para a de uma curva normal, onde o número de graus de liberdade seria muito maior em relação aos utilizados em testes de precisão em métodos analíticos.

Tabela 7 - Variável t de Student

Graus de liberdade	$t_{0,025}$	Graus de liberdade	$t_{0,025}$
1	12,706	17	2,110
2	4,303	18	2,101
3	3,182	19	2,093
4	2,776	20	2,086
5	2,571	21	2,080
6	2,447	22	2,074
7	2,365	23	2,069
8	2,306	24	2,064
9	2,262	25	2,060
10	2,228	26	2,056
11	2,201	27	2,052
12	2,179	28	2,048
13	2,160	29	2,045
14	2,145	30	2,042
15	2,131	40	2,021
16	2,120	60	2,000
		> 60	1,960

Fonte: Fisher e Yates (1949).

ANOVA – Análise de Variância

A análise de variância é um teste estatístico amplamente difundido entre os analistas, e visa fundamentalmente verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

Os fatores propostos podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente necessariamente deverá ser contínua.

Como se trata de um teste bastante difundido e inúmeros bons softwares estatísticos e planilhas eletrônicas possuem o recurso disponível como, por exemplo, Excel e Minitab.

A principal aplicação da ANOVA (*analysis of variance*) é a comparação de médias oriundas de grupos diferentes, também chamados tratamentos, como por exemplo médias históricas de questões de satisfação, empresas que operam simultaneamente com diferentes rendimentos, entre muitas outras aplicações.

Tabela 8 - Análise de Variância ou ANOVA.

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrados médios	F_0
Fator	a - 1	SQF	QMF	QMF/QME
Erro	N - a	SQE	QME	
Total	N - 1	SQT		

Fonte: Borges (2006)

Distribuição F de Snedecor: Distribuição da razão de 2 estimativas independentes da mesma variância.

A curva de distribuição F corresponde à da razão de duas estimativas independentes da mesma variância, gerando, portanto valores limites para que se considere igualdade entre variâncias obtidas para duas ocasiões diferentes.

O coeficiente F ($F_{calculado}$) é obtido por meio da equação abaixo:

$$F_{calculado} = \frac{MQD}{MQE}$$

Relação MQD/MQE > 0 -- o valor de F calculado

No caso de MQE ≤ 0 -- não existe

Obtenção do F crítico ($F_{crítico}$), fator F de Snedecor para 95% de confiança, utilizando a tabela 9, na intercessão entre as colunas para n_1 e n_2 , expressando-o como indicado abaixo.

$$F_{crítico} = F_{tabelado} = F_{0,95(n_1, n_2)} = \text{Função de Snedecor para 95\% de confiança,}$$

Em que $n_1 = v$ para SQD e $n_2 = v$ para SQE

Tabela 9 - Valores de F0,95 (n1,n2) (F de Snedecor)

		Tabela da distribuição do denominador de F - n ₂									
		Tabela das probabilidades de F - n ₁									
		Tabela das probabilidades de F - n ₂									
n ₁	n ₂	0,1	0,05	0,01	0,001	0,0001	0,00001	0,000001	0,0000001	0,00000001	0,000000001
2	1	1,00	1,82	4,61	9,21	19,01	39,71	79,41	158,31	316,21	632,11
3	2	1,00	1,51	3,01	6,91	13,71	26,51	51,31	102,11	204,01	407,91
4	3	1,00	1,39	2,71	5,81	11,51	22,31	44,11	88,01	175,91	351,81
5	4	1,00	1,32	2,51	5,41	10,21	20,01	39,81	79,61	158,41	316,31
6	5	1,00	1,27	2,31	4,81	9,51	18,31	35,61	71,21	142,11	284,01
7	6	1,00	1,24	2,11	4,41	8,81	17,11	33,91	67,81	135,71	270,61
8	7	1,00	1,21	1,91	3,91	7,51	15,81	31,51	63,01	126,91	253,81
9	8	1,00	1,19	1,71	3,51	6,61	14,51	29,21	58,41	116,71	233,61
10	9	1,00	1,17	1,51	3,11	5,81	13,21	27,01	54,21	108,51	226,41
11	10	1,00	1,15	1,31	2,71	5,11	12,01	25,01	49,61	97,21	194,01
12	11	1,00	1,13	1,11	2,31	4,41	10,81	23,01	46,41	92,01	184,81
13	12	1,00	1,11	0,91	1,91	3,71	9,61	21,01	43,21	86,81	173,61
14	13	1,00	1,09	0,71	1,51	3,01	8,41	19,01	39,61	79,21	158,01
15	14	1,00	1,07	0,51	1,11	2,31	7,21	17,01	36,41	72,81	145,61
16	15	1,00	1,05	0,31	0,71	1,61	6,01	15,01	33,21	68,01	132,41
17	16	1,00	1,03	0,11	0,31	0,91	4,81	13,01	29,61	61,61	120,01
18	17	1,00	1,01	-	-	0,21	3,61	11,01	26,01	55,21	108,81
19	18	1,00	-	-	-	-	2,41	9,01	22,41	48,81	96,01
20	19	1,00	-	-	-	-	-	1,21	6,41	14,81	33,61
21	20	1,00	-	-	-	-	-	-	0,61	4,81	11,21
22	21	1,00	-	-	-	-	-	-	-	0,21	3,21
23	22	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	1,61
24	23	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	24	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	25	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	26	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	27	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	28	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	29	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	30	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	31	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	32	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	33	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	34	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	35	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	36	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	37	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	38	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	39	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	40	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	41	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	42	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	43	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	44	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	45	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	46	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	47	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49	48	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	49	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
51	50	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
52	51	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53	52	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
54	53	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	54	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56	55	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
57	56	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
58	57	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
59	58	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	59	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
61	60	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	61	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
63	62	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
64	63	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	64	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
66	65	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
67	66	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
68	67	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
69	68	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70	69	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
71	70	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
72	71	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
73	72	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
74	73	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75	74	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
76	75	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
77	76	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
78	77	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
79	78	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	79	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
81	80	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
82	81	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
83	82	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
84	83	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
85	84	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
86	85	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
87	86	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
88	87	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
89	88	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90	89	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
91	90	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
92	91	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
93	92	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
94	93	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95	94	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
96	95	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
97	96	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
98	97	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
99	98	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	99	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
101	100	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
102	101	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
103	102	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
104	103	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
105	104	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
106	105	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
107	106	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
108	107	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
109	108	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
110	109	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
111	110	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
112	111	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
113	112	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
114	113	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	114	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
116	115	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
117	116	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
118	117	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
119	118	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	119	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
121	120	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
122	121	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
123	122	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
124	123	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
125	124	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
126	125	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
127	126	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
128	127	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
129	128	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
130	129	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
131	130	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
132	131	1,00	-								

Desvio-padrão estimado entre repetições, num mesmo dia (S_E):

$$S_E = \sqrt{MQE}$$

Desvio-padrão devido à diferença entre dias (S_D):

$$S_D = \sqrt{\frac{MQD - MQE}{2}}$$

Nota 1. A equação acima é obtida: $S_E^2 + nS_D^2 = MQD$ em que $n=2$ para a análise realizada em 2 repetições, conforme abrangido por este método.

Desvio-Padrão total (S_T) $S_T = \sqrt{MQT}$

Desvio-Padrão da Reprô (S_R) $S_R = \sqrt{S_E^2 + S_D^2}$

S_R corresponde à composição da variação dentro dos dias e entre dias

$$S_R^2 = S_E^2 + S_D^2$$

Quando $S_D=0$, $S_R = S_E$, ou seja Repê = Reprô

Cálculo da Repetitividade (Repê): $Repê = t_{(v,0,025)} \cdot \sqrt{2} \cdot S_E$

O uso de $\sqrt{2}$ corresponde ao uso de 2 repetições por ocasião em que $t_{(v,0,025)}$ = variável t de student para 95% de confiança em $v = n-1$ graus de liberdade (n = número total de determinações), tabelado.

Cálculo da Reproducibilidade (Reprô): $Reprô = t_{(v,0,025)} \cdot \sqrt{2} \cdot S_R$, em que $t_{(u,0,025)}$ = variável t de Student para 95% de confiança em $v = n-1$ graus de liberdade (n = número total de determinações, tabela 7)

Cálculo da Incerteza na Média para expressão de um resultado final após determinação utilizando este método, aplicável para qualquer n.

$$U_{\bar{x}} = t_{(n-1; 0,025)} \cdot \frac{S_T}{\sqrt{n}}, \text{ em que}$$

$U_{\bar{x}}$ = Incerteza na Média

S_T = desvio-padrão total

$t_{(n-1; 0,025)}$ = variável t de Student para 95% de confiança em $n-1$ graus de liberdade

n = número total de repetições em cada ocasião

Expressão do resultado final:

$$\text{Resultado} = \bar{X} \pm U_{\bar{x}} \text{ em que } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Caso seja necessário se expressar a incerteza de análise em repetições num ensaio isolado da avaliação da precisão, a que se destina este procedimento, o mesmo cálculo pode ser efetuado para expressão do resultado, onde n será sempre o número de repetições para o teste executado, de tal modo que $n > ou = 2$.

Determinação do Intervalo,

Intervalo = {LI ; LS}, em que:

LI = Limite inferior

$$LI = \bar{X} - U_{\bar{x}}$$

LS = Limite superior

$$LS = \bar{X} + U_{\bar{x}}$$

Teste de Dixon

Este teste tem por objetivo identificar valores afastados da amostra. Tem a vantagem que não é necessário o conhecimento da estimativa do desvio padrão. Para operacionalizar a realização:

Organizar o conjunto de dados (Z) em ordem numérica crescente, do menor ao maior, convencionando-se de 1 até H (1 o menor valor e H o maior).

De acordo com o número de resultados (H), realizar o cálculo do critério de Dixon (Q), conforme indicado na tabela a seguir, considerando-se o resultado maior (H) e o menor (1).

Tabela 10 - Equações para cálculo do teste de Dixon

H	Para o menor resultado (Qm)	Para o maior resultado (QM)
3 a 7	$Q_{10} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H) - Z(1)}$	$\frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(1)}$
8 a 12	$Q_{11} = \frac{Z(2) - Z(1)}{Z(H-1) - Z(1)}$	$\frac{Z(H) - Z(H-1)}{Z(H) - Z(2)}$
13 ou mais	$Q_{22} = \frac{Z(3) - Z(1)}{Z(H-2) - Z(1)}$	$\frac{Z(H) - Z(H-2)}{Z(H) - Z(3)}$

Fonte: Apostila do curso de Confiabilidade Metrológica, José Carlos Olivieri e José Roberto Góes, 2004.

Em que:

Z = valor do resultado na ordem H , por exemplo: $Z(1)$ equivale ao valor do menor resultado (ou seja, do primeiro resultado em ordem numérica crescente)

$Z(H)$ = valor do maior resultado em ordem numérica crescente de h valores

$Z(H-1)$ = valor do penúltimo resultado da série de h em ordem numérica crescente

$QM = Q$ para o maior valor

$Qm = Q$ para o menor valor

Tabela 11 - Valores Críticos para Teste de Dixon

Critério de Teste	H	95 %	Critério de Teste	H	95 %
Q10	3	0,970	Q22	20	0,489
	4	0,829		21	0,478
	5	0,710		22	0,468
	6	0,628		23	0,459
	7	0,569		24	0,451
Q11	8	0,608		25	0,443
	9	0,564		26	0,436
	10	0,530		27	0,429
	11	0,502		28	0,423
	12	0,479		29	0,417
Q22	13	0,611		30	0,412
	14	0,586		31	0,407
	15	0,565		32	0,402
	16	0,546		33	0,397
	17	0,529		34	0,393
	18	0,514		35	0,388
	19	0,501		36	0,384
				37	0,381
				38	0,377
				39	0,374
				40	0,371

Fonte: CROW, DAVIOS, AXFIELD (1960) - Tabela 16.

Teste de Cochran

O teste descrito por *Cochran* pode ser usado quando se deseja decidir se uma estimativa de variância é excessivamente grande ou não, em comparação com um grupo. Por exemplo, se a variância reportada por um laboratório é excessivamente grande em comparação com outros membros do grupo, então devemos proceder ao teste de *Cochran*. Para se realizar o teste:

Calcular as amplitudes W para cada conjunto de 2 repetições em p dias e organizar em ordem numérica crescente de magnitude (W₁ a W_p), e observar qual é o valor de W (W=|R₁ - R₂) mais alto.

Realizar o cálculo do critério de *Cochran* (C) conforme a equação abaixo:

$$C = \frac{W_p^2}{\sum_{i=1}^p W_i^2} \text{ em que } W_p = \text{Valor máximo de amplitude dentro de } p \text{ dias.}$$

Comparar o valor de C com o crítico da tabela 2 deste anexo. Se o valor obtido no cálculo for maior que o tabelado, a amplitude observada (W maior) é considerada dispersa.

Verificar se os resultados considerados dispersos pelos critérios de *Dixon* e/ou *Cochran* tem alguma explicação, por exemplo: um descuido na realização do ensaio, um erro de cálculo, um erro de transcrição ou análise de amostra indevida. Utilizar os seguintes critérios:

Se o erro for de cálculo ou de transcrição o resultado suspeito poderá ser substituído pelo valor correto.

Se o erro for devido à análise de amostra indevida, o seu resultado deverá ser colocado na cela correta.

Se a explicação do erro técnico for tal que não permita a substituição do resultado suspeito, ele poderá ser descartado (considerado como um valor que não pertence ao experimento propriamente dito), ou então continuará a fazer parte do conjunto de valores, porém sempre observando-se que afetará a precisão obtida.

Um resultado for rejeitado dentro de um determinado dia, onde foram realizadas repetições, rejeita os outros do mesmo dia.

Realizar novos testes de dispersão após a rejeição de um dado, para se verificar a homogeneidade dos dados restantes.

Tabela 12 - Valores Críticos para Teste de Cochran

p dias	Valor crítico para 95% confiança		p dias	Valor crítico para 95% confiança
2	-		18	0,418
3	0,967		19	0,403
4	0,906		20	0,389
5	0,841		21	0,377
6	0,781		22	0,365
7	0,727		23	0,354
8	0,680		24	0,343
9	0,638		25	0,334
10	0,602		26	0,325
11	0,570		27	0,316
12	0,541		28	0,308
13	0,515		29	0,300
14	0,492		30	0,293
15	0,471		31	0,286
16	0,452		32	0,280
17	0,434		33	0,273
			34	0,267
			35	0,262

Fonte: Dixon e Masey (1969) – Tabela A17

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes e Amostras

Todos os reagentes usados são grau analítico ou HPLC. Brometo de Tetrabutil amonea – min.99% - (Merck), Acetonitrila PA – Carlo Erba, Ácido acético PA - (Merck)

Foi usado um produto comercial, cujos ensaios de aplicação apresentaram resultados satisfatórios, identificada como **Amostra X**, e uma amostra considerada Referência –**Y**. Foi realizada avaliação de precisão do método cromatográfico considerando-se as áreas obtidas.

Para caracterização LC/MS foram utilizados os reagentes: Argônio, alta pureza Nitrogênio, alta pureza, Metanol grau HPLC, Ácido Fórmico PA (Merck), Água Deionizada, e Hidróxido de amônio PA (Merck).

Para a reação em escala piloto foram usados: ácido sulfúrico PA (Merck), naftaleno Grau III (Aço Minas), água de processo, solução de hidróxido de sódio 50% (Carbocloro), Formaldeído (*Royalplas*), carbonato de sódio PA (Merck).

Para a análise do teor de sulfato de sódio foram utilizadas água destilada, acetona PA (Merck) e as seguintes soluções: hidróxido de sódio 1 N padronizada (Merck), ácido acético 20 % (Merck), ácido nítrico 0,02 N (Merck), hidróxido de amônio 0,02 N (Merck), nitrato de chumbo 0,02 N padronizada (Merck), fenolftaleína 1% em etanol (Merck), azul de bromofenol 0,1% m/m (Merck), ditizona 0,05 % em acetona (Merck).

4.2. Materiais / Equipamentos

Para a análise cromatográfica e espectrometria de massas foram utilizados:

- Cromatógrafo a líquido: Waters 2695 (Alliance) equipado com detector PDA 996 – Waters – 280 nm.
- Sistema para integração e tratamento dos dados, juntamente com impressora.

- Colunas cromatográficas Partisil 5 u ODS (3) 250 x 4,6 mm (nº 357541 code: 060927101) e Bondclone 10 u C18 300 x 3,9 mm (nº 351838 code: 060826601).



Figura 20.Cromatógrafo Líquido Waters 2695 – Alliance

Fonte: Foto realizada pela autora – Equipamento disponível no Laboratório de P&D - Oxiteno

- Balança analítica com precisão de 0,1 mg
- Kit para filtração de amostras.
- Microseringa de 250 µL
- Espectrômetro de massa tipo Waters Q-Tof micro



Figura 21 –Sistema CPLC/ Espectrometro Waters Q-Tof micro

Fonte: Foto realizada pela autora – Equipamento disponível no Laboratório de P&D - Oxiteno

4.3. Procedimento Experimental

4.3.1. Cromatografia Líquida

As análises foram realizadas no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da Oxiteno S/A. A preparação da amostra foi feita pesando-se 0,3 g (base úmida) e diluindo-se para 10 ml com água destilada. Esta mistura foi filtrada em membranas GV (Durapore) em PVDF 0,22 μ de poro, hidrofílica, lisa, GVWP 01300 ou Millipore GVWP 02500.

Foram preparadas duas Fases Móveis, sendo a Fase A - Solução de Brometo de Tetrabutil amônia (TBAB) 0,01 M em 99% de água destilada e 1% de ácido acético, e a Fase B - Solução de Brometo de Tetrabutil amônia(TBAB) 0,01 M em 99% de Acetonitrila e 1% de ácido acético. Para a filtração da Fase A, foi usada membrana GV (Durapore) em PVDF 0,22 μ de poro, hidrofílica, lisa, GVWP 01300 e para a filtração da fase B foi usada Membrana GV (Durapore) em PVDF 0,45 μ de poro, hidrofílica, lisa GVWP 04700 Millipore.

Condições de Análise

Colunas	Partisil 5 μ m ODS e Bondclone 10 μ m C-18 (em série)
Bomba	Gradiente
Detector	PDA 996 - Waters
λ	280 nm
Volume de Injeção	50 μ L
Temperatura do forno	25 °C

Tabela 13 - Gradiente de Eluição da Fase Móvel

Tempo, min.	Solução A, %	Solução B %
0	60	40
10	35	65
25	35	65
35	20	80
45	20	80
47	0	100
50	0	100
52	20	80
54	20	80
55	60	40
60	60	40

Solução A - 0,01M TBAB em 99% Água e 1% de ácido acético

Solução B - 0,01 M TBAB em 99% de Acetonitrila e 1% de ácido acético.

4.3.2. Identificação Espectrometria de Massas - ESI

A) Amostras: X e Y

B) Procedimento:

As amostras (0,3 g) foram diluídas em solução de água com Brometo de tetrabutil amônio 0,01 M e 1 % ácido acético e injetadas em um sistema HPLC com fase móvel de água : acetonitrila 1:1 com Brometo de tetrabutil amônio 0,01 M e ácido acético 1 %. Os grupos de picos (1 a 5, em que acredita-se que o 4 seja o polímero com n=17) encontrados no cromatograma foram coletados e avaliados por LC/MS, em modo Esi (-) (Eletrospray negativo) com o equipamento nas seguintes condições:

C (voltagem do capilar) = 1800 V

SC (voltagem do sample cone) = 10 V

Vazão de injeção(via seringa-bomba) = 5 a 20 µL/min.

Temperaturas da fonte/desolvatação = 80 e 150 °C.

Vazão de gases (nebulização/dessolvatação)= 30 e 300 L/hora.

Faixa de massas: 90 a 370 Da.

4.3.3. Outras análises

Foram realizados análises de Teor de sulfato de sódio e sólidos nas amostras finais X e Y e acompanhamento de processos.

Teor de sulfato de sódio

Procedimento

Utiliza-se volumetria de precipitação com o ponto final da titulação detectado pela formação de um complexo colorido.

O sulfato presente na amostra é titulado com solução de nitrato de chumbo formando um precipitado de sulfato de chumbo. O final da titulação é detectado pelo aparecimento de uma coloração púrpura, devido a um excesso de íons chumbo que formam complexos com ditizona. O resultado é expresso em porcentagem mássica (LONGMAN, 1976).

4.3.4. Estudo de Processo – Experimento Piloto

Equipamento – reator de vidro



Figura 22 – Reator Piloto de vidro

Fonte: Foto realizada pela autora – Equipamento disponível no Laboratório de P&D – Oxiteno

Procedimento do experimento

1 - Carregamento do Naftaleno: o reator é pré-aquecido, o naftaleno pré- triturado é transferido para o reator.

2- No final da transferência, o reator é fechado e é ajustada a temperatura do banho de forma que ocorra completa fusão do naftaleno.

Sulfonação: adição controlada do ácido sulfúrico.

Condensação: o formaldeído é adicionado através de bomba dosadora e o sistema mantido na temperatura de reação.

Neutralização: a neutralização é feita imediatamente após descarregamento das amostras do reator. NaOH é adicionado até atingir pH desejado.

Foram adicionados lentamente carbonato de sódio anidro e água (solução 22%). As amostras foram coletadas nos tempos 0 hora, 5 horas, 8 horas, 10 horas e 12 horas de reação. Todas foram neutralizadas e analisadas pelo método cromatográfico sugerido.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 23 apresenta o perfil cromatográfico obtido.

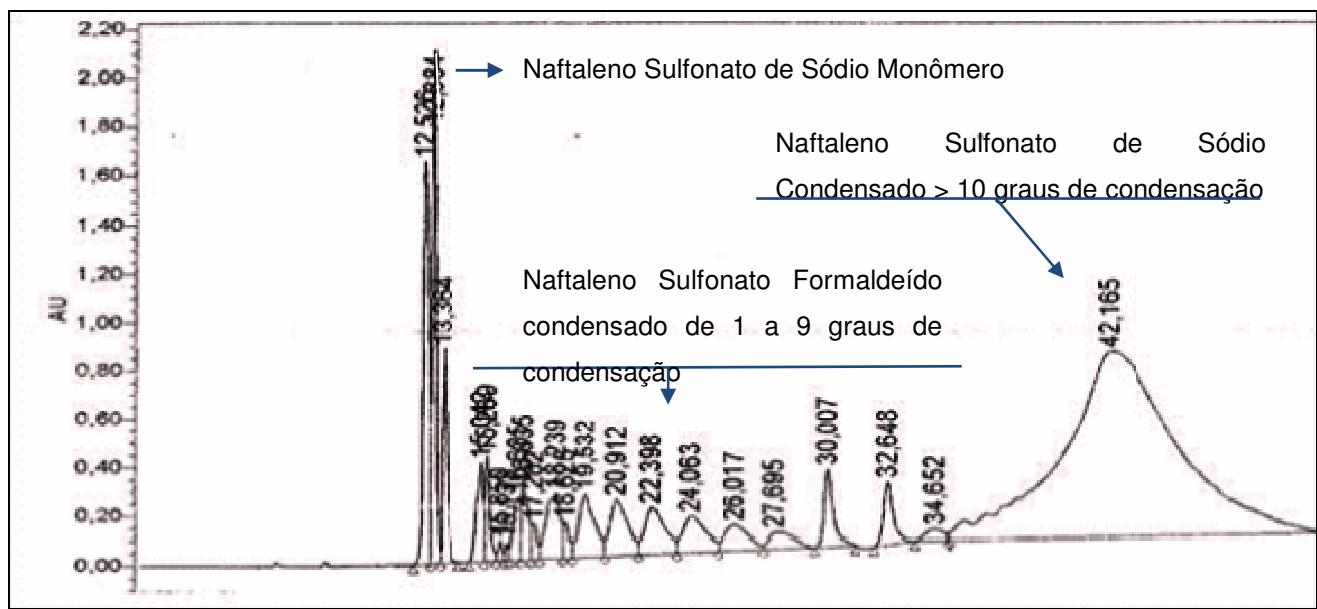


Figura 23: Cromatograma obtido com o procedimento avaliado – amostra comercial Y
Fonte: Análises realizadas pela autora.

Conforme pode ser observado, foram verificados três conjuntos distintos de picos. Os resultados estão de acordo com os publicados por PIOTTE e BOSSFINYI (1995), que caracterizaram os três conjuntos como segue:

- ⇒ Naftalenos sulfonatos de sódio (monômeros)
- ⇒ Naftalenos sulfonatos formaldeído condensado (1- 9 graus de condensação)
- ⇒ Naftalenos sulfonatos formaldeído condensado (acima de 10 graus de condensação).

Neste trabalho foram avaliadas 4 amostras com graus diferentes de condensação, ficando evidente o aumento do teor de naftaleno sulfonado formaldeído condensado $n > 10$ no produto com maior grau de condensação (tabela 14).

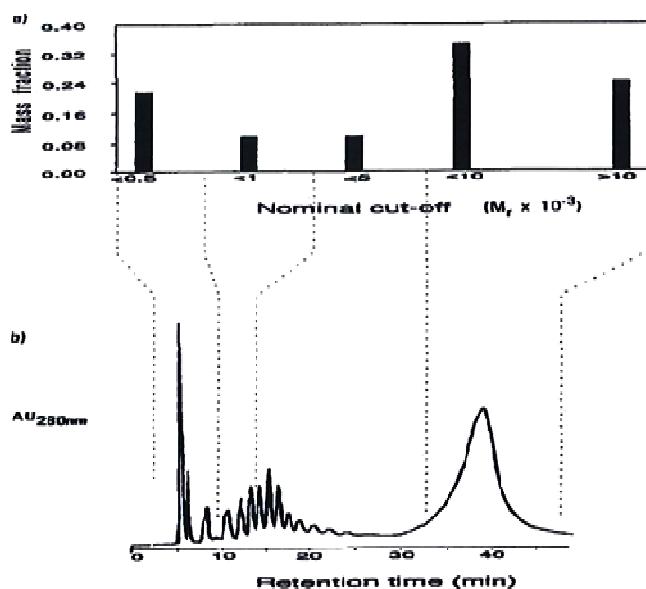


Figura 24 – Perfil cromatográfico de separação de amostra de naftaleno sulfonado formaldeído condensado.
Fonte: PIOTTE (1995).

Tabela 14 - Tempo de retenção e área dos picos de várias misturas PNS.

Pico	Tempo de retenção (min.)	Área Relativa			
		PNS-A (%)	PNS-B (%)	PNS-C (%)	PNS-D (%)
1	5,4	7,4	8,4	17,8	21,0
2	5,7	-	-	-	-
3	6,2	1,9	1,9	2,7	5,7
4	8,3	2,2	3,2	7,7	8,6
5	10,7	2,6	3,7	7,9	8,3
6	12,2	2,8	3,6	7,3	8,1
7	13,3	3,0	3,7	7,0	7,4
8	14,2	2,9	3,6	6,4	6,4
9	15,3	3,7	4,2	6,6	7,4
10	16,3	3,2	3,7	5,7	8,0
11	17,4	2,0	2,6	3,9	3,8
12	18,7	1,6	2,1	3,0	2,8
13	20,2	1,2	1,7	2,2	1,9
14	21,9	0,7	1,2	1,2	1,1
15	23,0	-	0,7	-	0,6
16	25,0	-	0,3	-	-
17	36-38	64,8	55,4	20,6	8,8

Fonte: PIOTTE (1995).

Comparando-se os tempos de retenção obtidos no perfil cromatográfico experimental com os de literatura, verificamos um aumento do tempo de retenção no perfil experimental, porém o perfil cromatográfico e o número de picos obtidos são equivalentes.

Avaliando a tabela 14, foi possível estimar as diferenças de teor de polímeros em amostras comerciais, caracterizando estas amostras como baixo, médio, em 2 níveis e alto grau de condensação.

A identificação da composição destes produtos de mercado, torna possível direcionar o processo produtivo para obtenção de produto destinado a vários segmentos de mercado, com base no conhecimento nos graus de condensação adotados para cada aplicação.

O tempo total da análise cromatográfica ficou em torno de 1 hora considerando-se a regeneração do sistema. Esse tempo foi avaliado como adequado para método de acompanhamento de processo ressaltando que é indicado para estudo do perfil de condensação, e não como forma de controle do produto final.

A quantificação destes compostos é dificultada pela falta de padrão comercial disponível. Geralmente a separação/purificação do SNFC é dificultada pelo grande número de posição de isômeros e oligômeros nos produtos técnicos.

De acordo com Wolf, Storm (2000), para a quantificação do naftaleno sulfonado formaldeído condensado em amostras aquosas, foi necessária a separação, identificação e purificação dos picos separados por cromatografia líquida em coluna hipersil para uso como padrão para posterior identificação e quantificação destes compostos na matriz analisada.

Com este método, a concentração e a massa molar média puderam ser determinadas com taxa de recuperação de analito em matrizes como: águas de rio, águas subterrâneas, águas de esgoto, na faixa de 73 -85 %. Os limites de detecção obtidos foram: n= 2 a 7 de 3-8 ng/L para homólogos individuais.

Tratamento estatístico dos dados

Para tratamento dos dados foi utilizada a ANOVA, com cálculos de Repê, Reprô e Incerteza na média. Os resultados foram obtidos em preparações distintas em número de 8. Foram avaliados 3 grupos de picos cromatográficos identificados como: Grupo 1 – alfa e beta naftalenos sulfonados, Grupo 2- naftalenos sulfonados condensados, di, tri, tetra e o Grupo 3 – polímero. A amostra usada foi a amostra Y. Os resultados obtidos encontram-se a seguir:

Tabela 15 - Grupo 1- Alfa e beta naftalenos sulfonados

Resultados expressos com porcentagem de área (%)

Dia	Repetição 1	Repetição 2
1	12,86	12,99
2	12,55	12,65
3	12,41	12,84
4	12,43	12,61
5	12,84	12,55

Dispersão de valores:

Teste de Dixon: Não há valores dispersos ($QM=0,232$) ($Qm = 0,044$)

Teste de Cochran: Não há valores dispersos, ($C=0,563$)

SQ	V	MQ	S
$SQT = 0,35421000$	9	$MQT = 0,03935667$	$ST = 0,19838515$
$SQD = 0,19006000$	4	$MQD = 0,04751500$	$SD = 0,08568839$
$SQE = 0,16415000$	5	$MQE = 0,03283000$	$SE = 0,18119051$

Desvio padrão da Reprô: $SR = 0,20043079$

T (0,025)	2,262
F (crítico)	5,19
F (calculado)	1,45

Compatibilidade entre e dentro de dias: As médias são compatíveis entre si. O fator dia não tem influência na média. A variabilidade entre dias é pequena e pode ser atribuída ao erro analítico.

Repetitividade	= 0,58
Diferença máxima permitida entre duas determinações no mesmo dia com mesmo analista com 95% de confiança	
Reprodutibilidade	= 0,64
Diferença máxima permitida entre duas determinações em dias diferentes pelo mesmo analista com 95% de confiança	
Precisão determinada com 9 graus de liberdade obtidos com 2 repetições em 5 dias diferentes e 1 analista.	Incerteza na Média = 0,14 Resultado = 12,67 +/- 0,14 Intervalo = (12,53; 12,81)

Tabela 16 - Grupo 2- Naftaleno sulfonados formaldeído condensados até n = 9.

Resultados expressos em porcentagem de área (%)		
Dia	Repetição 1	Repetição 2
1	27,06	25,98
2	26,88	26,01
3	26,36	25,73
4	27,76	26,56
5	26,13	26,04

Dispersão de valores:

Teste de Dixon: Não há valores dispersos ($QM=0,393$) ($QM = 0,188$)

Teste de Cochran: Não há valores dispersos, ($C=0,382$)

SQ	MQ	S
SQT = 3,49669000	9	MQT = 0,38852111
SQD = 1,61254000	4	MQD = 0,40313500
SQE = 1,88415000	5	MQE = 0,37683000
		ST = 0,62331462
		SD = 0,11468435
		SE = 0,61386481

Desvio padrão da Reprô: SR = 0,62448579

T (0,025)	2,262
F (crítico)	5,19
F (calculado)	1,07

Compatibilidade entre e dentro de dias: As médias são compatíveis entre si. O fator dia não tem influência na média. A variabilidade entre dias é pequena e pode ser atribuída ao erro analítico.

Repetitividade	= 1,96
Diferença máxima permitida entre duas determinações no mesmo dia com mesmo analista com 95% de confiança	
Reprodutibilidade	= 2,0
Diferença máxima permitida entre duas determinações em dias diferentes pelo mesmo analista com 95% de confiança	
Precisão determinada com 9 graus de liberdade obtidos com 2 repetições em 5 dias diferentes e 1 analista.	Iincerteza na Média = 0,45 Resultado = 26,45 +/- 0,45 Intervalo = (26,00; 26,90)

Tabela 17 - Grupo 3- Polímero n>10

Resultados expressos em porcentagem de área, %a

Dia	Repetição 1	Repetição 2
1	60,42	60,90
2	60,80	61,17
3	61,16	61,20
4	60,12	60,64
5	60,82	61,29

Dispersão de valores:

Teste de Dixon: Não há valores dispersos ($QM = 0,103$) ($Qm = 0,278$)

Teste de Cochran: Não há valores dispersos, ($C = 0,314$)

SQ	V	MQ	S
$SQT = 1,28236000$	9	$MQT = 0,14248444$	$ST = 0,37747112$
$SQD = 0,85226000$	4	$MQD = 0,21306500$	$SD = 0,25203670$
$SQE = 0,43010000$	5	$MQE = 0,08602000$	$SE = 0,29329166$

Desvio padrão da Reprô: $SR = 0,38670725$

T (0,025)	2,262
F (crítico)	5,19
F (calculado)	2,48

Compatibilidade entre e dentro de dias: As médias são compatíveis entre si. O fator dia não tem influência na média. A variabilidade entre dias é pequena e pode ser atribuída ao erro analítico.

Repetitividade	= 0,94
Diferença máxima permitida entre duas determinações no mesmo dia com mesmo analista com 95% de confiança	
Reprodutibilidade	= 1,24
Diferença máxima permitida entre duas determinações em dias diferentes pelo mesmo analista com 95% de confiança	
Precisão determinada com 9 graus de liberdade obtidos com 2 repetições em 5 dias diferentes e 1 analista.	Incerteza na Média = 0,27 Resultado = 60,85 +/- 0,27 Intervalo = (60,58; 61,12)

Tabela 18 - Resumo dos resultados de Precisão

Resultados expressos em porcentagem de área (%)				
Componente	Repê	Reprô	Média e Incerteza	
Alfa e Beta Naftaleno Sulfonado (%)	0,58	0,64	12,67 +/- 0,14	
Naftaleno Sulfonado formaldeído condensado n = 9 (%)	1,96	2,00	26,45 +/- 0,45	
Naftaleno Sulfonado formaldeído condensado n > 10 - Polímero	0,94	1,24	60,85 +/- 0,27	

Espectros de Massas

Os espectros de massas das amostras X e Y estão apresentados a seguir:

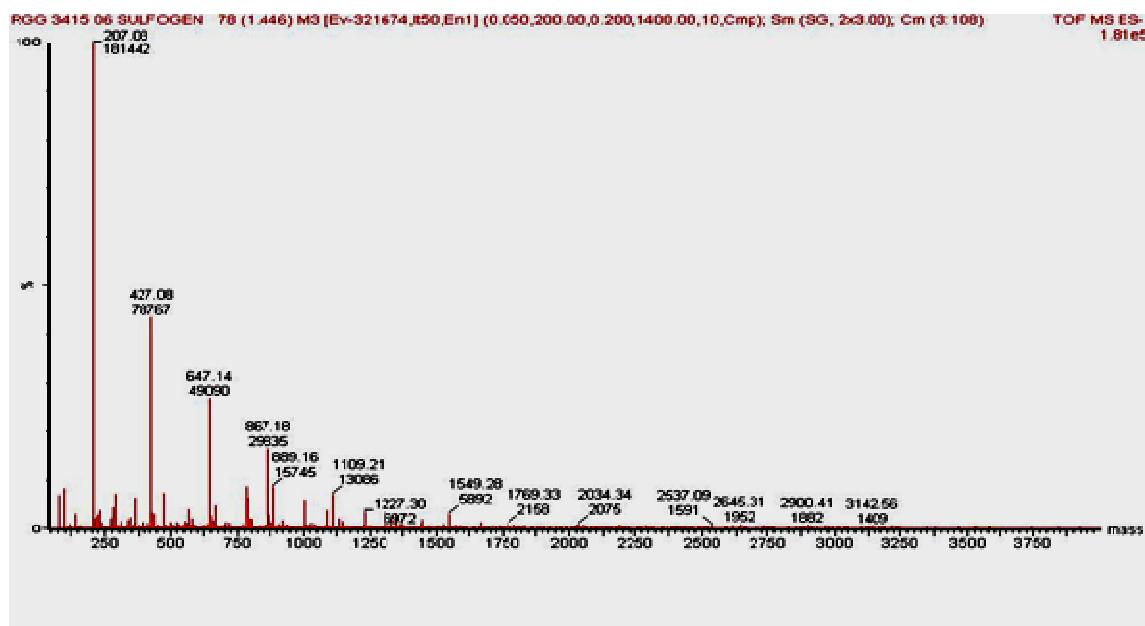


Figura 25 – Espectro de Massas LC/MS Amostra X

Fonte: Obtido no laboratório Oxiteno- Mauá

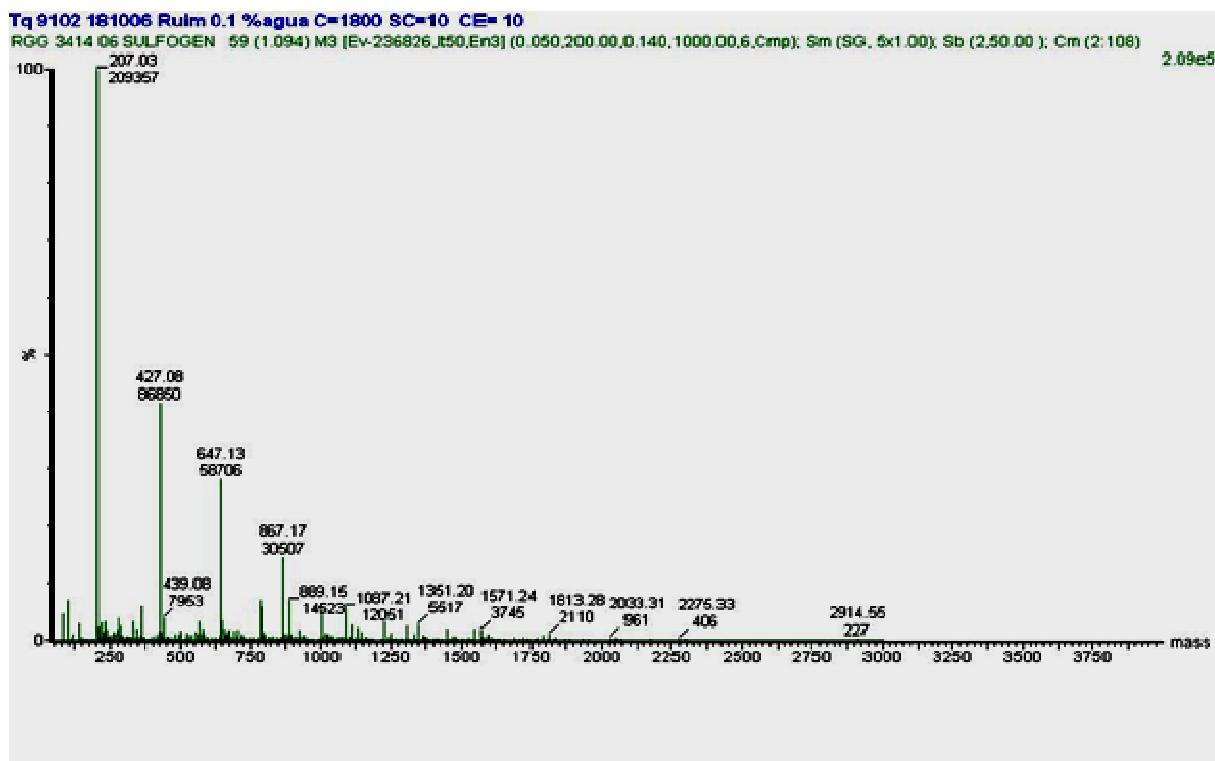


Figura 26 - Espectro de Massas LC/MS Amostra Y

Fonte: Obtido no laboratório Oxiteno- Mauá

Foram encontrados os íons: 207, 287, 427, 647, 669, 867, 889, 911, 1087, 1109, 1131, 1153, 1307, 1329, 1351, 1373, 1395. referentes aos ânions: naftaleno

sulfonatos, naftalenos disulfonatos, e os naftalenos formaldeídos sulfonatos até 8 graus de condensação. Detectamos também picos da ordem de 3000 a 7000 Da de massa após deconvolução do espectro c/ 20 cargas.

No pico 1 foi encontrado o íon 207, confirmando a suspeita de ser naftaleno sulfonato.

Nos picos 2, 3 e 5 não houve resposta satisfatória p/ caracterização.

No pico 4, evidenciou-se também a baixa resposta, mas foi detectada a presença de picos da ordem de 3000 a 7000 Da de massa após deconvolução do espectro c/ 20 cargas. Houve evidência da presença de naftaleno sulfonatos, naftalenos disulfonatos, e os naftalenos formaldeídos sulfonatos até 8 graus de condensação. Compostos acima de 10 graus de condensação podem estar presentes, mas não são detectáveis pela técnica usada devido às limitações do equipamento (resolução inadequada). O espectro de Massas ESI do SNFC consiste de várias séries de íons representando o $[M -nH]_n$ íons dos oligômeros individuais. Sob as condições de LC/MS usadas neste trabalho, os íons mais intensos observados no espectro de massas ESI transportam um certo número de cargas negativas, que é igual ao número de cargas negativas, que é igual ao número de grupos sulfonados presentes na molécula.

A série começa com a massa m/z 207,0 (monômero), e continua com a m/z 213,0 (dímeros), 215,0 (trímeros), 216,0 (tetrâmeros), 216,6 (pentâmeros) e 217,0 (hexâmeros) apresentados na tabela 19. Monômeros e dímeros diferem por m/z 5,0, enquanto que a diferença entre os hexâmeros e penta diminui a m/z 0,4. Por conseguinte é necessário um aumento na resolução par determinar o grau de condensação com o aumento da massa molecular, condensados com alto grau de condensação não podem ser resolvidos no instrumento com quadrupolo, mesmo com a maior resolução obtida. Além disso, a intensidade de sinal na detecção ESI diminui com o aumento do grau de condensação.

Tabela 19 - Fórmula Química, Peso Molecular, razão m/z, e outras propriedades dos oligômeros do Naftaleno Sulfonado Aldeído Condensado

Razão NS:FA	Fórmula química	Peso Molecular	Razão m/z	Diferença de massa
Naftaleno sulfonado	$C_{10}H_7O_3S_1^{1-}$	207,012	-	-
Naftaleno di sulfonado	$C_{10}H_7O_6S_2^{2-}$	286,968	142,477	-
2:1 condensado	$C_{21}H_{14}O_6S_2^{2-}$	426,023	213,012	-
3:2 condensado	$C_{32}H_{21}O_9S_3^{3-}$	645,035	215,012	2,0
4:3 condensado	$C_{43}H_{28}O_{12}S_4^{4-}$	864,046	216,012	1,0
5:4 condensado	$C_{54}H_{35}O_{15}S_5^{5-}$	1083,058	216,612	0,6
6:5 condensado	$C_{65}H_{42}O_{18}S_6^{6-}$	1302,070	217,012	0,4
7:6 condensado	$C_{76}H_{49}O_{21}S_7^{7-}$	1521,081	217,294	0,282
8:7 condensado	$C_{87}H_{56}O_{24}S_8^{8-}$	1740,093	217,512	0,218
9:8 condensado	$C_{98}H_{63}O_{27}S_9^{9-}$	1959,104	217,679	0,167
10:9 condensado	$C_{109}H_{70}O_{30}S_{10}^{10-}$	2178,116	217,812	0,133
11:10 condensado	$C_{120}H_{77}O_{33}S_{11}^{11-}$			
12:11 condensado	$C_{131}H_{84}O_{36}S_{12}^{12-}$			
13:12 condensado	$C_{142}H_{91}O_{39}S_{13}^{13-}$			
14:13 condensado	$C_{153}H_{98}O_{42}S_{14}^{14-}$	3054,162	218,155	-
15:14 condensado	$C_{164}H_{105}O_{45}S_{15}^{15-}$	3273,174	218,212	0,0577
16:15 condensado	$C_{175}H_{112}O_{48}S_{16}^{16-}$			
17:16 condensado	$C_{186}H_{119}O_{51}S_{17}^{17-}$			
18:17 condensado	$C_{197}H_{126}O_{54}S_{18}^{18-}$			
19:18 condensado	$C_{208}H_{133}O_{57}S_{19}^{19-}$	4149,220	218,381	
20:19 condensado	$C_{219}H_{140}O_{60}S_{20}^{20-}$	4368,232	218,412	0,031

Fonte: WOLF; STORMS, 2000

Experimento Piloto

Os resultados do experimento piloto estão ilustrados na figura 27 e na tabela 20, a seguir apresentadas.

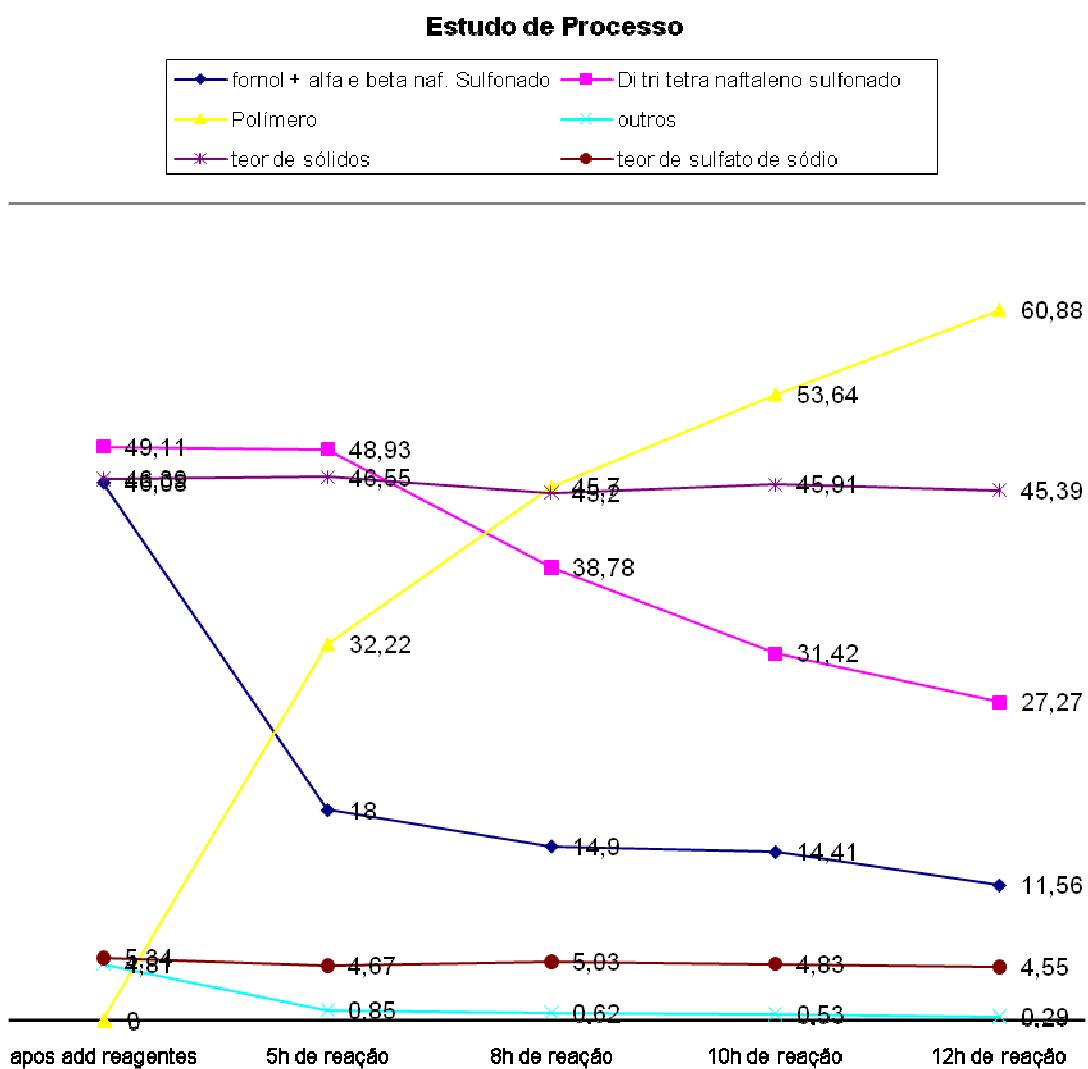


Figura 27 – Gráfico da reação de condensação do naftaleno sulfonado com formaldeído.
Fonte: Resultados obtidos no laboratório da Oxiteno

Tabela: 20 - Resultados de Análise de amostras de processo

Composto	Após adição. de Formol		5 h de Reação		8 h de Reação		10 h de Reação		12 h de Reação	
	Exp.1	Exp.2	Exp.1	Exp.2	Exp.1	Exp.2	Exp.1	Exp.2	Exp.1	Exp.2
Formol + α e β Naftaleno sulfonado	86,23	46,08	23,57	18,00	14,73	14,90	12,80	14,41	11,77	11,56
Di,Tri, Tetra Nafatleno Sulfonado	12,21	49,11	45,22	48,93	40,95	38,78	33,66	31,42	29,00	27,27
Polímero	ND	ND	30,63	32,22	43,75	45,7	53,12	53,64	58,75	60,88
Outros	1,56	4,81	0,58	0,85	0,57	0,62	0,42	0,53	0,48	0,29
Teor de sólidos	45,52	46,39	47,13	46,55	47,23	45,20	44,72	45,91	42,84	45,39
Teor de Sulfato de sódio	4,87	5,34	4,45	4,67	4,55	5,03	4,39	4,83	4,31	4,55

Fonte: **Resultados obtidos no laboratório da Oxiteno**

Foi verificado que as duplicatas do experimento apresentam resultados próximos com exceção das amostras originadas após a adição de reagentes. A distribuição verificada dos componentes analisados: formol + alfa e beta naftaleno sulfonado; di tri e tetra naftaleno sulfonado, e polímero estão coerentes com os estimados para estas etapas de reação, ou seja, foi verificado um aumento na concentração de polímero proporcional ao aumento de tempo de reação.

As análises adicionais de sólidos, sulfato de sódio apresentaram resultados variando dentro de uma faixa pequena de concentração, o que permite a comparação da composição cromatográfica entre as amostras em porcentagem de área.

Tabela 21 - Resultados comparativos das amostras X e Y

Amostra	X	Y
Naftaleno Sulfonato de Sódio, %a	12,50	13,9
Naftaleno sulfonato formaldeído condensado n= 1 á 9 %a	33,16	27,11
Naftaleno sulfonato formaldeído condensado n= > 10 %a	54,04	58,99
Área Total	462806711	569413607
Teor de sólidos, %p	41,44	41,82
Teor de sulfatos, %p	3,58	3,48
Base úmida		

Fonte: **Resultados obtidos no laboratório da Oxiteno**

6. CONCLUSÃO

1. A técnica avaliada de cromatografia líquida de par iônico com fase reversa, apresentou resolução de picos adequada com o uso de gradiente de eluição. O perfil obtido na amostra avaliada é similar ao relatado em literatura.
2. O tempo de análise considerando-se a regeneração do sistema encontra-se em torno de 1 hora, o que está adequado para método analítico para estudo de processo.
3. Apesar do cálculo utilizado no método ser expresso em porcentagem de área, os valores poderão ser usados de forma comparativa no estudo de condições de processo.
4. A avaliação estatística dos resultados apresentou valores de Precisão Repê e Reprô adequados para caracterizarmos amostras com diferentes graus de polimerização, considerando-se os teores de polímeros dos produtos disponíveis no mercado.

7. CONTINUIDADE DO TRABALHO

Para a continuidade do trabalho sugere-se:

1. Utilizar a técnica de Espectrometria de Massas – ESI acoplada a cromatografia líquida para confirmar a identificação dos picos no cromatograma.
2. Realizar experimento em piloto para comprovar a adequação do método para avaliação da composição de amostras em diferentes momentos da reação de condensação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AITCIN, P.-C. **High Performance Concrete**. CRC Press, 1998.
- AITCIN, P.-C.; NEVILLE, A. High-performance concrete demystified. **Concrete International**, v. 15, n. 1, p. 21-26, 1993.
- AITCIN, P.-C. Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1349-1359, 2000.
- AITCIN, P.-C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: Pini, 2000.
- AITCIN, P.-C.; JOLICOEUR, C.; MACGREGOR, J. G. Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. **Concrete International**, v. 16, n. 5, p. 45-52, 1994.
- ASTM C 494: Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete**. American Society for Testing and Materials, Book of Standards Volume 04.02 (1992).
- AMERICAN POLYMER STANDARDS CORPORATION. Disponível em <<http://www.ampolymer.com/question.htm>> acesso em set/2011.
- ANAZAWA, T.A.; JARDIM, I.C.S.F. The chromatographic behavior of coated stationary phases with different silicas. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 21, n. 5, p. 645-655, 1998.
- ANDERSEN, P.J.; ROY, D.M.; GAIDIS, J.M. The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of, cement. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 6, p. 980-986, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11768: **Aditivos para Concreto de Cimento Portland**, Rio de Janeiro (1992).
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR- ISO/IEC 17.025. **Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaios e Calibrações**, Rio de Janeiro (2005).
- BILLMEYER, F.W.; **Textbook of Polymer Science**. 3th ed., p. 186-228; New York: John Wiley & Sons, 1984.
- BONEN, D.; SARKAR, S.L. The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1423-1434, 1995.
- BORGES, R.M.H. **Introdução à validação de métodos** - Coordenação Geral de Credenciamento – CGCRE / Inmetro -Divisão de Credenciamento de Laboratórios – Dicla – Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. Apresentação realizada em 09/05/2006 – São Paulo.
- BOTTOLI, C.B.G. et al. Poly (alkylmethylsiloxanes) thermally immobilized on silica as stationary phases for high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 948, n. 1, p. 121-128, 2002.
- CECCHI, T. Ion pairing chromatography. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 161-213, 2008.

CEMBUREAU, the European Cement Association based in Brussels, is the representative organisation of the cement industry in Europe. Currently, its Full Members are the national cement industry associations and cement companies of the European Union (with the exception of Cyprus, Malta and Slovakia) plus Norway, Switzerland and Turkey. Croatia and Serbia are Associate Members. Disponível em <www.bureau.be> acesso em set./2011.

CHENG, Y.-F. *et al.* Hybrid organic-inorganic particle technology: breaking through traditional barriers of HPLC separations. **LC GC**, v. 18, n. 11, p. 1162-1173, 2000.

CHEYREZY, M.; MARET, V.; FROUIN, L. Microstructural analysis of RPC (reactive powder concrete). **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, p. 1491-1500, 1995.

CIMENTO.ORG – **Informes técnicos o Mundo do Cimento**, disponível em <www.cimento.org> acesso em: 11 out. 2012.

CLAESSENS, H.A.; Van STRATEN, M.A.; KIRKLAND, J.J. Effect of buffers on silica-based column stability in reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 728, n. 1, p. 259-270, 1996.

COLE, R.B. **Electrospray Ionization Mass Spectrometry – Fundamentals, Instrumentation & Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1997

COLLEPARDI, M.; CORRADI, M.; VALENTE, M. Influence of polymerization of sulfonated naphthalene condensate and its interaction with cement. **ACI SP-68**, p. 485-498, 1981.

CRESCENZI, C. *et al.* Method development for trace determination of poly (naphthalenesulfonate)-type pollutants in water by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 923, n. 1, p. 97-105, 2001.

CROW, E.L.; DAVIS, F.A.; MAXFIELD, M.W. **Statistics manual: with examples taken from ordnance development**. Mineola: Courier Dover Publications, 1960.

DAIMON, M.; ROY, D.M. Rheological properties of cement mixes: I. Methods, preliminary experiments, and adsorption studies. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 6, p. 753-764, 1978.

DIXON, W.J.; MASEY, F.J. **Introduction to Statistical Analysis**. New York: JR McGraw-Hill, 1957.

DOLAN, J.W. Column packing: What's at the bottom of it?. **LC GC**, v. 16, n. 4, p. 350-354, 1998.

ELAHI, A. **Properties of High Performance Concrete with Supplementary Cementitious Materials**. 2009. Tese de Doutorado. University of Engineering & Technology, Taxila.

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, John Wiley & Sons; 3th ed.; vol.15 1988.

ERDOĞDU, S. Compatibility of superplasticizers with cements different in composition. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 5, p. 767-773, 2000.

FARIAS, F.C. **Mecanismo das Reações**. Apostila, p. 17, 2000. Disponível em <<http://creativecommons.org.br>> acesso em nov. 2011.

- FISHER, R.A.; YATES, F. **Statistical tables for biological, agricultural and medical research.** London: Oliver and Boyd, 1949.
- FISK, R.P.; WALTER, T.H.; ZHIPING, J.; JIANG, Z.; *US pat. 33,931-A1 2001 (CA 137:41037).*
- FLATT, R.J. *et al.* Interaction of superplasticizers with model powders in a highly alkaline medium. **ACI SPECIAL PUBLICATIONS**, v. 173, p. 743-762, 1997.
- FLATT, R.J.; BOWEN, P. Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for nonideal electrolytes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 6, p. 781-791, 2003.
- GARVEY, M.J.; TADROS, T.F. Fractionation of the condensates of sodium naphthalene 2-sulphonate and formaldehyde by gel permeation chromatography. **Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere**, v. 250, n. 10, p. 967-972, 1972.
- GLOOR, R.; JOHNSON, E.L. Practical Aspects off Reverse Phase Ion Pair Chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 15, n. 9, p. 413-423, 1977.
- GRIESSER, A., **Cement Superplasticizer Interactions at Ambient Temperatures**, A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology for Degree of Doctor of Technical Sciences, Zurich, 2002.
- GRZESZCZYK, S. and KUCHARSKA, L. Hydrative reactivity of cement and rheological properties of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.20 n.2 p.165-174, 1990.
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados**, 1º edição Luso- Brasileira – INMETRO, Rio de Janeiro, 2012. Traduzido de International Vocabulary of Metrology: Basic and general concepts and associated terms – JCGM 200: 2012. 3rd. ed. 2012.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5725-2: 1994: Accuracy (Trueness and Precision) of Measurement Methods and Results-Part 2: Methods for the Determination of Repeatability and Reproducibility.** International Organization for Standardization, 1994.
- ISAIA, G.E. A Evolução do Concreto Estrutural (Cap. 1). In ISAIA, G.E. (ed.) **Concreto: Ciência e Tecnologia**, 1º edição. São Paulo: IBRACON – Instituto Brasileiro do Concreto, 2005.
- JARDIM, I.C.S.F.; COLLINS, K.E.; ANAZAWA, T.A. Radiation immobilization of poly (methyloctylsiloxane) on silica for use in HPLC: a uniform layer model. **Journal of Chromatography A**, v. 849, n. 2, p. 299-307, 1999.
- JOLICOEUR, C.; SIMARD, M.-A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, n. 2, p. 87-101, 1998.
- JOLICOEUR, C. *et al.* **Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete.** Proc. of the 4th CANMET/ACI, International Conference on Superplasticizers and other Admixtures in Concrete, Detroit, 1994.

- JOLICOEUR, C. *et al.* The influence of temperature on the rheological properties of superplasticized cement paste. Proc. of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, 1997.
- KAUPPI, A.; ANDERSSON, K.M.; BERGSTRÖM, L. Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 1, p. 133-140, 2005.
- KIRKLAND, J.J.; DESTEFANO, J.J. Controlled surface porosity supports with chemically-bonded organic stationary phases for gas and liquid chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 8, n. 6, p. 309-314, 1970.
- KIRKLAND, J.J.; GLAJCH, J.L.; FARLEE, R.D. Synthesis and characterization of highly stable bonded phases for high-performance liquid chromatography column packings. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 1, p. 2-11, 1989.
- KIRKLAND, J.J.; GLAJCH, J.L. US pat. 4,705,725-A 1987. **CA 108: 146734**.
- LARRARD, F. Ultrafine particles for the making of very high strength concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 2, p. 161-172, 1989.
- LI, J. *et al.* Factors influencing polybutadiene deposition within porous chromatographic zirconia. **Journal of Chromatography A**, v. 791, n. 1, p. 45-52, 1997.
- LONGMAN, G.F. **The analysis of detergents.** **Talanta**, v. 22, n. 8, p. 621-636, 1975.
- LOPES, N.P.; COLLINS, K.E.; JARDIM, I.C.S.F. Preparation of a polybutadiene stationary phase immobilized by γ radiation for reversed-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 987, n. 1, p. 77-85, 2003.
- MAJORS, R.E. Stationary-phase technology in separation science. **LC GC**, v. 18, n. 12, p. 1214-1227, 2000.
- METHA, P.K., MONTEIRO, P.J.M., **Concrete: Microstructure, Properties and Materials**. New York: McGraw-Hill Companies Inc., 3rd ed., 2006. 659 pp.
- MILLER, T.G. Characterization of neutralized β -naphthalenesulfonic acid and formaldehyde condensates. **Journal of Chromatography A**, v. 347, p. 249-256, 1985.
- MONTEIRO, P.J.M., Controle da microestrutura para o desenvolvimento de concreto de Alto desempenho. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP** – Departamento de Engenharia de Construção Civil, ISSN-0103-983 – BT/PCC/86-55 São Paulo, 1993.
- MORADIAN, S.; MAHMOODI, N.O.; SHEMSHADI, R. Synthesis and Structural Elucidation of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, v. 184, n. 3, p. 578-584, 2009.
- NAWROCKI, J. The silanol group and its role in liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 779, n. 1, p. 29-71, 1997.
- NEUBAUER, Christopher M.; YANG, M.; JENNINGS, H.M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures. **Advanced cement based materials**, v. 8, n. 1, p. 17-27, 1998.

NEUE, U.D.; ALDEN, B.A.; WALTER, T.H. Universal procedure for the assessment of the reproducibility and the classification of silica-based reversed-phase packings: II. Classification of reversed-phase packings. **Journal of Chromatography A**, v. 849, n. 1, p. 101-116, 1999.

NKINAMUBANZI , P.C. **Some key factors that control the compatibility between naphthalene-based superplasticizers and ordinary Portland cements.** ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete. Paris, 2000.

OLIVEIRA, I.R; STUDART, A.R; PILEGGI R.G.; PANDOFELLI V.C., **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico.** São Paulo: Fazendo arte, 2000, pp 224, ISBN 85-86425-15-X.

OLIVIERI, J.C., GÓES J.R. **Confiabilidade Metrológica.** Apostila de curso. Localizada na Biblioteca da Oxiteno-Mauá, 1992.

KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. New York: John Wiley & Sons; 3rd ed.; vol. 15; 1988.

PIERRE, A. *et al.* Adsorption d'un polycondensat d'acide naphtalene sulfonique (PNS) et de formaldehyde sur le dioxyde de titane. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 1, p. 18-28, 1988.

PIOTTE, M. *et al.* Characterization of poly (naphthalenesulfonate) salts by ion-pair chromatography and ultrafiltration. **Journal of Chromatography A**, v. 704, n. 2, p. 377-385, 1995.

PIOTTE, M. Caractérisación d'un Polynaphthalene Sulfonate. Influence de son Contre-son et de sa masse Molaire sur l Interaction avec le ciment. **PhD Thesis, Université de Sherbrooke**, Québec, Canadá, 1983.p.121-155.

POJANA, G. *et al..* HPLC determination of sulphonated melamines-formaldehyde condensates (SMFC) and lignosulphonates (LS) in drinking and ground waters. **International Journal of Environmental & Analytical Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 51-63, 2003.

PRINCE, W.; EDWARDS-LAJNEF, M.; AÏTCIN, P.-C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 1, p. 79-85, 2002.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering.** New York: Marcel Dekker Inc., 1995. 770 p. ISBN 0-8493-7285-2.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete admixtures handbook: properties, science and technology.** New Jersey: Noyes Publications, 2nd ed., 1997, p. 420 - 421.

REED, J.S. **Principles of ceramics processing.** 2nded. New York: Wiley, 1995.

ROY, D.M.; GOUDA, G.R.; BOBROWSKY, A. Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 2, n. 3, p. 349-366, 1972.

RUCKSTUHL, S.; SUTER, M.J.-F.; GIGER, W. Rapid determination of sulfonated naphthalenes and their formaldehyde condensates in aqueous environmental samples using synchronous excitation fluorimetry. **Analyst**, v. 126, n. 11, p. 2072-2077, 2001.

- RUCKSTUHL S. **Environmental Exposure Assessment of Sulfonated Naphthalene Formaldehyde Condensates and Sulfonated Naphthalenes Applied as Concrete Superplasticizers.** Dissertation (Doctorate in Natural Sciences) – SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Zurich, 2001. 109 f.
- SARAIWA, S.A. **Caracterização de matérias primas e produtos derivados de origem graxa por espectrometria de massas.** Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – IQ-UNICAMP, Campinas, 2008. 61 f.
- SCHOMBURG, G; KÖHLER,J.; FIGGE,H.; DEEGE,A.; BIEN-VOGELSANG, U. Immobilization of stationary liquids on silica particles by γ -radiation. **Chromatographia**, Berlim, v. 18, n. 5, p. 265-274, 1984.
- SENFF, I. **Efeito da adição de Micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – UFSC, Florianópolis, 2009. 192 f.
- SILVA, C.R.; JARDIM I.C.S.F, COLLINS, C.H., AIROLDI, C. – Novas Fases estacionárias a base de sílica para cromatografia de alta eficiência. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 270-276, 2004.
- SMID, J.; FISH, D. Polyelectrolytes, v.11; p. 739-825. In MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G. (Eds). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- TAGNIT-HAMOU, A; BAALBAKI, M.; AITCIN, P.C. Calcium-Sulfate Optimization in Low Water/ Cement Ratio Concretes for Rheological Purposes, **9th Congress on the Chemistry of Cement**, New Delhi, v. 5, p. 21-25, 1992.
- TAYLOR, H.F.W., **Cement Chemistry**. 2nd Edition, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459p.
- TONHI, E.; COLLINS, K.E.; JARDIM, I.C.S.F.; COLLINS, C.H. **Química Nova**, v.25, p. 616-623, 2002.
- UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.;SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 37-50, 1997.
- VANDERLEI, R.D.; GIONGO, J.S. **Análise experimental de pilares de concreto armado de alta resistência sob flexo compressão reta.** São Carlos. Dissertação (mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1999.
- VANDERLEI, R.D; GIONGO, J.S. Análise experimental do concreto do pós reativos, dosagens e propriedades mecânicas. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, São Carlos, v. 8, n. 33, p. 115-148, 2006.
- VICKERS JR, T.M; FARRINGTON, J.R.; BROWNE L.E., Influence of dispersant structure and mixing speed on concrete slump retention. **Cement Concrete Research** v.35, n. 10, p. 1882-1890, 2005.
- WAHLUND, K.G. and LUND, U. Reversed-Phase Ion-Pair Partition Chromatography of Phenylacetic, Mandelic and Pyridinecarboxylic Acid Derivatives. **Journal of Chromatography**, v. 122, p. 269-276, 1976.
- WOLF C.; STORM T.; LANGE, F.T; REEMTSMA T.; BRAUCH, H-J; EBERLE, S.H.; JEKEL, M. Analysis of Sulfonated Naphthalene-Formaldehyde Condensates by Ion-

Pair Chromatography and Their Quantitative Determination from Aqueous Environmental Samples. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 21, p. 5466–5472, 2000.

YAMADA, K.; TAKAHASHI, T.; HANEHARA, S.; MATSUHISA M., Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxilate-type superplasticizer. **Cement Concrete. Research**, Lausane, v. 30, n. 2, p. 197-20, 2000.

YOUSUF M.; MOLLAH, A; PALTA, P.; HESS, T.R.; VEMPATI, R.K.; COCKE, D.L. Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer in the hydration of portland cement and solidification/ stabilization consequences. **Cement and Concrete Research**, Lausane, v. 25, n. 3, p. 671-682, 1995.

ZIA, P.; AHMAD, S.; LEMING, M. **High Performance Concretes: A State of the Art Report (1989–1994)**. US Department of Transportation, Washington DC, USA. FHWA-RD-97-030, 1997.