

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

Patrícia Schmidt

**ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE  
PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES**

Santa Maria, RS  
2022

**Patrícia Schmidt**

**ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE  
PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES**

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Química Analítica**.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho  
Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero Nascimento

Santa Maria, RS  
2022

Schmidt, Patrícia  
ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO EM CIMENTO ASFÁLTICO  
DE PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES / Patrícia Schmidt.- 2022.  
173 p.; 30 cm

Orientador: Leandro Machado de Carvalho  
Coorientador: Paulo Cícero do Nascimento  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2022

1. Asfalto 2. Enxofre orgânico 3. Envelhecimento 4.  
Cromatografia I. Machado de Carvalho, Leandro II. Cícero  
do Nascimento, Paulo III. Título.

**Patrícia Schmidt**

**ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE  
PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Química**.

**Aprovado em 22 de julho de 2022**

---

**Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Jocinei Dognini, Dr. (IST Ambiental, SENAI-SC)**

---

**Luciano Pivoto Specht, Dr. (UFSM)**

---

**Margareth Carvalho Coutinho Cravo, Dra. (CENPES, Petrobras)**

---

**Veronica Teixeira Franco Castelo Branco, Dra. (UFC)**

Santa Maria, RS  
2022.

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho aos meus pais Adílio e Arlete e meu irmão Jefferson, sem eles nada disso seria possível. Todo esforço foi por vocês.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por possibilitar minha chegada até aqui, e por todas alegrias e bênçãos concedidas até então.

Aos meus pais, Adílio e Arlete, por serem os meus melhores exemplos e maiores incentivadores. Se cheguei até aqui foi para ver vocês orgulhosos da pessoa que me tornei, e tentar retribuir, pelo menos um pouco, tudo aquilo que vocês já fizeram por mim. Ao meu irmão Jefferson, por ter encomendado uma irmã em um passado não muito distante, pela nossa parceria e amizade de todos esses anos.

Ao meu orientador, Prof. Leandro Machado de Carvalho pela confiança em mim e no meu trabalho, por todo apoio e ensinamentos durante esses tantos anos de LACHEM. Obrigada pela orientação, amizade e conselhos.

A toda equipe do LACHEM, Prof. Paulo Nascimento, por estar sempre disponível e disposto a responder nossas dúvidas. Ao Luis Ferraz por todo conhecimento químico, não químico, útil e inútil que tu compartilhaste comigo, levo para a vida muita coisa que aprendi contigo.

A todos os amigos que encontrei durante a minha caminhada no laboratório, todo meu carinho e consideração, afinal ninguém é feliz sozinho, e digo mais, ninguém faz pesquisa sozinho. Todos vocês foram ombro amigo para momentos de reclamações, lágrimas e desespero. Além de uma cabeça a mais, para resolver os problemas do dia a dia. Mas acima de tudo uma boa companhia para os tantos cafés após o almoço e outros momentos de descontração.

Aos meus queridos Rejane Cargnin, Patrícia Mattiazzi, Gabriela Leal, Diana Muratt, Carolina Dolwitsch e Luis Claussen, em vocês encontrei um chão. Obrigada por tudo, mas principalmente pela amizade que construímos, vou levar vocês sempre comigo. A mãe Sandra Ribeiro, pela preocupação com todos e pelo carinho de sempre, tu és nossa mãe Sandra.

Ao meu namorado, Juliano Missau, por me emprestar teu chão nas vezes que eu perdi o meu. Contigo tudo fica mais fácil e mais alegre, tu fazes eu sentir que posso ir sempre além.

Ao SENAI Blumenau, pela oportunidade e pelo acolhimento durante a realização do trabalho. Em especial ao Jocinei Dognini, por toda disposição por ensinar e ajudar. Também as gurias da cromatografia, Cássia Reinke e Ilene, pela convivência, apoio e todo conhecimento compartilhado.

A Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade da realização do curso de mestrado. A CAPES, pela bolsa concedida e ao CENPES/PETROBRAS, pelo financiamento deste projeto.

## RESUMO

### ESPECIAÇÃO DE ENXOFRE ORGÂNICO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO E SUAS FRAÇÕES

AUTOR: Patrícia Schmidt

ORIENTADOR: Prof. Leandro Machado de Carvalho

O asfalto é constituído em sua maioria de hidrocarbonetos aromáticos, entretanto a presença de enxofre nas matrizes merece atenção especial, visto que esse se destaca por ser o heteroátomo majoritário. Os compostos de enxofre são conhecidos pela sua influência como precursores do processo de envelhecimento da matriz asfáltica. Um processo indesejável que fragiliza a matriz e degrada suas propriedades, sendo prejudicial para o desempenho dos pavimentos. Além disso, os compostos de enxofre presentes nos voláteis emitidos pela matriz já foram relacionados com possíveis problemas de saúde que podem afetar trabalhadores que atuam na área. Sendo assim, entender o papel do enxofre, bem como a especificação dos compostos presentes no asfalto, tem relevância comprovada. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver e validar um método de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção pulso amperométrica (HPLC-PAD) e um método de cromatografia de ultra alta eficiência com fotoionização a pressão atmosférica e detecção por massas (UHPLC-APPI-MS/MS), que permitem a especificação de compostos de enxofre nas matrizes asfálticas, nos voláteis e nos particulados emitidos durante o aquecimento das amostras. Para isso, foram avaliadas três metodologias de preparo de amostras. A primeira consiste em um procedimento de extração em fase sólida utilizando cartuchos de troca iônica, a fim de verificar a presença dos compostos organossulfurados fixos nas amostras brutas. Já a segunda metodologia consiste na utilização de um dispositivo de extração e coleta (DEC) para avaliar os compostos sulfurados emitidos na forma de voláteis. Enquanto as amostras de emissões de material particulado foram extraídas com uso do ultrassom. Além disso, também foi utilizada a fluorescência de raios X com energia dispersiva (FRX-ED) para a determinação de enxofre total. Foram analisadas as amostras brutas e suas frações, virgens e após a realização do método de envelhecimento forçado para avaliar a influência desse processo na química dos ligantes. Na tentativa de sondar as transformações que ocorrem com o enxofre durante o processo, e as migrações desse entre as frações. Além disso, as alterações químicas provocadas pelo envelhecimento também foram cercadas através da alteração dos espectros de fluorescência molecular das amostras.

**Palavras-chave:** Asfalto De Petróleo, Enxofre, Envelhecimento, Detecção Pulso Amperométrica, Fluorescência Molecular, Fluorescência De Raios-X.



## ABSTRACT

### ORGANIC SULFUR SPECIATION IN PETROLEUM ASPHALT CEMENT AND THEIR FRACTIONS

AUTHOR: Patrícia Schmidt

ADVISOR: Prof. Leandro Machado de Carvalho

The asphalt binder is composed mostly of aromatic hydrocarbons. However, the presence of sulfur in the matrices warrant special attention, since it stands out for being the major heteroatom. Sulfur compounds are known for their influence as a precursor of the asphalt matrix aging process. An undesirable process that affects pavement durability, making it become less resistant, with holes and cracks that lead to pavement deterioration. In addition, the presence of sulfur compounds in fumes emitted through the matrix heating have relation to health problems that can affect workers of the area. Therefore, this work aims to develop and validate a high-performance liquid chromatography method with pulsed amperometric detection (HPLC-PAD) and an ultra-high performance liquid chromatography with atmospheric pressure photoionization and detection by tandem mass spectrometry (UHPLC-APPI-MS/MS), which allows the speciation of sulfur compounds in the asphalt matrices, the fumes and the particulate matter emitted during the samples heating. With these in mind, three methodologies of sample preparation were evaluated. In order to verify the presence of the organosulfur compounds in the crude sample a procedure of solid phase extraction using ion exchange cartridges was used. And to evaluate sulfur compounds emitted in the volatiles an extractor and collector device (DEC) was used. While the particulate matter emissions were extracted using ultrasound. In addition, the determination of total sulfur in the asphalt matrix and its fractions, was made through dispersive energy X-ray fluorescence (FRX-ED). To study the samples and their fractions before and after forced aging methods, so that the impact of this process on the chemistry of the asphalt cements were evaluated. In an attempt to probe the transformations that occur with the sulfur during the process, and the migrations of it between the fractions. In addition, the chemical changes caused by aging were also surrounded by the alterations in the molecular fluorescence spectra of the samples

**Keywords: Asphalt Cement, Sulfur, Aging Process, Pulsed Amperometric Detection, X Ray Fluorescence, Molecular Fluorescence.**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Domínios do comportamento mecânico em função dos intervalos de deformação ( $\epsilon$ ) e da temperatura (T). .....	24
Figura 2: Esquema da obtenção de asfalto a partir do petróleo.....	25
Figura 3: Estrutura hipotética do asfalto, em amarelo a representação de um átomo de enxofre em um anel tiofênico. ....	27
Figura 4: Esquema da separação do asfalto pelo método SARA, segundo ASTM D4124-01.	30
Figura 5: Moléculas hipotéticas presentes nas frações SARA. ....	32
Figura 6: Esquema da separação do asfalto em compostos ácidos básicos e neutros, proposto por Green em 1993. ....	36
Figura 7: Fluxograma da metodologia de fracionamento proposta por Claussen 2013, que separa o asfalto em frações ácidas básicas e neutras. ....	37
Figura 8: Esquema da separação proposta por Payzant, baseada em reações de oxidação do enxofre.....	38
Figura 9: Esquema das principais metodologias de fracionamento de asfaltos e métodos instrumentais utilizados para caracterizar as frações.....	39
Figura 10: Representação esquemática dos asfaltos tipo SOL e tipo GEL. ....	41
Figura 11: Esquema simplificado para a oxidação das porções de hidrocarbonetos no asfalto. ....	50
Figura 12: Esquema com possíveis reações químicas ocorridas no envelhecimento que levam a formação de cetonas, sulfóxidos e álcoois.....	51
Figura 13: Reações hipotéticas da competição entre os mecanismos de envelhecimento. ....	53
Figura 14: Representação dos tipos de reações hipotéticas responsáveis pelo envelhecimento do ligante. ....	54
Figura 15: Esquema dos métodos utilizados para simular o envelhecimento do ligante. ....	57
Figura 16: Transições eletrônicas envolvidas no processo de fluorescência.....	68
Figura 17: Modelo atômico de Bohr, que representa um átomo com as respectivas camadas eletrônicas.....	71
Figura 18: Resumo ilustrativo das etapas de separação e caracterização envolvidas na tese. .	73
Figura 19: Localização das refinarias dos CAPs estudados, e relação da nomenclatura utilizada para as amostras.....	74
Figura 20: Estruturas químicas das classes de compostos sulfurados estudados .....	76

Figura 21: Ciclos de detecção e limpeza do eletrodo de ouro (vs. Pd/PdO) para os S-HPAs estudados. ....	79
Figura 22: Esquema do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC).....	82
Figura 23: Esquema das etapas do procedimento de SPE, modificação do cartucho e separação das frações. ....	84
Figura 24: Voltamograma hidrodinâmico dos compostos sulfurados estudados. ....	88
Figura 25: Voltamograma hidrodinâmico considerando a média de $\Delta I$ dos compostos por classe. ....	88
Figura 26: Sobreposição dos cromatogramas dos 32 S-HPAs, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mmol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> , utilizando as colunas bifenil, C18 e PAH. ....	90
Figura 27: Fases estacionárias das colunas utilizadas na otimização do método cromatográfico. ....	91
Figura 28: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxib-β-ciclodextrina a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mmol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> , na coluna PAH. ....	93
Figura 29: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxib-β-ciclodextrina na coluna bifenil, a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mmol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> . ....	94
Figura 30: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxib-β-ciclodextrina na coluna C18, a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> , ....	95
Figura 31: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxib-β-ciclodextrina na coluna bifenil, a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> . ....	96
Figura 32: Cromatograma dos 32 compostos sulfurados, nas condições de 10 mmol L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL min <sup>-1</sup> , utilizando a coluna bifenil. 1) tolueno em que alguns padrões estão solubilizados 2) tieno [2,3-b] tiofeno e tieno [3,2-b] tiofeno, 3) benzotiofeno, 4) 2-feniltiofeno, 3-feniltiofeno, 2-metilbenzotiofeno e	

3-metilbenzotiofeno, 5) 2,3-dimetilbenzotiofeno, 3,4-dimetilbenzotiofeno e 4,6-dimetilbenzotiofeno, 6) Nafto[1,2-b]tiofeno e dibenzotiofeno, 7) 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno e 6,7-dihidro-5H-indeno [5,6-b] tiofeno, 8) benzo [4,5] tieno [3,2-b] quinoline, 9) difenil sulfeto e acenafto [1,2-b] tiofeno, 10) 4-metildibenzotiofeno, 11) 2,3-Dihidro-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]tiofeno e tiantreno, 12) 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno e 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno, 13) 2-nitrodibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, 14) 1,2-dimetildibenzo [b,b] tiofeno, 15) fenantro [9,10-b] tiofeno 16) benzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno 17) 4,6-dietildibenzo [b,d] tiofeno, 18) ciclohexilmetil-2-benzotiofeno 19) 2,4,6,8-Tetrametildibenzo [b,d] tiofeno 20) 1,2,3,4-tetrahidrobenzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno.....	97
Figura 33: Sobreposição dos cromatogramas das amostras de voláteis liberados pelo aquecimento dos ligantes estudados através do DEC, obtidos pelo método HPLC-PAD otimizado, nas condições de 10 mol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> .....	102
Figura 34: Sobreposição dos cromatogramas das amostras internacionais após SPE, obtidos pelo método HPLC-PAD otimizado, nas condições de 10 mol.L <sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min <sup>-1</sup> .....	106
Figura 35: Mecanismo de formação do íon precursor M <sup>+</sup> a exemplo do composto dibenzotiofeno. ....	110
Figura 36: Otimização da voltagem do capilar e os íons formados, em (A) voltagem do capilar 4000 V, (B) voltagem do capilar 3000 V, (C) voltagem do capilar 2000 V. ....	111
Figura 37: Cromatograma íons extraídos (modo MRM) da separação dos 29 S-HPAs pelo método de UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido. Fase móvel: Ácido fórmico 0,1% (A) e Metanol (B) com fluxo de 0.25 mL.min <sup>-1</sup> , seguindo o programa de gradiente: 70% B (0,00 – 0,30 min); 70 – 95% B (0,30 – 15 min). A coluna cromatográfica foi mantida a temperatura de 40°C. Parâmetros da fonte: temperatura 400°C, temperatura do gás de secagem 350°C, pressão do nebulizador 40 psi, vazão do gás de secagem 9 L.min <sup>-1</sup> e voltagem do capilar 2000 V...	116
Figura 38: Resultados de exatidão das amostras, obtidas pelo método de UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido.....	121
Figura 39: Espectros de fluorescência nos diferentes solventes analisados, da amostra 50/70-A bruta e suas frações asfálticas e maltênica virgens.....	134
Figura 40: Espectros de fluorescência em diclorometano, comprimento de onda de excitação 300 nm, das amostras brutas virgens.....	135

Figura 41: Espectros de fluorescência nos diferentes solventes analisados, da amostra 50/70-A bruta e suas frações asfálticas e maltênica envelhecidas RTFOT. ....	137
Figura 42: Sobreposição dos espectros de fluorescência (em diclorometano, comprimento de onda de excitação 300nm) da amostra 50/70-A suas frações asfálticas e maltênica virgens e envelhecidas por RTFOT e PAV.....	138
Figura 43: Sobreposição dos espectros de fluorescência (em diclorometano, comprimento de onda de excitação 300nm) da amostra 50/70-C suas frações asfálticas e maltênica virgens e envelhecidas por RTFOT e PAV.....	139
Figura 44: Especificação de enxofre nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Payzant. ....	143
Figura 45: Moléculas hipotéticas que compõem cada fração após o fracionamento proposto por Payzant, Mojelsky e Strausz (1989). ....	144
Figura 46: Relação entre as formas de enxofre presentes nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Payzant, Mojelsky e Strausz (1989). ....	145
Figura 47: Especificação de enxofre nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Claussen, considerando as frações asfálticas e maltênicas. ....	146
Figura 48: Especificação de enxofre nas frações asfálticas ácidas, básicas e neutras. ....	148
Figura 49: Especificação de enxofre nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Payzant nas amostras virgens e envelhecidas RFTOT.....	149
Figura 50: Relação entre as formas de enxofre presentes nas frações virgens e após o envelhecimento RTFOT. ....	150

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise elementar comum dos asfaltos. ....	26
Tabela 2: Características das frações SARA. ....	30
Tabela 3: Parâmetros de validação do método HPLC-PAD proposto.....	99
Tabela 4: Relação dos 10 HPAs que apresentaram sinais cromatográficos nas condições do método HPLC-PAD.....	101
Tabela 5: Possíveis S-HPAs, em $\text{mg.kg}^{-1}$ , presentes em 4 das amostras brasileiras analisadas. ....	104
Tabela 6: Conteúdo dos S-HPAs, em $\text{mg.kg}^{-1}$ , nas amostras da biblioteca SHRP após o procedimento de SPE. ....	108
Tabela 7: Parâmetros de ionização após a otimização das melhores condições de ionização utilizando a fonte APPI sem dopante. ....	113
Tabela 8: Parâmetros de validação do método UHPLC-APPI-MS/MS proposto. ....	120
Tabela 9: Quantificação, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS das amostras de fumos extraídos pelo DEC das amostras brasileiras.....	123
Tabela 10: Quantificação, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS nas amostras estudadas após SPE. ....	125
Tabela 11: Quantificação, em $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS nas amostras da biblioteca SHRP e Boscan estudadas após SPE. ....	127
Tabela 12: Quantificação, em $\text{g.m}^{-3}$ ar, dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS das amostras dos filtros de material particulados.....	130
Tabela 13: Valores de enxofre total obtidos pelo método de FRX-ED e a os valores de recuperação de acordo com os valores certificados pela SHRP.....	141
Tabela 14: Enxofre total, em porcentagem, nas amostras virgens brasileiras na sua forma bruta. ....	141
Tabela 15: Valores do IR obtidos após a especificação de enxofre nas amostras brasileiras.....	147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACE	Acetona;
ACN	Acetonitrila;
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> , sigla em inglês para Microscopia de Força Atômica;
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> , sigla em inglês para ionização química a pressão atmosférica;
APPI	<i>Atmospheric Pressure Photoionization</i> , sigla em inglês para fotoionização a pressão atmosférica;
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> , sigla em inglês para Sociedade Americana de Materiais e Testes;
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo;
CMC	Concentração Micelar Crítica;
DC	<i>Direct current</i> , sigla em inglês para corrente direta;
DCM	Diclorometano
DEC	Dispositivo de extração e coleta;
DMSO	Dimetilsulfóxido;
DMF	Dimetilsulfóxido;
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> , sigla em inglês para ionização por eletrospray;
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> , sigla em inglês para Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos;
FRX-ED	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva;
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> , sigla em inglês para Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;
FWHM	<i>Full Width At Half Maximum</i> , sigla em inglês para largura a meia altura;
GEPPASV	Grupo de Estudos e Pesquisas em Pavimentação e Segurança Viária;
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> , sigla em inglês para Cromatografia de Permeação em Gel;
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos;
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , sigla em inglês para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;

IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> , Agência Internacional de Pesquisas do Câncer;
IEC	Índice de Estabilidade Coloidal;
Kr	Criptônio
LD	Limite de Detecção;
LQ	Limite de Quantificação;
PAD	<i>Pulsed Amperometric Detection</i> , sigla em inglês para Detecção Amperométrica Pulsada;
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i> , sigla em inglês para Vaso de Pressão de Envelhecimento;
PTFE	Politetrafluoretileno;
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven</i> , sigla em inglês para Estufa de Película delgada rotacional;
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos;
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio;
S-HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Sulfurados;
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> , sigla em inglês para Extração em Fase Sólida;
TLF-FID	<i>Thin Layer Chromatography with Flame Ionization Detection</i> , sigla em inglês para Detecção por Ionização de Chama;
UHPLC	<i>Ultra High Performance Liquid Chromatography</i> , sigla em inglês para Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência;
UV	Ultravioleta;
WRI	<i>Western Research Institute</i> ;
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure, sigla em inglês para Espectroscopia de absorção de raios X na região próxima à borda.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
1.1 PROBLEMA.....	21
1.2 OBJETIVOS .....	22
1.2.1 Objetivo geral .....	22
1.2.2 Objetivos específicos .....	22
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>22</b>
2.1 ASFALTO.....	22
2.1.1 Composição química do asfalto .....	25
2.2 FRACIONAMENTO DO ASFALTO .....	28
2.3 MODELOS ESTRUTURAIS .....	39
2.4 ENVELHECIMENTO .....	45
2.4.1 Reações envolvidas no processo de envelhecimento.....	49
2.4.2 Métodos de envelhecimento forçado .....	55
2.5 FUMOS DE ASFALTO.....	57
2.6 COMPOSTOS DE ENXOFRE.....	59
2.7 METODOLOGIAS ANALITICAS.....	61
2.7.1 Métodos cromatográficos na determinação de compostos de enxofre em matrizes asfálticas.....	61
2.7.2 Cromatografia líquida com detecção pulso amperométrica .....	62
2.7.3 Detecção eletroquímica de compostos de enxofre .....	63
2.7.4 Cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (APPI-MS/MS).....	65
2.7.5 Fluorescência molecular .....	67
2.7.6 Fluorescência molecular na análise de petróleo e derivados.....	69
2.7.7 Fluorescência de raios-x .....	70
2.7.8 Métodos utilizando fluorescência de raios-x na análise de petróleo e derivados	71
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>72</b>
3.1 AMOSTRAS DE CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO.....	73
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	75
3.3 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIAS.....	77
3.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção pulso amperométrica.....	77
3.3.2 Eletrodo de referência de Pd/PdO.....	80
3.3.3 Cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (APPI-MS/MS).....	80
3.3.4 Preparo de amostras para avaliação de voláteis .....	82
3.3.5 Preparo de amostras para avaliação de enxofre fixo.....	83
3.3.6 Filtros de emissões reais .....	85
3.3.7 Fluorescência molecular .....	85
3.3.8 Fluorescência de raios X.....	86
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>87</b>
4.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECÇÃO PULSO AMPEROMÉTRICA .....	87
4.1.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre através da detecção pulso amperométrica .....	87
4.1.2 Desenvolvimento do método de separação cromatográfica .....	89

4.1.3	Validação do método HPLC-PAD .....	97
4.1.4	Avaliação de interferentes .....	101
4.1.5	Aplicação do método HPLC-PAD na caracterização de S-HPAs voláteis via DEC	102
4.1.6	Aplicação do método HPLC-PAD na caracterização de S-HPAs fixos após procedimento de SPE .....	105
4.2	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ULTRA ALTA EFICIÊNCIA (UHPLC) E FOTOIONIZAÇÃO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA ACOPLADO A UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (APPI-MS/MS) .....	109
4.2.1	Otimização da ionização e detecção dos S-HPAs utilizando APPI-MS/MS ...	109
4.2.2	Otimização e validação da separação dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS	115
4.2.3	Aplicação do método UHPLC-APPI-MS/MS na caracterização de S-HPAs voláteis via DEC	122
4.2.1	Aplicação do método UHPLC-APPI-MS/MS na caracterização de S-HPAs fixos após procedimento de SPE .....	124
4.2.2	Aplicação do método UHPLC-APPI-MS/MS na caracterização de S-HPAs em amostras de filtros de emissões.....	129
4.3	FLUORESCÊNCIA MOLECULAR .....	132
4.3.1	Estudo de diferentes solventes e a influência na fluorescência das amostras.	132
4.3.1	Aplicação nas amostras de asfalto e suas frações após envelhecimento .....	136
4.4	ANÁLISE DO ENXOFRE POR FRX-ED DAS AMOSTRAS DE ASFALTO BRUTAS E APÓS FRACIONAMENTOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA..	140
4.4.1	Análise de enxofre total nas frações obtidas conforme a ASTM D4294 .....	140
4.4.2	Análise do enxofre total após fracionamento do asfalto por métodos cromatográficos em colunas preparativas.....	142
4.4.3	Análise do enxofre total após fracionamentos das amostras envelhecidas RTFOT	148
5	CONCLUSÕES .....	151
5.1	Sugestões para trabalhos futuros .....	154
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	155

## 1 INTRODUÇÃO

O asfalto é considerado um dos materiais de construção mais antigos utilizados pelo homem. Uma vez que o asfalto é o principal constituinte de estradas e rodovias, seu uso tem impacto direto na vida das pessoas, bem como na economia de países (CNT, 2019). De tal forma que a importância de um setor rodoviário de qualidade é a principal razão que motiva estudos a respeito da química do asfalto. Entender as características e particularidades dessa matriz pode trazer melhorias para garantir pavimentos duráveis e mais seguros.

Dentre os compostos que constituem a matriz asfáltica a presença do enxofre desperta interesse, visto que esse é o heteroátomo majoritário, podendo ser encontrado em concentrações que variam de 0,5 a 8%, dependendo da origem do petróleo utilizado para a obtenção do asfalto e dos métodos de refino utilizados (SPEIGHT, 2016). A presença do enxofre adiciona características polares à composição do asfalto, e acredita-se que compostos sulfurados possam conduzir às associações inter e intramoleculares envolvendo pontes de hidrogênio. Favorecendo assim, a incorporação de oxigênio na matriz, que é considerada uma das principais causas do envelhecimento do ligante (PETERSEN, 2009; VILLEGAS-VILLEGAS et al., 2018).

Além disso, a presença de compostos de enxofre no asfalto e no petróleo também está relacionada a problemas ambientais e doenças ocupacionais causadas pelos fumos liberados com o aquecimento do ligante (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006). Esses compostos podem ser utilizados como marcadores de poluição, marcadores geológicos (MOUSTAFA; ANDERSSON, 2011) e serem relacionados com a maturidade do petróleo (CHAKHMAKHCHEV; SUZUKI; TAKAYAMA, 1997).

Por outro lado, a presença de compostos sulfurados também é relacionada com o processo de envelhecimento da matriz asfáltica. Embora uma das principais características que favorecem o uso do asfalto na construção seja sua baixa reatividade, sabe-se que o material passa por um processo de envelhecimento, que é considerado o principal motivo de sua deterioração (BERNUCCI et al., 2008). Esse gera alterações químicas que afetam suas propriedades mecânicas da mistura asfáltica, tornando a matriz dura e quebradiça, diminuindo assim sua resistência a esforços repetitivos (REBELO et al., 2014a; WANG et al., 2020).

Entender como ocorre o processo de envelhecimento asfáltico é complexo, porém, importante devido aos seus efeitos deste nas propriedades físicas do asfalto e nas alterações irreversíveis que este causa o que leva à deterioração do pavimento. A identificação e caracterização dos grupos funcionais e heteroátomos que induzem o processo de

envelhecimento, ou são formados durante este processo, é uma etapa importante na compreensão do envelhecimento (ISHAI I; TUFFOUR Y A, 1993; PETERSEN, 1984; ZHANG et al., 2020).

Devido a relação do enxofre com o processo de envelhecimento é interessante que sejam desenvolvidas metodologias analíticas para determinar qualitativamente e quantitativamente os compostos organossulfurados presentes nessas matrizes. Sabe-se que o enxofre se encontra em sua maioria na forma de compostos tiofênicos e S-HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Sulfurados), formados através da incorporação do enxofre nas moléculas de HPAs (LI et al., 2012, 2013). Portanto, métodos de caracterização de S-HPAs em matrizes asfálticas são bastante estudados.

Já são descritos na literatura métodos de identificação e caracterização de enxofre em matrizes de asfalto e petróleo. Dentre as ferramentas analíticas disponíveis, os métodos cromatográficos são os mais utilizados (PANDA; SCHRADER; ANDERSSON, 2006; NIZIO; MCGINITIE; HARYNUK, 2012; NIYONSABA et al., 2019; SANTOS DE FREITAS et al., 2021). Ao mesmo tempo que métodos eletroquímicos também já foram utilizados com o mesmo fim (DA SILVEIRA et al., 2018). Entretanto o uso da cromatografia líquida com detecção eletroquímica, através da HPLC-PAD (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography - Pulsed Amperometric Detection*, Cromatografia Líquida De Alta Eficiência Com Detecção Pulso Amperométrica) foi utilizada pela primeira vez para determinar compostos de enxofre em matrizes asfálticas durante a elaboração do presente trabalho (SCHMIDT et al., 2020).

Os métodos cromatográficos com detecção eletroquímica são reconhecidos como poderosas técnicas analíticas na determinação de compostos que contenham grupos eletroativos. Podendo oferecer baixos limites de detecção e bons resultados quando se trabalha com amostras complexas (FEDOROWSKI; LACOURSE, 2015). Sendo assim, são uma boa alternativa para determinar compostos organossulfurados em matrizes asfálticas.

Entretanto, a matriz asfáltica é formada por uma infinidade de compostos que podem atuar como interferentes em métodos menos seletivos. Ao passo que, métodos utilizando detectores de espectrometria de massas são reconhecidos pela alta seletividade, devido a confirmação das massas moleculares dos compostos analisados. Sendo assim, são uma alternativa para lidar com a complexidade da matriz (MARSHALL; RODGERS, 2004).

Além disso, devido a importância do enxofre em derivados do petróleo, a análise de enxofre total em amostras de asfalto, bem como de outros derivados, é muito utilizada na indústria petrolífera, sendo normatizada por diferentes órgãos reguladores. A norma proposta

pela ASTM D4294–16 é a mais utilizada por conter um método rápido, preciso e com um mínimo de preparo de amostra utilizando FRX-ED (Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva) para quantificar enxofre total em petróleo e produtos petrolíferos (ASTM D4294–16, 2016). A combinação dessa metodologia com diferentes métodos de fracionamento de amostras de asfalto pode trazer novas informações quanto as modificações ocorridas na matriz com o envelhecimento.

Por outro lado, considerando as implicações do envelhecimento na matriz asfáltica, o uso de técnicas utilizando fluorescência molecular podem ser uma alternativa simples para relacionar as alterações moleculares envolvidas. Estudos demonstram que o envelhecimento causa uma diminuição do espectro de fluorescência (GROSSEGGGER et al., 2017; LITTLE et al., 2018). Uma vez que os maiores responsáveis pela fluorescência da matriz asfáltica são os HPAs, bem como os seus análogos substituídos, como os S-HPAs (HOU et al., 2019), monitorar essas alterações também pode trazer respostas quanto a química dos asfaltos durante o envelhecimento.

Nesse contexto, o presente trabalho busca diferentes abordagens analíticas para compreender a influência do enxofre na química do asfalto, bem como a influência desse no processo de envelhecimento. Espera-se entender as relações entre as modificações ocorridas na matriz e em suas frações causadas pelo processo de envelhecimento. Além de cercar a presença dos S-HPAs nas amostras e nos fumos emitidos durante o aquecimento do ligante.

## 1.1 PROBLEMA

O enxofre é o heteroátomo encontrado em maior quantidade nos asfaltos. Sua presença impacta diretamente no desempenho do pavimento, favorecendo alterações químicas associadas ao processo de envelhecimento da matriz, além de estar relacionada com diversos problemas ambientais e ser prejudicial para a saúde de homens e animais. Sendo assim, faz-se necessária uma investigação da influência do enxofre e seus compostos no asfalto e no desempenho do pavimento.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Determinar quantitativamente os compostos de enxofre presentes nas emissões formadas durante o aquecimento e beneficiamento do asfalto, bem como a influência do enxofre presente no asfalto bruto nos processos de envelhecimento forçado.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Desenvolver dois métodos cromatográficos, HPLC-PAD e UHPLC-APPI-MS/MS, para a determinação de compostos de enxofre em matrizes asfálticas e em seus voláteis;

Analisar os fumos de asfalto emitidos com o aquecimento controlado e o material particulado recolhido em campo durante o beneficiamento da matriz asfáltica;

Analisar os compostos de enxofre no asfalto bruto através dos métodos cromatográficos desenvolvidos e validados;

Analisar as amostras virgens e após um método de envelhecimento forçado para avaliação do enxofre total em amostras de asfalto e suas frações;

Verificar o impacto do envelhecimento nas características fluorescentes das amostras a partir dos espectros de fluorescência molecular dos ligantes virgens e após os processos de envelhecimentos forçados.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 ASFALTO

O asfalto é utilizado como material de construção desde os primórdios da humanidade, entretanto, seu uso na pavimentação pode ser considerado recente. Há relatos de que o asfalto foi utilizado pelos egípcios no processo de mumificação, enquanto os romanos o utilizavam como material de conexões hidráulicas em sistemas de distribuição de água. Mas foi só nos Estados Unidos, em 1875 no final do século XIX, que o asfalto foi utilizado a primeira vez como pavimento. Entretanto, pouco se sabia sobre o material, e os ensaios de caracterização de

qualidade realizados eram praticamente empíricos (ROBERTS; MOHAMMAD; WANG, 2003).

Segundo dados de 2021, 99% de todas as rodovias federais brasileiras e a maior parte da malha rodoviária total pavimentada possuem revestimento asfáltico, ou seja, são constituídas de uma mistura de agregados unidas por um asfalto. Esse revestimento é a camada visível do pavimento, responsável por promover conforto e segurança aos automóveis que trafegam sobre ela. Desse modo, o asfalto é uma das principais matérias primas do setor rodoviário, e tê-lo disponível nas especificações adequadas é indispensável para o bom desempenho da infraestrutura de transportes brasileira (CNT, 2021).

Quando o asfalto tem características físicas que asseguram seu bom desempenho, o material passa a ser denominado CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo), seguido de outro identificador numérico, relacionado a propriedades como a penetração (BERNUCCI et al., 2008). Essas características tornam o material adequado para ser utilizado como ligante no revestimento, promovendo a união dos agregados e flexibilidade controlada ao pavimento (CNT, 2021).

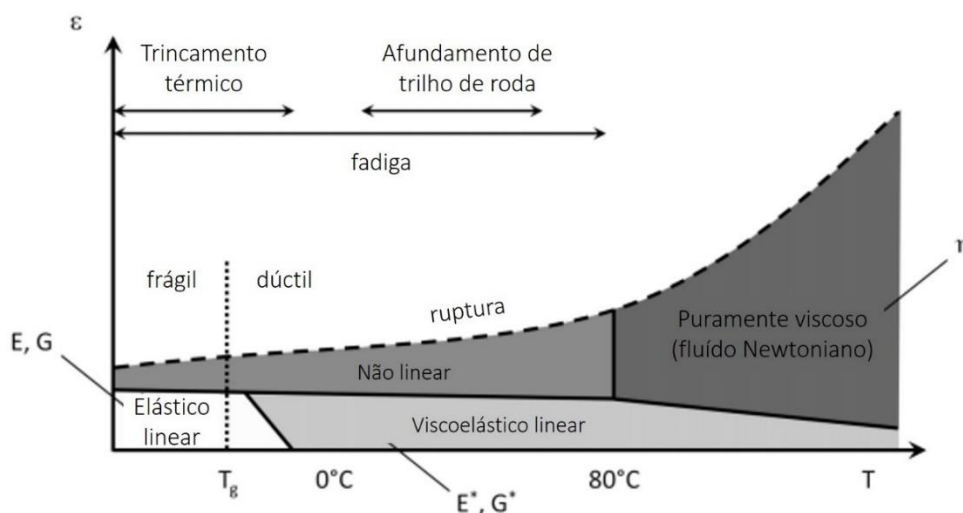
Em termos de características gerais, o asfalto a temperatura ambiente é tipicamente um semissólido, de coloração preta e propriedades viscoelásticas, e ao ser aquecido se torna líquido. Dentre as características do asfalto que justificam seu uso variado como material de construção, manutenção e pavimentação, pode-se citar: sua versatilidade, suas propriedades adesivas e altamente impermeáveis, a elevada durabilidade e resistência frente à ação da maioria dos ácidos, álcalis e sais (SPEIGHT, 2016).

Dentre as propriedades físico-químicas do material, destaca-se a termo viscoelasticidade, responsável pela flexibilidade do asfalto frente a aplicação de uma força externa. Ou seja, o mesmo apresenta características tanto de viscosidade quanto de elasticidade, que variam conforme a temperatura. A viscosidade do material está associada à resistência desse a escoar. Sendo assim, quanto maior a viscosidade mais esse irá demorar para escoar. Por outro lado, a elasticidade é uma propriedade dos materiais que via de regra não escoam, mas são deformados com a aplicação de cargas e voltam as suas características originais ao cessar dessa carga (CNT, 2019).

As características termo-viscoelásticas do asfalto são suscetíveis a temperatura, velocidade, tempo e a intensidade da aplicação das cargas (SPEIGHT, 2016). Conforme variações desses fatores o comportamento mecânico do asfalto pode assumir diferentes domínios. A Figura 1 demonstra esses domínios do comportamento mecânico em função dos

intervalos de deformação ( $\epsilon$ ) e da temperatura ( $T$ ). Quando o asfalto é submetido a deformações de pequenas amplitudes por um período de baixo número de ciclos, o comportamento pode ser considerado como um material viscoelástico linear. Por outro lado, em temperaturas muito baixas, abaixo de sua transição vítrea ( $T_g$ ), o aspecto viscoso de seu comportamento pode ser desprezado e esse pode ser considerado um material elástico linear (em que a tensão e a deformação são linearmente relacionadas). Já o comportamento não-linear é assumido quando são aplicadas grandes deformações, enquanto o comportamento puramente viscoso se apresenta em grandes temperaturas e grandes deformações (MANGIAFICO, 2014). Quando o asfalto apresenta características elásticas lineares esse se torna frágil, favorecendo o trincamento térmico, rachaduras e buracos, enquanto o domínio viscoelástico linear favorece o aparecimento de afundamento de trilho de roda.

Figura 1: Domínios do comportamento mecânico em função dos intervalos de deformação ( $\epsilon$ ) e da temperatura ( $T$ ).



Fonte: adaptado de MANGIAFICO (2014).

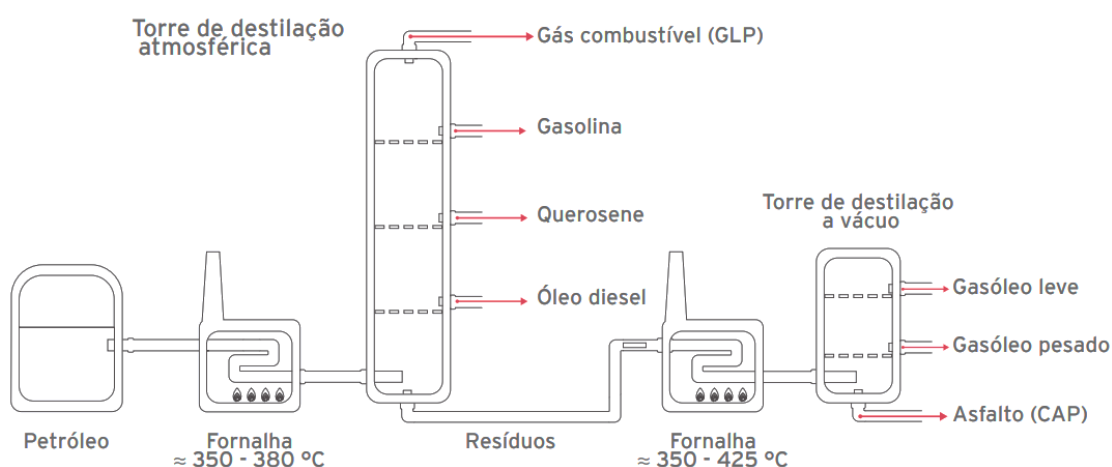
A dependência do comportamento do ligante frente à temperatura é explicada pela influência das ligações químicas da matriz. As moléculas do asfalto formam aglomerados unidos por associações polares, como ligações de hidrogênio e interações dipolo. Com o aumento da temperatura ocorre a quebra reversível dessas ligações, acompanhada da diminuição dos aglomerados, e uma diminuição da viscosidade, explicando assim o comportamento suscetível a altas temperaturas (PETERSEN, 2009).

A maior parte do asfalto utilizado atualmente é proveniente da destilação do petróleo, realizada nas refinarias, conforme Figura 2. Esse processo pode ocorrer através de uma ou duas



etapas de destilação, dependendo da composição do petróleo utilizado. Petróleos considerados pesados, que contem maior teor de asfalto, são tratados através da destilação a vácuo. Enquanto os petróleos considerados leves passam por um processo de destilação à pressão atmosférica, responsável por remover inicialmente as frações com menor temperatura de ebulição, como o gás natural, querosene e a nafta, e em seguida é realizada uma destilação a vácuo (SPEIGHT, 2016).

Figura 2: Esquema da obtenção de asfalto a partir do petróleo.



Fonte: CNT, (2019).

Entretanto, o cimento asfáltico também pode ser encontrado de forma natural, em lagos formados a partir da migração de depósitos de petróleo para a superfície (REDELIUS; SOENEN, 2015). Porém, foi o processo de destilação do petróleo que popularizou o seu uso como pavimento (REBELO et al., 2014).

### 2.1.1 Composição química do asfalto

O CAP é constituído majoritariamente, cerca de 90 a 95%, de hidrocarbonetos, enquanto os 5 a 10% restante são compostos de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, e em menores quantidades, metais unidos por ligações covalentes. Apesar de nenhum asfalto ter a mesma composição, a Tabela 1 apresenta a análise elementar média da maioria dos asfaltos (SPEIGHT, 2016).

De maneira geral, o asfalto é composto por hidrocarbonetos na forma de estruturas poli aromáticas contendo quantidades variadas de anéis fundidos e estruturas saturadas (REDELIUS; SOENEN, 2015a). A razão carbono/hidrogênio desses hidrocarbonetos é tipicamente de 1,5. Estando entre a razão carbono/hidrogênio dos alcanos saturados (aproximando-se de 2,0) e a das estruturas compostas por anéis aromáticos como o benzeno (1,0) (LITTLE et al., 2018b).

Tabela 1: Análise elementar comum dos asfaltos.

Carbono % (massa/massa)	80,0–84,5
Hidrogênio % (massa/massa)	9,8–10,8
Nitrogênio % (massa/massa)	0,2–1,2
Oxigênio % (massa/massa)	0,4–1,0
Enxofre % (massa/massa)	0,5–8,0
Níquel (ppm)	10–140
Vanádio (ppm)	7–1600
Ferro (ppm)	5–150
Sódio (ppm)	5–160
Cobre (ppm)	5–150
Manganês (ppm)	0–4,0
Cálcio (ppm)	1–350
Magnésio (ppm)	1–150

Fonte: adaptado de SPEIGHT (2016).

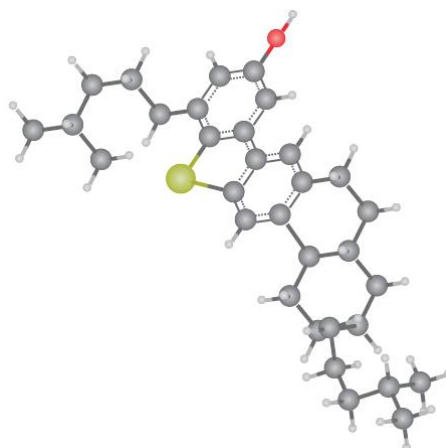
Além disso, convém salientar que a presença de substituintes formados por cadeias de hidrocarbonetos saturadas de diferentes comprimentos e diferentes padrões de substituição, possibilitam inúmeros isômeros. Sendo assim, quase nenhuma das moléculas encontradas no asfalto está presente em concentrações suficientemente grandes para que essas possam ser isoladas e identificadas (REDELIUS; SOENEN, 2015a).

Entretanto, hoje em dia considera-se que a estrutura do asfalto já é conhecida, mesmo que apenas cerca de 5% das moléculas presentes tenham sido isoladas ou identificadas. A maior parte do conhecimento sobre a matriz é proveniente de estudos realizados em componentes mais leves da destilação do petróleo. E a aproximação é feita levando-se em consideração que

a composição dos produtos de destilação do petróleo possui a mesma estruturação das moléculas, porém em tamanhos distintos. Característica responsável por gerar as diferentes temperaturas de ebulição das frações (REDELIUS; SOENEN, 2015a).

Sendo assim, estudos utilizando metodologias analíticas e modelos computacionais foram utilizados para indicar moléculas que podem estar presentes na matriz asfáltica. A Figura 3 apresenta uma estrutura molecular conveniente para a composição do asfalto, porém nunca isolada, cujo tamanho é grande o suficiente para ter o ponto de ebulição igual ao resíduo de destilação do asfalto. Além disso, contém anéis aromáticos e saturados, e o enxofre na forma de tiofenos, que é apontada como a forma do enxofre mais comum presente na matriz (REDELIUS; SOENEN, 2015a).

Figura 3: Estrutura hipotética do asfalto, em amarelo a representação de um átomo de enxofre em um anel tiofênico.



Fonte: REDELIUS; SOENEN (2015a).

É de comum acordo entre os pesquisadores que uma das principais características da matriz asfáltica é a heterogeneidade da sua composição, sendo essa constituída de uma elevada combinação de moléculas com tamanhos diferentes. De acordo com estudos utilizando GPC (cromatografia de permeação em gel, do inglês *Gel Permeation Chromatography*) o peso molecular médio do asfalto é  $2043,3 \text{ g.mol}^{-1}$  (QU et al., 2019).

Entretanto, é comum descrever o asfalto como uma mistura de diferentes compostos ou frações, porém na prática não há uma separação entre eles. Sendo o asfalto constituído de um contínuo de moléculas de hidrocarbonetos de elevada massa molecuras, tamanhos variados, com diferentes polaridades e graus de aromaticidade. Em que o tamanho dos hidrocarbonetos é

definido pelas condições de processamento dos óleos brutos, como o ponto de corte na torre de destilação a vácuo, e pelo tipo de petróleo utilizado (REDELIUS; SOENEN, 2015a).

Devido a essa diversidade molecular, é grande a variedade de interações intramoleculares presentes na matriz, entretanto a presença majoritária de hidrocarbonetos apolares faz com que as interações dispersivas predominem. Cabe salientar também a ocorrência de interações polares e ligações de hidrogênio provenientes da presença de heteroátomos mais eletronegativos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Além de interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos das moléculas não polares e anéis tiofênicos (REDELIUS; SOENEN, 2015a).

Mesmo que a quantidade de heteroátomos presente no asfalto seja pequena, próxima de 10%, sabe-se que eles têm grande influência nas propriedades e na identidade do material (SPEIGHT, 2016). Considerando os metais presentes na matriz asfáltica, esses são encontrados principalmente na forma de metaloporfirinas, derivadas da clorofila, bacterioclorofila e grupos heme da matéria orgânica que deu origem ao petróleo. Sendo assim, esses compostos são utilizados como biomarcadores para avaliar a origem do petróleo, as condições geotérmicas e de maturação (GIRALDO-DÁVILA et al., 2018). Já a presença de nitrogênio e enxofre é relacionada com a susceptibilidade de envelhecimento do ligante, uma vez que a presença desses favorece a incorporação de oxigênio na matriz, visto que os heteroátomos podem conduzir às associações inter e intramoleculares envolvendo pontes de hidrogênio (PETERSEN, 2009).

## 2.2 FRACIONAMENTO DO ASFALTO

É indiscutível que a diversidade de compostos presentes na matriz asfáltica torna sua caracterização química uma tarefa difícil. Wiehe e Liang (1996) relataram que o asfalto contém cerca de  $10E^5$  a  $10E^6$  moléculas diferentes, implicando que é impossível obter informações detalhadas sobre todos esses componentes químicos.

Portanto, a solução para viabilizar estudos qualitativos e quantitativos da matriz é o uso de abordagens reducionistas. Essas abordagens buscam fracionar a matriz em classes de compostos diferentes, baseando-se em características como solubilidade e interações com fases estacionárias distintas (READ; WHITEOAK, 2003a). As separações possibilitam não só o estudo das frações através de metodologias analíticas, como a cromatografia, mas também

possibilitam que sejam realizadas inferências sobre o comportamento do asfalto baseando-se nas propriedades das frações.

As informações obtidas através dos métodos de separação contribuem para o entendimento da natureza dos asfaltos, possibilitando tentativas de esboçar o desempenho do pavimento. O entendimento entre a relação da composição química com as propriedades físicas do material pode fornecer modelos de comportamento do pavimento, e métodos que preveem o desempenho do asfalto como pavimento (BRANTHAVER; HUANG, 2015).

A principal subdivisão da matriz asfáltica é entre dois grupos genéricos distintos: asfaltenos e maltenos. A precipitação dos asfaltenos é uma das metodologias de fracionamento mais simples aplicada aos asfaltos (READ; WHITEOAK, 2003b). A fração asfáltica é insolúvel em alcanos leves de cadeia linear, sendo assim, precipitada em solventes que vão desde o propano até o n-decano. Sendo os solventes n-pentano e n-heptano os mais utilizados para as separações (BRANTHAVER; HUANG, 2015).

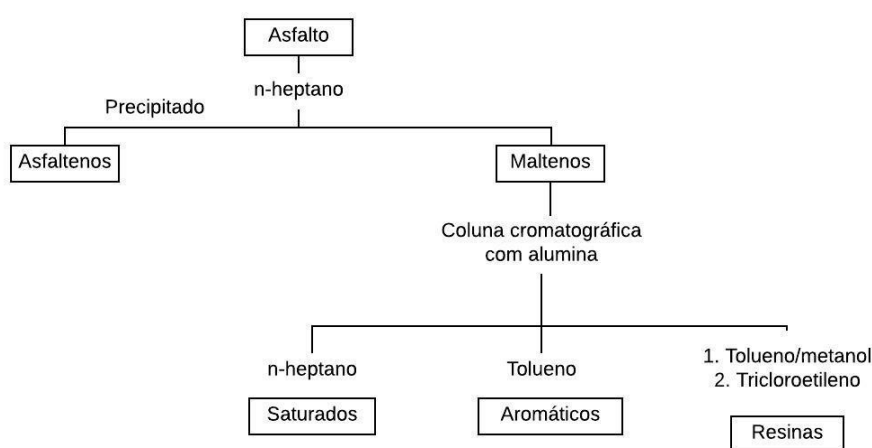
É importante salientar que a proporção de asfaltenos precipitada varia em função do solvente utilizado. A quantidade de asfaltenos diminui com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do solvente utilizado, visto que os parâmetros de solubilidade (uma medida do potencial de solubilidade) em alcanos aumentam de propano para n-decano (BRANTHAVER; HUANG, 2015; KHARRAT et al., 2007; SCHABRON; JR; SANDERSON, 2010). Pode-se encontrar diferentes normas técnicas para a precipitação de asfaltenos, dentre elas as ASTM D2006, ASTM D4124-9, ASTM D3279, e ASTM D6560. Cada norma utiliza diferentes solventes, tais como heptano, iso-octano e pentano, evidenciando a importância de indicar o solvente utilizado nas separações.

Após a separação entre asfaltenos e maltenos, essa última fração ainda pode ser separada em grupos mais específicos: as frações dos saturados, aromáticos e resinas. Essas quatro frações genéricas são conhecidas como as frações SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), e mesmo que estas não sejam frações bem definidas, visto que pode ocorrer uma sobreposição entre elas, esse fracionamento tem grande importância nos estudos da matriz asfáltica (READ; WHITEOAK, 2003b). Dentre os métodos de separação de asfalto disponíveis, a separação entre as frações SARA, descrita por Corbet em 1969 é a mais utilizada (LESUEUR, 2009a).

A separação original proposta por Corbett (1969) foi atualizada pela ASTM D4124-01, em que os asfaltenos são precipitados com n-heptano, e a fração maltênica é posteriormente separada utilizando colunas cromatográficas com alumina F-20 calcinada. A primeira fração

obtida, os compostos saturados, não são adsorvidos na coluna após a eluição com n-heptano. Em seguida a eluição é feita com tolueno, separando a fração dos aromáticos e naftênicos. A última eluição é realizada aumentando a polaridade do solvente através da adição de tricloroetileno, eluindo por fim as resinas. Um esquema da separação nas frações SARA de acordo com a ASTM D4124-01 pode ser visto na Figura 4. Na metodologia original proposta por Corbet (1969) o fracionamento era realizado utilizando benzeno como fase móvel, porém devido a sua toxicidade foi substituído por tolueno (ASTM D4124, 2001).

Figura 4: Esquema da separação do asfalto pelo método SARA, segundo ASTM D4124-01.



Fonte: Adaptado de GOODRICH; GOODRICH; KARI (1986).

As frações SARA se destacam por serem as frações mais conhecidas, sendo as mais utilizadas para realizar inferências sobre o comportamento dos asfaltos. A Tabela 2 apresenta um resumo das características químicas e físicas das frações SARA, bem como uma média da porcentagem dessas nas amostras virgens.

Tabela 2: Características das frações SARA.

Fração	Polaridade	Asfalto (%)	Característica	Cor
Saturados	Não polar	5-20	Óleo viscoso	Branco
Aromáticos	Não polar	40-65	Líquido viscoso	Marrom escuro
Resinas	Altamente polar	+/- 20	Sólido / semissólido	Marrom escuro
Asfaltenos	Altamente polar	5-25	Sólido	Preto ou marrom

Fonte: Adaptado de FERNANDEZ-GOMEZ (2013)

As principais características das frações são explicadas a seguir:

- **Asfaltenos:** são definidos como a fração insolúvel em alcanos leves como pentano, hexano e heptano, e solúvel em solventes aromáticos como tolueno e benzeno (ZUO; QU; SHEN, 2019). É a fração mais complexa do asfalto, de maior polaridade e com maior peso molecular. Sendo composta principalmente de moléculas aromáticas, com pequenas ramificações alifáticas, grupos funcionais com heteroátomos (SUBRAMANIAN; SIMON; SJÖBLOM, 2016) e metais na forma de metaloporfirinas em sua maioria compostas de Ni e V (PORTO et al., 2019). A fração asfáltica tem a tendência de formar agregados micelares, devido às interações intermoleculares, isto em posto, a definição da massa molar dos asfaltenos foi motivo de controversas por muito tempo, visto que o tamanho das moléculas dos asfaltenos em solução parece ser menor do que no asfalto bruto. Etima-se que seja da ordem de 750 g/mol (BADRE et al., 2006; MULLINS, OLIVER C; SABBAH, 2012). Entretanto o peso molecular da fração asfáltica pode variar consideravelmente com a fonte de petróleo e a metodologia utilizada para inferir o peso molecular. Acredita-se que métodos utilizando GPC superestimam o peso molecular dos asfaltenos, enquanto que o uso de espectroscopia de massas pode ser inexato devido a incompleta fragmentação e ionização da matriz (TANAKA et al., 2004). Os asfaltenos são considerados o principal componente estrutural do asfalto, e a quantidade dessa fração e o tamanho das estruturas micelares formadas por ela definem as principais propriedades do ligante. Quanto maior a quantidade de asfaltenos, mais rígido o ligante (WEI et al., 1996).

**Maltenos:** fração solúvel em alcanos leves, posteriormente subdivida em saturados, aromáticos e resinas. As proporções destas frações permitem que a composição química dos asfaltos possa ser relacionada com propriedades macroscópicas, e com as características do asfalto como pavimento (ASHOORI et al., 2017).

**Saturados:** são os componentes de menor peso molecular dos maltenos, compostos principalmente de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear e ramificadas. Esses são compostos apolares sem duplas ligações e cicloalcanos fundidos com diversas cadeias alifáticas laterais (GUZMÁN et al., 2017; PORTO et al., 2019).

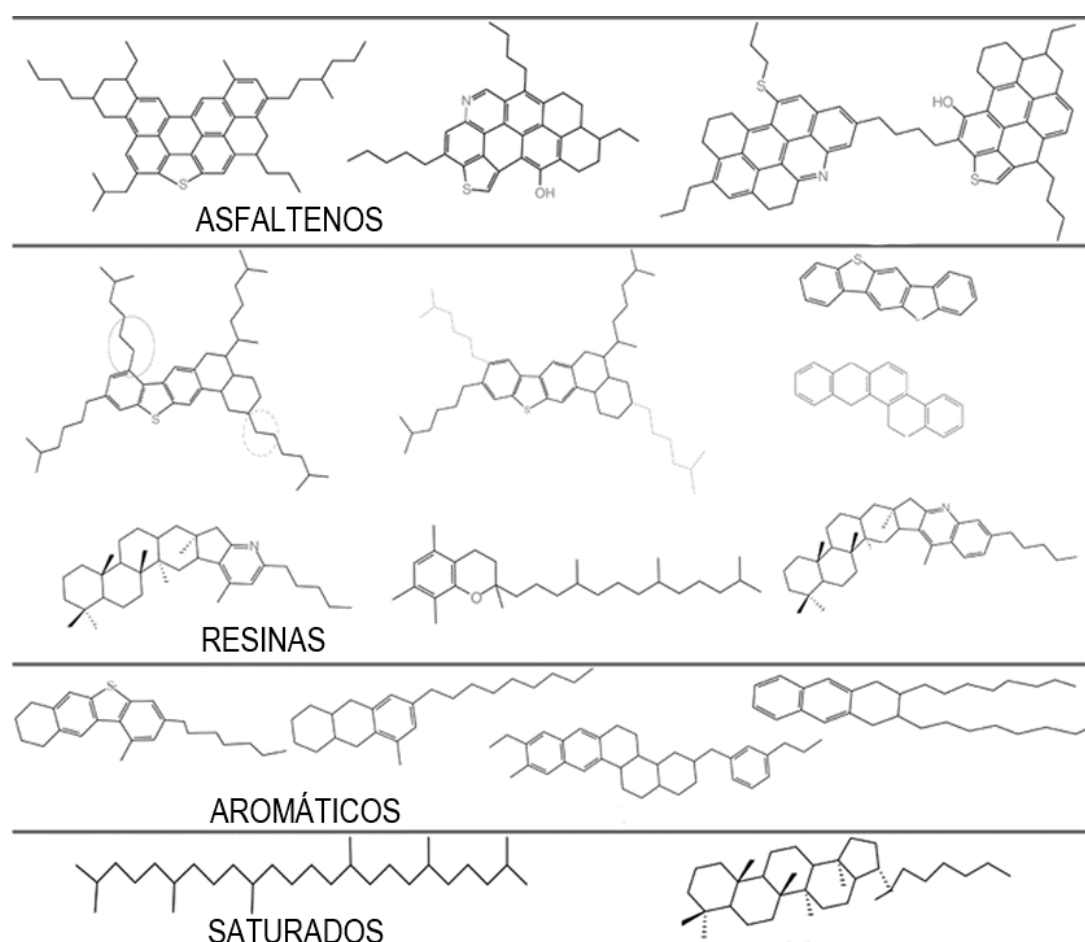
**Resinas:** compostos sólidos ou semissólidos, de composição semelhante aos asfaltenos, porém com menor peso molecular. São compostos polares, podendo apresentar polaridade superior do que a fração asfáltica, porém com menor quantidade de compostos aromáticos condensados (PORTO et al., 2019). Apresentam a maior quantidade de heteroátomos das frações (WOODS et al., 2008), e são responsáveis pela capacidade adesiva do asfalto,

possuindo grande importância como agentes dispersantes dos asfaltenos na estrutura do asfalto. As características do asfalto são fortemente influenciadas pela proporção de asfaltenos e resinas (KOOTIS; SPEIGHT, 1975). Cabe salientar, que a oxidação dos compostos presentes no asfalto durante o processo de envelhecimento acarreta em uma migração dos compostos das resinas para os asfaltenos, levando a um aumento desta fração (PETERSEN, 2009). Tais aspectos serão discutidos em capítulos seguintes.

**Aromáticos:** trata-se da fração majoritária dos asfaltos, sendo a fração mais viscosa de todas (CORBETT, 1969). Constituídos de anéis aromáticos e cadeias alquílicas e de cicloalcanos de baixo peso molecular, juntamente com a fração saturada são responsáveis pelas características plásticas do asfalto (PORTO et al., 2019).

A Figura 5, representa algumas moléculas cujas características se enquadram em cada uma das frações SARA, de acordo com as propriedades dessas.

Figura 5: Moléculas hipotéticas presentes nas frações SARA.



Fonte: Adaptado de WANG et al. (2015).



O uso do fracionamento SARA permite correlacionar as propriedades do asfalto com dados de composição química do material, a fim de prever o comportamento reológico e as tendências de endurecimento. Corbett em 1969 já propôs que se as diferentes proporções das frações conferem diferentes propriedades ao asfalto, o entendimento de como elas se relacionam pode ser utilizado para projetar e fabricar nas refinarias os ligantes com as propriedades de interesse (BRANTHAVER; HUANG, 2015; CORBETT, 1969).

Outra metodologia utilizada para se obter uma “impressão digital” do asfalto é a separação utilizando cromatografia em camada delgada com detecção por ionização de chama (TLC-FID, do inglês *Thin Layer Chromatography with Flame Ionization Detection*), que pode ser encontrada na forma de instrumento comercial, sendo chamado de método IATROSCAN. Uma alternativa que propõem uma rápida separação das frações SARA. Nessa, uma fina camada de pó de sílica é fundida em uma haste de quartzo que é acoplada a um detector FID (DALY, 2017). A separação das frações é realizada com n-heptano, tolueno e tetrahidrofurano. Cada um dos solventes faz com que diferentes tipos de compostos se movam ao longo das hastes a partir do local original (BRANTHAVER; HUANG, 2015).

Dentre as vantagens dessa metodologia, frente a separação proposta por Corbet, pode-se destacar menor tempo de análise, maior resolução, menor quantidade de amostra requerida e o uso de menores quantidades de solventes. Entretanto, a mesma ainda conta com baixa reprodutibilidade (MASSON; PRICE; COLLINS, 2001). Além disso, as frações SARA obtidas não podem ser utilizadas para outros ensaios, devido a pequena quantidade gerada durante a separação (WANG et al., 2019).

Além das metodologias citadas, que separam o asfalto em frações SARA, uma metodologia automatizada foi criada mais recentemente pela *Western Research Institute* (WRI), conhecida como SARA-AD, essa utiliza um sistema de fluxo contínuo para precipitar e redissolver as frações do asfalto baseando-se na solubilidade dessas em diferentes solventes (BOYSEN; SCHABRON, 2013). Embora seja utilizado um equipamento de HPLC, a separação dos asfaltenos não envolve mecanismos de adsorção cromatográfica. As separações são realizadas usando uma coluna de politetrafluoretileno (PTFE) moído, em que os asfaltenos são precipitados usando heptano, e redissolvidos usando uma série de solventes com polaridades crescentes (ciclohexano, tolueno e cloreto de metileno/metanol). A porção solúvel em heptano, os maltenos, passam por uma sequência de colunas cromatográficas compostas de esferas de vidro, sílica ligada a grupamentos aminopropil e sílica ativada (SCHABRON; JR; SANDERSON, 2010).

Ao fim da separação são obtidas as frações SARA usuais, porém a fração asfáltica ainda é separada entre a fração alquil altamente substituída, os asfaltenos aromáticos pericondensados menos substituídos e aromáticos pericondensados. Ao fim da separação, um detector de dispersão é utilizado para quantificar as frações, e um detector de absorvância registra as quantidades relativas de material aromático contida nas frações (BOYSEN; SCHABRON, 2013).

Uma vez que os protocolos das separações SARA utilizam diferentes solventes e meios de separação, as proporções das frações obtidas nas separações são diferentes, e não são necessariamente comparáveis. Através da metodologia automatizada SARA-AD, normalmente a fração dos compostos saturados é maior do que por outros métodos de separação (DALY, 2017).

Afora as separações em frações SARA, o asfalto também pode ser fracionado utilizando GPC, que separa as frações de asfalto de acordo com o tamanho das moléculas em soluções diluídas. O uso dessa metodologia para fracionamento de asfaltos deu-se início na década de 60, e demonstrou ser uma metodologia adequada para a separação principalmente de asfaltenos e maltenos. Os autores defendem ser uma metodologia mais eficiente do que a precipitação, visto que separações baseadas na precipitação em solventes proporcionam uma grande sobreposição de moléculas com diferentes pesos moleculares (ALTGELT, 1965).

O princípio da separação é baseado na capacidade das moléculas se mover pelos poros das colunas cromatográficas. As moléculas menores permeiam entre os caminhos da coluna, enquanto que as moléculas maiores passam através desses. Como consequência, as moléculas maiores eluem primeiro, enquanto que as menores levam mais tempo para eluir (LITTLE et al., 2018a). Idealmente a separação deve ser influenciada somente pelo tamanho das moléculas, sem interferências de outras características físico-químicas, como a polaridade (JENNINGS et al., 1993).

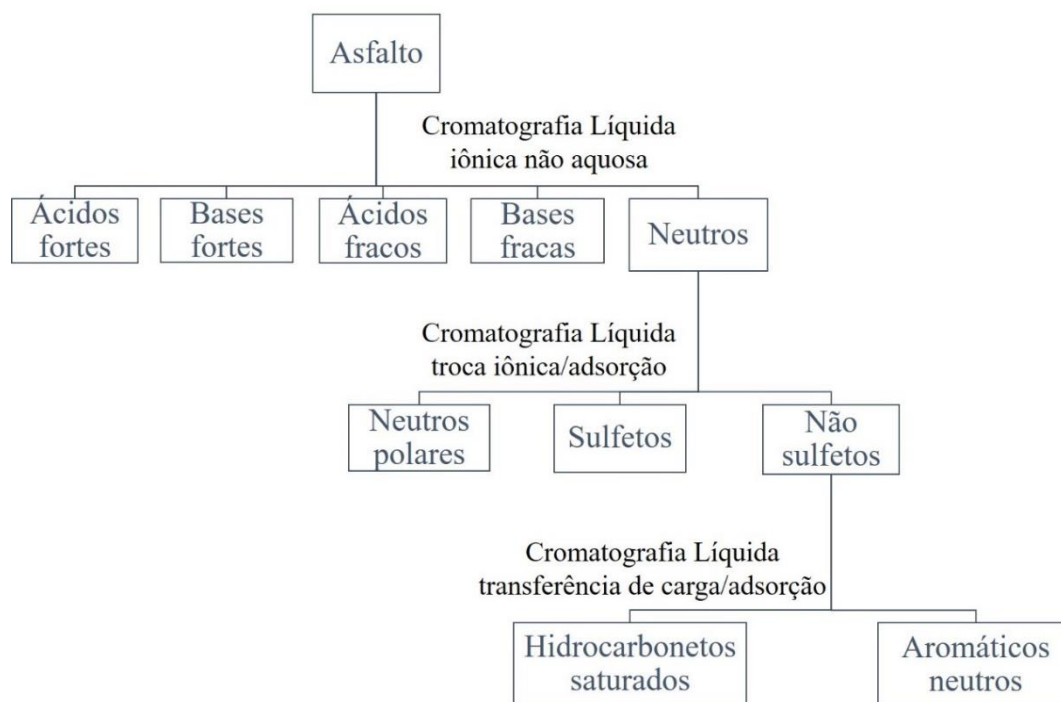
O método foi regulamentado pela ASTM D3953, e tem como resultado um cromatograma que representa o perfil da amostra em relação ao tamanho das moléculas que a compõem. Estudos utilizando GPC demonstraram que a performance do pavimento pode ser prejudicada em asfaltos que contém uma grande proporção de moléculas de maior peso molecular (BOWERS et al., 2014). Além disto, permitiram avaliar mudanças decorrentes do processo de envelhecimento da matriz, visto que esse altera a distribuição molecular, afetando as propriedades reológicas do material (LEE et al., 2008; YR; DN; FC, 1990; LEE et al., 2011).

Entretanto, os fracionamentos acima mencionados separam o asfalto em frações baseadas principalmente no conteúdo de hidrocarbonetos. Dessa forma outros autores propuseram métodos de fracionamento em que as frações obtidas são dependentes do conteúdo dos heteroátomos presentes nas amostras. Sendo assim, essas permitem um entendimento mais profundo da matriz, através de metodologias mais específicas. As principais metodologias dependentes do conteúdo de heteroátomos são o fracionamento proposto por Green e colaboradores (1984) e Payzant e colaboradores (1984).

A metodologia proposta por Green em 1984 foi inicialmente utilizada para separar combustíveis fósseis líquidos em frações ácidas, básicas e neutras através de cromatografia não aquosa de troca iônica. Em 1993 que essa metodologia foi adaptada para a análise de compostos de enxofre em matrizes asfálticas. Essa apresenta um procedimento detalhado para a ativação de resinas de troca iônica que separam o asfalto em 5 frações iniciais distintas, fração neutra, ácidos fortes, ácidos fracos, bases fortes e bases fracas. A fração neutra, constituída por compostos não polares, não interage com as colunas de troca iônica, passando sem ficar adsorvida. Os ácidos fortes são adsorvidos nas resinas aniônicas e as bases fortes são adsorvidas nas resinas catiônicas. A solução que passa pelas duas colunas não absorvidas é seca e redissolvida em ciclohexano, e novamente inserida em colunas contendo resinas aniônicas e catiônicas ativadas recentemente, separando as frações de ácidos fracos e bases fracas (GREEN et al., 1993).

A fração neutra é posteriormente separada em fração polar neutra, através de uma separação cromatográfica com colunas de paládio, e em sulfetos e não sulfetos, através de cromatografia de adsorção. A fração dos não sulfetos é posteriormente separada em hidrocarbonetos saturados e aromáticos neutros (GREEN et al., 1993). Um esquema da separação proposta por Green pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6: Esquema da separação do asfalto em compostos ácidos básicos e neutros, proposto por Green em 1993.

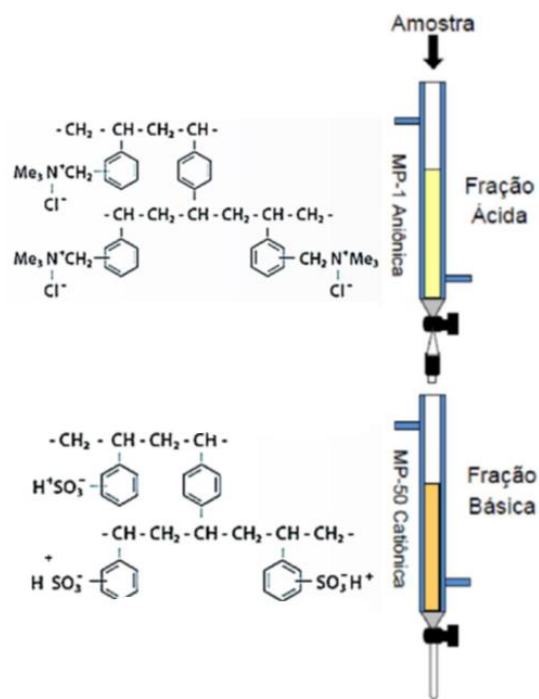


Fonte: Autora.

As frações polares (ácidas e básicas) concentram grupos funcionais como sulfóxidos e grupos pirrólicos, enquanto as cetonas são mais propensas a se concentrar nas frações um pouco menos polares, os ácidos e bases fracos. Já os ácidos carboxílicos se concentram na fração fortemente ácida e os fenóis em ambas frações ácidas (LITTLE et al., 2018a).

Claussen em 2013 adaptou a metodologia proposta por Green e colaboradores (1984), para o fracionamento de asfaltos brasileiros em frações ácidas, básicas e neutras. Nessa metodologia o asfalto é separado em asfaltenos e maltenos seguindo a ASTM D 4124, utilizando isooctano como solvente de precipitação dos asfaltenos. Em seguida as frações dissolvidas em ciclohexano são percoladas em duas colunas conectadas em sequência contendo as resinas aniônicas, do tipo MP-1 e catiônicas, do tipo MP-50. A fração neutra passa pelas colunas sem ficar retida, enquanto a fração ácida e básica interage com as colunas de troca iônica de carga oposta aos compostos contidos na fração. Essas frações são então recuperadas pela dessorção com reagentes ácidos ou básicos. Um fluxograma da separação proposta por Claussen 2013 pode ser visualizado na Figura 7.

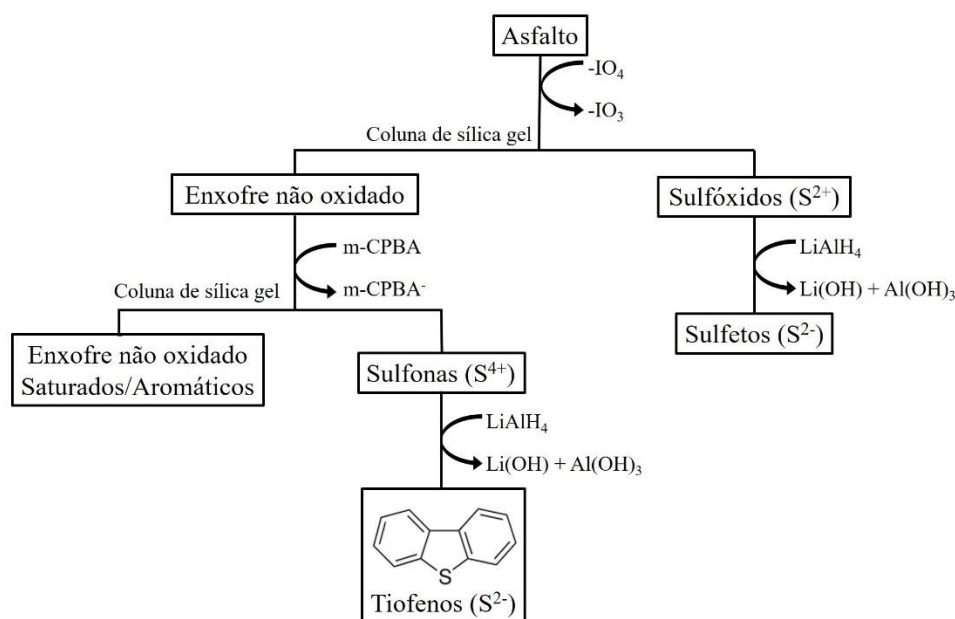
Figura 7: Fluxograma da metodologia de fracionamento proposta por Claussen 2013, que separa o asfalto em frações ácidas básicas e neutras.



Fonte: Adaptado de CLAUSSEN (2013).

Outra metodologia de fracionamento que considera a presença de enxofre nas frações é a metodologia proposta por Payzant, Mojelsky e Strausz em 1989, que separa as frações baseando-se na habilidade de oxidar seletivamente o átomo de enxofre no sulfeto ou tiofeno. Nessa, o asfalto é refluxado com um agente redutor (periodato de tetrabutilamônio), metanol e tolueno para que os sulfetos sejam oxidados a sulfóxidos. A amostra é então adicionada a uma coluna de sílica gel para separação dos compostos oxidados, os sulfóxidos dos compostos não oxidados. Os compostos oxidados são então reduzidos com hidreto de alumínio e lítio ( $\text{LiAlH}_4$ ) para a obtenção dos compostos na sua forma original, os sulfetos alifáticos. A fração dos compostos não oxidados é tratada com um agente redutor mais forte que o utilizado na primeira etapa, o ácido *m*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA), que é capaz de oxidar os tiofenos a sulfonas. Novamente, a amostra é adicionada a uma coluna de sílica gel que separa as sulfonas dos compostos aromáticos. A fração das sulfonas é tratada com hidreto de alumínio e lítio para reestabelecer os compostos tiofênicos (PAYZANT; MOJELSKY; STRAUSZ, 1989). A Figura 8 apresenta um esquema da separação dos compostos segundo a metodologia descrita.

Figura 8: Esquema da separação proposta por Payzant, baseada em reações de oxidação do enxofre.



Fonte: Autora.

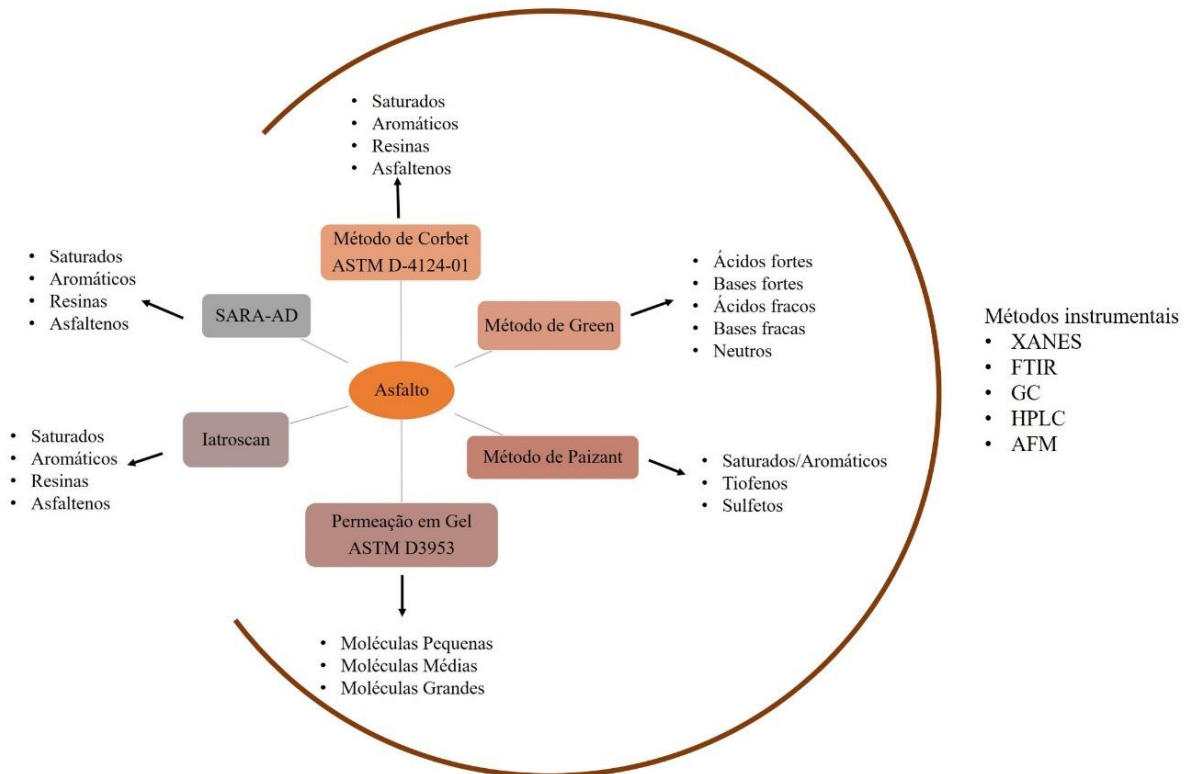
A metodologia de Payzant, Mojelsky e Strausz (1989) foi utilizada para o fracionamento de asfaltos brasileiros para a especiação de enxofre e estudo da influência do envelhecimento nessas frações. Foi possível identificar uma diminuição do enxofre da fração tiofênica e um aumento no percentual da fração sulfetos alifáticos e aromáticos saturados após a aplicação de métodos de envelhecimento forçados (DE CARVALHO et al., 2016).

De maneira geral, os métodos disponíveis para o fracionamento de asfaltos representam uma alternativa para lidar com a complexidade da matriz. As frações resultantes podem representar meios de explicar o comportamento do material, e relacionar com suas características reológicas. Podendo ser relacionadas com a composição química e representar um meio de entender as razões das mudanças na composição do material durante o uso do asfalto como pavimento e seu envelhecimento. Convém salientar que cada metodologia gera quantidades distintas das frações, que muitas vezes não podem ser comparadas entre elas.

Um esquema das principais metodologias de fracionamento de asfaltos pode ser visualizado na Figura 9. Além disso, outra vantagem das separações é a possibilidade de combinar as frações com técnicas instrumentais, como HPLC, XANES (Espectroscopia de absorção de raios X, do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*) FTIR (Espectroscopia

no infravermelho do inglês *Fourier Transform Infrared*), AFM (microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*), FRX-ED. Deste modo, pode-se expandir o entendimento da composição destas frações, através de um conhecimento molecular dessas (SILVEIRA, 2018).

Figura 9: Esquema das principais metodologias de fracionamento de asfaltos e métodos instrumentais utilizados para caracterizar as frações.



Fonte: Adaptado de Silveira (2018).

### 2.3 MODELOS ESTRUTURAIS

Durante os anos, vários modelos estruturais foram propostos para tentar explicar os arranjos que formam a estrutura molecular do asfalto, a fim de elucidar o comportamento do material. O entendimento de como essas frações estão organizadas dentro da estrutura do asfalto é de suma importância para entender as implicações nas propriedades do material, e a influência na performance desse como pavimento (LI; GREENFIELD, 2014). Além disso, os modelos de organização têm sido propostos a fim de explicar a precipitação dos asfaltenos. Uma vez que esse processo é um obstáculo durante a produção do asfalto, e pode ser responsável por entupir

reservatórios e equipamentos, aumentando custos operacionais, e reduzindo a permeabilidade dos reservatórios de petróleo (AGRAWALA; YARRANTON, 2001).

Do ponto de vista químico e físico químico, a modelagem da estrutura molecular do asfalto é desafiadora, pois o sistema não é constituído por um composto dominante. Na realidade, a matriz é composta por uma diversidade de moléculas que contam com estruturas de diferentes pesos moleculares, grupos funcionais e organização. Assim, torna-se difícil prever as interações inter e intramoleculares que ocorrem no material (LI; GREENFIELD, 2014). Alguns dos principais modelos propostos são, o modelo coloidal, modelo de associação e o modelo de solubilidade, que serão brevemente explicados a seguir.

- **MODELO COLOIDAL**

Um dos primeiros modelos estruturais foi descrito em 1914 por Rosinger, e sugere que os asfaltos possuem uma estrutura coloidal, formada por micelas de asfaltenos suspensos na fração dos maltenos. Esse modelo passou por várias atualizações, porém a ideia de estrutura coloidal permanece até hoje (LESUEUR, 2009a).

O modelo coloidal trata o asfalto como uma mistura heterogênea formada por uma dispersão coloidal de asfaltenos na matriz oleosa de maltenos, que é composta pelas resinas, os saturados e os aromáticos (PFEIFFER; SAAL, 1940). Nesse modelo, os asfaltenos em suspensão encontram-se na forma de micelas, que permanecem unidas por meio das interações entre os elétrons  $\pi$  das moléculas aromáticas condensadas que as compõem. As resinas atuam como agentes surfactantes, criando uma camada de solvatação, a qual estabiliza o meio coloidal através da adsorção na superfície das micelas (LESUEUR, 2009a). O termo agente peptizador também é encontrado para descrever o comportamento das resinas no meio (YEN; ERDMAN; POLLACK, 1961).

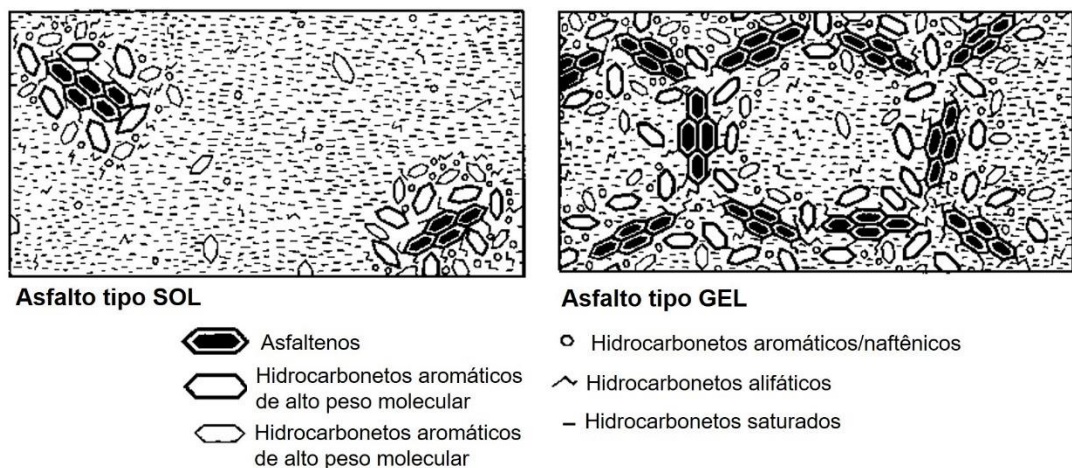
De acordo com o modelo em questão, a precipitação dos asfaltenos é controlada pela proporção entre resinas circundando o meio asfáltico. Em síntese, quando a concentração de resinas diminui, as micelas de asfaltenos se aglomeram até o ponto em que estas precipitam (AGRAWALA; YARRANTON, 2001; ORTEGA-RODRÍGUEZ et al., 2003). Estudos de Yen em 1960, propõem a existência de três unidades de asfaltenos, os aglomerados, formados pela união das micelas, que por sua vez são constituídas de várias moléculas. Porém, essas afirmações são apenas hipotéticas, e não foram comprovadas experimentalmente (LESUEUR, 2009).



Características reológicas dos asfaltos foram explicadas a partir desse modelo por Pfeiffer e colaboradores em 1940, que aprimoraram o modelo coloidal e passaram a diferenciar o asfalto em tipo SOL e tipo GEL. Asfaltos do tipo SOL, são aqueles que possuem proporções suficientes de resinas e asfaltenos, para que a fração asfáltica fique completamente dispersa, portanto, sem interação entre ela mesma (LESUEUR, 2009). Nesses casos, diz-se que o asfalto apresenta comportamento newtoniano. No pavimento, tais características implicariam em um ligante mais flexível, porém sujeito a deformações permanentes (CRAVO, 2016). Por outro lado, os asfaltos do tipo GEL possuem a fração asfáltica interligada entre ela, formando um tipo de esqueleto asfáltico (LESUEUR, 2009; YU et al., 2019). Nesses casos, a proporção de asfaltenos é maior do que a fração maltênica, e apresenta comportamento não-newtoniano, do tipo elástico. No pavimento estas características são traduzidas por um asfalto quebradiço. Sendo assim, os asfaltos ideais para serem usados na pavimentação apresentam comportamento intermediário, chamado de SOL-GEL, ou viscoelástico (CRAVO, 2016).

A Figura 10 apresenta uma representação esquemática dos asfaltos tipo SOL e tipo GEL, em que se pode diferenciar o asfalto tipo SOL, com maior proporção de resinas, em que a fração asfáltica está dispersa no meio. Enquanto o asfalto tipo GEL apresenta um esqueleto asfáltico durante toda dimensão do asfalto (CRAVO, 2016).

Figura 10: Representação esquemática dos asfaltos tipo SOL e tipo GEL.



Fonte: Adaptado de READ; WHITEOAK (2003).

A interpretação do asfalto em ligantes do tipo SOL e GEL está de acordo com resultados já conhecidos. Em que os asfaltos com maior teor de asfaltenos e menor teor de aromáticos são mais “macios” do que asfaltos com menor teor de asfaltenos, mesmo com o conteúdo de resinas e aromáticos semelhantes (LESUEUR, 2009a).

Entretanto, alguns pesquisadores descartam esse modelo, pois uma estrutura de GEL resultaria em uma tensão de escoamento ou um platô de módulo versus temperatura e frequência. Características que não foram observadas para os asfaltos usados na pavimentação. Em contrapartida, os defensores do modelo coloidal acreditam que esse ainda é o modelo que melhor descreve os resultados experimentais de uma ampla variedade de experimentos reológicos, de cinética e de envelhecimento bem como as propriedades térmicas dos ligantes (LESUEUR, 2009b).

Baseando-se nesse modelo de organização micelar dos asfaltos, Gaestel et al. (1971) criaram um índice de estabilidade coloidal (IC), também conhecido como índice de Gaestel, que divide os elementos que dispersam a matriz pelos elementos que ficam dispersados. Um índice coloidal maior significa que os asfaltenos estão mais dispersos na matriz, ou seja, o asfalto possui características mais moles, do tipo SOL (LOEBER et al., 1998; YU et al., 2019).

De acordo com a equação proposta para o cálculo do IC, apresentada abaixo, a fração maltênica é dividida em floculantes, fração responsável por causar a floculação dos asfaltenos, e agentes peptizantes, responsáveis pela dispersão desses, tendo papel de agente surfactante. Em relação as frações SARA, apenas uma parte da fração aromática atua como peptizante, portanto sua contribuição deveria estar dividida entre o numerador e denominador da equação. Porém para termos práticos a aproximação é amplamente aceita (MANGIAFICO et al., 2016).

$$IC = \frac{\text{Asfaltenos} + \text{floculantes}}{\text{agentes peptizantes}} = \frac{\text{saturados} + \text{asfaltenos}}{\text{aromáticos} + \text{resinas}}$$

De acordo com o índice de estabilidade coloidal, quanto menor for o valor de IC, maior deve ser a estabilidade dos asfaltenos no asfalto (WANG et al., 2019). A faixa de IC encontrada para a maioria dos asfaltos varia de 0,5 a 2,7. Em que para resultados de  $IC > 1,2$ , o asfalto apresenta caráter GEL. Resultados de  $IC < 0,7$  são característicos de um asfalto com caráter SOL (LESUEUR, 2009).

A grande maioria dos trabalhos realizados correlacionando a reologia com aspectos químicos considera o modelo coloidal para explicar o comportamento do material, utilizando o parâmetro da estabilidade coloidal. Redelius (2006), afirma que o modelo coloidal é o mais

utilizado para explicar o comportamento do asfalto, visto que esse é de mais fácil entendimento. Entretanto, durante os anos muitos estudos questionam a existência da estrutura micelar nos asfaltos.

Através de modelos computacionais moleculares as interações entre as frações SARA foram investigadas, e o arranjo que apresentou maior estabilidade estava de acordo com o enunciado pela teoria dos coloides, em que os asfaltenos estariam envoltos pela fração maltênica. No entanto, algumas moléculas das resinas podem se misturar com a fração aromática, pois conforme o modelo utilizado ambas apresentaram estruturas semelhantes (WANG et al., 2015).

Supondo que o modelo coloidal seja válido para explicar o arranjo molecular do asfalto, as quantidades relativas das frações SARA são suficientes para fornecer uma ideia das características do asfalto entre tipo SOL e GEL. A fração saturada compreende a maior parte do componente solvente do asfalto, enquanto que os asfaltenos compreendem a maior parte do componente disperso. Já a fração aromática e as resinas são responsáveis por melhorar a capacidade de dispersar os asfaltenos. Sendo assim, quanto maior as quantidades das frações de saturados e asfaltenos em um asfalto, em comparação com as outras duas frações, menos “compatível” será o asfalto, ou seja, com maior característica GEL. Alternativamente, asfaltos do tipo SOL, ou “compatíveis”, terão quantidades maiores de aromáticos e resinas, e essas compatibilidades relativas serão refletidas nas propriedades físicas do ligante (BRANTHAVER; HUANG, 2015).

#### • MODELO DE ASSOCIAÇÃO

Entretanto, a aceitação do modelo coloidal não é unânime, e alguns pesquisadores preferem descrever o asfalto através de um modelo de associação, que sugere que a melhor forma de caracterizar asfaltenos e resinas é através de uma distribuição única de componentes auto associáveis, formando agregados mistos (AGRAWALA; YARRANTON, 2001; GARCIA et al., 2007)(GARCIA et al., 2007).

Diferente do modelo coloidal, o modelo de associação não considera as resinas como agentes peptizadores, mas sim como parte do agregado asfaltenos/resinas (MERINO-G et al., 2007). Esse modelo é explicado de modo análogo a polimerização linear, e considera um oligômero asfaleno/resina, ou seja, considera que se formem agregados do tipo poliméricos que contém ambas espécies (AGRAWALA; YARRANTON, 2001).

Nesse modelo, os asfaltenos atuam como moléculas livres em solução e os heteroátomos e aglomerados aromáticos que a constituem atuam como sítios ativos, considerados propagadores de uma reação de polimerização. Sendo assim, os asfaltenos podem se auto associar, por meio dos vários sítios ativos. Enquanto que as resinas possuem apenas um sítio ativo e são consideradas terminadoras da reação de polimerização, em que o sítio ativo único se liga a apenas uma molécula (AGRAWALA; YARRANTON, 2001).

Os sítios ativos dos asfaltenos interagem entre si através de associações para formar agregados, os quais interagem também com as resinas, formando agregados mistos (MERINO-G et al., 2007). Diferente do modelo coloidal, os agregados nesse caso são macromoléculas formadas por resinas e asfaltenos e a precipitação é decorrente de uma transição de fases (AGRAWALA; YARRANTON, 2001).

De acordo com esse modelo, as ligações químicas formadas entre as espécies no asfalto podem variar consideravelmente, tendo em vista a variedade de grupos funcionais encontrados nas frações. Tais ligações podem ser do tipo aromáticas, interações ácido base, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals (AGRAWALA; YARRANTON, 2001).

Convém salientar que esse modelo está de acordo com a natureza química da fração asfáltica e das resinas. Uma vez que ambas são semelhantes, porém a primeira contém maior conteúdo de heteroátomos e anéis aromáticos e maior peso molecular, sendo assim possui maior capacidade de fazer ligações do que as resinas (AGRAWALA; YARRANTON, 2001).

- **MODELO DE SOLUBILIDADE**

Outro modelo que busca explicar o comportamento dos constituintes do asfalto, é baseado em parâmetros de solubilidade de Hansen (conhecido como *Hansen solubility parameter*), criado por Redelius. Esse desconsidera o modelo micelar, e considera que a fração asfáltica se encontra dissolvida na fração maltênica. Através desse, seria possível prever a estabilidade do asfalto frente a diferentes modificadores poliméricos (REDELIUS, 2004).

O modelo micelar, descrito anteriormente considera que os asfaltenos formem micelas dispersas na fração maltênica, portanto, as frações são imiscíveis entre si. Porém, ensaios de solubilidade realizados por Redelius, não mostram diferenças significativas na solubilidade entre maltenos e asfaltenos. Portanto, se as duas frações têm características de solubilidade semelhantes, as duas frações são miscíveis entre si, descartando o modelo micelar (REDELIUS, 2006). Assim, esse modelo leva em consideração interações moleculares do tipo polares,

interações dispersivas e pontes de hidrogênio, criando assim um sistema tridimensional de coordenadas baseadas nos parâmetros de solubilidade de Hansen (REDELIUS, 2000). Estudos com asfalto venezuelano mostram que as interações polares nos asfaltenos são muito menores do que na fração maltênica, porém as interações por pontes de hidrogênio e forças dispersivas são mais expressivas na fração asfáltica (REDELIUS, 2004).

## 2.4 ENVELHECIMENTO

Uma das principais razões para entender a química do asfalto é compreender como se dá o processo de envelhecimento do pavimento. Sabe-se que durante o tempo de serviço do pavimento ele passa por modificações em sua estrutura, que são responsáveis por sua deterioração e diminuição do tempo de vida útil. Estudos já demonstraram que as causas do envelhecimento estão relacionadas com fatores intrínsecos e extrínsecos. Sendo os primeiros associados a espessura do pavimento e as características dos agregados (PETERSEN, 1984; REBELO et al., 2014b), a composição química do asfalto, bem como a quantidade de heteroátomos presentes (CARVALHO et al., 2016). Enquanto que os fatores extrínsecos dizem respeito as condições externas nas quais o asfalto é exposto durante seu uso, como a temperatura de aplicação, umidade e as condições climáticas (FERNANDEZ-GOMEZ, 2013). A interação desses parâmetros é responsável pelas mudanças físicas, químicas, mecânicas e reológicas que ocorrem no pavimento (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a).

Entender como este processo ocorre é de fundamental importância para melhorar as condições dos pavimentos utilizados. Uma vez que as modificações químicas que ocorrem no asfalto durante o processo de envelhecimento afetam suas propriedades mecânicas (REBELO et al., 2014b). Como resultado, o pavimento se torna menos resistente, com maior propensão a buracos, rachaduras e deformações, que são responsáveis por diminuir a segurança das vias, e conseqüentemente são a causa de inúmeros gastos em manutenção (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014b). Além disso, as más condições das vias aumentam o tempo das viagens, afetando o tempo e os gastos com o transporte de cargas no país, interferindo negativamente no custo dos produtos para os consumidores (CNT, 2019). Em 2021, 52,2% dos trechos pavimentados no Brasil, apresentavam problemas no pavimento (CNT, 2021), portanto melhorar as condições da pavimentação é de suma importância para o crescimento do país.

Sabe-se que o envelhecimento do asfalto ocorre por 3 diferentes mecanismos:

(1) volatilização de componentes leves: ocasionada pelas elevadas temperaturas nas quais os asfaltos são produzidos, armazenados, transportados e aplicados, tendo como principal consequência a diminuição do peso do asfalto devido a evaporação (CLAUSSEN, 2017; PETERSEN, 2009; READ; WHITEOAK, 2003b);

(2) oxidação durante o uso como pavimento: reações com o oxigênio atmosférico são responsáveis pela introdução de compostos polares e oxigenados na matriz, causando o aumento das interações moleculares. Tendo como principal consequência o endurecimento do ligante (PETERSEN, 2009);

(3) endurecimento estérico: atribuído a cristalização de compostos na matriz, e a reorientação das moléculas frente as mudanças de temperatura. É responsável pela diminuição da viscosidade do asfalto, e diminuição do volume (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a; READ; WHITEOAK, 2003b).

Desses processos citados, a oxidação e a volatilização dos compostos são mudanças químicas, portanto irreversíveis, enquanto que o endurecimento é oriundo da reorganização das moléculas na estrutura, portanto pode ser revertido através do aquecimento do asfalto ou trabalho mecânico (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a).

Acredita-se que a oxidação do asfalto é a maior responsável pelas alterações químicas que ocorrem na matriz, visto que os produtos formados alteram o delicado balanço composicional do asfalto (PETERSEN, 2009). Durante o processo de oxidação as moléculas orgânicas presentes reagem com oxigênio atmosférico e com a radiação ultravioleta (UV), fatores que atuam inserindo oxigênio nas estruturas moleculares. Esse processo ocorre inicialmente na superfície do pavimento, levando a formação de rachaduras, que por sua vez facilitam a penetração do ar nas camadas mais internas do asfalto, afetando assim toda a estrutura do asfalto. Estudos demonstram que a oxidação penetra até 15 mm abaixo da camada superficial do asfalto (MARTÍNEZ; CAICEDO, 2005), e esse processo ocorre naturalmente durante a vida útil de um pavimento (FERNANDEZ-GOMEZ, 2013).

Além disso, a radiação ultravioleta também tem a capacidade de alterar as propriedades do asfalto. Uma vez que possui energia suficiente para produzir radicais livres, especialmente em anéis aromáticos e ligações insaturadas, que por sua vez são responsáveis por promover reações em cadeia que podem quebrar ligações ou reagir criando novas moléculas. Além disso, os radicais livres combinam-se com o oxigênio do ambiente formando agentes oxidantes fortes (radicais hidróxil) que promovem a oxidação de grupos funcionais na superfície do asfalto,

como grupos fenólicos, aromáticos poli nucleares, sulfetos, cetonas, ácidos carboxílicos entre outros (PETERSEN, 2009).

Estudos de espectroscopia no infravermelho demonstram que as principais funcionalidades químicas formadas durante o envelhecimento são anidridos, cetonas, ácidos carboxílicos e sulfóxidos (SIDDIQUI, 1999a; FERNÁNDEZ-GÓMEZ 2014; MCLEAN 1997). Enquanto que os ácidos carboxílicos ocorrem naturalmente no asfalto, mas aumentam sua proporção com o envelhecimento oxidativo, os grupos sulfóxido são facilmente formados através da oxidação dos anéis sulfeto e tiofeno presentes no asfalto (SIDDIQUI; ALI, 1999a). Como o grupamento sulfóxido apresenta uma banda de fácil diferenciação no IR, próximo a  $1000\text{ cm}^{-1}$  (MILL, et al. 1992), esse tem sido utilizado para medir a extensão do envelhecimento de curto e longo prazo nas amostras (CARVALHO et al., 2015; FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014b; PETERSEN, 1984).

Entretanto, estudos sobre as transformações químicas durante o envelhecimento do asfalto demonstram que o envelhecimento oxidativo converte apenas alguns sulfetos em sulfóxidos, portanto quantificar apenas o aumento do sinal dos sulfóxidos nas bandas do IR não quantifica a extensão absoluta das espécies de enxofre que participam dos processos de envelhecimento (MILL, et al. 1992). Além disso, a ruptura de ligações em compostos de enxofre também foi proposta como resposta aos processos de envelhecimento, levando a diferentes espécies de enxofre (CARVALHO et al., 2016). Assim, mudanças nas concentrações de outros grupos funcionais de enxofre, além de sulfóxidos, devem ser igualmente investigadas durante o envelhecimento (CARVALHO et al., 2015; GREENFIELD et al., 2015).

Considerando a presença de grupos sulfurados, os sulfetos de alquila próximos a anéis aromáticos são consideradas as principais estruturas a sofrer oxidação durante o envelhecimento oxidativo (MCLEAN; KILPATRICK; CAROLINA, 1997; PETERSEN, 1984, 2009). Sendo esse mecanismo de oxidação predominante em asfaltos com elevado teor de enxofre (PETERSEN; HARNSBERGER, 1998). Enquanto que a formação dos grupos funcionais cetonas ocorre principalmente através da oxidação de carbonos benzílicos em cadeias ligadas a anéis aromáticos condensados, compostos presentes principalmente na fração aromática da separação SARA (SIDDIQUI; ALI, 1999a).

As alterações químicas ocasionadas pelo envelhecimento influenciam a distribuição das frações do asfalto, devido as alterações da solubilidade das mesmas, alterando por consequência o balanço entre as frações (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a). Em geral é percebida uma

migração dos compostos das frações menos polares para frações mais polares, devido a incorporação de oxigênio nas moléculas (PETERSEN 2009).

Considerando as frações SARA, compostos da fração aromática tem suas características alteradas, fazendo com que ocorra uma migração para a fração das resinas, e estas migram para a fração asfáltica (PETERSEN, 1984, 2009; QI; WANG, 2004; SIDDIQUI; ALI, 1999a). Alterações que são resultado da transformação de moléculas de maior tamanho e maior polaridade, e pela formação de novos grupos funcionais, como carbonilas e sulfóxidos (LESUEUR, 2009; QI et al., 2009; QI; WANG, 2004; SIDDIQUI; ALI, 1999B). Essas alterações provocam mudanças no índice coloidal do asfalto, que demonstra um endurecimento da matriz asfáltica (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a). Além disso, a conversão de saturados e aromáticos em resinas foi relacionada com o envelhecimento a curto prazo, enquanto que a conversão de resinas em asfaltenos foi relacionada com o envelhecimento a longo prazo (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014b).

Quanto as frações obtidas pela separação proposta por Claussen (2013), o envelhecimento do asfalto leva a um aumento das frações ácidas (FA) e básicas (FB), e uma diminuição da fração neutra (FN) tanto nos asfaltenos como nos maltenos. Essas mudanças se devem ao aumento dos compostos polares, que conferem uma maior reatividade ao asfalto (CARVALHO et al., 2015).

Utilizando o fracionamento com GPC, resultados demonstram que o envelhecimento altera o tamanho das moléculas do asfalto. Ocorrendo um aumento da fração de moléculas grandes, que pode ser resultado da associação de pequenas moléculas. Como consequência a viscosidade e a dureza das amostras também aumentam, fatores que podem ser responsáveis por diminuir o tempo de vida útil do pavimento (LEE et al., 2008; XU; WANG, 2017). Além disso, com o aumento do tamanho das moléculas, ocorre um aumento da resposta elástica que é mais rápida que a resposta viscosa. Como resultado ocorre uma redução da viscosidade do asfalto e diminuição do ângulo da fase, acompanhados de um aumento da viscosidade e do módulo complexo. Aspectos que alteram significativamente as propriedades reológicas do asfalto (FERNANDEZ-GOMEZ, 2013).

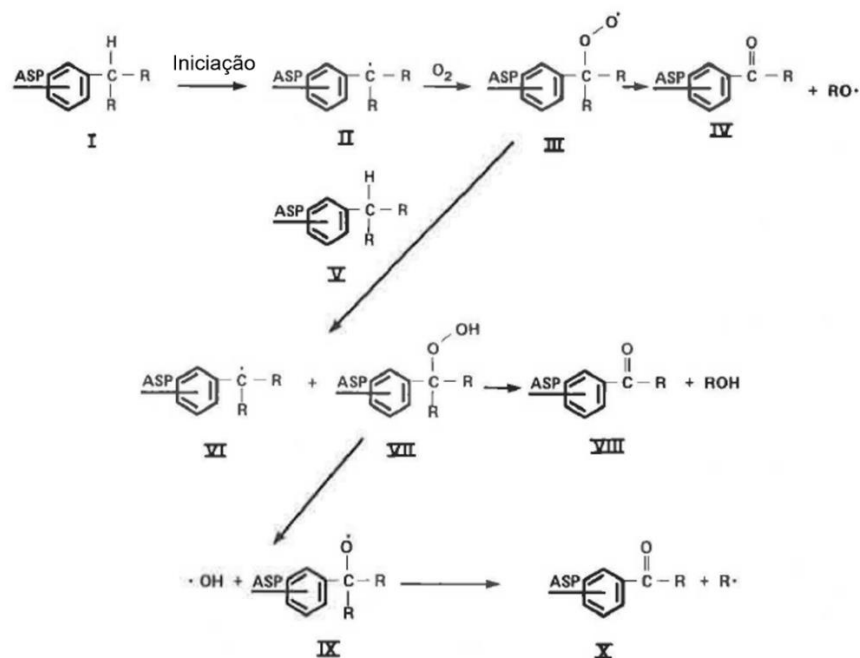


### 2.4.1 Reações envolvidas no processo de envelhecimento

Devido à complexidade do asfalto, o mecanismo envolvido no envelhecimento não pode ser descrito como um único processo químico, mas sim por várias reações simultâneas e independentes que ocorrem em vários locais nas moléculas de asfalto (MILL et al., 1992). Dessa maneira é difícil prever quais reações estão envolvidas e quais as moléculas que participam do processo. Portanto, para entender o processo, pesquisadores vem utilizando compostos hipotéticos como modelos e simulações computacionais (XU; WANG, 2017).

Petersen (1984) propõe um esquema simplificado e generalizado para a oxidação das porções de hidrocarbonetos no asfalto, no qual as cetonas são mostradas como o principal grupo funcional formado, em concordância com resultados de outros trabalhos. A Figura 11 apresenta o mecanismo proposto, em que R representa um átomo de hidrogênio ou um substituinte alquil. A reação tem início com a abstração de um átomo de hidrogênio ligado a um carbono benzílico (I), formando um radical livre (II). Esse reage com o ar atmosférico formando um radical peróxido (III), que rapidamente se decompõem formando uma cetona (VI), ou abstrai um átomo de hidrogênio do carbono benzílico (V) de outra molécula vizinha formando um hidroperóxido (VII). O radical livre formado pode então reagir com o oxigênio atmosférico reiniciando o processo. Visto que o hidroperóxido é muito instável, esse pode se decompor formando uma cetona (VIII) ou um radical alcóxi (IX). Esse último por sua vez se decompõe formando uma cetona.

Figura 11: Esquema simplificado para a oxidação das porções de hidrocarbonetos no asfalto.

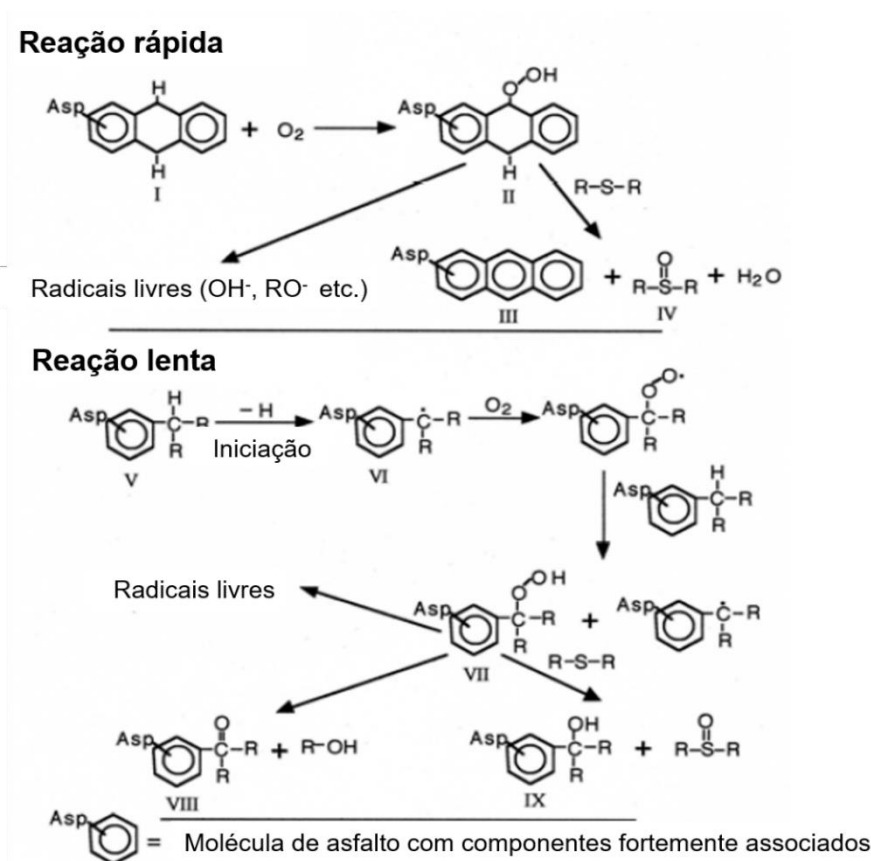


Fonte: Adaptado de PETERSEN (1984).

Anos mais tarde Petersen e Glaser (2011) propuseram um esquema com reações químicas envolvendo a formação de cetonas e sulfóxidos, e levantaram a formação de álcoois como outro grupo funcional responsável pelo envelhecimento do ligante (Figura 12). Em um primeiro momento, o oxigênio reage diretamente com hidrocarbonetos reativos, formando um hidroperóxido (II), reação essa que não necessita catalisador, não tem período de indução e já havia sido representada em estudos antigos (KNOTNERUS, 1972). O hidroperóxido formado é altamente reativo e pode se decompor formando radicais livres ou reagir com alquil ou aril sulfetos, levando a formação de sulfóxidos. Esta reação rápida também é responsável por aromatizar o precursor peridroaromático (I), aumentando assim a aromaticidade da matriz.

Em um segundo momento, a reação mais lenta, responsável pelo envelhecimento a longo prazo do pavimento é descrita. Em que um iniciador, como um radical livre, é formado com a abstração de um átomo de hidrogênio ligado a um carbono benzílico (V), do mesmo modo que na Figura 12. O radical livre formado (VI) reage com o oxigênio atmosférico formando um hidroperóxido que pode reagir de diversas maneiras, dependendo das características do asfalto, como o conteúdo de enxofre, a mobilidade molecular, e variáveis externas como temperatura e oxigênio disponível. Entretanto, as rotas mais importantes levam a formação de cetonas e sulfóxidos (PETERSEN; GLASER, 2011).

Figura 12: Esquema com possíveis reações químicas ocorridas no envelhecimento que levam a formação de cetonas, sulfóxidos e álcoois.

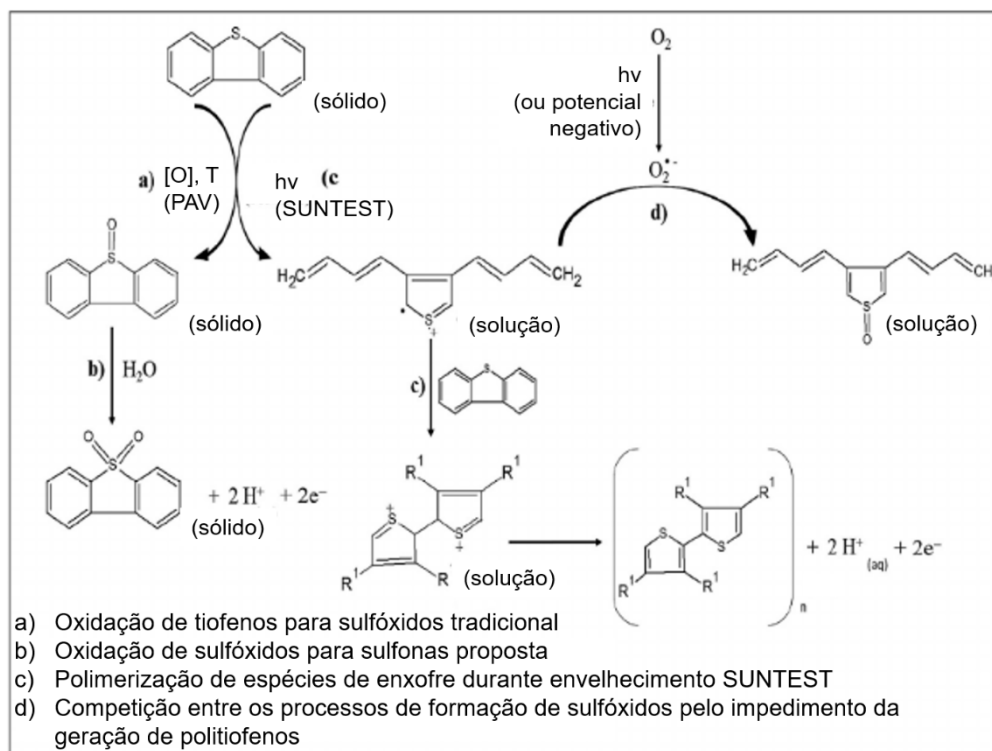


Fonte: adaptado de Petersen e Gloser (2011).

Petersen e Gloser (2011) sugerem a formação de um grupo funcional de álcool benzílico (IX) durante a formação dos sulfóxidos. Esse álcool formado é mais polar que as cetonas, e com uma tendência de formar ligações de hidrogênio, sendo assim, também pode ser responsável pelo aumento da viscosidade, juntamente com as cetonas. Além disso, em asfaltos com alto teor de enxofre ocorre a formação de mais álcoois do que cetonas, levando a crer que nesse tipo de asfalto a formação de álcoois tem maior relação com o endurecimento do ligante. Cabe também diferenciar os tipos de álcool formados, em que na reação IX são formados álcoois multifuncionais, em moléculas com diferentes grupamentos polares. Enquanto que os álcoois formados durante a reação VIII são álcoois primários formados a partir de hidrocarbonetos pequenos, que não contribuem significativamente para o aumento da viscosidade.

Estudos utilizando voltametria de micropartículas imobilizadas após métodos de envelhecimento forçado confirmaram um aumento da concentração de sulfóxidos e tiofenos em amostras de asfalto. Além disso, evidenciaram a formação de compostos politiofênicos (SILVEIRA et al., 2018). Esses compostos politiofênicos já haviam sido indicados como possíveis marcadores do processo de envelhecimento de asfaltos, piche de alcatrão e outros materiais carbonáceos (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2018). Acredita-se que durante o envelhecimento ocorre uma competição entre a formação de sulfóxidos e sulfonas e compostos politiofênicos, e essa competição pode estar relacionada com a formação de radicais  $O^{\cdot-}$ . Os tipos de envelhecimento que o asfalto é submetido foi relacionado com os compostos formados no envelhecimento. O envelhecimento pelo método SUNTES demonstrou ter a maior formação de compostos politiofênicos, quando comparado com a metodologia PAV (do inglês *Pressure Aging Vessel*), resultado que pode ser explicado pela formação de radicais livres (DA SILVEIRA et al., 2018). A Figura 13, mostra uma reação hipotética da competição entre os mecanismos de envelhecimento. Dentre as alterações moleculares envolvidas no processo de envelhecimento, além da formação de compostos oxidados, também pode ocorrer a fragmentação de moléculas grandes contendo anéis tiofênicos que estariam ligadas nos agregados de micelas (DA SILVEIRA et al., 2018).

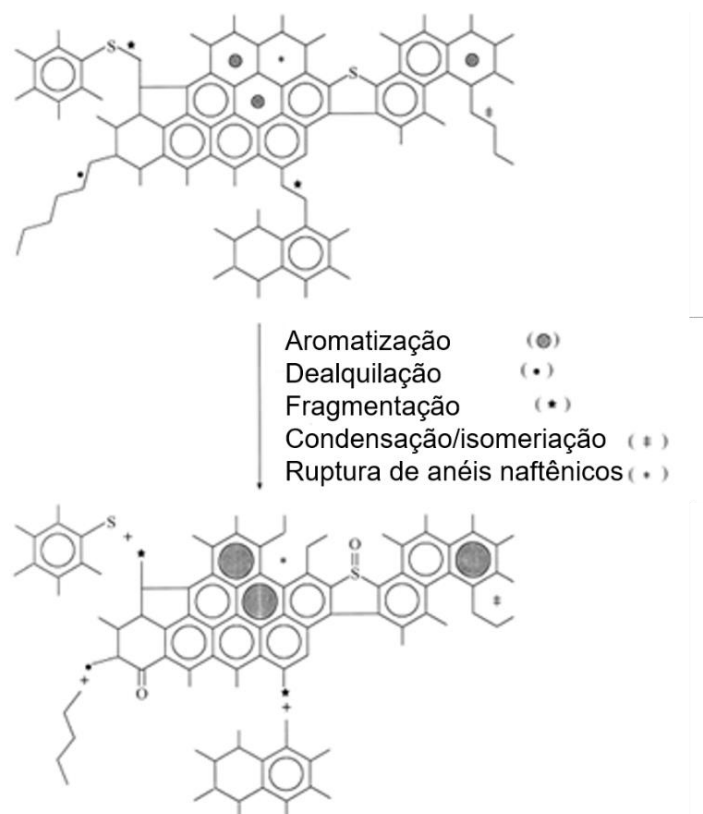
Figura 13: Reações hipotéticas da competição entre os mecanismos de envelhecimento.



Fonte: Adaptado de Silveira (2018).

Além das reações de oxidação, o envelhecimento pode ocorrer seguindo vários caminhos e reações químicas diferentes, a Figura 14, demonstra alguns destes. Propondo reações de aromatização, fragmentação, condensação, isomerização e ruptura de anéis naftênicos. Com base nos estudos do GPC, (SIDDIQUI; ALI, 1999b) propõe transformações hipotéticas de associação, ciclização e dissociação de moléculas saturadas, bem como a formação de sulfóxidos e cetonas, que seriam responsáveis pelas mudanças na distribuição do tamanho molecular durante o envelhecimento das amostras de asfalto.

Figura 14: Representação dos tipos de reações hipotéticas responsáveis pelo envelhecimento do ligante.



Fonte: Adaptado de Siddiqui (1999b).

A fragmentação das moléculas grandes do asfalto é descrita em outros trabalhos e vem sendo relacionada com os radicais livres formados através da ação da radiação UV, responsável por reações em cadeia que causam rachaduras moleculares e criam vários tipos de compostos químicos. Como consequência do craqueamento pequenas moléculas são produzidas e dão origem a outras porções moleculares de baixo peso, como as resinas (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a).

Em geral, pesquisadores concordam que a oxidação do asfalto é o principal fator responsável pela falha do pavimento, devido ao endurecimento relacionado à separação dos componentes, alterações na viscosidade, perda de coesão e adesão da mistura asfáltica (MILL, THEODORE; TSE, DORIS S.; LOO, BOCK; YAO, C.C. DAVID AND CANAVESI, 1992; PETERSEN, 2009; The Shell Bitumen Handbook, [s.d.]). Sendo assim, a composição química é, sem dúvida, um importante fator para a durabilidade do asfalto, entender o processo e as funcionalidades envolvidas são fundamentais para melhorar o desempenho do asfalto.

Do mesmo modo que o processo de envelhecimento tem implicações reológicas, que podem ser facilmente visualizadas através de mudanças nas propriedades mecânicas do asfalto, em que o envelhecimento gera uma diminuição na penetração e na ductilidade da matriz, que implicam em um endurecimento e conseqüente aumento da fragilidade do ligante (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014b). Estudos de envelhecimento demonstraram que o teor da fração saturados e asfaltenos está relacionado com a suscetibilidade à deformação, em que uma grande quantidade destas frações diminui a frequência do aparecimento de deformações (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014b).

#### **2.4.2 Métodos de envelhecimento forçado**

Para conseguir entender os processos de envelhecimento e suas conseqüências nas características do ligante, existem metodologias que recriam no laboratório o envelhecimento do asfalto. Sabe-se que o ligante começa seu processo de envelhecimento ainda durante a fase de aplicação, sendo assim, foram criadas metodologias que simulam esse processo, conhecido como envelhecimento de curto prazo, baseadas principalmente em recriar as condições de mistura. E metodologias que simulam o envelhecimento a longo prazo, em que o efeito da presença de oxigênio também é avaliado. O resultado da combinação dessas metodologias reflete o estado do ligante na mistura no final da vida útil esperada do pavimento (LITTLE et al., 2018a). As metodologias mais utilizadas no Brasil são descritas brevemente a seguir.

O envelhecimento a curto prazo, chamada de metodologia RTFOT (Estufa de Filme Fino Rotativo, do inglês *Rolling Thin Film Oven*) consiste em um dispositivo que injeta uma corrente de ar quente (normalmente a 163°C) no asfalto colocado em suportes dentro de um forno. Os suportes são colocados um rack que gira constantemente, que garante que o filme do ligante esteja fluindo, evitando assim que apenas a superfície do ligante seja oxidada. O envelhecimento é realizado por 85 minutos e a amostra de asfalto é pesada antes e após o envelhecimento, para estimar a porcentagem em massa de voláteis do ligante (LITTLE et al., 2018a).

Para recriar o envelhecimento a longo prazo, a metodologia PAV (Estufa de Vaso Pressurizado, do inglês *Pressure Aging Vessel*) utiliza a amostra de ligante previamente envelhecida via RTFOT, colocada na forma de uma película fina em uma bandeja de metal no dispositivo de envelhecimento. A amostra é submetida a uma temperatura de 100 °C e a 300 psi (2,07 MPa) de pressão por 20 h na presença de ar contendo oxigênio (LITTLE et al., 2018a).

As condições usadas em ambas metodologias são padronizadas, facilitando a classificação e especificação do ligante de asfalto. Porém nem sempre representam com precisão o que ocorre no pavimento. Alguns estudos demonstram que o envelhecimento PAV não envelhece tão severamente quanto o asfalto em uso (LITTLE et al., 2018a).

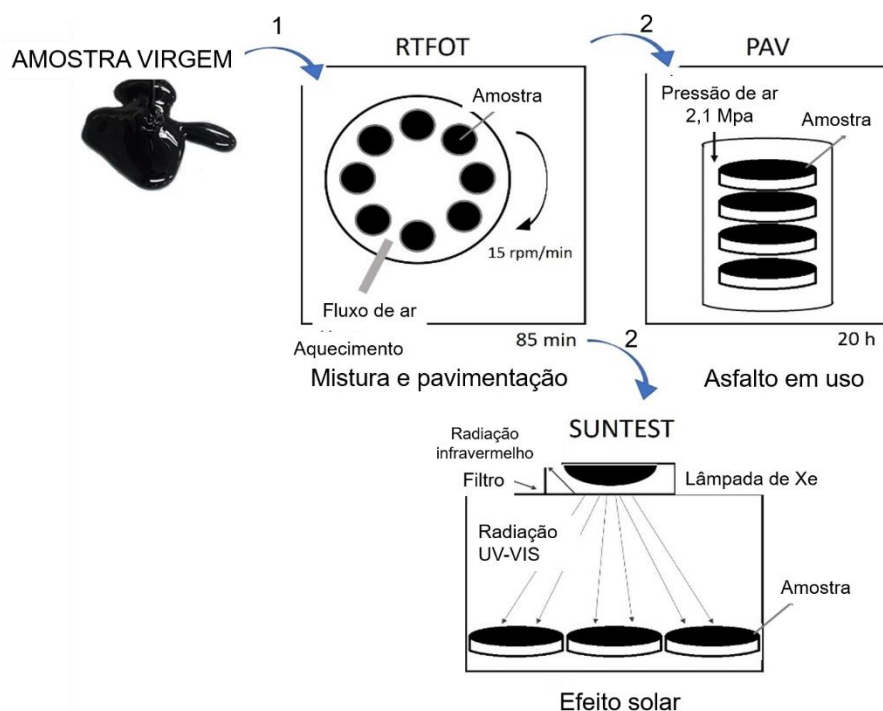
Enquanto que a metodologia SUNTEST permite simular a influência da radiação solar no envelhecimento do ligante. Para isso, uma camada fina de ligante é irradiada por uma lâmpada de xenônio, que possui uma intensidade de radiação de  $70 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Sendo assim, um experimento de 120 horas é equivalente a 62 horas de exposição solar, nas condições de intensidade da luz ao meio-dia, nos limites do equador e sem nuvens (CRAVO, 2016).

Em estudos anteriores o efeito da foto-oxidação foi ignorado no envelhecimento do asfalto, mas trabalhos recentes relatam a importância de avaliá-lo, uma vez que a radiação possui energia suficiente para induzir a ionização atômica e formação de radicais moleculares livres, principalmente em anéis aromáticos e ligações insaturadas. Esses radicais livres, altamente reativos, podem promover reações em cadeia responsáveis por alterações nas estruturas químicas por meio do craqueamento molecular e da oxidação de componentes, resultando em novos tipos de compostos (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014a). Essas mudanças podem alterar a distribuição da fração no asfalto, causando um aumento da rigidez e fragilização do asfalto (ZHANG et al., 2018).

A Figura 15 apresenta um esquema dos métodos PAV, RTFOT e SUNTEST utilizados para simular o envelhecimento do ligante.



Figura 15: Esquema dos métodos utilizados para simular o envelhecimento do ligante.



Fonte: Autora.

Entretanto, existem outras metodologias que também são utilizadas para simular o envelhecimento. Além de variações dos parâmetros tempo, temperatura, pressão, espessura do filme de asfalto que também são realizadas para aumentar a precisão dos estudos (SIRIN et al., 2019; SIRIN; PAUL; KASSEM, 2018).

## 2.5 FUMOS DE ASFALTO

O uso de cimentos asfálticos na pavimentação também aumenta a preocupação com os impactos na saúde humana e os potenciais efeitos nocivos para milhões de trabalhadores expostos aos fumos asfálticos. Durante a produção de asfalto, o material é submetido a processos que induzem o craqueamento térmico parcial, que resulta na volatilização de diversos compostos, como: aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, fenóis e seus derivados, além de compostos organossulfurados e organonitrogenados. Alguns desses compostos orgânicos voláteis permanecem na massa de asfalto e são posteriormente emitidos durante o armazenamento, transporte, mistura e pavimentação de estradas (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIŃSKI, 2014).

As emissões de fumos de asfalto vem sendo objeto de estudo de diversas pesquisas visando a saúde ocupacional dos trabalhadores. A última revisão feita pela Agencia Internacional de Pesquisas do Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) confirmou o potencial carcinogênico do asfalto e seus fumos associados a pavimentação e mistura asfáltica, justificando esses estudos (IARC, 2013). Essas descobertas implicam diretamente na indústria de asfalto e contribuíram para que mais de 50 países definissem limites para a exposição ocupacional dos trabalhadores às emissões de asfalto (KRIECH; OSBORN, 2014).

Recentemente, uma análise em campo permitiu a quantificação de até  $139,97 \text{ mg.m}^{-3}$  de compostos orgânicos voláteis, dentre esses, benzeno, etilbenzeno e xileno, liberados durante o processo de pavimentação (CUI; SCHITO; CUI, 2020). De tal forma que, pesquisadores estão procurando alternativas que reduzam as emissões de fumos de asfalto, entre elas, agentes supressores de fumaça e aditivos (TANG et al., 2020). Além do uso de asfaltos de mistura morna (WMA), em que se reduzem as temperaturas de fabricação e aplicação, a fim de minimizar a emissão de voláteis (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017).

Estudos demonstram que a umidade e a temperatura são os principais fatores que afetam as emissões de fumos asfálticos, sendo que, em condições de maior umidade e temperatura, as emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) compostos tiofênicos aumentam (GASTHAUER et al., 2008).

Uma vez que, para diminuir a viscosidade e satisfazer os requisitos de trabalhabilidade, a mistura asfáltica é aquecida durante a mistura e aplicação, existem na literatura diferentes abordagens para simular esse processo e produzir os fumos asfálticos. Uma alternativa é o desenvolvimento de dispositivos que recriem as condições do processo de pavimentação, gerando e coletando os fumos asfálticos para posterior caracterização (LEI et al., 2018; NILSSON et al., 2018).

Como alternativa para suprir a necessidade de sistemas geradores de fumos, o uso de métodos de extração como o *headspace* foi recentemente relatado na caracterização das emissões asfálticas. O uso da cromatografia gasosa acoplada ao sistema *headspace* com espectrometria de massas permitiu a identificação de diversos compostos voláteis em fumos asfálticos, incluindo HPAs e alguns S-HPAs, especialmente compostos tiofênicos (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017).

Apesar da grande quantidade de estudos envolvendo fumos de asfaltos, é possível identificar algumas lacunas e desafios quanto à caracterização e o estudo da toxicidade, bem

como suas implicações para a saúde do trabalhador (SCHULTE, 2007). Já foi estabelecido que os trabalhadores expostos aos fumos do asfalto apresentam sintomas agudos leves, como dificuldade respiratória, irritação no nariz, dor de cabeça, irritação na garganta e tosse (NIOSH). No entanto, alguns aspectos devem ser considerados na caracterização química dos voláteis:

- Diferentes métodos de amostragem utilizados para a coleta e geração dos fumos asfálticos demonstram desvios nos resultados, sugerindo que comparações entre diferentes metodologias devem ser evitadas. Para isso é necessária a criação de um protocolo padrão para avaliar e controlar a exposição dos trabalhadores (EKSTRÖM et al., 2001);

- A grande quantidade de simuladores de fumos utiliza apenas asfaltos para simular o procedimento, enquanto que durante a pavimentação e mistura asfáltica o asfalto é encontrado cobrindo os agregados, que também influenciam na liberação de fumos e essas implicações também devem ser investigadas (MO et al., 2019);

- O teor de fumos asfálticos varia de acordo com o processo de fabricação do asfalto, e também depende da composição e origem do petróleo bruto e do asfalto (BOCZKAJ; PRZYJAZNY; KAMIŃSKI, 2014), e tais variações devem ser consideradas nos estudos de toxicidade dos fumos asfálticos.

## 2.6 COMPOSTOS DE ENXOFRE

Dentre os heteroátomos presentes nas matrizes asfálticas, o enxofre destaca-se por ser o mais importante, não apenas devido seu impacto negativo nos processos de refinamento do petróleo, mas também pelo seu potencial de aplicação como indicador de maturidade e performance do material. A incorporação do enxofre no asfalto ocorre em moléculas de HPAs e bifenilas levando a formação de compostos tiofênicos policíclicos, conhecidos como S-HPAs, sendo essa a principal forma em que o enxofre se encontra nas matrizes (LI et al., 2012, 2013). Acredita-se que os tiofenos sejam os precursores dos benzotiofenos, dibenzotiofenos e os demais homólogos alquilados encontrados no petróleo. E que a incorporação do enxofre nesses compostos se dá através de reações térmicas entre o enxofre elementar de sedimentos e a matriz orgânica do material, visto que a quantidade de enxofre presente nas plantas e animais que dão origem ao petróleo são insuficientes para produzir as quantidades de enxofre presentes no produto final. Sendo assim, estima-se que a presença de enxofre no petróleo está diretamente relacionada com as rochas e sedimentos dos arredores do local de formação (LI et al., 2013).

Compostos como os dibenzotiofenos têm grande importância como biomarcadores moleculares, visto que diferentes substituições nos anéis acarretam em mudanças na estabilidade termodinâmica dos compostos (LI et al., 2012). E essas diferenças podem ser utilizadas como indicadores de maturidade. Além disso, a presença e a distribuição dos dibenzotiofenos pode ser um indicativo da origem dos óleos brutos, bem como os tipos de rochas ou sedimentos geradores do petróleo (CHAKHMAKHCHEV; SUZUKI; TAKAYAMA, 1997).

Os dibenzotiofenos metilados, di ou tri substituídos se destacam por ser os S-HPAs mais utilizados como biomarcadores. Razões baseadas nas concentrações de 2,4-/1,4-dimetildibenzotiofeno e 4,6-/1,4-dimetildibenzotiofeno são amplamente utilizadas em estudos geoquímicos. Além de índices baseados em compostos trimetilados, os trimetildibenzotiofenos, como 2,4,6- / (2,4,7+2,4,8) - trimetildibenzotiofeno (CHAKHMAKHCHEV; SUZUKI; TAKAYAMA, 1997; LI et al., 2013).

Considerando os processos de refino e beneficiamento do petróleo, a presença do enxofre nas amostras implica em um risco de corrosão nos equipamentos utilizados durante os processos e o transporte da matriz. Além do aumento da poluição do ar e possíveis efeitos carcinogênicos e mutagênicos para animais e seres humanos em contato direto ou indireto com esses compostos (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006). Admite-se que os heterociclos de enxofre de 1 e 2 anéis apresentam baixo potencial carcinogênico comparando com espécies de 3 anéis. Enquanto que espécies de 4 e 5 anéis, são conhecidas por seu potencial mutagênico (MCCARTHY et al., [s.d.]).

Sob a perspectiva da influência dos compostos de enxofre na saúde de homens e animais, os fumos gerados durante o aquecimento do petróleo representam o maior potencial de risco. Acredita-se que a emissão de compostos orgânicos sulfurados pode ser maior do que a emissão de seus análogos HPAs, mesmo que estes se encontrem em menor quantidade nas amostras brutas (LEE; BRIMBLECOMBE, 2016). Além desses fumos gerados com o aquecimento do material, o processo de mistura e pavimentação ainda libera materiais particulados e óxidos (por exemplo, SO<sub>2</sub>), que também apresentam efeitos nocivos à saúde (WANG et al., 2021).

A importância de se analisar os compostos sulfurados, assim como os compostos nitrogenados, vem ganhando destaque, tanto que pesquisadores já afirmam que a listagem dos 16 HPAs prioritários deve ser atualizada. O grupo dos HPAs prioritários foi criado em 1976 pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*U.S. Environmental Protection*

Agency, EPA) e desde então foi e vem sendo amplamente utilizada em diversos estudos. Entretanto, hoje em dia sabe-se que os HPAs substituídos também tem influência negativa na saúde de seres humanos e animais, e vem ganhando espaço em estudos recentes (ANDERSSON; ACHTEN, 2015).

Além disso, a influência do enxofre durante o processo de envelhecimento do asfalto já foi comprovada e previamente descrita em capítulo anterior.

## 2.7 METODOLOGIAS ANALITICAS

### 2.7.1 Métodos cromatográficos na determinação de compostos de enxofre em matrizes asfálticas

Para a determinação molecular dos compostos sulfurados em derivados de petróleo, as técnicas cromatográficas são as mais utilizadas. Tanto a cromatografia líquida, quanto a cromatografia gasosa são amplamente empregadas para separar os compostos presentes nas amostras de asfalto. Entretanto, considerando a cromatografia gasosa, um dos principais requisitos da técnica é a necessidade de analitos voláteis, que acaba por ser um limitante para seu uso. Além disso, essa técnica demonstrou algumas limitações na determinação de compostos de enxofre em matrizes derivadas de petróleo, principalmente devido à interferência causada pelos HPAs (HEGAZI; ANDERSSON, 2007; RUDZINSKI; RAI, 2005).

Considerando a caracterização química envolvendo análise de analitos alvos, métodos cromatográficos utilizando detectores de massa de alta resolução destacam-se por ser uma ferramenta promissora (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006; DA SILVEIRA et al., 2016a; NIZIO; MCGINITIE; HARYNUK, 2012). Entretanto, alguns compostos orgânicos sulfurados não são facilmente ionizados e, portanto, apresentam dificuldades para serem detectados através de técnicas de espectrometria de massas. Os S-HPAs são compostos que não são ionizados com o uso de fontes de ionização comumente utilizadas (RUDZINSKI; RAI, 2005), e nestes casos, são necessárias técnicas de derivatização, como a coordenação com metais (RUDZINSKI; ZHANG; LUO, 2003), ou metilação (PORTO et al., 2019), ou o uso fontes de ionização mais modernas, baseadas na fotoionização dos compostos (DA SILVEIRA et al., 2016a; PURCELL et al., 2007).

Um estudo comparativo realizado por Panda, Andersson e Schrader (2009), utilizando cinco fontes de ionização distintas e dois métodos de derivatização, demonstrou que nenhuma

das técnicas utilizadas foi capaz de ionizar todos os S-HPAs em análise. Além disso, técnicas utilizando cromatografia com detecção por espectrometria de massas tem um alto custo envolvido, devido não somente os custos do aparelho, mas também ao custo dos insumos empregados e manutenções. Entretanto, a capacidade de proporcionar a análise qualitativa inequívoca a partir dos espectros de massas dos compostos proporciona à técnica um alto grau de confiança.

Por outro lado, a cromatografia líquida com detecção amperométrica é uma técnica pouco explorada para análises de matrizes asfálticas, até o momento não foram encontrados trabalhos, além deste, que utilizassem essa metodologia para análises de petróleo e derivados. Entretanto, diversos trabalhos já utilizaram a amperometria para a determinação de compostos de enxofre em matrizes distintas. Uma metodologia analítica utilizando a técnica de amperometria pulsada com um eletrodo de trabalho de ouro foi desenvolvida para a determinação de antibióticos contendo enxofre em formulações farmacêuticas (LACOURSE; DASENBROCK, 1999), bem como para a determinação de aminoácidos contendo enxofre, permitindo limites de detecção na ordem de picogramas (CATALDI; NARDIELLO, 2005).

### **2.7.2 Cromatografia líquida com detecção pulso amperométrica**

A detecção eletroquímica por amperometria permite analisar compostos passíveis de sofrer oxidação ou redução. Para isso, um potencial constante, e suficientemente alto para que a reação redox ocorra é aplicado no eletrodo. A corrente gerada pela reação, em função da voltagem aplicada, é medida e é proporcional à concentração de analito que sofre a reação redox (SNYDER; KIRKLAND, 2009). Quando utilizada como forma de detecção nas análises cromatográficas, o eletrodo de trabalho fica localizado em uma célula de fluxo em que o eluente e os compostos a serem analisados passam continuamente (FLANAGRAN R. J., PERRETT D., 2005).

Os eletrodos usados atualmente permitem obter um tempo de resposta rápido, utilizando baixo volume de amostra, apresentam fácil acesso à superfície do eletrodo para limpeza, além da capacidade de ser usado em série com outros detectores. Também apresentam boa sensibilidade com analitos adequados, um baixo custo de operação e a possibilidade de serem utilizados com eletrodos de materiais diversos, como ouro, carbono e prata (FLANAGRAN R. J., PERRETT D., 2005)

Uma das condições para o uso de detectores amperométricos é o uso de fases móveis que conduzem eletricidade, porém esta limitação é pequena levando em consideração que a maioria das separações em HPLC são realizadas em fase reversa com uso de água ou tampões (SNYDER; KIRKLAND, 2009).

Entretanto, a principal desvantagem da detecção amperométrica é a susceptibilidade ao acúmulo de produtos de reação e contaminantes na superfície do eletrodo, que levam a sua desativação. A velocidade com que isto ocorre varia de acordo com a superfície do eletrodo, o modo de operação, o pH do meio, o eluente utilizado, o potencial aplicado e a matriz das amostras analisadas (FLANAGRAN R. J., PERRETT D., 2005). Para superar essa limitação, surgiram as técnicas de amperometria pulsada (PAD, do inglês, *Pulsed amperometric detection*). Comparando com a amperometria de corrente contínua, as técnicas PAD praticamente eliminam a necessidade de limpeza mecânica dos eletrodos de trabalho (TROJANOWICZ, 2011).

Considerando as técnicas pulsadas, uma sequência típica de pulsos de potencial aplicados é resumida em três etapas: inicialmente é aplicado o potencial de detecção, em que o analito é oxidado e os produtos de oxidação e impurezas são adsorvidos na superfície do eletrodo. Em seguida é aplicado um potencial de limpeza, em que ocorre a dessorção oxidativa destes produtos adsorvidos, gerando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ao mesmo tempo em que se formam óxidos do metal do eletrodo. O próximo degrau de potencial é o de reativação do eletrodo, em que os óxidos são reduzidos e a superfície do eletrodo volta a ser reativa. Em seguida, o potencial de detecção é reestabelecido (FLANAGRAN R. J., PERRETT D., 2005; TROJANOWICZ, 2011).

### **2.7.3 Detecção eletroquímica de compostos de enxofre**

Diz-se que a detecção de compostos de enxofre ocorre através de um mecanismo electrocatalítico, em que o processo electroquímico faradáico é influenciado pela superfície do eletrodo. A detecção electroquímica se dá por uma reação catalisada por óxidos do metal do eletrodo. Inicialmente o analito é adsorvido na superfície do eletrodo que se encontra ativa e livre de óxidos. A oxidação destes compostos ocorre ao mesmo tempo em que ocorre a formação de óxidos do metal no eletrodo. Os intermediários lábeis envolvidos na formação de óxidos do metal facilitam a transferência do oxigênio anódico da

água para o analito (JOHNSON; LACOURSE, 1990; LACOURSE; MODI, 2005; LACOURSE; OWENS, 1995).

A principal característica desses processos é a dependência da reação com o estado da superfície do eletrodo (JOHNSON et al., 1993). O sinal analítico provém principalmente da oxidação dos analitos pré adsorvidos no eletrodo, porém a oxidação catalítica destes na camada de difusão também pode ocorrer. Os produtos da oxidação podem deixar a camada de difusão ou ficar impregnados na superfície do eletrodo. A readsorção dos analitos e dos produtos de detecção é facilitada quando a camada de óxidos está presente no eletrodo (LACOURSE; MODI, 2005).

Uma consequência da forte adsorção das moléculas orgânicas e radicais no eletrodo, é a desativação com pouco tempo de uso, gerando instabilidades na linha base. Sendo assim, as medidas amperométricas destes compostos usando técnicas com pulsos de potencial apresentam maior sensibilidade quando comparadas com análises diretas. A aplicação de um potencial negativo elevado após a reação redox dos compostos consegue uma rápida dissolução catódica dos óxidos para recuperar a superfície limpa do eletrodo e consequentemente sua reatividade (JOHNSON et al., 1993a; LACOURSE; OWENS, 1995).

Outra característica dos mecanismos eletrocatalíticos, é a resposta eletroquímica dependente do potencial aplicado para os compostos que reagem pelo mesmo mecanismo eletrocatalítico. Misturas de compostos da mesma família não podem ser resolvidas com base em sua resposta voltamétrica, pois reagem eletroquimicamente em potenciais muito semelhantes e necessitam de uma etapa de separação cromatográfica para serem analisadas (JOHNSON et al., 1993b).

Além disso, a grande maioria dos estudos de oxidação de compostos de enxofre é realizada utilizando eletrodos de metais nobres, principalmente o ouro, visto que esses apresentam uma forte afinidade. Que pode ser explicada levando em consideração a teoria de Pearson, criada para esclarecer tendências de reações de compostos segundo o conceito de Lewis. Nessa, os compostos são divididos entre ácidos e bases moles e duros, os ácidos duros tem maior tendência a formar complexos estáveis com bases duras. Enquanto que ácidos moles tem maior tendência a ligarem-se a bases moles. De acordo com a teoria de Pearson, o ouro é considerado um ácido mole, enquanto que os compostos de enxofre ( $S^{2-}$ ) e em estudo são considerados bases moles (ATKINS; JONES, 2002). Durante a detecção quando ocorre o contato entre o enxofre dos compostos sulfurados e o metal do eletrodo, ocorre um processo de fisissorção entre essas, formando uma camada plana sobre a superfície. Com o aumento da



quantidade de moléculas adsorvidas, estas se organizam de forma que o átomo de enxofre forme uma ligação covalente com o metal. Enquanto que a cadeia de hidrocarbonetos dos compostos fica estabilizada através de forças de Van der Waals criadas entre as moléculas (PENSA et al., 2012; VERICAT et al., 2006).

#### **2.7.4 Cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (APPI-MS/MS)**

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas é, atualmente, a técnica de maior seletividade para determinações de compostos orgânicos. A configuração UHPLC-MS permite a análise quantitativa e qualitativa de compostos a partir não somente dos tempos de retenção obtidos pela separação cromatográfica, mas também a partir de suas massas molares (MARSHALL; RODGERS, 2004; PICÓ, 2020). Entretanto, como mencionado anteriormente, a detecção dos compostos depende da etapa de ionização, e as principais fontes de ionização utilizadas na LC-MS, a ionização por eletrospray (ESI, do inglês *Electrospray Ionization*) e a ionização química de pressão atmosférica (APCI, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*), não são capazes de ionizar compostos não polares como os S-HPAs de forma eficiente (DA SILVEIRA et al., 2016; PURCELL et al., 2007; SANTOS DE FREITAS et al., 2021).

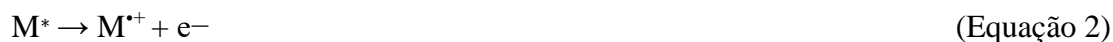
Para suprir a demanda da ionização de compostos não polares, a fotoionização à pressão atmosférica (APPI, do inglês *Atmospheric Pressure Photoionization*) foi desenvolvida, tornando possível a análise de moléculas apolares por LC-MS. A APPI tem sido usada para analisar um amplo espectro de compostos polares, polares médios e apolares, como carboidratos, surfactantes, sulfonamidas, micotoxinas, além dos PAHs e seus derivados (CAI et al., 2009; KAUPPILA; SYAGE; BENTER, 2015).

O processo de ionização na APPI ocorre através de fótons de luz emitidos por uma lâmpada, tipicamente de criptônio, que são capazes de ionizar moléculas de analitos não polares. Inicialmente a solução líquida é vaporizada com a ajuda de um gás nebulizador, como nitrogênio e, em seguida, entra em uma câmara de ionização à pressão atmosférica. Nessa, as moléculas da amostra, bem como as moléculas do eluente, são expostas à luz ultravioleta. Os fótons emitidos pela lâmpada de criptônio possuem um nível de energia específico (10 eV), alto o suficiente para ionizar a maioria das moléculas orgânicas, visto que essas possuem potenciais de ionização entre 7 e 10 eV (HAN et al., 2018; ZHOU, 2019).

Durante o processo de ionização, as moléculas a ser ionizadas (M) absorvem um fóton (h), gerando uma molécula eletronicamente excitada (Equação 1) (ROBB; BLADES, 2008).



Nos casos em que a energia de ionização (IE) do analito for menor que h, a molécula libera um elétron energético gerando o cátion de elétron ímpar correspondente. Moléculas contendo ligações duplas conjugadas, como compostos aromáticos geralmente são ionizados através dessas reações (Equação 2) (ROBB; BLADES, 2008).



Entretanto, como a ionização é realizada a pressão atmosférica, as moléculas com elétrons desemparelhados ( $M^+$ ) podem seguir reagindo através de colisões. Moléculas com baixa EI e/ou alta Afinidade Protônica (AP), tendem a dominar os espectros de íons positivos devido à sua alta frequência de colisão (ROBB; BLADES, 2008).

Por outro lado, quando a  $EI > h$ , a molécula  $M^*$  pode sofrer um processo de desexcitação, através de diferentes mecanismos, como:



Supressão Colisional com uma molécula não excitada (C), onde  $M^*+C \rightarrow M+C^*$  (Equação 5)

Nesses casos, em que  $EI > h$ , são utilizados Dopantes (D) para promover a ionização. O dopante é uma substância, preferencialmente, ionizada, adicionado em grandes quantidades em relação aos analitos, e atua como intermediário entre os fótons e os analitos que possibilita a reação:



O dopante deve, portanto, produzir fótons com alta energia de recombinação e/ou baixa AP (ROBB; BLADES, 2008). De acordo com a literatura, o tolueno é o principal solvente utilizado como dopante. As moléculas de tolueno (que possui potencial de ionização de 8,83 eV) são ionizadas formando um radical benzil, e as moléculas dos analitos reagem com o dopante ionizado formando os íons molecular radical ou o cátion do radical. Nesses casos se diz que a ionização dos compostos é chamada de ionização química induzida por fótons (ROBB; BLADES, 2008; OLDENBURG et al., 2014; ZHOU, 2019).

Após a ionização, os íons passam para o analisador de massas onde são classificados de acordo com suas massas molares. Os analisadores de massa mais comuns são do tipo setor

magnético, duplo foco, quadrupolar, íons trap, ressonância de íon cíclotron e tempo de voo (SKOOG, 2005).

Nesse trabalho, foi utilizado um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo, que consiste em quatro hastes metálicas paralelas nas quais é aplicado um potencial elétrico constante e um potencial oscilante de radiofrequência. O campo elétrico aplicado permite que apenas os íons, com razão massa/carga ( $m/z$ ) específicas, saiam da fonte de íons e atinjam o detector. As análises que utilizam analisadores do tipo triplo quadrupolo permitem que os íons isolados pelo primeiro MS, chamados de íons precursores, sejam fragmentados na célula de colisão, através do uso de um gás ou por feixe de laser. E os fragmentos formados, chamados de íons produto, são então separados pelo segundo MS. A identificação molecular de um composto pode ser obtida pela relação massa carga dos compostos e dos íons fragmentados obtidos pela célula de colisão (SKOOG, 2005).

A partir da aplicação de diferentes voltagens nos quadrupolos é possível obter um espectro de massas, utilizando o modo varredura, ou transmitir apenas os íons de interesse, a partir de um monitoramento seletivo de íons de acordo com a  $m/z$ . No modo de monitoramento de íon seletivo (SIM, do inglês *Selected Ion Monitoring*), é monitorada a presença de íons de um ou mais valores específicos de  $m/z$ , ao invés do espectro de massas total. E os analisadores do tipo triplo quadrupolo, que possuem uma célula de colisão entre os quadrupolos, permitem monitoramentos em que se acompanham o íon precursor e os íons produtos formados após a passagem pela célula de colisão. Os principais modos são o monitoramento de reação selecionada (SRM, do inglês *Selected Reaction Monitoring*) em que os dados são adquiridos somente para um ou mais íons produto específicos produzidos por íons precursores de  $m/z$  selecionados. E o monitoramento de reações múltiplas (MRM, do inglês *Multiple Reaction Monitoring*) em que são monitorados diferentes íons produto provenientes de um ou mais íons precursores (VESSECCHI; LOPES, 2011). A principal vantagem obtida pelo monitoramento seletivo de íons ou de reações é o ganho com sensibilidade, visto que o detector permanece mais tempo analisando apenas os íons de interesse (AGILENT TECHNOLOGIES, 2014).

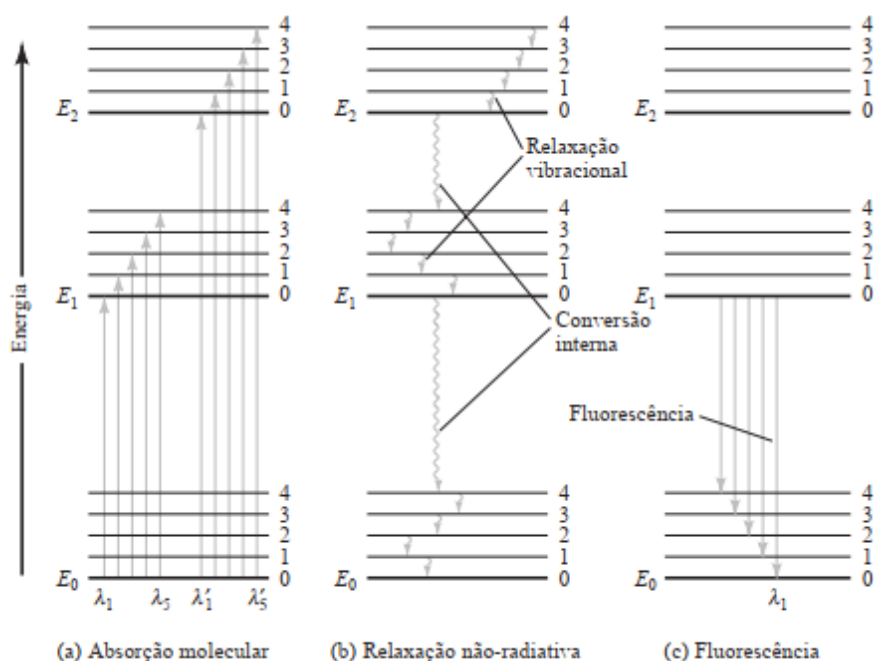
### 2.7.5 Fluorescência molecular

A espectroscopia de fluorescência molecular é uma técnica baseada na emissão de radiação eletromagnética a partir de qualquer estado excitado de uma molécula. Os elétrons

presentes na camada de valência das moléculas absorvem a radiação e são excitados para um estado de maior energia. Durante o relaxamento dos elétrons do estado excitado para o seu estado fundamental ocorre a liberação de energia, que pode ser observada na região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético (HARRIS, 2005 ; SKOOG, 2005).

O fenômeno da fluorescência é sinteticamente explicado na Figura 16, que apresenta um diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula hipotética. Os elétrons presentes no nível eletrônico representado por  $E_0$  (estado fundamental) são excitados através da absorção de energia e passam para os níveis representados por  $E_1$  e  $E_2$ . Na maioria das vezes a fluorescência é observada a partir do relaxamento dos elétrons do estado excitado mais baixo ( $E_1$ ) para o estado fundamental. A energia perdida com o relaxamento dos elétrons de  $E_2$  para  $E_1$  são geralmente provenientes de processos de conversão interna e relaxação vibracional. As bandas de emissão apresentadas na fluorescência molecular têm comprimento de onda maior, menor frequência, e conseqüentemente menor energia do que a banda de radiação absorvida para sua excitação. Esse deslocamento para maiores comprimentos de onda é conhecido como deslocamento de Stokes (SKOOG, 2005).

Figura 16: Transições eletrônicas envolvidas no processo de fluorescência.



Fonte: SKOOG (2005).

Entretanto nem todas as moléculas apresentam o fenômeno da fluorescência. Sabe-se que estruturas contendo anéis aromáticos, contendo ou não heteroátomos são potencialmente fluorescentes. Essas são estruturas ricas em elétrons e relativamente rígidas, que por possuírem restrições de liberdade vibracional tem as transições de desativação não radioativo por cruzamentos internos minimizados, favorecendo a fluorescência. Normalmente a fluorescência dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos aumenta com o aumento de anéis fundidos e seu grau de condensação. Substituições nos anéis aromáticos geralmente causam um deslocamento nos comprimentos de onda de máxima absorção e conseqüentemente nos comprimentos de onda de fluorescência (SKOOG, 2005).

### **2.7.6 Fluorescência molecular na análise de petróleo e derivados**

A espectroscopia de fluorescência é bastante utilizada como método para caracterizar produtos derivados do petróleo (ABBAS et al., 2006; DIVYA; MISHRA, 2007), identificar fontes de vazamentos de óleo (HOU et al., 2019) e adulterações em combustíveis derivados do petróleo (PATRA; MISHRA, 2000; VEMPATAPU; KANAUIA, 2017).

Estudos anteriores mostram que amostras de asfalto tem seu pico máximo de fluorescência entre 250 – 280 nm (HANDLE et al., 2016), e o comprimento de onda de máxima absorção varia de acordo com as frações estudadas. Além disso, frações com maior conteúdo de compostos condensados e maior grau de polimerização apresentam máximos de emissão em comprimentos de onda maiores, que são justificados devido ao maior peso molecular e polaridade desses compostos (STASIUK; GENTZIS; RAHIMI, 2000). Considerando as frações SARA, a fração dos aromáticos possui maior intensidade de fluorescência, e por conseqüência, a fração dos maltenos possui maior intensidade quando comparada a fração asfáltica (GROSSEGER, 2016; HANDLE; GROTHE; NEUDL, 2012) (HANDLE et al., 2014, 2016; HANDLE; GROTHE; NEUDL, 2012).

Recentemente Hou et al. (2019) propuseram um método para identificar amostras de óleo bruto em derramamento marítimo utilizando técnicas de fluorescência. Como a presença dos HPAs nas amostras é apontada como um dos principais causadores da fluorescência, esses compostos foram utilizados como base para criar categorias de acordo com suas características de fluorescência. As amostras foram diferenciadas com base em regiões características, e aquelas correspondentes ao naftaleno e acenafteno foram as mais influentes no espectro. Enquanto que o dibenzotiofeno e fenantreno foram as mais úteis para diferenciar as amostras.

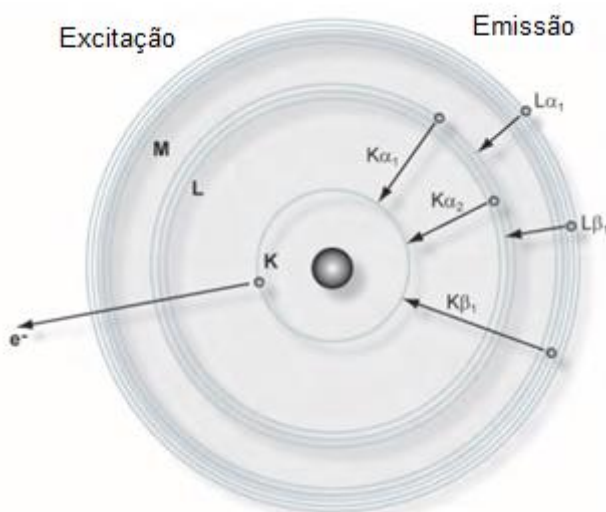
Grossegger e colaboradores (2017) analisaram as frações SARA antes e após envelhecimento e verificaram através dos espectros de fluorescência mudanças na composição do asfalto confirmada por uma diminuição do espectro. Foram comparadas amostras envelhecidas através de RTFOT e RTFOT + PAV e amostras envelhecidas em campo. Também foi avaliado o tempo e a temperatura do método RTFOT e a influência do ar. Mesmo sob condições de atmosfera inerte de nitrogênio pode-se perceber a diminuição dos espectros, sugerindo que as alterações composicionais por reações entre as moléculas do asfalto são suficientes para alterar a composição, não apenas a oxidação com oxigênio do ar. Além disso, a fração dos asfaltenos apresentou um deslocamento para comprimentos de onda maiores. Que pode ter relação com o aumento da rigidez das estruturas das moléculas, devido ao aumento da condensação, polimerização e aromatização (SKOOG, 2005).

### **2.7.7 Fluorescência de raios-x**

A fluorescência de raios-x é uma técnica não destrutiva que permite analisar qualitativamente e quantitativamente a composição atômica de amostras sólidas ou líquidas. Os raios-x são responsáveis por induzir transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, e essas resultam na emissão de raios-x de energia característica para cada átomo. Enquanto que a energia da radiação identifica o elemento, a intensidade é utilizada para a sua quantificação (BRUKER AXS, 2016).

A Figura 17 representa o esquema de um átomo, em que seu núcleo carregado positivamente é rodeado pelos elétrons que se movem dentro de áreas definidas, chamadas de camadas. Quanto mais próxima do núcleo a camada, maior a atração entre as cargas e mais difícil a remoção deste elétron, ou seja, a energia necessária para remover o elétron da camada K é maior do que a energia necessária para remover um elétron da camada L. Cada elemento químico possui um número atômico característico, com um dado número de elétrons em seu estado neutro, fazendo com que cada elemento possua uma energia característica para que ocorra a liberação desses elétrons, bem como uma radiação emitida característica (BRUKER AXS, 2016).

Figura 17: Modelo atômico de Bohr, que representa um átomo com as respectivas camadas eletrônicas.



Fonte: Adaptado de BRUKER AXS, (2016).

O uso de raios X tem energia suficiente para remover os elétrons da camada mais interna do átomo, e durante a transição dos elétrons mais externos para esse espaço livre ocorre a emissão, cuja energia é equivalente a diferença entre os níveis de energia envolvidos (BRUKER AXS, 2016).

Diferente da fluorescência molecular descrita anteriormente, os espectros gerados pela fluorescência atômica são compostos de linhas estreitas e bem definidas, enquanto que os espectros da fluorescência molecular são constituídos por regiões que abrangem uma série de comprimentos de onda. Isso é explicado, pois na fluorescência atômica ocorre apenas a transição do elétron da camada mais externa para uma camada mais interna de um átomo isolado. Enquanto que na fluorescência molecular além das transições eletrônicas estão envolvidas energias vibracionais e rotacionais da molécula (HARRIS, 2005).

### 2.7.8 Métodos utilizando fluorescência de raios-x na análise de petróleo e derivados

Devido a praticidade das análises utilizando Fluorescência de Raios-X (FRX) essa é uma metodologia muito utilizada nas indústrias, incluindo a indústria petrolífera. De tal forma que a análise de enxofre é uma das análises de rotina em petróleo, óleo e combustíveis realizadas em refinarias, dutos, operações de mistura, terminais de abastecimento e outras instalações de

armazenamento. As análises de enxofre utilizando FRX são normatizadas por métodos como: ISO 20847 e IP 496 (que tratam da determinação de enxofre em combustível automotivo), ISO 8754 e IP 336 (determinação de enxofre em produtos de petróleo), JIS K 2541-4 (enxofre em óleo cru e produtos de petróleo). Sendo a ASTM D4294-16, criada pela Sociedade americana de testes e materiais (do inglês *American Society for Testing and Materials*) intitulada “Método de teste padrão para enxofre em petróleo e produtos petrolíferos por espectrometria de fluorescência de raios-X dispersiva de energia” a mais utilizada.

A norma ASTM D4294–16 prevê um método rápido, preciso e com um mínimo de preparo de amostra para quantificar enxofre total em petróleo e produtos petrolíferos. Uma vez que, conhecer as amostras com relação a quantidade de enxofre presente é importante por diversos fatores citados anteriormente. Além disto, existem regulamentos federais, estaduais e locais que restringem a quantidade de enxofre presente em alguns combustíveis. Sendo assim, o método é uma boa alternativa para determinar se o teor de enxofre do petróleo ou um produto de petróleo atende às especificações ou limites regulamentares (ASTM D4294–16, 2016).

Um dos principais cuidados necessários para a utilização do método são os possíveis efeitos de matriz que podem prejudicar a precisão das análises. Destaca-se a importância da semelhança da matriz das amostras com a matriz utilizada na curva de calibração. Além disto, alguns heteroátomos presentes nas amostras podem atuar como interferentes espectrais, quando suas linhas características dos raios-X são próximas das linhas características do enxofre. Nesses casos, o detector pode apresentar capacidade limitada em resolver as diferenças espectrais, podendo ocorrer a sobreposição destas (ASTM D4294–16, 2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

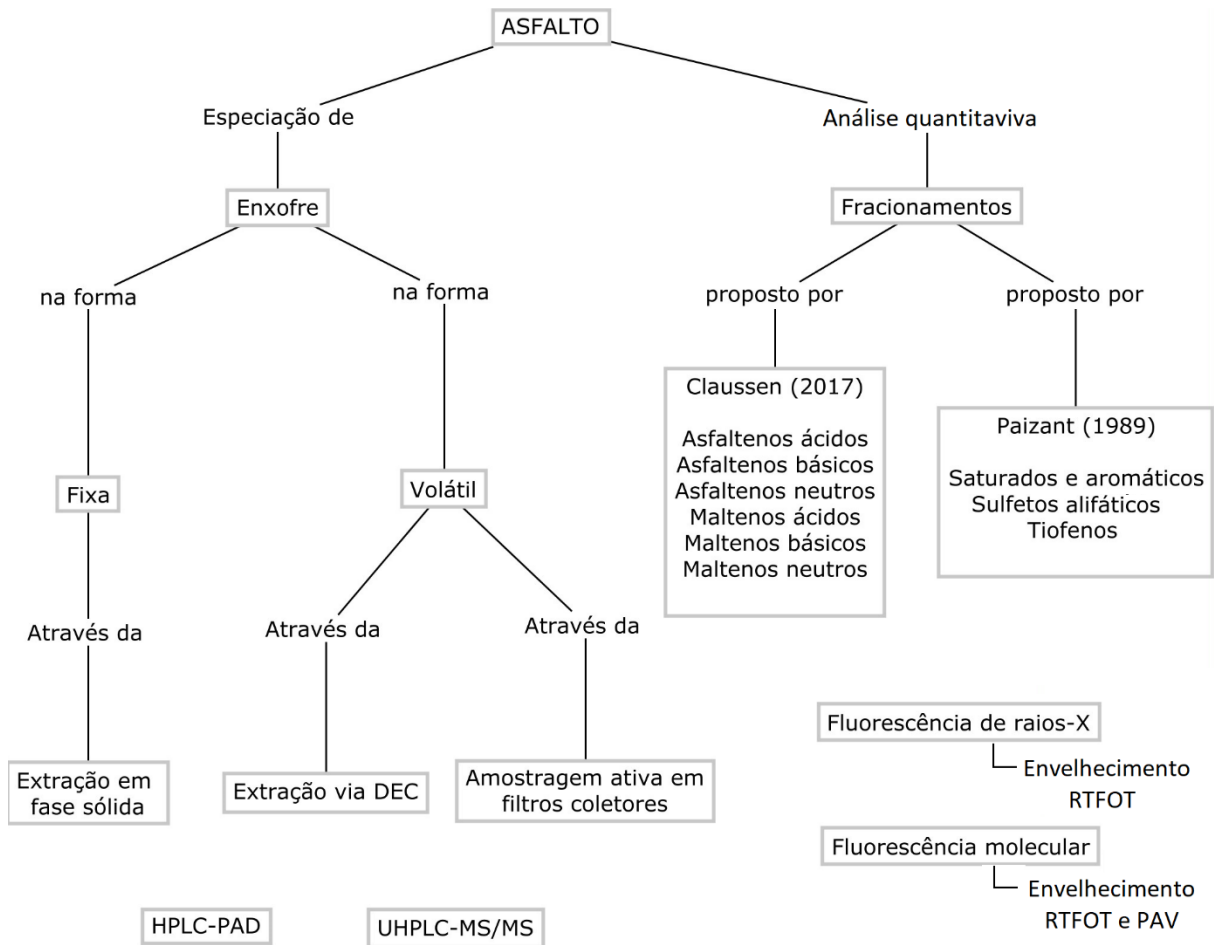
A fim de facilitar o entendimento das metodologias e desenvolvimento da tese apresentada, o esquema da Figura 18 resume as etapas envolvidas nesse trabalho.

Para as análises utilizando HPLC-PAD e UHPLC-APPI-MS/MS, a amostra bruta foi preparada através da extração em fase sólida, utilizando cartuchos de SPE (do inglês, *Solid Phase Extraction*) e da extração de voláteis utilizando o Dispositivo de Extração e Coleta (DEC). Enquanto as análises de fluorescência molecular foram realizadas para as amostras virgens e após PAV na forma bruta e após a separação em asfaltenos e maltenos. O teor de enxofre foi analisado através do FRX-ED em todas amostras brutas e após o fracionamento proposto por Claussen (2013) em asfaltenos ácidos, básicos e neutros, maltenos ácidos, básicos



e neutros e o fracionamento proposto por Paizant (1986), na forma virgem e envelhecida por RTFOT.

Figura 18: Resumo ilustrativo das etapas de separação e caracterização envolvidas na tese.



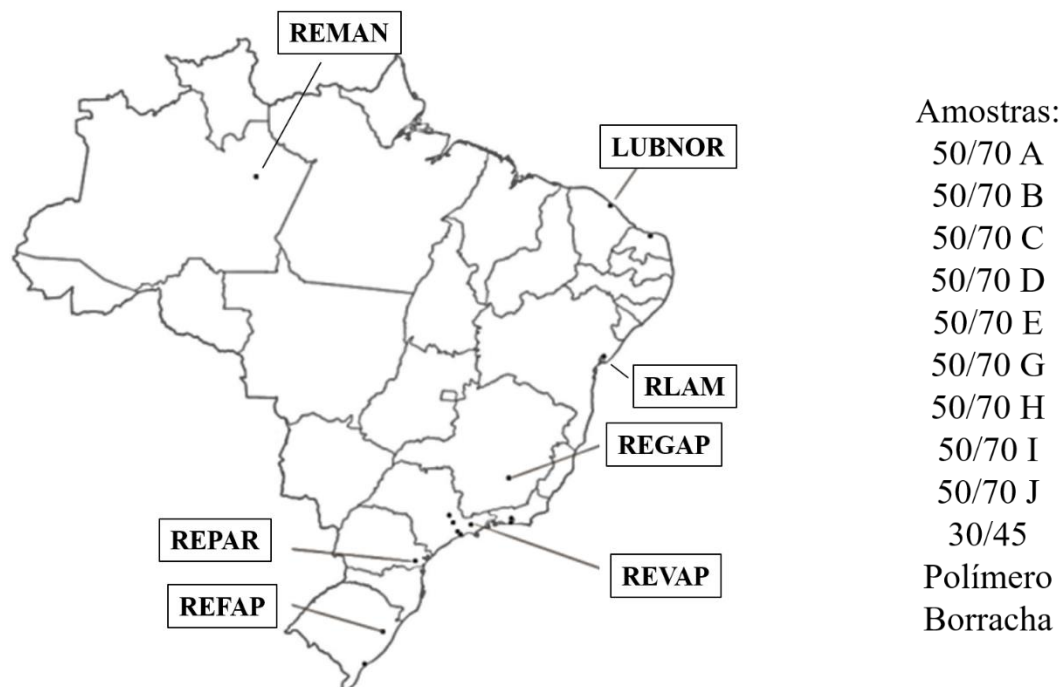
Fonte: Autora.

### 3.1 AMOSTRAS DE CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

As amostras de cimento asfáltico de petróleo utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS (CENPES), Leopoldo Américo Miguez de Melo. As amostras foram produzidas por diferentes refinarias do Brasil, e foram nomeadas do grau de penetração seguido de uma letra (de A a J), além de duas amostras modificadas pela adição de polímero e borracha. Neste trabalho foram analisadas amostras de 8 refinarias brasileiras, sendo que para algumas delas foram analisadas mais de uma amostra

por refinaria. Não foram utilizadas amostras das demais refinarias brasileiras, REDUC e REPLAN. A relação das amostras brasileiras estudadas bem como a localização das refinarias pode ser visualizada na Figura 19.

Figura 19: Localização das refinarias dos CAPs estudados, e relação da nomenclatura utilizada para as amostras.



Fonte: Autora.

Além das amostras brasileiras, foram analisadas 5 amostras internacionais, sendo 4 delas pertencentes a biblioteca de referência do Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária de Materiais (SHRP, do inglês *Strategic Highway Research Program*). Essas são amostras amplamente estudadas, cujas características principais encontram-se todas em um relatório único disponível em “The SHRP Materials Reference Library, SHRP Report A-646”. Dentre as amostras pertencentes a biblioteca de referência, foram analisadas as amostras AAD-1 oriunda da costa da Califórnia, AAF-1 oriunda do oeste do Texas (uma amostra considerada “sour”, ou seja, com mais de 0,5% de enxofre), AAY um asfalto Árabe Maya, AAM1 do oeste do Texas (uma amostra chamada “Sweet”, ou seja, com menos de 0,5% de enxofre). Também foi analisada uma amostra venezuelana (asfalto Boscan) que não pertence a biblioteca de referência.

Para as análises utilizando FRX-ED, as amostras brasileiras foram separadas pela metodologia proposta por Claussen (2013) em asfaltenos ácidos básicos e neutros e maltenos e

ácidos básicos e neutros e pela metodologia proposta por Paizant (1986) em saturados e aromáticos, tiofenos e sulfetos alifáticos.

As amostras analisadas pela FRX-ED foram envelhecidas pelo método RTFOT pelo Grupo de Estudos e Pesquisas em Pavimentação e Segurança Viária (GEPPASV) da UFSM, e por fluorescência molecular foi utilizado o envelhecimento RTFOT e PAV também realizado pelo GEPPASV.

As amostras reais de material particulado foram coletadas em uma usina da região metropolitana de Fortaleza por Barbosa (2019). Os amostradores foram posicionados em locais estratégicos da refinaria, escolhidos tendo em vista a proximidade com a saída do tambor misturador, uma das principais fontes de emissão no processo de usinagem, além da presença visual de particulados e da disponibilidade de energia elétrica. As amostras foram nomeadas de A1 a A24, sendo a última um branco dos filtros.

### 3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

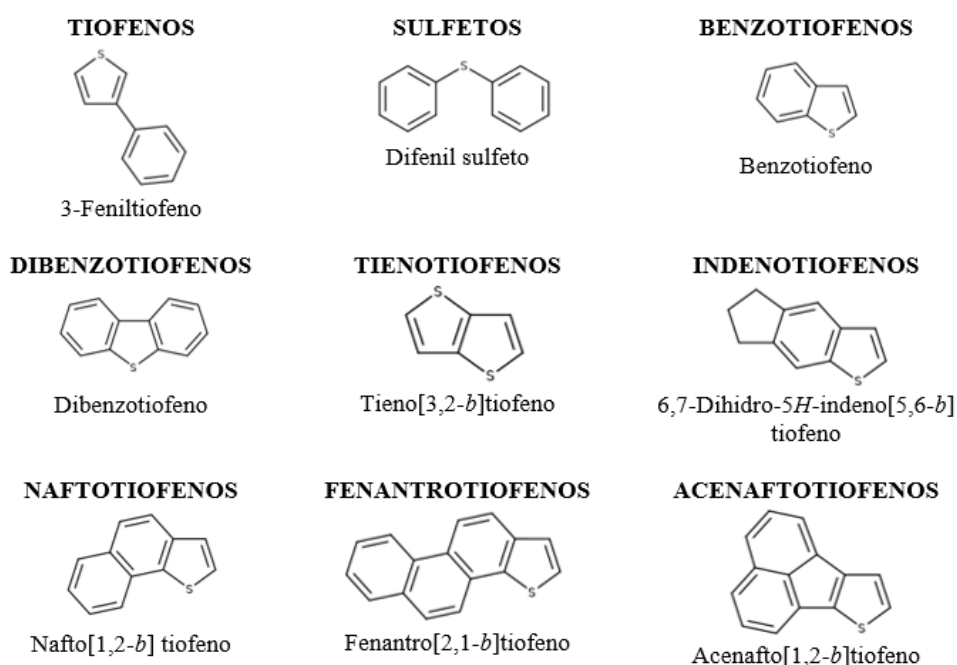
Todos os reagentes utilizados nas medidas cromatográficas apresentam alta pureza e foram utilizados sem prévia purificação. Para as análises usando a HPLC-PAD o metanol utilizado foi adquirido da Panreac<sup>®</sup> (Castellar del Vallès, Spain), o acetato de amônio grau PA foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), o ácido acético foi adquirido da Merck<sup>®</sup> (Darmstadt, Germany). Os modificadores de fase móvel dodecil sulfato de sódio (SDS, do inglês sodium dodecil sulfate) foi adquirido da Tedia<sup>®</sup> (USA), a hidroxil-β-ciclodextrina foi adquirida da MP biomedicals (Illkirch, France). A água ultrapura foi purificada por um sistema de água milli-Q ultrapura (Milli-Q Ultra Pure Water System) da Millipore Synergy<sup>®</sup> UV (Bedford, USA). Para as análises utilizando o UHPLC-MS/MS o metanol e o tolueno foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Os padrões sulfurados utilizados neste trabalho foram sintetizados e adquiridos do departamento de química inorgânica e analítica da Universidade de Münster (Münster, Germany): benzotiofeno, 2-metilbenzotiofeno; 2,3-dimetilbenzotiofeno, 3,4-dimetilbenzotiofeno, 4,6-dimetilbenzotiofeno, 2,3,7-trimetilbenzotiofeno, ciclohexilmetil-2-benzotiofeno, 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno, 2-decilbenzotiofeno, 2-eicosilbenzotiofeno, 6,7-dihidro-5H-indeno[5,6-b] tiofeno, 2-(2'-naphtil) benzotiofeno, dibenzotiofeno, 1,2-dimethildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, 2,4,6,8-tetrametildibenzotiofeno, 4,6-dietildibenzotiofeno, 2,3-Dihidro-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]tiofeno, 1,2,3,4-

tetraidrobenzo[b]naphtho[1,2-d]tiofeno, 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno, nafto[1,2-b]tiofeno, benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno, fenantro[2,1-b]tiofeno, fenantro[9,10-b]tiofeno, dinafto[2,1-b;1',2'-d]tiofeno, benzo[b]fenantro[2,1-d]tiofeno, acenafto[1,2-b]tiofeno, diacenaftotiofeno, 2-hidroxidibenzotiofeno, 2-nitrodibenzotiofeno, tieno[2,3-b]tiofeno, tieno[3,2-b]tiofeno, benzo[b]benzo[4,5]tieno[2,3-d]tiofeno, benzo[4,5]tieno[3,2-b]quinolina, benzo[4,5]tieno[2,3-c]nafto[1,2-f]quinolina.

Os demais padrões sulfurados foram adquiridos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA): 3-feniltiofeno, 2-feniltiofeno, 3-metiltiofeno, difenil sulfeto, dibenzil sulfeto, tiantreno, 3-metilbenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno. As estruturas químicas das classes de compostos sulfurados estudados podem ser vistas na Figura 20. As estruturas de todos os compostos estudados estão disponíveis no apêndice A.

Figura 20: Estruturas químicas das classes de compostos sulfurados estudados



Fonte: Autora.

As soluções padrão dos compostos adquiridos da Sigma–Aldrich foram preparadas individualmente dissolvendo a quantidade necessária em diclorometano grau HPLC (solução estoque de 1000 mg.L<sup>-1</sup>), e posteriormente diluídas em metanol, para solução estoque intermediária (10 mg.L<sup>-1</sup>). Os padrões adquiridos pela Universidade de Münster são comercializados dissolvidos em tolueno e foram diluídos em metanol até concentração de 10

mg.L<sup>-1</sup>. Todas as soluções foram estocadas em frascos âmbar a -30°C. As soluções de trabalho para o uso na cromatografia foram preparadas a partir da adição dos padrões de todos os S-HPAs em um frasco e em seguida o solvente foi parcialmente evaporado com fluxo de nitrogênio (cerca de 20,00 mL.min<sup>-1</sup>) para concentrar os padrões e garantir a detectabilidade dos mesmos nas análises.

Para a extração dos S-HPAs fixos na matriz foi utilizado um Manifold Visiprep™ da Supelco Sigma Aldrich Co. Foram utilizados cartuchos Discovery® DSC-SCX adquiridos da Agilent (CA, EUA) com 1 g de ácido benzilsulfônico em cartuchos de 6 mL, com capacidade de troca iônica de 0,8 meq.g<sup>-1</sup>. Os solventes diclorometano (DCM), acetona (ACE), tolueno (TOL), acetonitrila (ACN) e metanol (MeOH) foram adquiridos da Vetec, Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), e o nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) foi adquirido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Para as análises na fluorescência molecular, os solventes utilizados hexano, tetrahydrofurano (THF), clorofórmio, diclorometano, acetona, dimetilformaldeído (DMF), acetonitrila, e etanol foram adquiridos da Synth® (São Paulo) e dimetilsulfóxido (DMSO), pirrolidona, acetato de etila, álcool benzílico, butanol e propanol foram adquiridos da Vetec, Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Para as análises na fluorescência de raios X foi utilizado o padrão de di-n-butilsulfeto e tolueno de alta pureza ambos obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Para obtenção das soluções para a curva de calibração as quantidades necessárias de padrão foram diluídas em tolueno, e descartadas após o uso.

### 3.3 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIAS

#### **3.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção pulso amperométrica**

As medidas cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo líquido modelo 882 Compact IC Plus, acoplado a uma célula de fluxo amperométrica (Wall-Jet cell Metrohm®) utilizando um eletrodo de ouro (3 mm de diâmetro), com um eletrodo de referência Pd/PdO e um eletrodo auxiliar de aço inoxidável, todos componentes utilizados são Metrohm® (Herisau, Suíça).

Durante o desenvolvimento do método, diferentes colunas cromatográficas foram avaliadas:

- Zorbax Eclipse plus C18 adquirida da Agilent (CA, EUA), diâmetro de partícula 5  $\mu\text{m}$ , dimensões 4,6 x 150 mm.

- PAH adquirida da Agilent (CA, EUA), diâmetro de partícula 3  $\mu\text{m}$ , dimensões 100x 4,6 mm.

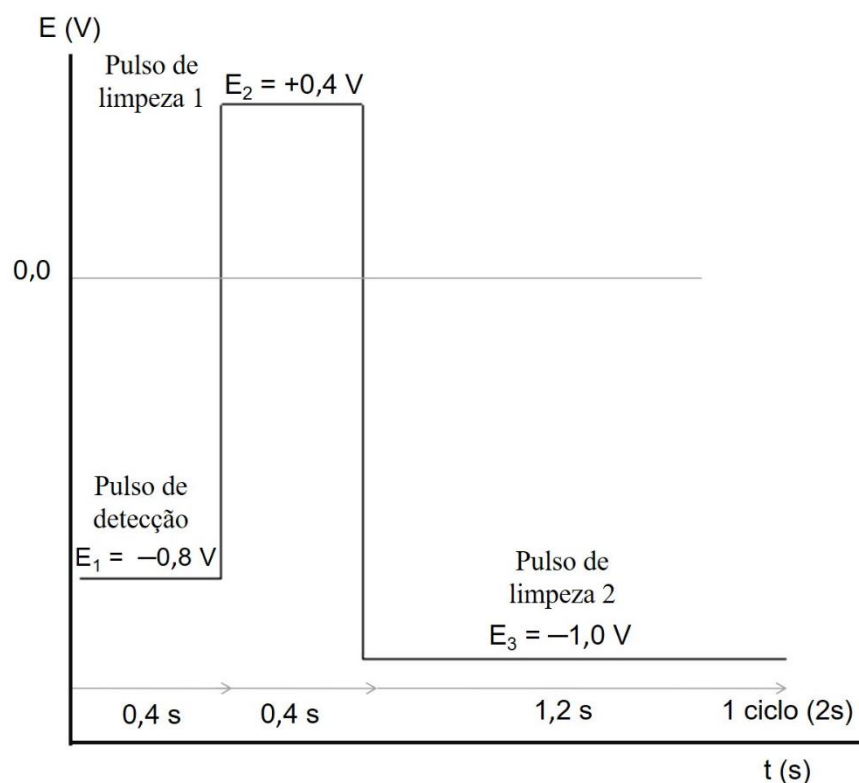
- UltraByphenil (bifenil), adquirida da Restek (PA, EUA), diâmetro de partícula 5  $\mu\text{m}$ , dimensões 4,6 x 150 mm.

Após otimização do método as análises foram realizadas em modo isocrático, utilizando fase móvel composta por 65% metanol, 12% ácido acético e 33% de acetato de amônio 10  $\text{mmol.L}^{-1}$  em pH 3,1, fluxo 0,8  $\text{mL.min}^{-1}$ . As separações foram realizadas em coluna bifenil, previamente descrita. Anteriormente às medidas cromatográficas o sistema e a coluna foram condicionados com a fase móvel otimizada por 45 minutos, tempo suficiente para estabilização da linha base. Após este intervalo de condicionamento, as amostras e soluções foram injetadas manualmente utilizando uma alça de injeção de 50  $\mu\text{L}$ . No final das medidas a coluna foi lavada com uma solução de 5% metanol em água (V/V), por aproximadamente 30 minutos, com fluxo de fase móvel de 1,0  $\text{mL.min}^{-1}$ , a fim de se retirar o sal utilizado nas medidas. Em seguida a coluna foi lavada com uma solução 85% metanol em água (V/V), por aproximadamente 30 minutos, com fluxo de fase móvel de 1,0  $\text{mL.min}^{-1}$ .

A preparação da fase móvel foi seguida de um ajuste de pH utilizando ácido nítrico 50% e um pHmetro Metrohm® previamente calibrado com tampões de pH 4,00 e 7,00. Em seguida a fase móvel foi filtrada em membrana de celulose modificada com 0,45  $\mu\text{m}$  de tamanho de poros. E por fim, sonicada por 30 minutos, para remoção do ar dissolvido.

A detecção pulso amperométrica do método cromatográfico foi otimizada através de voltamogramas hidrodinâmicos dos compostos individuais, e o potencial de detecção utilizado foi de - 0,8 V, com pulsos de limpeza de +0,4 V e -1,0 V, como mostrado na Figura 21.

Figura 21: Ciclos de detecção e limpeza do eletrodo de ouro (vs. Pd/PdO) para os S-HPAs estudados.



Fonte: Autora.

O método foi validado segundo alguns dos parâmetros, dentre eles faixa linear, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação intra e inter dia. Para avaliação da faixa linear foram utilizados cinco níveis de concentração diferentes para construção de uma curva analítica e a linearidade foi avaliada através dos coeficientes de correlação (R) da curva, todos os coeficientes de linearidade apresentaram valores maiores que 0,99 para as concentrações avaliadas. Para a avaliação do LD e LQ foram realizadas 10 injeções do branco, e os limites foram calculados a partir de 3 vezes o desvio padrão e 10 vezes o desvio padrão da linha base, divididos pelo coeficiente angular da curva analítica de cada analito, para obtenção do LD e LQ respectivamente. A precisão, expressa como desvio padrão relativo, foi calculada através de injeções consecutivas dos pontos da curva no mesmo dia e em dias diferentes.

A partir do método HPLC-PAD foram analisados os fumos de asfalto obtidos com o aquecimento controlado da amostra, bem como os compostos fixos, após um procedimento de extração em fase sólida.

Durante as análises, a limpeza do eletrodo foi realizada através de ciclos de potenciais durante as medidas, e quando necessário foi realizado um processo de polimento manual do eletrodo conforme especificações da Metrohm®.

### 3.3.2 Eletrodo de referência de Pd/PdO

O eletrodo de referência de Pd/PdO utilizado é conhecido como um eletrodo de pseudo-referência, ou de falsa referência. O que o diferencia de um eletrodo de referência é a falta de equilíbrio termodinâmico entre os seus componentes, uma vez que não há um ânion ou cátion em comum nas duas faces adjacentes do eletrodo (INZELT; LEWENSTAM; SCHOLZ, 2013).

Esses tipos de eletrodos de referência são usados em sistemas não aquosos, em sais fundidos ou em temperaturas elevadas, em líquidos iônicos e, principalmente, em experimentos potenciostáticos ou potenciodinâmicos de três eletrodos. Dentre as vantagens que corroboram o uso de eletrodos de pseudo-referência são sua simplicidade e baixa resistência ôhmica, visto que esses são imersos diretamente no eletrólito utilizado na célula. Além de não ser influenciado por potenciais de junção líquida e não ocorrer contaminações da solução de análise por moléculas de solvente ou íons que um eletrodo de referência convencional possa transferir (INZELT; LEWENSTAM; SCHOLZ, 2013; PINE, 2008).

Entretanto, as principais desvantagens do uso desses eletrodos de referência é a falta do equilíbrio termodinâmico, portanto, não se pode calcular seu potencial. Além disso, não são eletrodos idealmente não polarizáveis, como resultado, ocorre um deslocamento de seu potencial durante as medições, que depende da densidade de corrente aplicada. Por fim, a maioria dos eletrodos de pseudo-referência funciona em uma faixa limitada de condições, como pH ou temperatura. No entanto, deve-se mencionar que, sob condições adequadamente selecionadas, o potencial do eletrodo pseudo-referência, embora desconhecido, permanece constante durante os experimentos (INZELT; LEWENSTAM; SCHOLZ, 2013).

### 3.3.3 Cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (APPI-MS/MS)

As análises utilizando o UHPLC-APPI-MS/MS foram realizadas no laboratório do Instituto SENAI de Tecnologia Ambiental, localizado em Blumenau – SC. Usando um cromatógrafo Agilent modelo 1260 Infinity (Santa Clara, CA, USA). As separações cromatográficas foram conduzidas em uma coluna C18 Poroshell 120 end capped (Agilent Technologies®) com dimensões de 2,1 mm x 100 mm e de 2,7  $\mu\text{m}$ . Uma solução 0,1% ácido fórmico em água (A) e metanol (B) foram utilizados como fase móvel em um fluxo constante de 0,25 mL.min<sup>-1</sup> de acordo com o seguinte programa de eluição por gradiente: 70% B (0,00 –



0,30 min); 70 – 95% B (0,30 – 15 min). A coluna cromatográfica foi mantida a temperatura de 45°C, e o volume de injeção das amostras e das soluções de trabalho foi de 5 µL. Após o programa de gradiente foi adotado um tempo de reequilíbrio do sistema (6 min) baseado na estabilização da pressão dentro das condições iniciais.

Para a ionização dos compostos foi utilizada uma fonte APPI, PhotoMate, Agilent Technologies® (Santa Clara, CA, USA), utilizando uma lâmpada de criptônio (Kr). O espectrômetro de massas foi do tipo triplo quadropolo (Agilent 6430 Triple Quadrupole) operando no modo monitoramento múltiplo de reações (MRM), no modo positivo com uma resolução de 0,7  $m/z$  (FWHM).

A escolha dos parâmetros de ionização foi feita de modo manual, utilizando o modo MS2 Scan com a faixa de varredura de 70 – 400  $m/z$ , para adquirir os íons precursores. A melhor energia de fragmentação foi selecionada utilizando o modo de monitoramento de reações únicas, SIM (do inglês, *single ion monitoring*). Foram escolhidos dois íons produto para cada íon precursor (quando possível), sendo o de maior intensidade utilizado para quantificação e o segundo íon para a confirmação. Para a escolha dos íons produto foi utilizado o modo íon produto, e as energias de colisão para cada transição foram otimizadas utilizando o modo de monitoramento de reações múltiplas, MRM (do inglês, *multiple reaction monitoring*). Os dados foram tratados utilizando o software *MassHunter Workstation Quantitate Analysis for QQQ* (versão 10.0 Build 10.0.707.0 Agilent Technologies, Inc. 2006-2018). Os compostos foram quantificados e confirmados a partir da relação entre as quebras principal e secundária entre 80 a 120% de similaridade com os padrões analisados.

Após otimizadas as condições da separação cromatográfica os parâmetros da fonte de ionização foram manualmente otimizados: fluxo do gás de secagem (9 L.min<sup>-1</sup>), pressão do nebulizador (40 psi), voltagem do capilar ( $\pm 2,00$  kV), temperatura do gás (300°C) e temperatura do vaporizador (350°C); de maneira a obter a melhor resposta para cada analito.

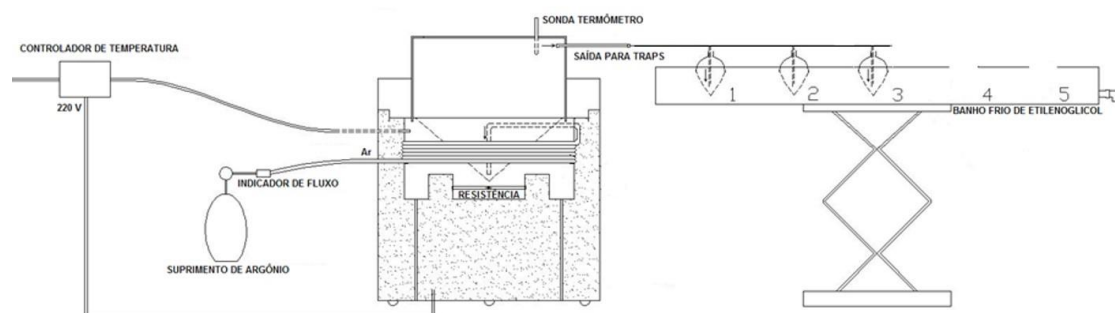
Por fim, o método foi validado considerando parâmetros como faixa linear, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação intra e inter dia. A linearidade do método foi estabelecida através da injeção em triplicata de 6 níveis de concentração diferentes. Todos os compostos apresentaram comportamento linear dentro das concentrações estudadas, visto que os coeficientes de determinação  $R^2$  calculados apresentaram resultados maiores que 0,99 para todos S-HPAs. A precisão interdia foi calculada através do desvio entre as medidas no mesmo dia, e a precisão intradia calculada através do desvio de medidas entre dias diferentes. Os limites de detecção e quantificação foram calculados através dos parâmetros da curva de

acordo com o método proposto pela IUPAC (do *inglês International Union of Pure and Applied Chemistry*), onde, LD foi calculado como três vezes desvio padrão do intercepto da curva de calibração dividido pela inclinação da curva de calibração, enquanto o LQ foi calculado como 10 vezes o desvio padrão do intercepto da curva de calibração dividido pela inclinação da curva de calibração.

### 3.3.4 Preparo de amostras para avaliação de voláteis

A abordagem utilizada para a avaliação dos voláteis foi o uso do DEC, desenvolvido por (FERRAZ, 2015). O dispositivo consiste em um sistema fechado em que a amostra é submetida a aquecimento controlado enquanto os fumos gerados durante o aquecimento são carregados através do borbulhamento de um gás inerte até frascos contendo um solvente coletor. Um esquema dos componentes do DEC pode ser visualizado na Figura 22.

Figura 22: Esquema do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC).



Fonte: Adaptado de Ferraz (2015).

A extração das amostras foi realizada a partir de cerca de 50 g de amostra, pesados em balança analítica, diretamente em uma embalagem de papel alumínio. A amostra foi inserida dentro do dispositivo e o sistema foi fechado. A extração foi realizada durante 2 horas a uma temperatura de 200°C. Durante o procedimento de extração, a amostra foi borbulhada com argônio em uma vazão de 0,4 L.min<sup>-1</sup>. Os vapores gerados durante o processo foram coletados em frascos coletores conectados em série, contendo 50 mL de metanol cada. Esses encontravam-se imersos em uma solução de etilenoglicol refrigerada a -20°C, para evitar a evaporação do solvente.

Ao término da extração, o sistema foi imediatamente desligado e, após um período de resfriamento, foi desmontado. O conteúdo dos frascos coletores foi recolhido e suas soluções vertidas em balões volumétricos de 50 mL (volume inicial de solvente em cada um dos frascos coletores). O volume foi completado com solvente, a fim de corrigir uma possível evaporação durante a extração. Em seguida, o conteúdo do frasco coletor foi filtrado em filtros para seringa de PTFE, para posterior injeção no sistema cromatográfico.

### 3.3.5 Preparo de amostras para avaliação de enxofre fixo

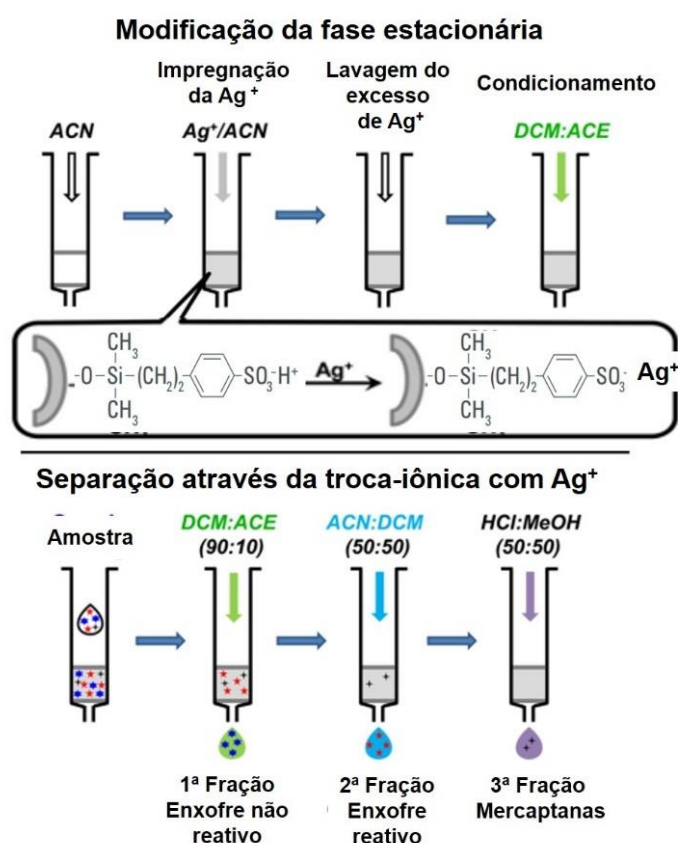
O procedimento utilizado para a avaliação de enxofre fixo foi uma extração em fase sólida desenvolvido por Lobodin et al. (2015, utilizando cartuchos de SPE de troca iônica. Os cartuchos Discovery® DSC-SCX utilizados são compostos de sílica recoberta com ácido benzilsulfônico, como demonstrado na Figura 23. O principal mecanismo de retenção entre os compostos de interesse e a fase estacionária são as interações iônicas, dependentes do pH, força iônica dos solventes e do contraíon utilizado. Entretanto, a presença do anel benzênico aumenta o potencial para interações não polares (AGILENT TECHNOLOGIES INC., 2010).

O procedimento de extração foi realizado aplicando -5 kPa de pressão para a filtração com auxílio de uma bomba de vácuo, mantendo as taxas de fluxo de eluente de 1–2 mL.min<sup>-1</sup>. A extração foi realizada em duas etapas, ilustradas na Figura 23. Primeiro foi realizada a ativação dos cartuchos, em que a fase estacionária é condicionada com 5 mL de ACN, e tratada com 3 mL de uma solução de AgNO<sub>3</sub> 30 mg.mL<sup>-1</sup> em seguida enxaguada com 10 mL de ACN para remover a prata não ligada. Após esta ativação, supõe-se que o sorvente SCX seja totalmente modificado com forma Ag<sup>+</sup> de modo que a capacidade de troca iônica original do cartucho seja preservada.

Para o condicionamento foram adicionados 6 mL de DCM: ACE (90:10) e em seguida foi adicionada a amostra. A massa de amostra utilizada foi calculada a partir da quantidade de enxofre total de cada amostra, de modo que o teor total de enxofre não ultrapasse a capacidade de troca iônica do cartucho SPE de 2,5 mg de enxofre. As amostras foram diluídas em quantidade suficientes de DCM para dissolver todo o conteúdo, sem ultrapassar 5mL. A primeira eluição foi realizada com 18 mL de DCM: ACE (90:10), em que é coletada a fração contendo os compostos não reativos, os tiofenos. Em seguida foi realizada a eluição com 18 mL de ACN: DCM (50:50) em que são coletados os compostos de enxofre reativos, os sulfetos e dissulfetos.

Para a eluição das mercaptanas foram adicionados 6 mL de HCl concentrado: MeOH (50:50) seguido por 12 mL de TOL: MeOH (50:50). Essa etapa foi realizada em duplicata, e em seguida foi adicionado 12 mL de tolueno. A última fração coletada é composta por um sistema de duas fases, em que a fase inorgânica (a fase inferior) é descartada, e a fase orgânica isolada.

Figura 23: Esquema das etapas do procedimento de SPE, modificação do cartucho e separação das frações.



Fonte: adaptado de LOBODIN et al., (2015).

Após o procedimento de extração, as frações foram evaporadas para concentrar os compostos e em seguida redissolvidas em 2 mL de uma mistura DCM: MeOH (1:1). Antes da injeção no sistema cromatográfico as mesmas foram filtradas com filtros para seringa de PTFE. Com o objetivo de garantir a separação dos compostos tiofênicos foi realizado um *screening* do conteúdo da 2ª e 3ª fração, tanto no método HPLC-PAD e HPLC-APPI-MS/MS. Entretanto, não foram encontrados os compostos tiofênicos nas mesmas, sendo assim, apenas a primeira fração foi analisada.

### 3.3.6 Filtros de emissões reais

Além das amostras citadas anteriormente, também foram utilizadas amostras de filtros de emissões de uma refinaria da região metropolitana de Fortaleza. A fim de avaliar a presença dos S-HPAs no ar em situações reais, durante o processo de beneficiamento do asfalto. Para isso, as amostras foram coletadas por Barbosa (2019) utilizando um amostrador de grandes volumes (Hi-Vol), modelo HIVOL 3000, da fabricante Ecotech. Em que uma bomba de sucção coleta o ar ambiente e as partículas de diâmetro igual ou inferior a 10 $\mu$ m, também conhecidas como Material Particulado Respirável, são separadas. Essas partículas são coletadas em um papel filtro de celulose, medindo 20,3cm por 25,4cm, devidamente seco e pesado antes da realização da amostragem. O tempo de amostragem foi de 3 horas.

No laboratório LACHEM, os filtros foram sonicados a temperatura ambiente, por 2h, em 200 mL de diclorometano. O extrato foi concentrado em 100 mL e armazenado em geladeira a 4°C para análises posteriores. Para as análises no UHPLC-MS/MS 1 mL dos extratos foi evaporado e redissolvido em 300  $\mu$ L de metanol para posterior injeção no sistema cromatográfico.

### 3.3.7 Fluorescência molecular

Todas as análises fluorimétricas foram realizadas com um espectrômetro de fluorescência *Agilent Cary Eclipse* (Santa Clara, EUA) com uma cubeta de quartzo de 1 cm. Para controlar a aquisição dos dados e a operação do fluorímetro foi utilizado o software *Agilent Cary Eclipse Scan*. Para as análises as larguras de fenda foram ajustadas para 5 nm tanto para a excitação quanto emissão, e a voltagem da fotomultiplicadora foi fixada em 600 V. As varreduras dos espectros de fluorescência foram adquiridas entre 250-750 nm com comprimentos de onda de excitação de 220-400 nm, aumentando de 20 em 20 nm.

Inicialmente foi realizada a escolha do solvente adequado a partir do uso de solventes de diferentes polaridades, hexano (mais apolar), THF, acetato de etila, clorofórmio, diclorometano, acetona, DMF, DMSO, acetonitrila, pirrolidona, álcool benzílico, butanol, propanol e etanol (menos apolar). Na sequência foi escolhido o solvente diclorometano para realizar as análises.

### 3.3.8 Fluorescência de raios X

Para as análises de enxofre total foi utilizado o espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) S2-Ranger, Bruker, utilizando o software SPECTRA EDX. A FRX-ED foi utilizada para avaliar a presença de enxofre nas amostras de asfalto, segundo o método proposto pela ASTM D4294 (ASTM D4294–16, 2016). Foram utilizados porta amostras de 32 mm de diâmetro externo, selados com um filme Myler de 6 microns, 2,5 mm diâmetro adquirido da SCP SCIENCE (Canadá). Além disso, para garantir a exatidão do método, foi utilizado um material certificado SEM 1620c, contendo 4,561% de enxofre em óleo residual, obtido do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia. Os ensaios de recuperação utilizando o material de referência certificado apresentaram resultados de  $104 \pm 8\%$

Para calibração do equipamento foi construída uma curva de calibração usando di-n-butilsulfeto diluído em tolueno de alta pureza. Devido ao baixo teor de enxofre das amostras foi utilizada uma faixa linear de 0 a 500 mg/kg. Os pontos da curva de 0 a 500 mg.L<sup>-1</sup> foram preparados conforme a norma, através de diluições massa/massa do padrão em tolueno. A concentração de enxofre foi calculada segundo a equação:

$$S = \frac{[(M_{sc} * S_{sc}) + (M_d * S_d)]}{(M_{sc} + M_d)}$$

Onde:

S = % em massa de enxofre dos padrões preparados,

MSC = massa real do padrão, g

Ssc = % massa de enxofre no padrão, tipicamente 21,91%,

Md = massa de diluente, g

Sd= % em massa de enxofre no diluente.

A curva foi realizada conforme manual do instrumento. Para melhorar o limite de detecção, foram utilizados 300 s de tempo de contagem no método. Todas as amostras foram analisadas dissolvidas em tolueno.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECÇÃO PULSO AMPEROMÉTRICA

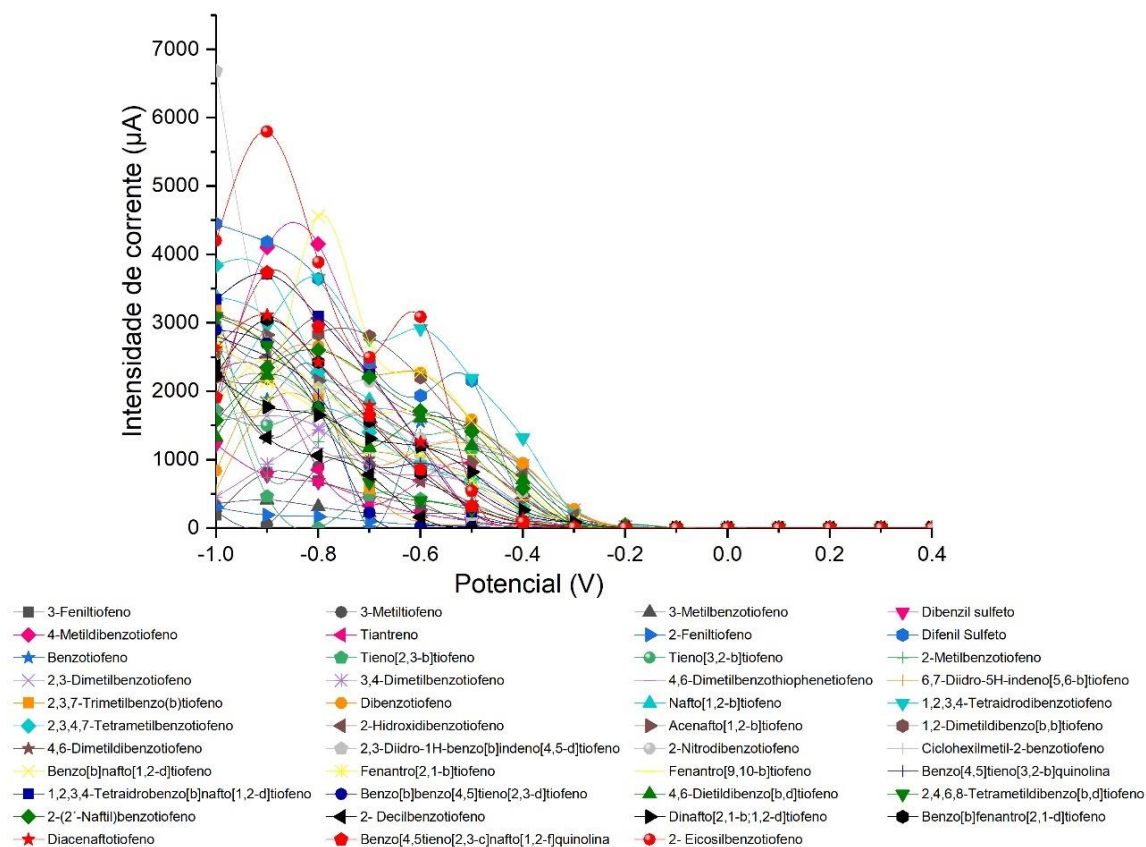
#### 4.1.1 Estudo do comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre através da detecção pulso amperométrica

O primeiro passo para o desenvolvimento do método HPLC-PAD foi avaliar o potencial de detecção ideal para os compostos de enxofre estudados. Para isto foi realizada uma varredura de potenciais no modo DC (corrente contínua, do inglês *direct current*) em que foi aplicado um potencial constante no eletrodo de trabalho. O estudo foi realizado através da injeção dos compostos individuais sem a coluna cromatográfica, na concentração de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , na presença do eletrólito suporte hidroalcolico composto por  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  de acetato de amônio e 65% (v/v) metanol em pH 3,0. O potencial aplicado foi variado respeitando a janela de potenciais do eletrodo de -1,0 a +0,4 V (vs. Pd/PdO eletrodo de referência em estado sólido). A oxidação ou redução dos compostos no eletrodo causam uma variação da corrente ( $\Delta I$ ) em relação à corrente da linha base produzida pelo eletrólito, e este  $\Delta I$  é plotado em relação ao potencial aplicado.

O voltamograma hidrodinâmico dos 43 compostos estudados pode ser visualizado na Figura 24, que deixa claro que nas condições utilizadas os compostos sulfurados estudados apresentam maior resposta eletroquímica quando submetidos a potenciais negativos.

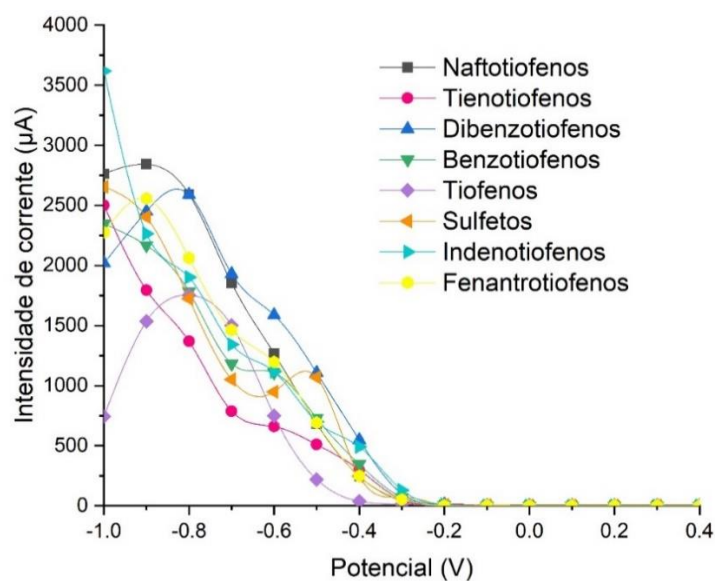
Ao separar os compostos de acordo com as classes a que estes pertencem, como demonstrado na Figura 25, podemos visualizar com maior clareza que o potencial de -0,9 V apresenta maior  $\Delta I$  gerado na reação eletroquímica. Entretanto, o potencial de detecção selecionado foi de -0,8 V, pois o uso de potenciais mais extremos favorece a oxidação ou redução de um maior número de compostos, incluindo compostos que podem atuar como interferentes no método (FLANAGRAN R. J., PERRETT D., 2005). Além disso, foi realizada a varredura de potenciais apenas com o eletrólito suporte, e em potenciais mais negativos que -0,8 V o eletrólito apresenta maior sinal de oxidação ou redução, podendo interferir na detecção dos compostos.

Figura 24: Voltamograma hidrodinâmico dos compostos sulfurados estudados.



Fonte: Autora.

Figura 25: Voltamograma hidrodinâmico considerando a média de  $\Delta I$  dos compostos por classe.



Fonte: Autora.



Após o estudo do comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre estudados, o potencial de detecção foi fixado em -0,8 V. Para realizar a limpeza eletroquímica do eletrodo, foram escolhidos os potenciais +0,4 V e -1,0 V, como potenciais de limpeza. Esses potenciais são responsáveis por eliminar através da oxidação e redução, os produtos da reação eletroquímica dos compostos com o eletrodo, restaurando assim a superfície ativa. O esquema dos pulsos de potencial utilizados no método foi previamente descrito na Figura 21.

Por fim, os resultados prévios da análise eletroquímica dos compostos sulfurados a partir da metodologia de HPLC-PAD foram publicados no periódico *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.24, pp 2923–2933, 2020. O artigo pode ser visto no Apêndice A.

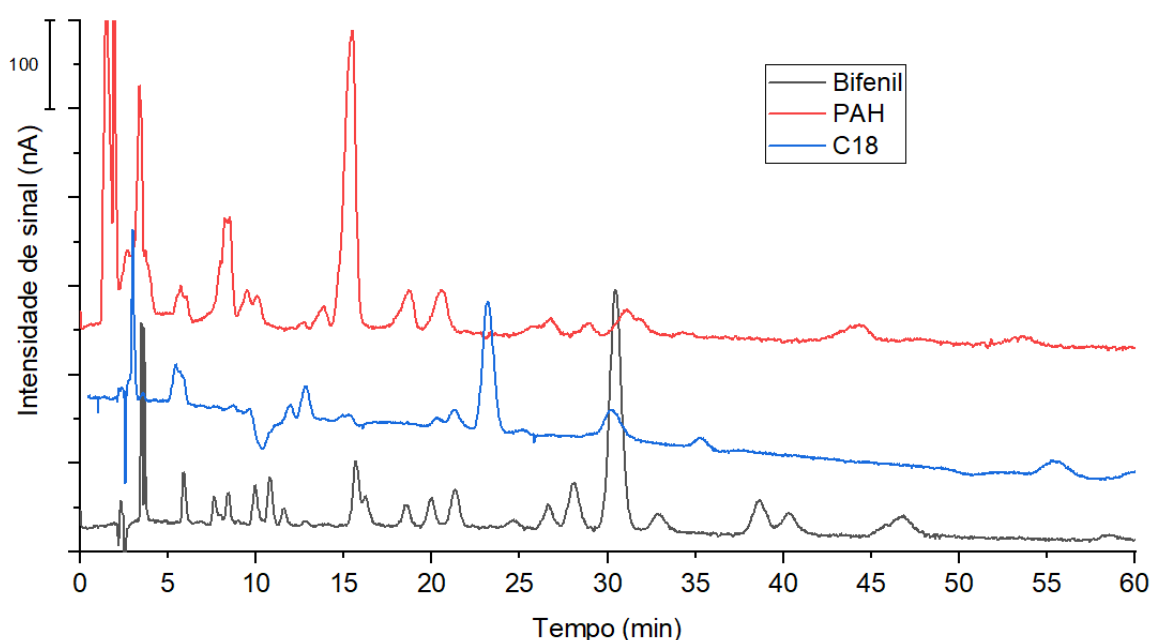
#### 4.1.2 Desenvolvimento do método de separação cromatográfica

As condições iniciais para o desenvolvimento do método de separação cromatográfica foram baseadas em resultados obtidos previamente por SCHMIDT (2018). Sendo assim, o eluente utilizado como fase móvel foi 10 mmol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1. Inicialmente todos os compostos foram injetados individualmente na coluna bifenil, e os compostos benzo [b] benzo [4,5] tieno [2,3-d] tiofeno, 2-(2'-naftil) benzotiofeno, 2-decilbenzotiofeno, dinafto [2,1-b;1',2'-d] tiofeno, benzo [b]fenantro[2,1-d] tiofeno, diacenaftotiofeno, benzo [4,5] tieno [2,3-c] nafto [1,2-f] quinolina e 2-eicosilbenzotiofeno não foram detectados, pois esses apresentam maior interação com a coluna e não são eluidos com as condições do método. Já o composto 3-metiltiofeno apresenta pouca interação com a coluna, devido sua menor apolaridade, sendo eluido juntamente com o pico de injeção. Além disso, os compostos 2-hidroxidibenzotiofeno e fenantro[2,1-b] tiofeno apresentaram sinais muito baixos nas concentrações avaliadas, não permitindo a obtenção de sinais mensuráveis após as injeções, portanto também foram retirados do método.

Sendo assim, o mix utilizado para desenvolvimento do método cromatográfico é composto de 32 compostos de enxofre, sendo eles: tieno [2,3-b] tiofeno, tieno [3,2-b] tiofeno, benzotiofeno, 2-feniltiofeno, 3-feniltiofeno, 2-metilbenzotiofeno, 3-metilbenzotiofeno, 2,3-dimetilbenzotiofeno, 3,4-dimetilbenzotiofeno, 4,6-dimetilbenzotiofeno, dibenzilsulfeto, nafto [1,2-b] tiofeno, dibenzotiofeno, 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno, 6,7-dihidro-5H-indeno [5,6-b] tiofeno, benzo [4,5] tieno [3,2-b] quinoline, difenil sulfeto, acenafto [1,2-b] tiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 2,3-dihidro-1H-benzo [b]indeno [4,5-d] tiofeno, tiantreno, 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno, 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno, 2-nitrodibenzotiofeno, 4,6-

dimetildibenzotiofeno, 1,2-dimetildibenzo [b,b] tiofeno, fenantro [9,10-b] tiofeno, benzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno, 4,6-dietildibenzo [b,d] tiofeno, ciclohexilmetil-2-benzotiofeno, 2,4,6,8-tetrametildibenzo [b,d] tiofeno e 1,2,3,4-tetrahidrobenzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno. O mix foi injetado sob as mesmas condições nas três colunas cromatográficas citadas na seção 3.3.1, e o cromatograma obtido em cada uma das injeções foi sobreposto na Figura 26.

Figura 26: Sobreposição dos cromatogramas dos 32 S-HPAs, obtidos por HPLC-PAD nas condições de  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo  $0,8 \text{ mL.min}^{-1}$ , utilizando as colunas bifenil, C18 e PAH.

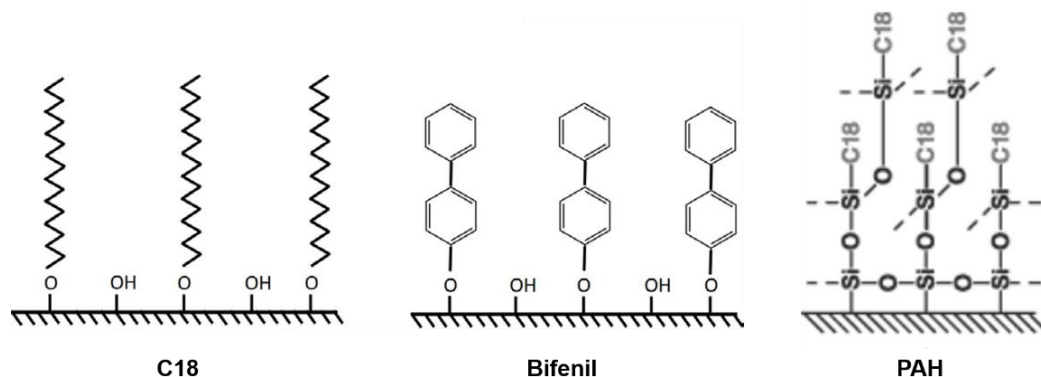


Fonte: Autora.

A partir da análise dos cromatogramas obtidos, pode-se perceber que a coluna bifenil apresentou maior seletividade, sendo possível distinguir 19 picos. Enquanto que a coluna PAH possibilitou a separação de 14 picos, e a coluna C18 apenas 10 picos cromatográficos. Ao observar o pico de maior intensidade de sinal, que corresponde ao composto 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno, podemos perceber uma diferença de até 15 minutos no tempo de retenção entre a coluna PAH e a coluna bifenil. A partir disso foi possível observar que a interação dos compostos com o preenchimento das fases estacionárias não é influenciada pelos mesmos mecanismos de interação.

As três colunas analisadas são características de cromatografia em fase reversa, indicadas para separação de compostos apolares. Entretanto, as fases estacionárias das colunas utilizadas contêm grupos apolares distintos, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 27: Fases estacionárias das colunas utilizadas na otimização do método cromatográfico.



Fonte: Adaptado de Mata (2012).

Quando a separação em fase reversa é utilizada, o efeito hidrofóbico é normalmente o principal fator de influência na retenção dos compostos. Entretanto, a fase bifenil apresenta vantagens frente a utilização de fases estacionárias comuns, como a C18, possibilitando a formação de outros mecanismos de interação. O grupamento bifenil apresenta dois anéis aromáticos ligados, que apresentam alta densidade eletrônica que pode polarizar as moléculas dos analito. A polarizabilidade de suas faces aromáticas oferece potencial para retenção e seletividade adicionais (APPULAGE et al., 2016).

Convém salientar que quando o metanol é utilizado como fase móvel os elétrons dos grupamentos bifenil ficam disponíveis para interações com as moléculas de analito e, portanto, aumentam a retenção. Por outro lado, quando a acetonitrila é utilizada como fase móvel a retenção diminui, devido a maior polaridade do solvente, que dificulta a interação dos grupamentos fenil com os analitos. Sendo assim, a fase bifenil na presença de acetonitrila como fase orgânica se comporta de forma semelhante ao preenchimento composto de C18 (APPULAGE et al., 2016; STEVENSON et al., 2008).

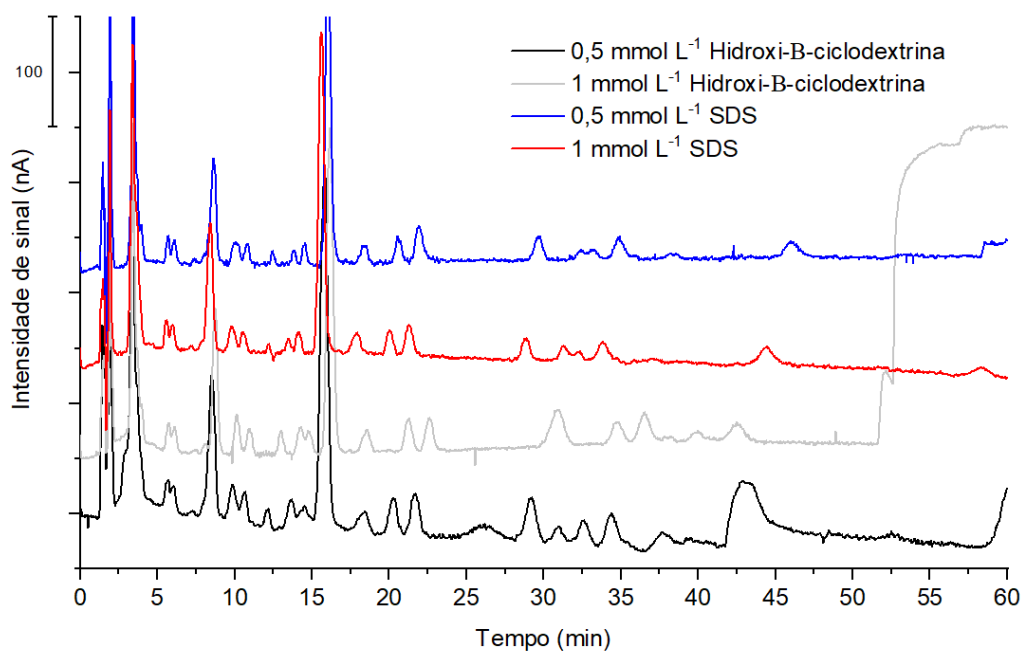
Além disso, devido aos efeitos de polarizabilidade e dispersão, os compostos com mais anéis aromáticos interagem mais fortemente com a fase estacionária, resultando em maior tempo de retenção. Inclusive, grupos sulfóxidos e aromáticos, apresentam maior momento de dipolo contribuindo para uma maior interação com a coluna, gerando maiores tempos de retenção (APPULAGE et al., 2016; STEVENSON et al., 2008; LONG; MACK, 2009).

Já a coluna PAH, comercializada como uma coluna específica para separação de HPAs, possui como fase estacionária um preenchimento polimérico (MATA, 2012), que agrega polaridade devido aos grupos C18, ao mesmo tempo que os oxigênios podem agregar características apolares.

A fim de tentar melhorar a separação dos compostos, foi avaliado o uso dos modificadores de fase móvel SDS, e hidroxib-β-ciclodextrina. O SDS é um surfactante iônico que ao ser adicionado na fase móvel, abaixo da concentração micelar crítica (CMC) e adiciona na separação a característica de formação de par iônico (RUIZ-ÁNGEL et al., 2009). Foram avaliadas adições de concentrações de 0,5 e 1 mmol L<sup>-1</sup> de SDS, a fim de induzir a formação de uma separação por par iônico. Nessas separações a “cauda” hidrofóbica, composta pela cadeia carbônica, interage fortemente com as cadeias ligadas a fase estacionária, enquanto que a “cabeça” carregada positivamente fica livre para interagir com os analitos na fase móvel. Essa modificação da fase estacionária pode favorecer a separação de misturas de espécies iônicas e neutras. Enquanto que o uso da hidroxib-β-ciclodextrina influencia na partição do soluto entre a fase estacionária e a fase móvel através da formação de complexos de inclusão. Nessa separação, o exterior das moléculas da ciclodextrina tem características hidrofílicas e a cavidade interior hidrofóbica, permitindo que os compostos orgânicos sejam incluídos no interior das moléculas, alterando a interação dos mesmos com a fase estacionária da coluna (CLAUDE et al., 2004).

A adição dos modificadores na coluna PAH melhorou a eficiência da separação, quando comparada com o cromatograma na mesma coluna, sem o uso de modificadores (Figura 26). Entretanto quando comparados os modificadores entre eles não foi possível perceber uma diferença na separação dos compostos, como pode ser visualizado na Figura 28. Indicando que com a coluna PAH tanto a formação de complexos de inclusão, quanto de par iônico melhoram a seletividade da separação, nas condições estudadas.

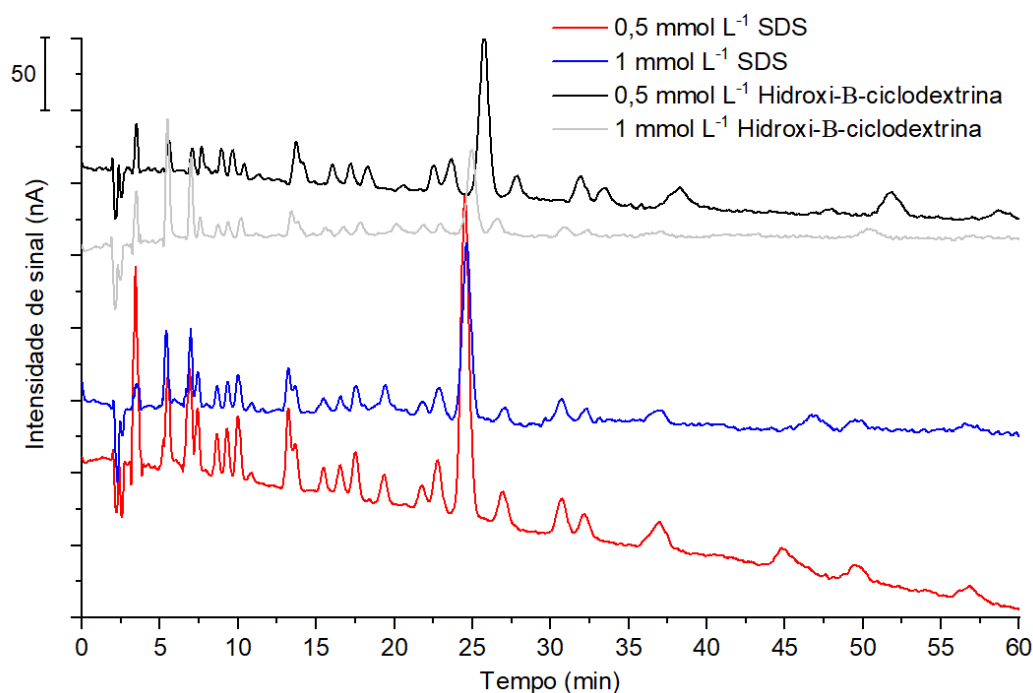
Figura 28: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxi- $\beta$ -ciclodextrina a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mmol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min<sup>-1</sup>, na coluna PAH.



Fonte: Autora.

Ao avaliar o uso dos modificadores na coluna bifenil, demonstrado na Figura 28, não foi possível perceber uma significativa melhora na seletividade entre os compostos, quando comparado com o cromatograma sem modificadores da Figura 26. Entretanto pode-se perceber uma diminuição do tempo de retenção dos compostos, mantendo o mesmo perfil de separação. Indicando que com a coluna bifenil a formação de complexos de inclusão e par iônico não alteram a ordem de separação dos compostos, apenas aceleram a eluição desses.

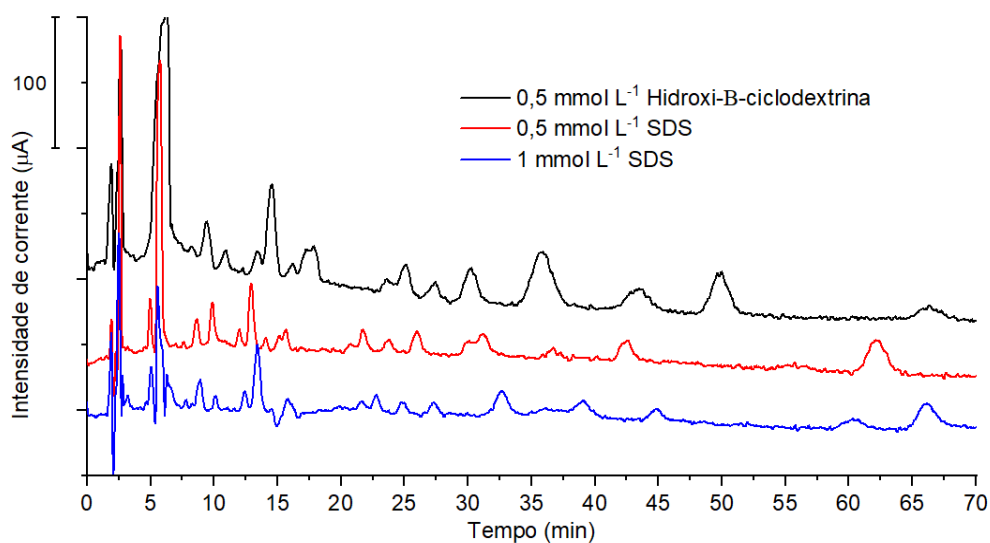
Figura 29: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxib- $\beta$ -ciclodextrina na coluna bifenil, a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mmol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autora.

Em seguida foi avaliado o uso dos modificadores de fase móvel com a coluna C18, como mostrado na Figura 30. O uso dos modificadores trouxe uma grande melhora na separação com a coluna C18, quando comparada com o cromatograma na mesma coluna sem o uso dos modificadores. A separação obtida com a coluna C18, baseada apenas em mecanismos hidrofóbicos, não apresenta seletividade suficiente para separar a mistura de S-HPAs proposta. Entretanto a formação de complexos de inclusão e par iônico conseguem melhorar a capacidade de separação da coluna. Entretanto, entre as colunas avaliadas a coluna C18 ainda apresentou menor seletividade das demais colunas. Convém salientar que na Figura 30 além do uso dos modificadores também foi realizado um ajuste das concentrações dos S-HPAs.

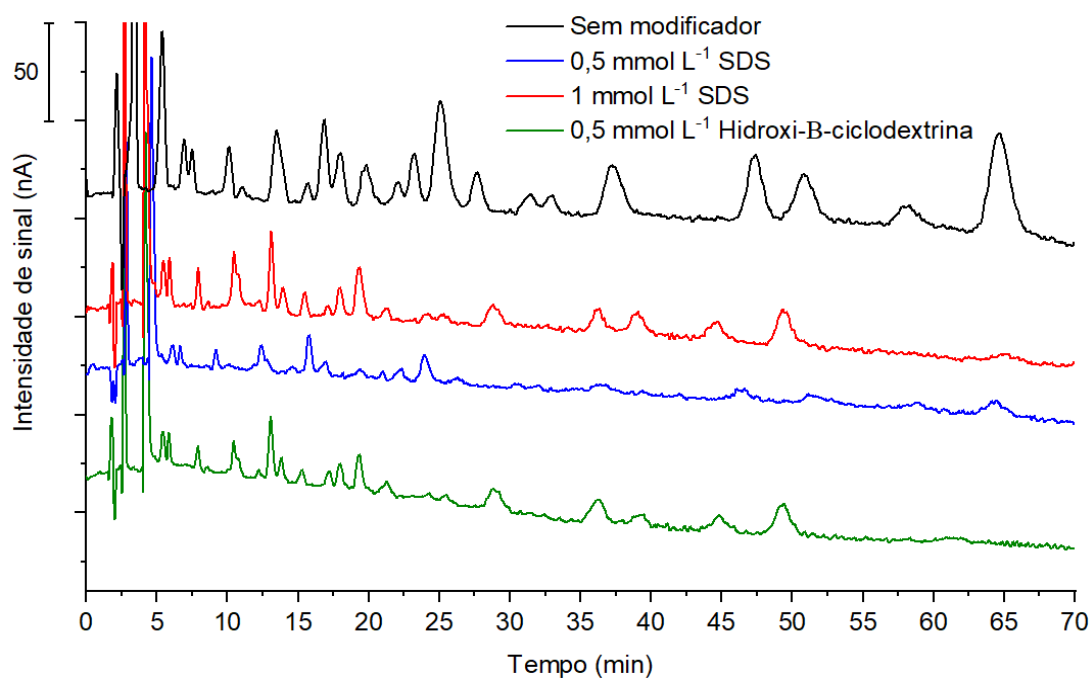
Figura 30: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidroxi- $\beta$ -ciclodextrina na coluna C18, a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min<sup>-1</sup>,



Fonte: Autora.

Seguindo o mesmo ajuste de concentração do mix, novamente foram realizadas injeções na coluna bifenil, visto que essa apresentou os melhores resultados na separação dos compostos. O mesmo mix foi injetado com o uso dos modificadores e sem, a fim de avaliar a influência dos mesmos, após o ajuste das concentrações do mix. Os cromatogramas foram sobrepostos na Figura 31.

Figura 31: Avaliação do uso dos modificadores SDS e hidróxi- $\beta$ -ciclodextrina na coluna bifênol, a partir da sobreposição dos cromatogramas dos 32 compostos sulfurados, obtidos por HPLC-PAD nas condições de 10 mol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.

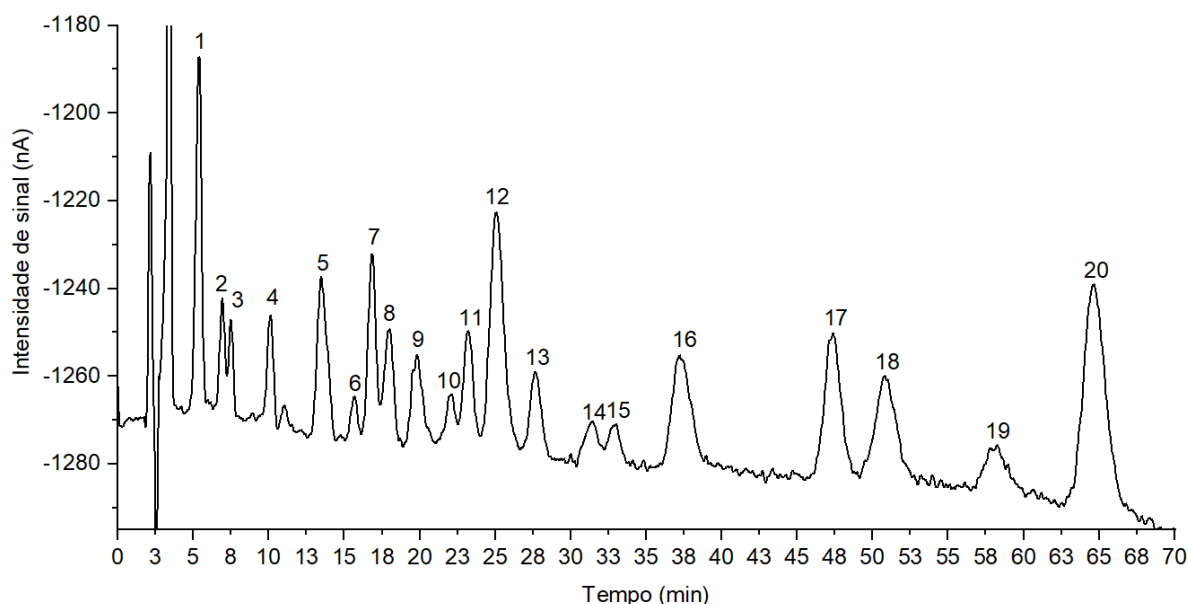


Fonte: Autora.

Como pode-se perceber através da Figura 31, o uso dos modificadores não trouxe melhoras significativas na separação dos compostos do método, entretanto contribuiu para uma diminuição da intensidade dos sinais cromatográficos. Sendo assim, a melhor condição obtida para a separação dos S-HPAs foi fase móvel composta de 10 mmol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, utilizando a coluna bifênol, sem o uso de modificadores de fase móvel. Como pode ser visualizado na Figura 32, essas condições possibilitaram a separação de 20 picos.



Figura 32: Cromatograma dos 32 compostos sulfurados, nas condições de 10 mmol L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL min<sup>-1</sup>, utilizando a coluna bifenil. 1) tolueno em que alguns padrões estão solubilizados 2) tieno [2,3-b] tiofeno e tieno [3,2-b] tiofeno, 3) benzotiofeno, 4) 2-feniltiofeno, 3-feniltiofeno, 2-metilbenzotiofeno e 3-metilbenzotiofeno, 5) 2,3-dimetilbenzotiofeno, 3,4-dimetilbenzotiofeno e 4,6-dimetilbenzotiofeno, 6) Nafto[1,2-b]tiofeno e dibenzotiofeno, 7) 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno e 6,7-dihidro-5H-indeno [5,6-b] tiofeno, 8) benzo [4,5] tieno [3,2-b] quinoline, 9) difenil sulfeto e acenafto [1,2-b] tiofeno, 10) 4-metildibenzotiofeno, 11) 2,3-Dihidro-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]tiofeno e tiantreno, 12) 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno e 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno, 13) 2-nitrodibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, 14) 1,2-dimetildibenzo [b,b] tiofeno, 15) fenantro [9,10-b] tiofeno 16) benzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno 17) 4,6-dietildibenzo [b,d] tiofeno, 18) ciclohexilmetil-2-benzotiofeno 19) 2,4,6,8-Tetrametildibenzo [b,d] tiofeno 20) 1,2,3,4-tetrahidrobenzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno.



Fonte: Autora.

#### 4.1.3 Validação do método HPLC-PAD

A validação do método cromatográfico foi realizada segundo as figuras de mérito descritas anteriormente. Inicialmente foi avaliada a faixa linear dos 32 compostos sulfurados, através da avaliação de 5 pontos com concentrações distintas. Todos os compostos

apresentaram coeficientes de correlação maiores que 0,99, obtidos através do método dos mínimos quadrados. Os limites de detecção e quantificação obtidos são demonstrados na Tabela 3, juntamente com os resultados da faixa linear e o coeficiente de correlação.

De acordo com as faixas de calibração obtidas foi possível perceber que compostos com grupos metil no anel tiofênico apresentam maior sensibilidade quando comparados com seus isômeros com grupos metil no anel benzênico. A maior sensibilidade obtida por esses compostos pode ser explicada devido a uma maior estabilização dos intermediários durante as reações oxidativas, em que os grupos metil liberam a densidade eletrônica por meio de efeitos indutivos ou de hiperconjugação e estabilizam o intermediário oxidado. Comparando os dois isômeros do dimetilbenzotiofeno, o composto 2,3-dimetilbenzotiofeno apresenta os menores limites de detecção e quantificação. O mesmo padrão foi observado para os dois isômeros do metilbenzotiofeno, nos quais o 2-metilbenzotiofeno, com um grupo metil próximo ao átomo de enxofre apresenta maior sensibilidade.

Convém salientar que, após a otimização do método e validação, uma vez que algumas co-eluições cromatográficas não puderam ser resolvidas, a quantificação foi realizada assumindo a soma dos isômeros. Vários autores concordam que a separação dos compostos individuais na fração de asfaltos não pode ser analisada cromatograficamente devido à complexidade da matriz e a infinidade de isômeros presentes nas amostras. Mesmo com o uso de técnicas avançadas, como a espectrometria de massas, é possível determinar a composição elementar de moléculas com alta precisão, porém as estruturas isoméricas da mesma fórmula molecular muitas vezes não podem ser determinadas (HAN et al., 2018; REDELIUS; SOENEN, 2015b).

Tabela 3: Parâmetros de validação do método HPLC-PAD proposto.

(Continua)

S-HPAs	Faixa Linear (mg.L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	LD (mg.L <sup>-1</sup> )	LQ (mg.L <sup>-1</sup> )	Precisão interdia (RSD%)	Repetibilidade (RSD%)
Tieno[2,3-b]tiofeno	0,17 – 5,00	0,995	0,01	0,02	2,58	1,74
Tieno[3,2-b]tiofeno	1,00 – 3,00	0,994	0,15	0,46	2,91	1,40
3-Feniltiofeno	0,50 – 5,00	0,992	0,11	0,33	3,16	1,06
2-Feniltiofeno	2,50 – 10,00	0,999	0,43	1,30	1,21	0,50
Benzotiofeno	0,75 – 10,00	0,999	0,09	0,27	2,38	1,98
2-Metilbenzotiofeno	0,25 – 6,25	0,992	0,00	0,24	1,35	0,83
3-Metilbenzotiofeno	0,45 - 10,00	0,995	0,11	0,38	0,83	1,67
Dibenzil sulfeto	0,60 – 3,00	0,990	0,08	0,27	1,74	1,41
2,3-Dimetilbenzotiofeno	0,30 – 10,00	0,991	0,02	0,08	2,87	1,23
3,4-Dimetilbenzotiofeno	0,60 – 10,00	0,997	0,14	0,44	1,68	0,75
4,6-Dimetilbenzotiofeno	0,45 – 10,00	0,999	0,07	0,23	1,33	0,72
Benzo[4,5]tieno[3,2-b]quinolina	1,50 – 5,00	0,995	0,97	0,97	0,70	1,04
Nafto[1,2-b]tiofeno	0,35 – 10,00	0,998	0,11	0,32	0,79	0,56
Dibenzotiofeno	0,60 – 10,00	0,993	0,20	0,59	2,92	1,65
2,3,7-Trimetilbenzo (b) tiofeno	0,60 – 10,00	0,997	0,09	0,28	1,20	1,69
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	0,60 – 10,00	0,990	0,09	0,26	2,49	0,94
Difenil sulfeto	0,60 – 5,00	0,990	0,11	0,32	0,74	0,79
Acenafto[1,2-b]tiofeno	0,75 – 10,00	0,999	0,24	0,71	2,71	1,62
4-Metildibenzotiofeno	0,45 – 5,00	0,996	0,09	0,26	0,77	1,02
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	0,37 – 10,00	0,995	0,06	0,19	1,35	0,94
1,2,3,4-Tetrahidrodibenzotiofeno	0,17 – 10,00	0,999	0,05	0,14	2,55	1,24
2,3-Dihidro-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]tiofeno	1,63 – 5,00	0,995	0,32	0,97	2,50	1,66
2-Nitrodibenzotiofeno	0,45 – 3,00	0,991	0,06	0,17	2,25	1,67
4,6-Dimetildibenzotiofeno	0,60 – 2,40	0,990	0,11	0,33	1,06	1,83
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	0,60 – 10,00	0,992	0,13	0,40	1,36	1,38

Tabela 3: Parâmetros de validação do método HPLC-PAD proposto.

S-HPAs	Faixa Linear (mg.L <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	LD (mg.L <sup>-1</sup> )	LQ (mg.L <sup>-1</sup> )	(Conclusão)	
					Precisão interdia (RSD%)	Repetibilidade (RSD%)
Fenantro[9,10-b]tiofeno	1,30 – 4,00	0,992	0,303	0,919	0,94	1,95
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	0,75 – 5,00	0,992	0,125	0,380	1,08	0,54
4,6-Diethildibenzo[b,d]tiofeno	1,67 – 5,00	0,990	0,209	0,635	2,15	1,07
Tiantreno	0,50 – 5,00	0,994	0,116	0,351	1,82	0,85
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno	1,00 – 4,00	0,997	0,158	0,481	2,18	1,54
2,4,6,8-Tetrametildibenzo [b,d] tiofeno	0,60 – 10,00	0,994	0,062	0,188	2,80	1,45
1,2,3,4-Tetraidrobenzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	0,75 – 3,00	0,998	0,057	0,175	2,22	1,08

#### 4.1.4 Avaliação de interferentes

Além disso, foi realizada a avaliação dos HPAs como possíveis interferentes do método cromatográfico, visto que esses compostos também são encontrados nas amostras de asfaltos. Para isso, os 16 HPAs prioritários definidos pela EPA foram injetados individualmente no método otimizado. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos. Os compostos benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, dibenzo [a,h] antraceno, indeno [1,2,3-cd] pireno, criseno e benzo [ghi] perileno não apresentaram sinais cromatográficos nas condições do método.

Tabela 4: Relação dos 10 HPAs que apresentaram sinais cromatográficos nas condições do método HPLC-PAD.

HPA interferente	S-HPAs (analitos)
Naftaleno	Nenhum composto
Acenaftileno	2-metilbenzotiofeno, 3-metilbenzotiofeno, 2-feniltiofeno e 3-feniltiofeno
Acenafteno	nafto[1,2-b]tiofeno e dibenzotiofeno
Fluoreno	nafto[1,2-b]tiofeno e dibenzotiofeno
Antraceno	2-nitrodibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno
Fenantreno	benzo [4,5] tieno [3,2-b] quinolina
Fluoranteno	1,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno e 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno
Pireno	difenil sulfeto e acenafto [1,2-b] tiofeno
Benzo [a] antraceno	Nenhum composto
Benzo [b] fluoranteno	1,2,3,4-tetrahidrobenzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno

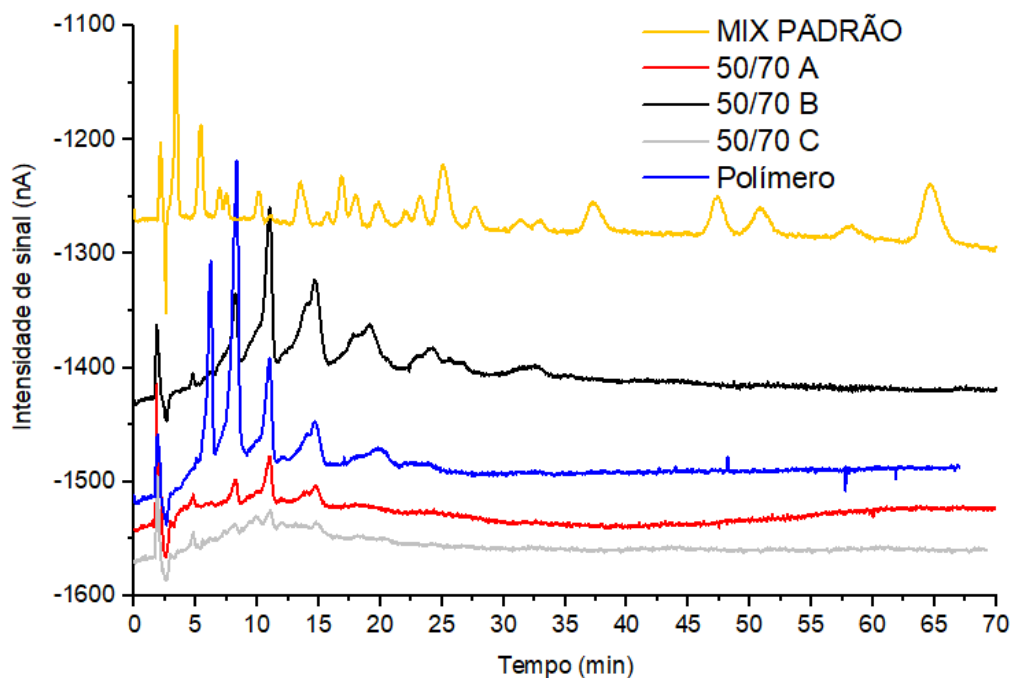
Fonte: Autora.

Sendo assim, com as condições obtidas com a HPLC-PAD, é necessário que seja aplicado um método confirmatório, como HPLC-MS/MS, para que seja feita a distinção entre os S-HPAs do método e os possíveis interferentes.

#### 4.1.5 Aplicação do método HPLC-PAD na caracterização de S-HPAs voláteis via DEC

Foram escolhidas quatro amostras brasileiras para a avaliação inicial de voláteis pelo DEC no método HPLC-PAD otimizado e validado. Os resultados estão demonstrados na Figura 33, na qual se pode perceber sinais de compostos eletroativos em todas amostras de fumos de asfaltos liberados após aquecimento controlado. Avaliando apenas a intensidade dos cromatogramas pode-se perceber que a amostra Polímero e 50/70 B apresentam maior concentração de compostos eletroativos. Enquanto que a amostra 50/70 C apresenta quantidades consideravelmente menores desses compostos.

Figura 33: Sobreposição dos cromatogramas das amostras de voláteis liberados pelo aquecimento dos ligantes estudados através do DEC, obtidos pelo método HPLC-PAD otimizado, nas condições de  $10 \text{ mol.L}^{-1}$  acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo  $0,8 \text{ mL.min}^{-1}$ .



Fonte: Autora.

A comparação direta dos cromatogramas permite inferir que o asfalto 50/70-B, por possuir maior intensidade de sinais, possui maior concentração de compostos eletroativos sendo emitidos com o aquecimento. O que pode ser um indicativo de um maior potencial de

contaminação quando comparado com as outras amostras em estudo. Enquanto que a amostra 50/70-C apresenta uma menor concentração desses compostos, contribuindo para uma menor emissão dos mesmos no meio ambiente. Convém salientar que devido a baixa intensidade dos sinais provenientes dessa amostra optou-se por realizar a pré-concentração da mesma utilizando gás nitrogênio.

Para a confirmação da presença dos compostos sulfurados, foi realizada a adição dos padrões nas amostras, e alguns picos podem corresponder aos compostos em estudo. Em todas as amostras foram adicionados os compostos benzotiofeno, 2 e 3 feniltiofenos, que no método co-eluem com os compostos 2 e 3 metiltiofeno, bem como os 3 isômeros do dimetilbenzotiofeno e o composto dimetildibenzotiofeno e nafto[1,2-b]tiofeno. Como discutido anteriormente, a quantificação dos isômeros que não são separados pela cromatografia foi realizada como soma dos isômeros, sem considerar a exata localização dos grupamentos metil. Os resultados obtidos após a quantificação são descritos na Tabela 5.

Convém salientar os compostos 2 e 3 feniltiofenos, que no método co-eluem com os compostos 2 e 3 metiltiofeno apresentam tempos de retenção diferentes quando adicionados nas amostras. Sendo assim, a quantificação foi realizada apenas para os pares de isômeros metiltiofeno, em que a adição do padrão não resultou em diferenças de tempos de retenção. Essas diferenças entre os tempos de retenção dos padrões durante a validação do método e na amostra podem ser resultado de interferências da matriz.

Tabela 5: Possíveis S-HPAs, em mg.kg<sup>-1</sup>, presentes em 4 das amostras brasileiras analisadas.

Composto	50/70 - A	50/70 - B	50/70 - C	Polímero
2-Hidroxidibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tienotiofenos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzotiofeno	n.d.	n.d.	0,08	n.d.
Metilbenzotiofenos	n.d.	n.d.	0,64	5,37
3-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Nitrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetilbenzotiofeno	0,62	3,27	n.d.	n.d.
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4-Metildibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,3,4-Tetraidro-dibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo [4.5] tieno [3.2-b] quinolina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[2,1-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[9,10-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4,6-Dimetildibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2.3-Dihidro-1H-benzo [b] indeno [4.5-d] tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b,d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte: Autora

Além disso, como alguns HPAs podem atuar como interferentes dos compostos analisados, também foi realizada a adição desses padrões nas amostras. Pode-se perceber que para a amostra 50/70 A os HPAs naftaleno e acenaftileno parecem estar presentes, enquanto que para a amostra Polímero o naftaleno, acenaftileno e acenafteno podem ser responsáveis pelos picos obtidos no cromatograma. Como no método HPLC-PAD a seletividade é obtida através do tempo de retenção, da resposta ao material do eletrodo e do potencial aplicado, a interferência dos HPAs dos compostos co-eluídos não pode ser resolvida.

De maneira análoga, trabalhos recentes sobre emissões de fumos de asfaltos relatam a presença de 2-metilbenzotiofeno e dimetilbenzotiofeno em fumos de asfaltos brasileiros



liberados com aquecimento de 130°C (CARGNIN et al., 2021), ao mesmo tempo em que dimetilbenzotiofeno e metilnaftotiofeno foram encontrados em emissões de asfaltos liberados a 200°C (AUTELITANO; BIANCHI; GIULIANI, 2017).

No entanto, esses resultados não indicam que outros compostos de S-HPAs não estejam presentes na matriz asfáltica. A ausência desses compostos nos voláteis pode ser relacionada a diferenças nos pontos de ebulição, nas pressões de vapor e nas interações intra e intermoleculares dos analitos. Como compostos de menor peso molecular apresentam maiores pressões de vapor, as condições de temperatura e pressão podem não ser suficientes para garantir a volatilização dos compostos de alto peso molecular (MCCARTHY et al., [s.d.]).

#### **4.1.6 Aplicação do método HPLC-PAD na caracterização de S-HPAs fixos após procedimento de SPE**

Em um esforço para excluir a interferência dos HPAs e separar os tiofenos da matriz foi utilizado um preparo de amostras baseado em uma extração em fase sólida descrita em LOBODIN et al., 2015. A extração em fase sólida utilizada é baseada em uma cromatografia de troca iônica em que a fase estacionária é um sorvente de troca catiônica (SCX) modificado com um íon metálico de prata ( $\text{Ag}^+$ ) que é capaz de formar ligações coordenadas com as moléculas de enxofre.

Os cátions da prata possuem orbitais d vazios que atuam como aceptores de pares de elétrons, ao mesmo tempo que os compostos de enxofre são grupos funcionais doadores de elétrons, que podem entrar na esfera de coordenação do íon metálico atuando como ligantes (LOBODIN et al., 2015). Além disso, os compostos contendo enxofre apresentam um caráter mais nucleofílico e, portanto, interagem preferencialmente com a prata do que os compostos como os HPAs, ou HPAs oxigenados (LOBODIN et al., 2014). Trabalhos anteriores mostraram que os íons  $\text{Ag}^+$  se coordenam cineticamente preferencialmente com átomos de enxofre (SWIEGERS; MALEFETSE, 2000), sendo que essa seletividade da  $\text{Ag}^+$  com espécies de enxofre já foi usada para reações seletivas aos compostos S-HPAs em petróleo bruto (WANG; SCHRADER, 2015) e produtos petrolíferos (PANDA; SCHRADER; ANDERSSON, 2006).

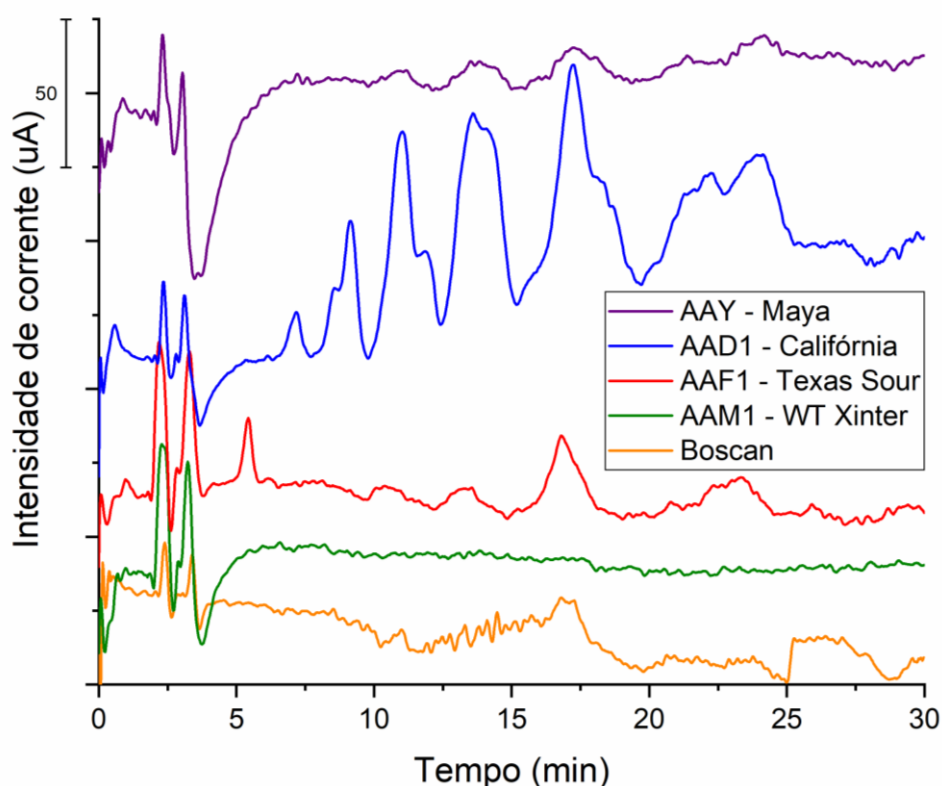
Tendo em vista a seletividade do SPE proposto, a extração foi realizada primeiramente nas amostras 50/70 A e 50/70 C bruta, e 50/70 A após a separação em asfaltenos e maltenos. Entretanto, a análise dessas amostras não resultou em sinais cromatográficos, possivelmente devido à pouca quantidade de enxofre contida nas mesmas. Na sequência as amostras foram

submetidas ao SPE na forma bruta, para evitar a diluição da amostra. Após a análise também não foram registrados sinais cromatográficos.

Sendo assim, além das amostras já utilizadas para avaliação dos voláteis, a extração SPE foi realizada nas 5 amostras de asfalto internacionais. Essas amostras foram escolhidas devido a relevância em estudos de cimento asfáltico de petróleo, e por apresentar conteúdo de enxofre total maior quando comparado com as amostras de ligante brasileiro.

Das amostras brasileiras analisadas nenhuma possui quantidade de enxofre total superior a 2% (resultados que serão discutidos no capítulo 4.4.1) enquanto que as amostras analisadas pelo SPE possuem quantidade de enxofre até 3 vezes maior. A sobreposição dos cromatogramas obtidos após a análise das mesmas em HPLC-PAD pode ser visualizada na Figura 34.

Figura 34: Sobreposição dos cromatogramas das amostras internacionais após SPE, obtidos pelo método HPLC-PAD otimizado, nas condições de 10 mol.L<sup>-1</sup> acetato de amônio, 12% ácido acético e 65% (v/v/v) metanol em pH 3,1, fluxo 0,8 mL.min<sup>-1</sup>.



Fonte: Autora.

A partir dos cromatogramas apresentados na Figura 34 pode-se perceber que a amostra AAM1 não apresentou sinais cromatográficos. Ao mesmo tempo que a amostra Boscan

apresentou um cromatograma muito ruidoso, impedindo a atribuição dos mesmos a presença dos compostos analisados.

Entretanto, os sinais obtidos pelas amostras AAD1, AAY e AAF1 puderam ser quantificados após a adição de padrão, e foi demonstrada a presença dos isômeros 2 e 3-metilbenzotiofeno, dos isômeros 2,3; 4,5 e 3,4-dimetilbenzotiofeno, e também do composto dibenzotiofeno. Ao mesmo tempo, as amostras AAY e AAF-1 apresentam os isômeros 2,3 ;4,5 e 3,4-dimetilbenzotiofeno e dibenzotiofeno, os resultados após a quantificação podem ser visualizados na Tabela 6.

Da mesma forma, compostos de enxofre como dimetilbenzotiofeno e dibenzotiofeno e seus derivados já foram encontrados em óleos brutos após microextração em fase líquida e cromatografia gasosa com detector de quimioluminescência de enxofre (AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014), e 3-metilbenzotiofeno e dibenzotiofeno já foram encontrados em uma fração de asfaltenos de asfalto utilizando UHPLC-APPI-MS/MS (DA SILVEIRA et al., 2016). Ao mesmo tempo que o dibenzotiofeno, seus homólogos metilados e benzonaftotiofenos foram encontrados em óleos brutos, carvão e extratos de sedimentos por GC-MS (LI et al., 2012).

Tabela 6: Conteúdo dos S-HPAs, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , nas amostras da biblioteca SHRP após o procedimento de SPE.

Composto	AAD-1	AAV	AAF-1	Boscan	AAM-1
2-Hidroxidibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tienotiofenos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metilbenzotiofenos	0,22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Nitrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzotiofeno	0,38	0,03	0,04	n.d.	n.d.
Nafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetilbenzotiofeno	0,14	0,03	0,02	n.d.	n.d.
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4-Metildibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2,3,4-Tetrahidrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo [4.5] tieno [3.2-b] quinolina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[2,1-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[9,10-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4,6-Dimetildibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2.3-Dihidro-1H-benzo [b] indeno [4.5-d] tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b,d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte: Autora.

Vale ressaltar que, em relação a ambos os tratamentos das amostras, a extração pelo DEC e após SPE, não é possível propor contrapontos entre o total de S-HPAs encontrados e a quantidade de enxofre total. Deve-se considerar que o procedimento de SPE possibilita a determinação da quantidade de enxofre extraível das amostras, enquanto que o aquecimento controlado possibilita a determinação do enxofre volátil. Considerando as amostras analisadas o enxofre pode estar presente em compostos poliméricos (SILVEIRA et al., 2018) e ligado a moléculas de alto peso molecular que impedem a volatilização ou a extração. Além disso, o enxofre pode estar presente na forma de sulfetos, mercaptanas e tióis, que não foram analisados no método proposto.

## 4.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ULTRA ALTA EFICIÊNCIA (UHPLC) E FOTOIONIZAÇÃO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA ACOPLADO A UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (APPI-MS/MS)

### 4.2.1 Otimização da ionização e detecção dos S-HPAs utilizando APPI-MS/MS

Como mencionado anteriormente, a fonte APPI foi desenvolvida para possibilitar a ionização de compostos não polares, viabilizando a análise de moléculas como os HPAs e seus derivados (CAI et al., 2009). A fonte APPI permite a detecção dos analitos como espécies de íons protonados e/ou radicais, sendo que o tipo de íon formado depende da energia de ionização, bem como da afinidade protônica dos compostos analisados. Se a energia de ionização dos compostos for menor do que a energia de ionização da lâmpada os compostos podem ser diretamente ionizados (PURCELL et al., 2007).

Considerando os requisitos e as características da fonte e dos compostos S-HPAs estudados, a ionização foi avaliada com e sem o uso de dopantes. Sendo assim, os solventes utilizados para a avaliação da ionização foi uma mistura 1:1 de metanol e água. Para testes no modo positivo foi utilizada água com 0,1% de ácido fórmico, e água com 0,1% acetato de amônio no modo negativo, para facilitar o ganho ou a perda de H<sup>+</sup>.

O metanol foi utilizado como fase móvel, visto que de acordo com a literatura, quando comparada ao metanol, a acetonitrila possui uma baixa ionização utilizando a APPI (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009), provavelmente devido a sua alta energia de ionização, a qual pode dificultar a ionização dos compostos pela lâmpada de Kr. Diferentemente de outras fontes de ionização, como ESI e APCI, onde a acetonitrila é preferida frente ao metanol (BÉLTRAN et al., 2014), a mistura metanol/água oferece melhores condições de ionização para a fonte APPI (TAKINO; DAISHIMA; NAKAHARA, 2003; CAVALIERE et al., 2006). Além disso, a literatura demonstra que metanol e água como fase móvel podem proporcionar um aumento na formação dos íons [M+H]<sup>+</sup> (ROBB; COVEY; BRUINS, 2000; MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009; SHORT; CHAY; SYAGE, 2007).

Após os estudos de ionização, as melhores condições foram obtidas sem o uso de dopantes, no modo positivo, assim como em trabalhos posteriores utilizando APPI e compostos sulfurados (DA SILVEIRA et al., 2016b). Como mencionado anteriormente, compostos que possuem energia de ionização menor que a da lâmpada de Kr são ionizados diretamente através

da liberação de um elétron energético, formando o cátion radical correspondente  $M^{+*}$  (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009). Moléculas contendo duplas conjugadas são ionizadas principalmente por esse modo, sendo o caso da maioria dos S-HPAs estudados. Um mecanismo para a ionização direta desses compostos foi proposto por Silveira (2018) na Figura 35, onde  $h\nu$  representa os fótons de energia fornecidos pela lâmpada de Kr.

Figura 35: Mecanismo de formação do íon precursor  $M^+$  a exemplo do composto dibenzotiofeno.



Fonte: Da Silveira, (2018).

Entretanto, nem todos os S-HPAs estudados apresentaram o mesmo mecanismo de ionização. Os compostos, benzotiofeno, 2 e 3 metilbenzotiofeno, 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno, acenafto [1,2-b] tiofeno, 3,4-dimetilbenzotiofeno, 4,6-dimetilbenzotiofeno, fenantro [2,1-b] tiofeno, fenantro [9,10-b] tiofeno, benzo [4,5] tieno [3,2-b] quinolina, benzo [b] benzo [4,5] tieno [2,3-d] tiofeno, 4,6-dietildibenzo [b,d] tiofeno, 2-(2'-naftil) benzotiofeno, diacenaftotiofeno e benzo [4,5] tieno [2,3-c] nafto [1,2-f] quinolina apresentaram como íon precursor moléculas do tipo  $M+H^+$ . Moléculas com maior afinidade protônica podem ser ionizados através da transferência de prótons, aceitando assim um  $H^+$  do meio. Quando o metanol é utilizado como solvente na APPI pode ocorrer a formação de clusters na fase gasosa, que podem estar associados a produção de íons protonados. Nesse tipo de mecanismo de ionização, inicialmente o solvente é ionizado pela energia da lâmpada e na sequência transfere um próton para o analito, quando esse possuir uma afinidade protônica maior do que o solvente (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009).

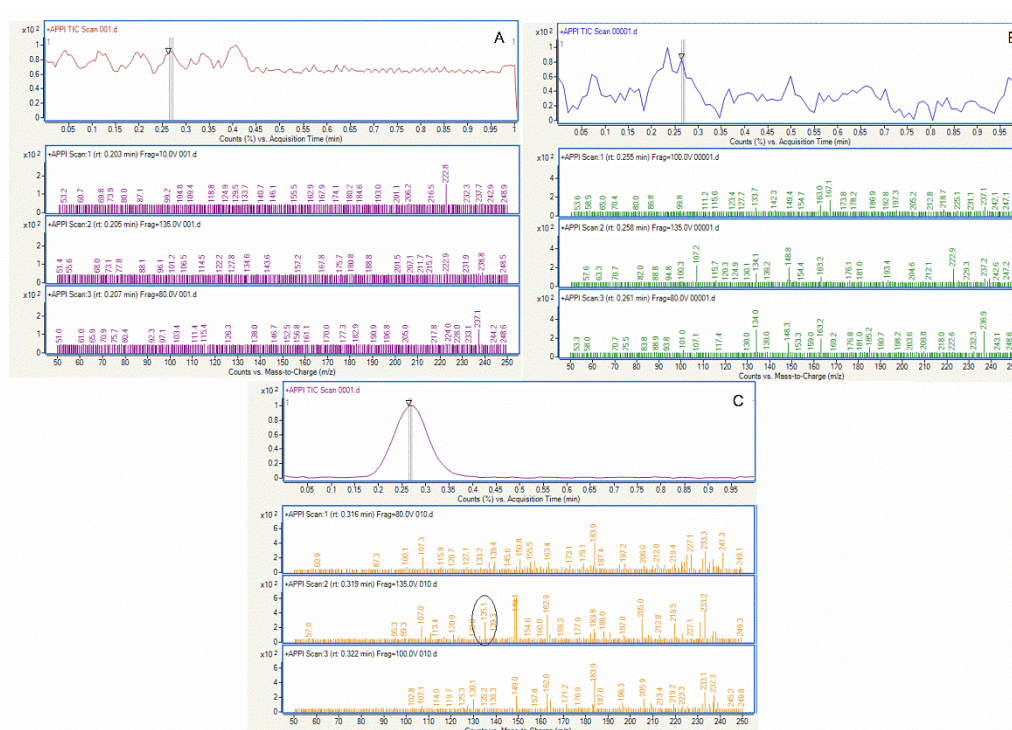
No entanto, compostos como o 3-metiltiofeno, 2-decilbenzotiofeno, dinafto [2,1-b;1',2'-d] tiofeno, benzo [b] fenantro [2,1-d] tiofeno e 2-eicosilbenzotiofeno não foram ionizados com a fonte APPI em nenhuma das condições avaliadas.

Após o estudo de ionização inicial, os parâmetros da fonte APPI também foram otimizados, avaliando-se a intensidade dos compostos de menor intensidade. A temperatura da

fonte foi avaliada de 300 até 400 °C, a temperatura do gás de secagem 325 a 350°C, a pressão do nebulizador de 30 a 50 (psi), o gás de secagem de 7 a 9 (L/min) e a voltagem do capilar de 2000 a 4500 V.

Os melhores resultados de ionização foram obtidos com 400°C de temperatura da fonte, 350°C a temperatura do gás de secagem, 40 psi a pressão do nebulizador, 9 L.min<sup>-1</sup> a vazão do gás de secagem e com 2000 V de voltagem do capilar. A Figura 36 demonstra a variação das espécies ionizadas para o composto benzotiofeno (m/z 135) em função da voltagem do capilar aplicada. Pode-se perceber que utilizando altas voltagens do capilar a ionização não ocorria de forma eficiente, formando íons de baixa massa molecular, indicando uma fragmentação muito intensa. O uso de voltagens menores minimizam a fragmentação de colisão, e permitem que os íons formados sejam refletidos com mais precisão (SHORT; CAI; SYAGE, 2007).

Figura 36: Otimização da voltagem do capilar e os íons formados, em (A) voltagem do capilar 4000 V, (B) voltagem do capilar 3000 V, (C) voltagem do capilar 2000 V.



Fonte: Autora.

Os parâmetros de ionização, bem como a fórmula e o peso molecular dos compostos e dos fragmentos, após a otimização das melhores condições utilizando a fonte APPI sem dopante

são descritos na Tabela 7. Sendo eles: voltagem do fragmentador, tipo de íon principal e as transições de quantificação e confirmação com a respectiva energia de colisão. Sendo a primeira transição a de maior intensidade e maior sensibilidade, que foi usada para quantificação e a segunda usada para confirmação.



Tabela 7: Parâmetros de ionização após a otimização das melhores condições de ionização utilizando a fonte APPI sem dopante.

(Continua)

Analito	Fórmula molecular	Peso molecular	Fragmentador (V)	Íon precursor	Transição quantitativa (EC)	Transição confirmatória (EC)
Benzotiofeno	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	134,1	110	[M+H] <sup>+</sup>	135 > 69 (45)	135 > 90 (30)
Tieno [2,3-b] tiofeno	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	140,2	110	M <sup>+</sup>	140 > 70 (40)	140 > 96 (45)
Tieno [3,2-b] tiofeno	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	140,2	110	M <sup>+</sup>	140 > 96 (30)	140 > 70 (50)
2-Metilbenzotiofeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> S	148,2	150	M <sup>+</sup>	148 > 147 (20)	148 > 115 (40)
3- Metilbenzotiofeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> S	148,2	110	M <sup>+</sup>	148 > 104 (15)	148 > 146 (30)
3-Feniltiofeno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> S	160,2	135	M <sup>+</sup>	160 > 128 (25)	160 > 115 (40)
2-Feniltiofeno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> S	160,2	135	M <sup>+</sup>	160 > 128 (25)	160 > 115 (40)
3,4-Dimetilbenzotiofeno	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	162,2	130	M <sup>+</sup>	162 > 147 (45)	162 > 128 (30)
4,6-Dimetilbenzotiofeno	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	162,2	120	M <sup>+</sup>	162 > 147 (20)	162 > 128 (40)
2,3- Dimetilbenzotiofeno	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> S	162,2	120	M <sup>+</sup>	162 > 147 (20)	162 > 128 (40)
6,7-Diidro-5H-indeno [5,6-b] tiofeno	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> S	174,2	110	M <sup>+</sup>	174 > 128 (50)	174 > 141 (25)
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> S	176,2	125	M <sup>+</sup>	176 > 161 (20)	176 > 128 (40)
Dibenzotiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,0	110	M <sup>+</sup>	184 > 152 (35)	184 > 184 (0)
Nafto [1,2-b] tiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184,0	140	M <sup>+</sup>	184 > 152 (35)	184 > 139 (50)
1,2,3,4-Tetrahidrodibenzotiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> S	188,2	100	M <sup>+</sup>	188 > 160 (20)	188 > 144 (55)
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> S	190,3	120	[M+H] <sup>+</sup>	191 > 161 (30)	191 > 175 (35)
4- Metildibenzotiofeno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> S	198,2	150	M <sup>+</sup>	198 > 197 (30)	198 > 165 (40)

Tabela 7: Parâmetros de ionização após a otimização das melhores condições de ionização utilizando a fonte APPI sem dopante.

(Conclusão)

Analito	Fórmula molecular	Peso molecular	Fragmentador (V)	Íon precursor	Transição quantitativa (EC)	Transição confirmatória (EC)
2-Hidroxi-dibenzotiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> OS	200,2	145	M <sup>+</sup>	200 > 170 (50)	200 > 146 (30)
Acenafto [1,2-b] tiofeno	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> S	208,2	150	[M+H] <sup>+</sup>	209 > 165 (35)	209 > 115 (35)
1,2-Dimetildibenzo [b,b] tiofeno	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	212,3	130	M <sup>+</sup>	212 > 197 (25)	212 > 165 (40)
4,6-Dimetildibenzotiofeno	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S	212,3	145	M <sup>+</sup>	212 > 197 (30)	212 > 178 (45)
2,3-Diidro-1H-benzo [b] indeno [4,5-d] tiofeno	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> S	224,3	90	M <sup>+</sup>	224 > 208 (40)	224 > 222 (40)
2-Nitrodibenzotiofeno	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	229,2	110	M <sup>+</sup>	229 > 183 (20)	229 > 171 (30)
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> S	230,4	110	M <sup>+</sup>	230 > 147 (30)	230 > 148 (15)
Benzo[b]nafto [1,2-d] tiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	234,3	135	M <sup>+</sup>	234 > 202 (35)	234 > 57 (40)
Fenantro [2,1-b] tiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	234,3	150	[M+H] <sup>+</sup>	235 > 202 (40)	235 > 189 (45)
Fenantro [9,10-b] tiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> S	234,3	80	[M+H] <sup>+</sup>	235 > 202 (30)	235 > 175 (40)
Benzo [4,5] tieno [3,2-b] quinolina	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NS	235,3	130	[M+H] <sup>+</sup>	236 > 204 (40)	236 > 190 (65)
1,2,3,4-Tetraidrobenzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> S	238,3	110	M <sup>+</sup>	238 > 208 (20)	238 > 74 (30)
Benzo [b] benzo [4,5] tieno [2,3-d] tiofeno	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	240,3	80	[M+H] <sup>+</sup>	241 > 213 (20)	241 > 199 (25)
4,6-Dietildibenzo [b,d] tiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S	240,4	80	[M+H] <sup>+</sup>	241 > 213 (25)	241 > 169 (45)
2,4,6,8-Tetrametildibenzo [b,d] tiofeno	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> S	240,4	135	M <sup>+</sup>	240 > 255 (20)	240 > 210 (40)
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> S	260,3	80	[M+H] <sup>+</sup>	261 > 258 (35)	261 > 261 (0)
Diacenaftotiofeno	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> S	332,4	135	[M+H] <sup>+</sup>	333 > 89 (30)	333 > 45 (35)
Benzo [4,5] tieno [2,3-c] nafto [1,2-f] quinolina	C <sub>23</sub> H <sub>13</sub> NS	335,4	80	[M+H] <sup>+</sup>	336 > 175 (67)	336 > 336 (0)

Fonte: Autora.

#### 4.2.2 Otimização e validação da separação dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS

Para a separação cromatográfica dos compostos sulfurados, o metanol foi utilizado como solvente orgânico de fase móvel, e uma solução de água com 1% de ácido fórmico foi utilizada como solvente polar, visto que esses já haviam sido usado como solvente avaliado na ionização dos compostos e resultaram nas melhores condições.

Assim sendo, um programa de gradiente foi otimizado utilizando metanol e água, e a melhor condição de separação foi obtida iniciando com 70% de metanol e 30% de água aumentando até 95% de metanol até 5 minutos, e mantendo a proporção até o final da corrida. Após o final da corrida, foi otimizado 6 minutos de tempo de reequilíbrio da coluna, até o reestabelecimento da pressão inicial.

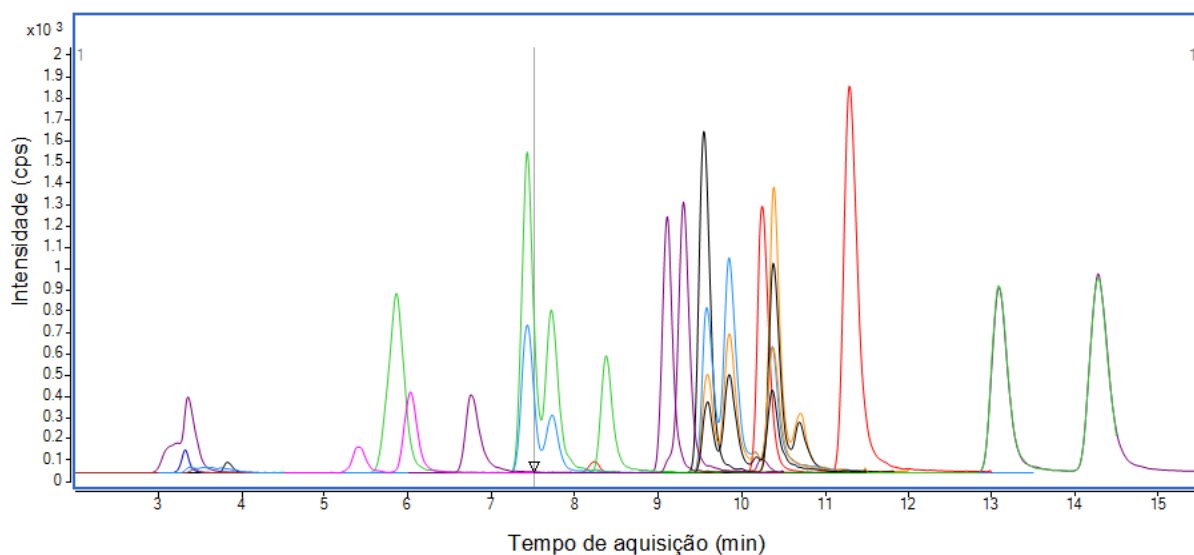
Durante a otimização da separação pode-se perceber que alguns compostos possuem baixa sensibilidade utilizando a fonte APPI e não apresentaram picos definidos na concentração de 10 ppm, maior concentração de padrão disponível. Sendo assim, optou-se por retirá-los do método cromatográfico. Foram eles os compostos: benzo [4,5] tieno [2,3-c] nafto [1,2-f] quinolina, diacenaftotiofeno, ciclohexilmetil-2-benzotiofeno, 4,6-detildibenzo [b,d] tiofeno, 1,2,3,4-tetraidrobenzo [b] nafto [1,2-d] tiofeno, benzo [b] benzo [4,5] tieno [2,3-d] tiofeno.

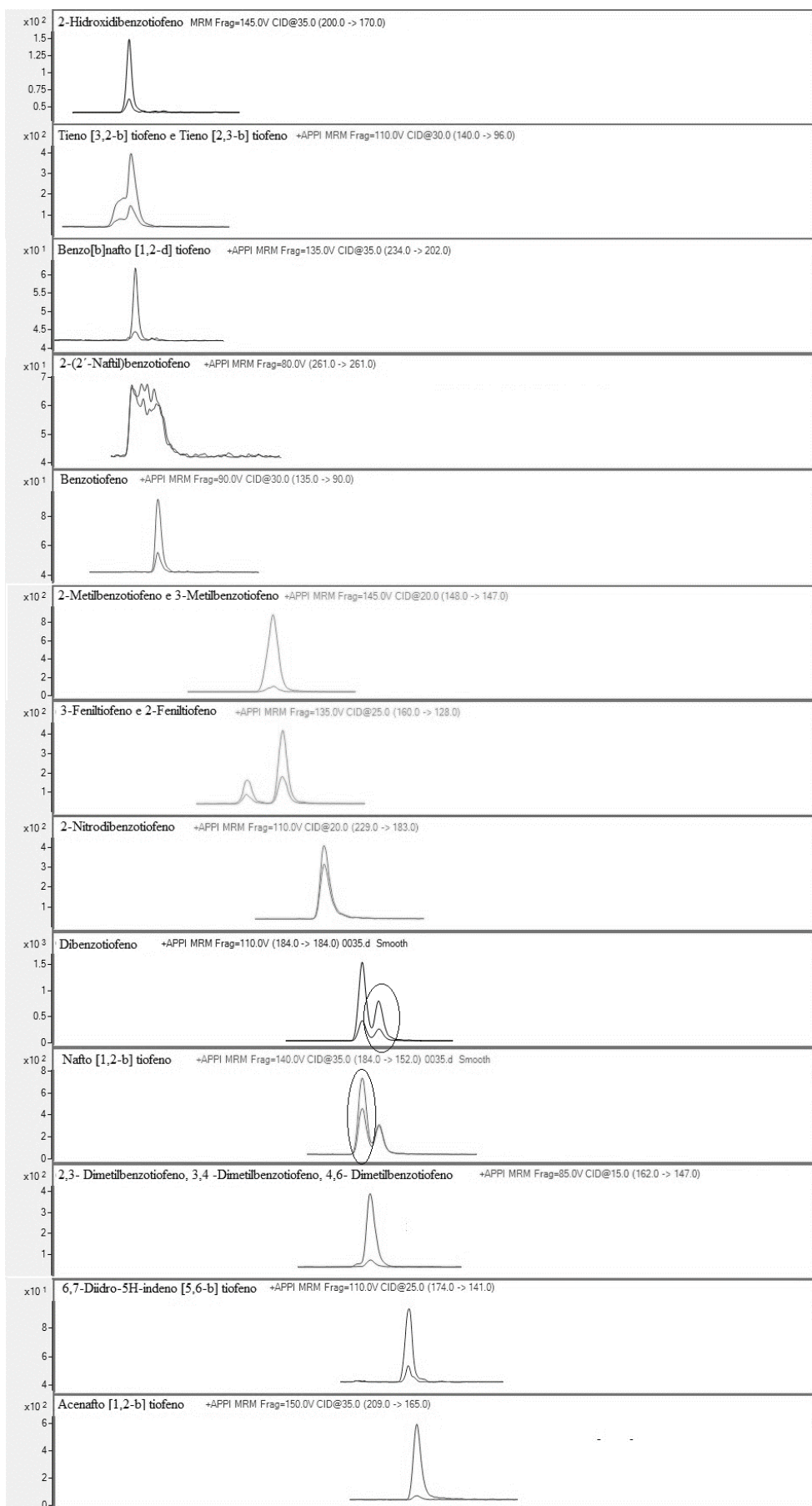
Também foi avaliada a influência da temperatura na separação, visto que um aumento da temperatura acarreta uma diminuição da viscosidade da fase móvel e pode alterar a seletividade, o fator de retenção e o número de pratos da coluna. Pode se perceber que um aumento da temperatura para 40°C favoreceu a separação.

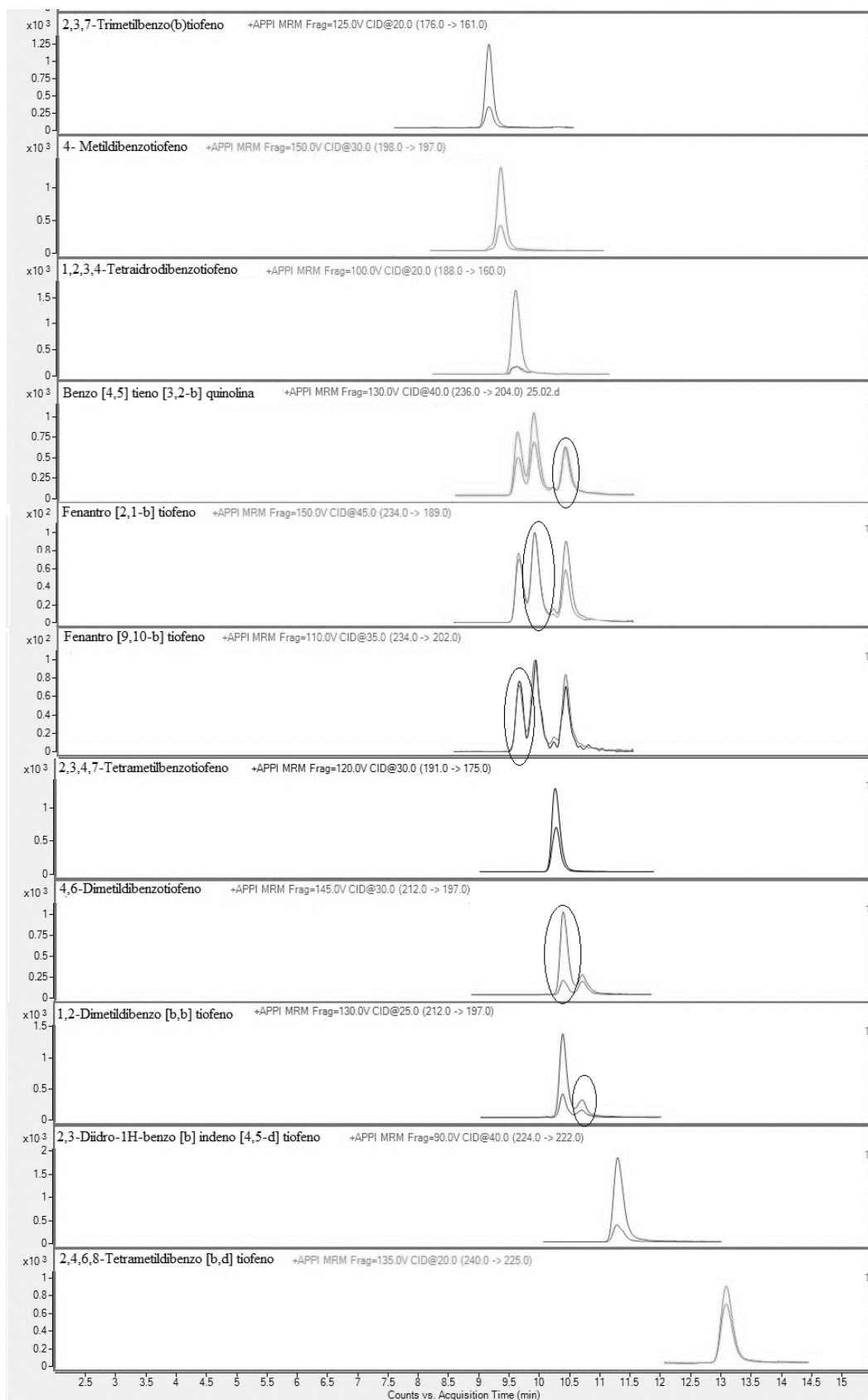
Entretanto, a otimização dos parâmetros cromatográficos não possibilitou a separação de todos compostos, sendo assim a separação foi obtida pelo detector de massas. Em contrapartida, os isômeros tieno [3,2] tiofeno e tieno [2,3] tiofeno, 2- metilbenzotiofeno e 3- metilbenzotiofeno, 3,4-dimetilbenzotiofeno, 2,3- dimetilbenzotiofeno e 4,6-dimetilbenzotiofeno não foram separados pela cromatografia e apresentam o mesmo íon precursor e as mesmas quebras, impossibilitando a separação pelo detector. Sendo assim, optou-se por considerar o somatório dessas espécies para a validação do método bem como para a quantificação nas amostras.

Na Figura 37 é possível visualizar o cromatograma total de íons obtido nas condições otimizadas do método e na sequência os cromatogramas extraídos dos compostos e os picos correspondentes de cada amostra, bem como as co-eluições.

Figura 37: Cromatograma íons extraídos (modo MRM) da separação dos 29 S-HPAs pelo método de UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido. Fase móvel: Ácido fórmico 0,1% (A) e Metanol (B) com fluxo de  $0.25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , seguindo o programa de gradiente: 70% B (0,00 – 0,30 min); 70 – 95% B (0,30 – 15 min). A coluna cromatográfica foi mantida a temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Parâmetros da fonte: temperatura  $400^\circ\text{C}$ , temperatura do gás de secagem  $350^\circ\text{C}$ , pressão do nebulizador 40 psi, vazão do gás de secagem  $9 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e voltagem do capilar 2000 V.







Fonte: Autora.

Na sequência o método otimizado foi validado conforme os parâmetros descritos na seção 3.3.3. A Tabela 8 apresenta os resultados da validação para os 25 compostos, considerando os somatórios dos mesmos de acordo com as co-eluições explicadas anteriormente.

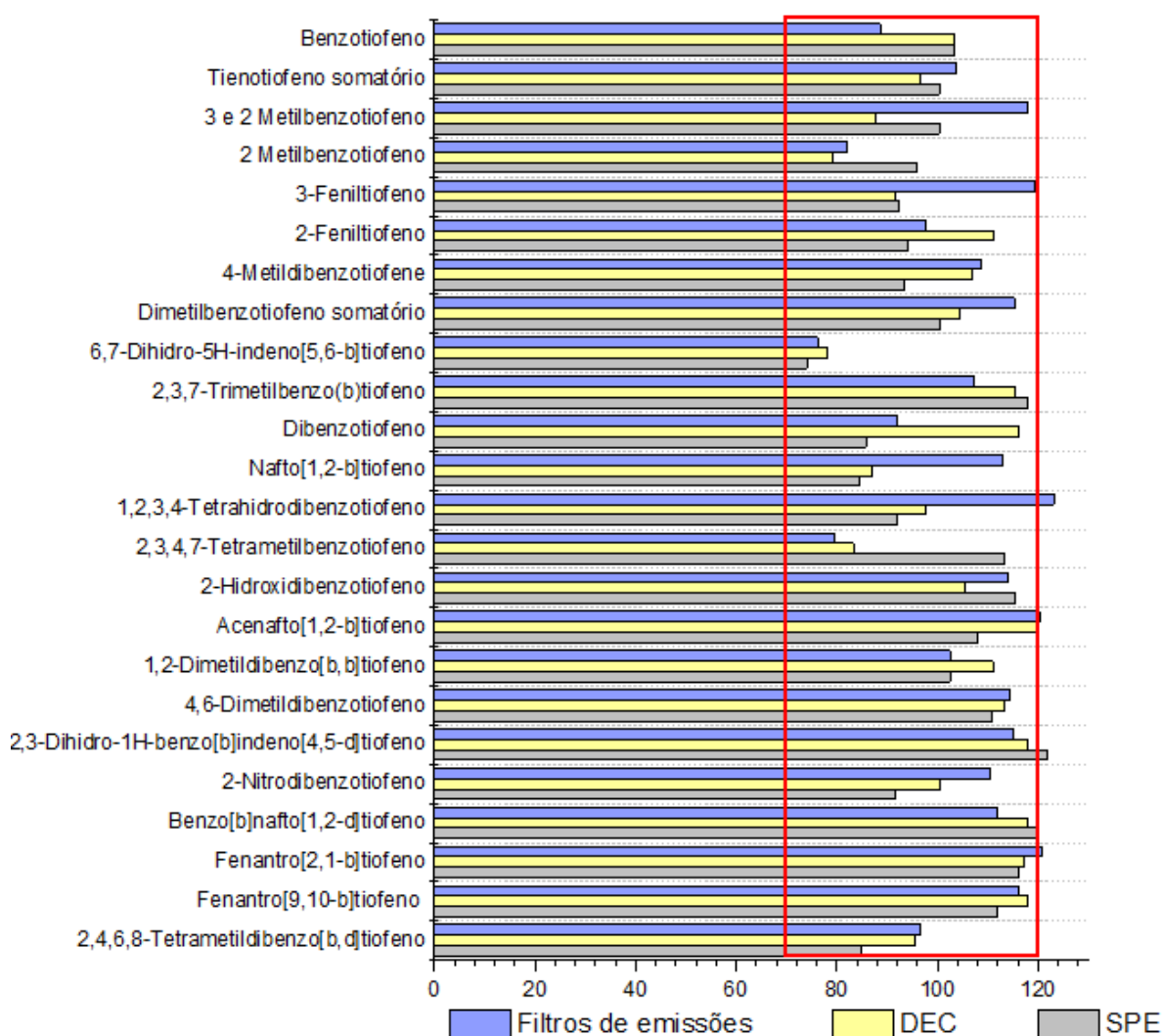
Tabela 8: Parâmetros de validação do método UHPLC-APPI-MS/MS proposto.

Padrão	LD	LQ	Faixa linear	Inclinação da reta	Desvio da inclinação	Intercepto	Desvio padrão do intercepto
2-Hidroxidibenzotiofeno	0,26	0,86	0,5-8,0	122,64	2,29	10,51	10,51
Tienotiofenos	0,13	0,45	0,25-3,33	1276,49	29,56	-373,09	56,99
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	0,19	0,62	0,25-4,00	25,03	0,63	40,39	1,55
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	0,16	0,55	0,25-4,00	456,25	10,89	132,57	24,98
Benzotiofeno	0,33	1,09	0,72-11,66	40,91	0,67	-13,64	4,48
Metilbenzotiofenos	0,08	0,25	0,18-3,00	4267,11	62,25	-100,10	107,07
3-Feniltiofeno	0,11	0,35	0,18-3,00	444,71	9,06	-21,87	9,06
2-Feniltiofeno	0,18	0,61	0,18-6,00	595,18	11,87	-20,07	37,80
2-Nitrodibenzotiofeno	0,24	0,79	0,10-10,00	434,27	6,90	-71,75	34,25
Dibenzotiofeno	0,10	0,35	0,04-4,00	943,88	18,81	53,78	38,18
Nafto[1,2-b]tiofeno	0,27	0,89	0,03-1,00	725,40	15,20	17,45	64,55
Dimetilbenzotiofeno	0,05	0,18	0,03-2,00	2515,13	45,18	-218,18	45,84
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	0,77	2,55	1,25-20,00	12,65	0,26	12,15	0,26
Acenafto[1,2-b]tiofeno	0,18	0,60	0,08-8	884,72	12,99	-286,01	52,71
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	0,10	0,33	0,08-8,00	1574,13	12,46	-316,80	51,70
4-Metildibenzotiofeno	0,03	0,10	0,028-2,00	7238,08	67,10	-352,06	69,61
1,2,3,4-Tetraidrodibenzotiofeno	0,01	0,05	1-0,06	17039,16	153,14	-448,19	81,30
Benzo [4.5] tieno [3.2-b] quinolina	0,38	1,26	0,62-10,00	14,99	0,30	12,49	1,89
Fenantro[2,1-b]tiofeno	0,16	0,53	0,52-8,33	1532,17	17,15	-220,19	81,94
Fenantro[9,10-b]tiofeno	0,24	0,78	0,62-10	742,75	10,21	-207,71	58,54
4,6-Dimetildibenzotiofeno	0,05	0,17	0,017-1,66	12568,43	253,23	410,87	218,89
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	0,20	0,65	0,03-5	483,15	12,34	107,16	31,61
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	0,24	0,79	0,5-8,00	512,48	8,79	97,16	40,31
2.3-Dihidro-1H-benzo [b] indeno [4.5-d] tiofeno	0,12	0,39	0,41-5,33	823,24	15,38	-190,09	45,21
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b,d]tiofeno	0,20	0,66	0,31-5,00	4128,90	94,56	-141,71	271,07



Além disso, a exatidão do método também foi avaliada através da adição de padrão nas amostras, para avaliar o efeito da matriz na quantificação dos compostos. Para isso, foi realizado um *spike* dos padrões em um exemplar de cada tipo de amostra analisado (pós SPE, extração no DEC e filtros de material particulado), e a recuperação do padrão após a quantificação foi avaliada. Os resultados obtidos estão na Figura 38 que demonstra que quase todos os resultados ficaram dentro da faixa de recuperação de 70 a 120%, aceitável para amostras complexas (RIBANI et al., 2004). Os compostos 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno e 2,3-dihidro-1H-benzo [b] indeno [4,5-d] tiofeno e fenantro [2,1-b] tiofeno foram os únicos que apresentaram valores de recuperação acima de 120%, para algumas amostras.

Figura 38: Resultados de exatidão das amostras, obtidas pelo método de UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido.



Fonte: Autora.

Pode-se perceber que para alguns compostos os resultados de recuperação apresentam valores maiores que 100% indicando que nesses casos a matriz apresenta um efeito de enriquecimento de íons, do inglês *ion enhancement*. Essa condição pode ocorrer quando alguma molécula presente na matriz atua como um dopante, apresentando a capacidade de aumentar a ionização dos compostos.

Como pode-se perceber o composto 6,7-dihidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno apresentou os menores valores de recuperação para todas as amostras analisadas, mas dentro da faixa aceitável acima de 70%. Não se pode perceber um padrão nas recuperações de acordo com o tipo de amostra, indicando que a matriz de cada uma delas não apresenta uma influência positiva ou negativa na quantificação dos compostos.

#### **4.2.3 Aplicação do método UHLC-APPI-MS/MS na caracterização de S-HPAs voláteis via DEC**

Os fumos de voláteis previamente avaliados pelo método HPLC-PAD foram avaliados também pelo método UHPLC-APPI-MS/MS, e os resultados estão demonstrados na Tabela 9. Pode-se perceber que o método utilizando a espectrometria de massas foi capaz de identificar mais compostos do que o método PAD. Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos anteriores (SCHMIDT, 2018), em que as análises utilizando a fonte APPI possibilitaram a detecção de um número maior de compostos. Esse comportamento foi atribuído a alta energia proveniente da lâmpada durante a ionização, que possivelmente libera os compostos da matriz, possibilitando a detecção dos mesmos.

Além disso, também pode-se perceber que os resultados da quantificação obtidos com o uso da espectrometria de massas foram menores do que os resultados obtidos pelo PAD. Muito possivelmente esses resultados são explicados pela maior seletividade obtida pelo detector de massas, que elimina as interferências de outros compostos que possam coeluir com os S-HPAs avaliados.

Dentre as 4 amostras de fumos analisadas, todas apresentaram os compostos 2-nitrodibenzotiofeno, assim como o benzotiofeno e o metilbenzotiofeno. Entretanto esses compostos, bem como alguns outros S-HPAs analisados, foram encontrados em quantidades menores que o LQ do método proposto, mas maiores que o LD. Portanto, detectáveis, mas não quantificáveis. O cálculo considerando o LQ foi realizado a partir das massas das amostras utilizadas na extração pelo DEC.

Tabela 9: Quantificação, em  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS das amostras de fumos extraídos pelo DEC das amostras brasileiras.

Composto	50/70-A	50/70-B	50/70-C	Polímero
2-Hidroxidibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tienotiofenos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzotiofeno	<164,03	<164,53	<164,53	<161,92
Metilbenzotiofenos	<37,62	<37,74	<37,75	<37,76
3-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	<52,00
2-Feniltiofeno	<91,80	<92,08	<92,08	<90,62
2-Nitrodibenzotiofeno	<118,89	<119,25	<119,25	<117,36
Dibenzotiofeno	n.d.	<52,83	n.d.	n.d.
Nafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	<134,34	n.d.	n.d.
Dimetilbenzotiofeno	<27,09	64,48	<27,17	<26,74
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafto[1,2-b]tiofeno	<90,29	n.d.	n.d.	<89,13
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	<49,66	127,96	<49,81	49,81
4-Metildibenzotiofeno	<15,05	29,82	n.d.	<14,86
1,2,3,4-Tetraidrodibenzotiofeno	<7,52	n.d.	n.d.	<7,43
Benzo [4.5] tieno [3.2-b] quinolina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[2,1-b]tiofeno	n.d.	<80,00	n.d.	<78,73
Fenantro[9,10-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4,6-Dimetildibenzotiofeno	n.d.	<25,66	n.d.	n.d.
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	n.d.	<119,25	n.d.	n.d.
2,3-Dihidro-1H-benzo [b] indeno [4.5-d] tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b,d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte: Autora.

A amostra 50/70-B apresentou as maiores concentrações dos compostos 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno, dimetilbenzotiofeno e 4-metildibenzotiofeno, permitindo a quantificação dos mesmos. Ao passo que, a amostra Polímero apresentou a forma trimetilada 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno em concentrações menores, porém quantificáveis. Enquanto que as amostras 50/70-A e 50/70-C se destacam por não apresentar quantidades quantificáveis de nenhum dos compostos analisados.

Ao comparar os resultados obtidos por HPLC-PAD, foi possível confirmar a presença do metilbenzotiofeno nas amostras Polímero e 50/70-C e do dimetilbenzotiofeno nas amostras

50/70-A e 50/70-B, além do benzotiofeno na amostra 50/70-C. Entretanto, relações entre as quantidades encontradas não podem ser realizadas, visto que a quantificação por amperometria foi da ordem de  $\text{mg.kg}^{-1}$ , enquanto que nos resultados obtidos por UHPLC-APPI-MS/MS na ordem de  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Sendo que a amostra 50/70-B apresentou maior quantidade de compostos S-HPAs, nas amostras por HPLC-PAD e a amostra polímero apresentou os maiores resultados por MS/MS.

Ao contrário das análises utilizando HPLC-PAD, também foi possível detectar a presença de S-HPAs de maior peso molecular. Compostos semelhantes já foram encontrados em análises de fumos utilizando GC-MS, em que benzonaftotiofenos de até  $250\text{g.mol}^{-1}$  foram detectados (GASTHAUER et al., 2008), indicando que esses podem volatilizar dependendo das condições aplicadas na extração dos fumos.

Como destacado anteriormente, diferentes dispositivos de extração de fumos permitem a coleta de diferentes compostos (EKSTRÖM et al., 2001). Além disso, estudos anteriores indicam que os fumos gerados em campo nas operações de pavimentação e em laboratório também apresentam composição química bastante distinta. De tal forma que os fumos obtidos em campo apresentaram hidrocarbonetos aromáticos de peso molecular menor do que os fumos de laboratório. Em emissões reais não foram encontrados compostos com mais de 4 anéis aromáticos (MCCARTHY et al., [s.d.]).

#### **4.2.1 Aplicação do método UHPLC-APPI-MS/MS na caracterização de S-HPAs fixos após procedimento de SPE**

Conforme exposto anteriormente, o SPE proposto possibilita a extração dos compostos tiofênicos da matriz, contribuindo para eliminar interferentes e as outras formas de enxofre presentes na matriz. Além disso, estudos anteriores indicam que a ionização pode ser responsável por liberar os compostos da matriz, possibilitando sua identificação. Sendo assim, a avaliação de enxofre extraído pós SPE foi realizada nas amostras brasileiras e também nas amostras pertencentes a biblioteca SHRP e na amostra Boscan. Os resultados obtidos na quantificação das amostras brasileiras podem ser visualizados na Tabela 10.



Tabela 10: Quantificação, em  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS nas amostras estudadas após SPE.

(Conclusão)

Composto	50/70-A	50/70-B	50/70-C	50/70-D	50/70-E	50/70-F	50/70-G	50/70-H	Polímero	Borracha
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b.d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte: Autora.

A quantificação também foi realizada nas amostras pertencentes a biblioteca SHRP e na amostra Boscan, e os resultados são descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Quantificação, em  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS nas amostras da biblioteca SHRP e Boscan estudadas após SPE.

Composto	AAD-1	AAM	AAV	Boscan	AAF-1
2-Hidroxidibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tienotiofenos	n.d.	<6,52	n.d.	n.d.	<19,23
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	<49,72	<8,29	n.d.	n.d.	<23,37
Benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metilbenzotiofenos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Nitrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzotiofeno	<31,82	n.d.	n.d.	n.d.	<14,96
Nafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetilbenzotiofeno	<16,36	n.d.	<12,16	n.d.	<7,69
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	30	n.d.	n.d.	n.d.	<14,10
4-Metildibenzotiofeno	9,08	n.d.	6,41	n.d.	6,26
1,2,3,4-Tetraidrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo [4.5] tieno [3.2-b] quinolina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[2,1-b]tiofeno	<48,18	<8,03	<35,81	n.d.	<22,65
Fenantro[9,10-b]tiofeno	<70,91	n.d.	<52,70	n.d.	<33,33
4,6-Dimetildibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	<59,10	n.d.	<43,92	<43,33	n.d.
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	<71,82	n.d.	<53,38	n.d.	46,02
2.3-Dihidro-1H-benzo [b] indeno [4.5-d] tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b,d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Fonte: Autora.

Diferente dos resultados obtidos utilizando HPLC-PAD, em que as amostras brasileiras não apresentaram sinais, as análises utilizando UHPLC-APPI-MS/MS possibilitaram a detecção de alguns compostos sulfurados, corroborando com a hipótese de que a energia proveniente da ionização é capaz de liberar os compostos sulfurados da matriz, permitindo sua detecção. Foi possível identificar os compostos dibenzotiofeno, dimetilbenzotiofeno, 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 2,3,4,7-tetrametilbenzotiofeno, Fenantro[2,1-b]tiofeno e Fenantro[9,10-b]tiofeno, entretanto todos eles em concentrações menores que o LQ,

porém maiores que o LD, indicando que esses estão presentes na matriz, mas em quantidades não quantificáveis.

Considerando as demais amostras, foi encontrada uma maior diversidade de S-HPAs, inclusive os de menor peso molecular, que não foram encontrados nas amostras brasileiras, como os tienotiofenos e o 2-(2'-naftil)benzotiofeno. Assim como nas amostras brasileiras, também foi encontrado o 4-metildibenzotiofeno, sendo que nas amostras AAD-1, AAY e AAF-1 foi possível realizar a quantificação do composto. A amostra AAF-1 também apresentou o composto 1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno em concentrações quantificáveis. Convém salientar que, dentre todas as amostras analisadas, essas são as que possuem maior quantidade de enxofre total, indicando uma possível relação entre os resultados encontrados.

Comparando os resultados das 4 amostras brasileiras extraídas pelo DEC e após o SPE, foi possível observar a presença do composto 2,3,7-trimetilbenzo(b)tiofeno, que em trabalhos anteriores já foi relacionado com amostras consideradas maduras. A presença de diferentes formas metiladas, dimetiladas e trimetiladas do benzotiofeno é descrita como indicador de maturidade e de rastreamento de rotas de migração de petróleo (JIN et al., 2021; LI et al., 2013). Já foi demonstrado que formas metiladas do dibenzotiofeno possuem diferentes valores de entalpia de formação, um parâmetro comumente usado para correlacionar a estabilidade dos isômeros. No qual a estabilidade termodinâmica varia principalmente com a posição e a quantidade de grupos metil nas moléculas (LI et al., 2014). De acordo com os parâmetros termodinâmicos, os isômeros trimetil dibenzotiofenos são mais estáveis do que os isômeros substituídos por metil e dimetil (FANG et al., 2017). Sendo assim, a presença da forma trimetilada é um indicativo de que as amostras polímero e 50/70-C podem ser amostras mais maduras que as demais.

Do mesmo modo, considerando estudos de hidrodessulfurização, os dibenzotiofenos substituídos nas posições 4 e 6 são considerados os mais difíceis de serem removidos, devido a sua maior estabilidade (MOUSTAFA; ANDERSSON, 2011). Considerando o 4,6-dimetildibenzotiofeno, apenas a amostra 50/70-C apresentou sinais não quantificáveis, sem a presença do 1,2-dimetildibenzotiofeno, que também foi avaliada.

Além disso, convém salientar que, assim como na análise dos voláteis, os compostos quantificados e detectados apresentaram a relação entre as quebras principal e secundária com 80 a 120% de similaridade com os padrões analisados, confirmando a presença desses nas amostras.



#### 4.2.2 Aplicação do método UHPLC-APPI-MS/MS na caracterização de S-HPAs em amostras de filtros de emissões

Como discutido anteriormente, o beneficiamento do asfalto libera não somente os fumos, mas também material particulado. Sendo esse, um poluente atmosférico que se apresenta em suspensão no ar na forma de partículas heterogêneas, sólidas ou líquidas. Uma das principais características nocivas desse material é o potencial de adsorver os compostos orgânicos voláteis (ALI et al., 2019). Sendo assim, durante a usinagem do material pode ocorrer um acúmulo de S-HPAs voláteis no material particulado.

A análise dos filtros recolhidos em campo foi realizada após um processo de extração com ultrassom e diclorometano e posterior concentração dos extratos, a fim de permitir a análise dos S-HPAs presentes. Diferente dos resultados obtidos na especificação dos fumos de asfalto, no material particulado não foram encontrados compostos como o benzotiofeno e metilbenzotiofeno, mas sim a sua forma dimetilada. Além do mais, o dibenzotiofeno se destaca por ser o S-HPA encontrado em concentrações quantificáveis na maioria das amostras, chegando a até 85,09 µg por filtro na amostra A9. Por outro lado, o composto 1,2-dimetildibenzo[b,b]tiofeno se destaca por estar presente em maior concentração na amostra A16, chegando a até 959,41µg por filtro.

De acordo com a Tabela 12, que apresenta a quantificação do conteúdo dos S-HPAs nos filtros (µg por filtro), além dos compostos supracitados, também pode-se destacar a presença do 4-metildibenzotiofeno e dos isômeros dimetilbenzotiofeno na maioria das amostras, mesmo que em concentrações não quantificáveis. Dentre todas as amostras analisadas as amostras dos filtros se destacam por serem as únicas que apresentaram sinais do 2,3-dihidro-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]tiofeno, mesmo que em concentrações abaixo do LQ. A amostra A24, o branco dos filtros não apresentou concentrações detectáveis de nenhum dos compostos analisados.



Tabela 12: Quantificação, em g por filtro, dos S-HPAs por UHPLC-APPI-MS/MS das amostras dos filtros de material particulados.

(conclusão)

Composto	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23
2-Hidroxidibenzotiofeno	<0,43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tienotiofenos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-(2'-Naftil)benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metilbenzotiofenos	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Feniltiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-Nitrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenzotiofeno	<0,17	<0,17	n.d.	n.d.	0,18	n.d.	<0,17	0,4	n.d.	n.d.	0,29	<0,17
Nafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetilbenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafto[1,2-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1
4-Metildibenzotiofeno	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1,2,3,4-Tetrahidrodibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[4,5]tieno[3,2-b]quinolina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[2,1-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fenantro[9,10-b]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<0,39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4,6-Dimetildibenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno	n.d.	n.d.	<0,39	<0,39	0,41	n.d.	<0,39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2,3-Dihidro-1H-benzo[b]indeno[4,5-d]tiofeno	n.d.	<0,19	n.d.	n.d.	n.d.	<0,19	n.d.	n.d.	n.d.	<0,19	<0,19	n.d.
2,4,6,8-Tetrametildibenzo[b,d]tiofeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<0,33	n.d.

Considerando os resultados obtidos, os compostos encontrados estão próximos do que já foi encontrado na literatura para amostras de material particulado. Um estudo realizado no Japão, avaliou a presença dos S-HPAs em material particulado coletado do ar, próximo a uma estrada de uma rota nacional. Nesse estudo foram encontrados os compostos dibenzotiofeno, benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno e benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno. Segundo os resultados obtidos, as concentrações dos S-HPAs encontrados foram inferiores à grande maioria dos PAHs também analisados (WANG et al., 2014).

Entretanto, convém salientar que a coleta realizada em estradas e rodovias considera principalmente a presença do material particulado gerado pela combustão dos combustíveis. Sendo as emissões totais de material particulado proporcionais à quantidade de enxofre no óleo diesel, ou seja, combustíveis com maior teor de enxofre são propensos a liberar maior quantidade de material particulado. Ademais, considerando os níveis de enxofre permitido pelas legislações ambientais em óleo diesel, o Japão se destaca por ser um dos países com menor limite permitindo, sendo 50 vezes menor do que os valores permitidos no Brasil (STANISLAUS; MARAFI; RANA, 2010).

Por outro lado, em estudos analisando o material particulado gerado em laboratório a partir de material asfáltico, foram encontrados concentrações maiores de dibenzotiofeno e menores dos isômeros de benzonaftotiofeno (VU-DUC; HUYNH; BINET, 2007). Além disso, assim como nas análises realizadas nesse trabalho, não foi encontrado o composto benzotiofeno.

Assim como no caso das amostras de emissões pelo DEC, é difícil correlacionar os resultados obtidos com trabalhos anteriores, visto que a emissão do material particulado é dependente de parâmetros meteorológicos como temperatura, umidade relativa do ar, precipitação, velocidade e direção do vento (BARBOSA, 2019), além de condições de coleta e amostragem.

## 4.3 FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

### 4.3.1 Estudo de diferentes solventes e a influência na fluorescência das amostras

Para as análises utilizando a fluorescência molecular, foram utilizadas quantidades de amostra para que a solução final tivesse concentração de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , evitando assim efeitos de auto absorção pela amostra. Os espectros de fluorescência foram obtidos de modo que o comprimento de onda de excitação foi variado de 220 a 450 nm, com um intervalo de 20 nm,

para que pudessem ser avaliados aqueles que apresentassem a maior intensidade fluorescente para cada solvente. Foram avaliados diferentes solventes, a fim de procurar padrões de fluorescência entre as amostras antes e após envelhecimentos que possam ser relacionados com as características de cada uma delas.

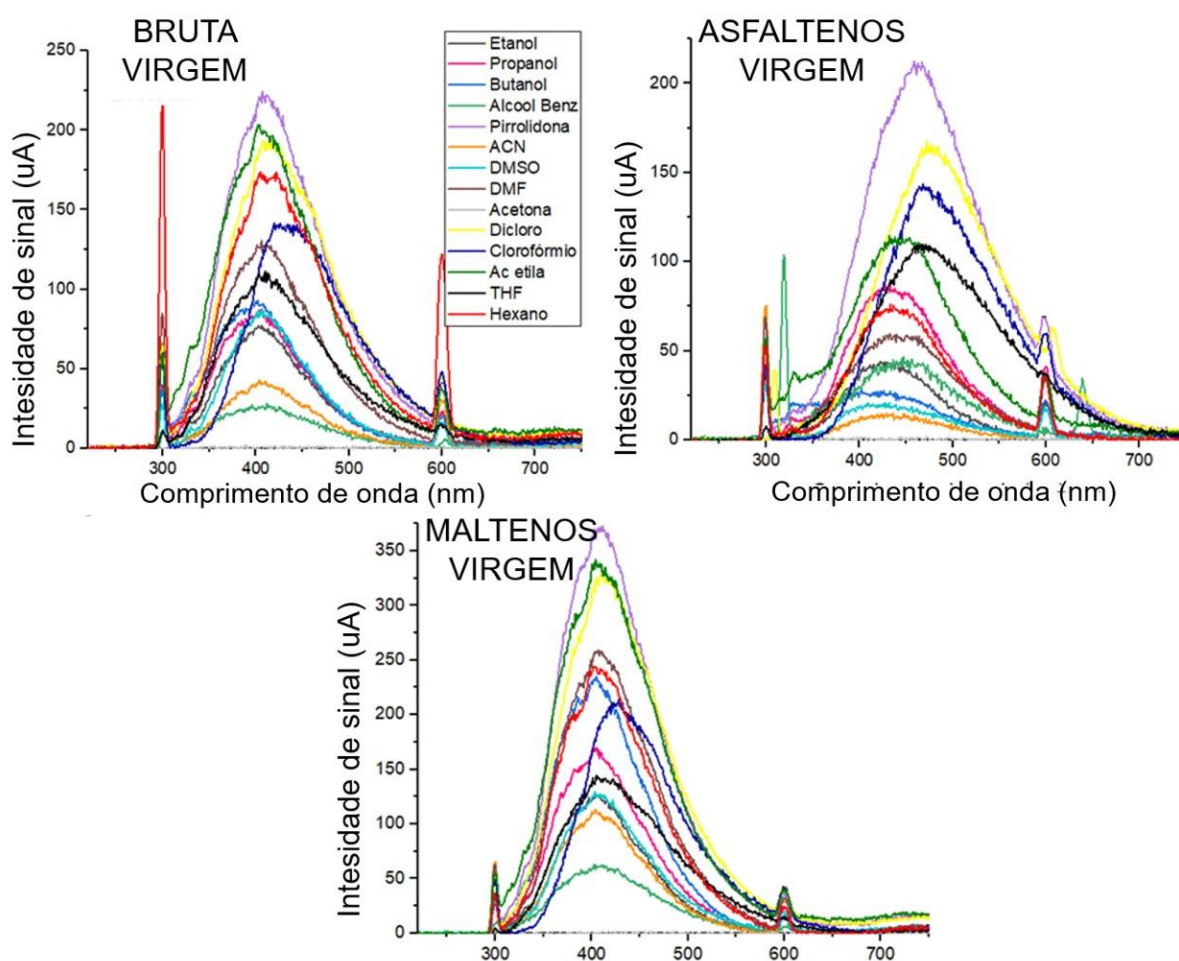
Considerando os espectros de emissão fluorescente, a Figura 39 apresenta a sobreposição do espectro de todos os solventes analisados, utilizando 300 nm como comprimento de onda de excitação. Ao analisar as amostras virgens, pode-se perceber que a fração dos maltenos apresentou maior intensidade de sinal para todos os solventes analisados, seguido da fração bruta e por último a fração dos asfaltenos. De tal forma que a diminuição da fluorescência da amostra bruta frente a fração maltênica leva a crer que a presença do asfaltenos pode extinguir a fluorescência da fase maltênica, diminuindo a intensidade total das amostras (WANG et al., 2020).

Além disso, em todas os solventes utilizados é possível perceber um deslocamento do pico de emissão entre as frações asfaltênicas e maltênicas. Enquanto que para a amostra bruta e fração maltênica o pico máximo de emissão é em torno de 400 nm, para a fração asfaltênica esse é deslocado para comprimentos de onda maiores. Essas comparações devem ser feitas analisando o mesmo solvente de redissolução, pois sabe-se que existe uma influência do solvente no espectro de emissão, ocorrendo um deslocamento para comprimentos de onda menores (também chamado de deslocamento azul), em solventes de menor polaridade. Ao passo que em solventes mais polares ocorre um deslocamento para comprimentos de onda maiores (deslocamento vermelho), que também pode ser acompanhado de uma diminuição da intensidade fluorescente (HOMOCIANU; AIRINEI; DORHOI, 2011; LAKOWICZ, 1983).

Estudos anteriores indicam que os espectros tem um deslocamento para comprimentos de onda maiores à medida que os óleos brutos ficam mais pesados (menor gravidade API), ou seja, são compostos de hidrocarbonetos de cadeia mais longa (RYDER, 2007). Além disso, desvios para menores comprimentos de onda foram relacionados com a diminuição de proporção de saturados para aromáticos e aumento da proporção em peso de resinas e asfaltenos (STASIUK; GENTZIS; RAHIMI, 2000). Da mesma forma que maiores comprimentos de onda de fluorescência já foram relacionados com HPAs com maior quantidade de anéis aromáticos fundidos (KLEE et al., 2011). Dessa forma, o deslocamento de fluorescência entre as frações maltênica e asfaltênicas pode ser explicado pela maior proporção de compostos de maior cadeia de hidrocarbonetos, bem como com o aumento da condensação e polimerização de anéis fundidos para a fração asfaltênica.

De todos os solventes utilizados a pirrolidona apresentou maior intensidade de fluorescência para todas as amostras, entretanto, esses resultados são explicados tendo em vista que o solvente puro apresenta características fluorescentes. Convém salientar que nos solventes mais apolares não ocorreu a solubilização de toda a amostra, ou seja, a maior parte da matéria orgânica das amostras não foi analisada. Sendo assim, as comparações entre a fluorescência das frações devem ser realizadas sempre entre os mesmos solventes de redissolução, para evitar influências do solvente nos resultados analisados.

Figura 39: Espectros de fluorescência nos diferentes solventes analisados, da amostra 50/70-A bruta e suas frações asfálticas e maltênicas virgens.

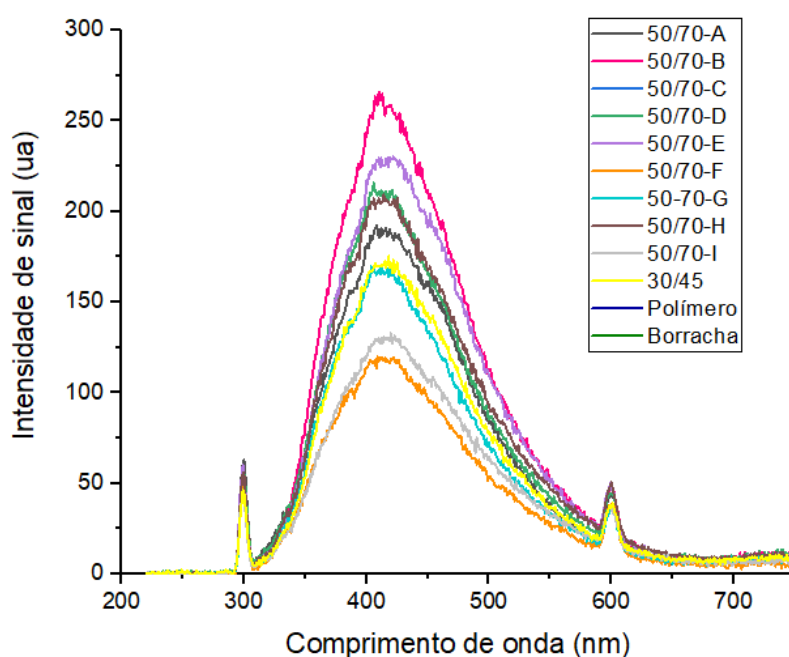


Fonte: Autora.

Dadas informações discutidas, que o deslocamento e a intensidade fluorescente, podem ser correlacionados com o aumento do tamanho das moléculas e da condensação dos compostos, os resultados obtidos a partir da fluorescência molecular das amostras foram analisados comparando os resultados obtidos por análise de RMN realizadas pelo CENPES, disponíveis no Apêndice C.

A comparação foi realizada levando-se em consideração a aromaticidade das amostras, de acordo com os resultados de RMN obtidos pelo total de carbono aromático. Já para os resultados da fluorescência foram utilizados para comparação os solventes mais apolares, que são capazes de dissolver toda a amostra, como o hexano, THF, diclorometano e clorofórmio, e a amostra bruta, visto que os resultados de RMN são referentes a amostra bruta. Segundo dados de RMN, a amostra 50/70-G possui maior quantidade de carbono aromático, entretanto, o espectro fluorescente da amostra não possui a maior intensidade entre as amostras analisadas, como pode ser visto na Figura 40. Por outro lado, dentre as amostras analisadas, a amostra 50/70-G possui a maior quantidade de asfaltenos (ver Apêndice C), sendo assim, uma diminuição do espectro fluorescente da amostra pode ser resultado da extinção da fluorescência causada pelos asfaltenos.

Figura 40: Espectros de fluorescência em diclorometano, comprimento de onda de excitação 300 nm, das amostras brutas virgens.



Fonte: Autora.

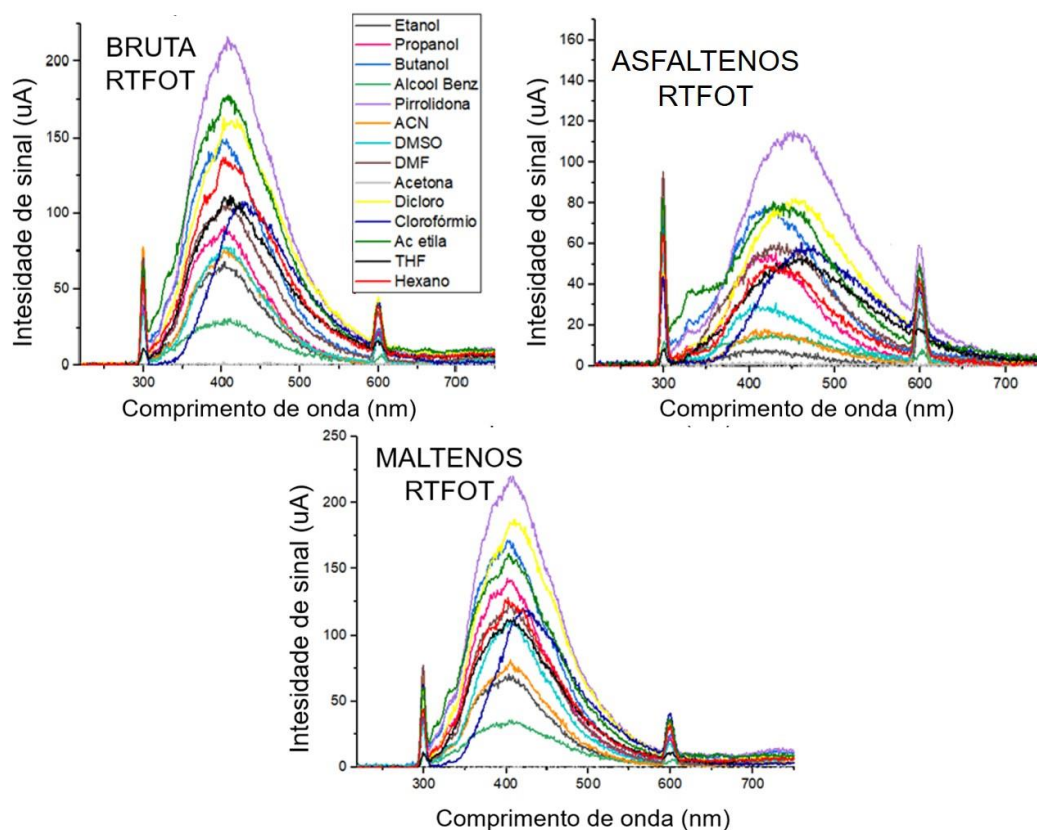
Sendo assim, os resultados obtidos pela fluorescência molecular não são indicados para comparação com os resultados obtidos por RMN, visto que a fluorescência da fração asfáltica interfere na fluorescência total da matriz.

#### **4.3.1 Aplicação nas amostras de asfalto e suas frações após envelhecimento**

As amostras analisadas foram submetidas ao envelhecimento RTFOT, e conforme Figura 41, ao comparar o eixo Y, correspondente a intensidade, com a Figura 40 fica evidente a diminuição da intensidade do espectro de fluorescência para todas as frações analisadas. Resultados de acordo com o esperado, dada a tendência geral de que com o aumento do envelhecimento a intensidade fluorescente diminui, devido a diminuição da fração aromática dos asfaltos e aumento da fração asfáltica. A diminuição da intensidade também pode ser relacionada com a incorporação de oxigênio nas matrizes, visto que ácidos carboxílicos ou carbonilas em anéis aromáticos também são responsáveis por reduzir ou inibir significativamente a fluorescência (GROSSEGER, 2016).



Figura 41: Espectros de fluorescência nos diferentes solventes analisados, da amostra 50/70-A bruta e suas frações asfálticas e maltênica envelhecidas RTFOT.



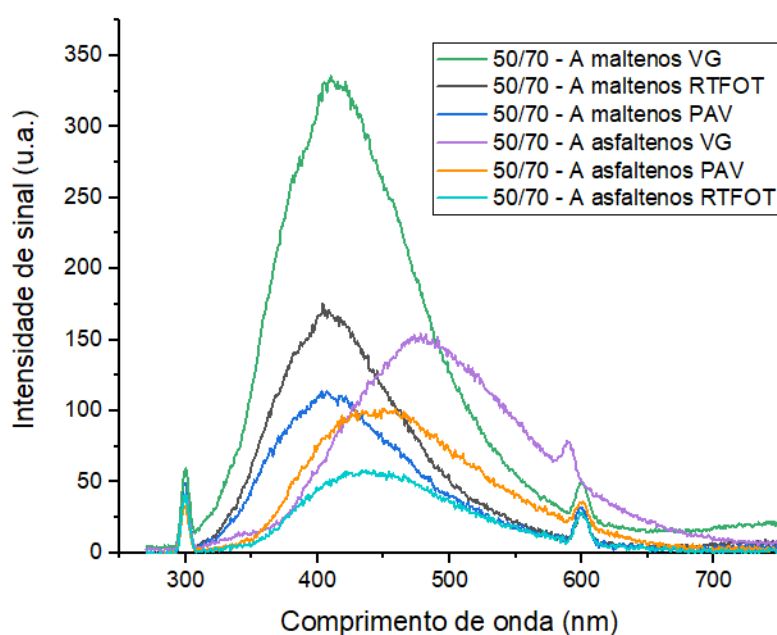
Fonte: Autora.

Além disso, pode-se perceber que a diminuição da intensidade fluorescente foi mais evidenciada na fração maltênica do que no asfalto bruto e na fração asfáltica. Esse fato pode ser explicado, visto que uma das principais consequências do envelhecimento é a migração dos compostos aromáticos para a fração das resinas, e posteriormente para a fração asfáltica. Sendo a fração maltênica formada pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, essa migração deixa a fração maltênica mais rica em compostos saturados, que não contém grupos fluorescentes, portanto, não contribuem para a fluorescência da amostra.

A partir disso, foi escolhido o solvente diclorometano para estudar a fluorescência das amostras após envelhecimento por RTFOT e PAV, optou-se por diluir as amostras em diclorometano, visto que esse solvente apresentou uma das maiores intensidades fluorescentes para as amostras e a fluorescência do solvente puro não é muito acentuada.

Foi possível perceber que a amostra virgem, tanto a fração maltênica quanto asfaltênica tem sua intensidade fluorescente diminuída com o envelhecimento. Ao analisar a Figura 42, pode-se perceber que na amostra 50/70-A os maltenos virgens apresentam maior intensidade fluorescente, seguida do envelhecimento RTFOT e na sequência o PAV. Enquanto a fração asfaltênica o envelhecimento RTFOT apresentou menor intensidade fluorescente.

Figura 42: Sobreposição dos espectros de fluorescência (em diclorometano, comprimento de onda de excitação 300nm) da amostra 50/70-A suas frações asfaltênicas e maltênica virgens e envelhecidas por RTFOT e PAV.

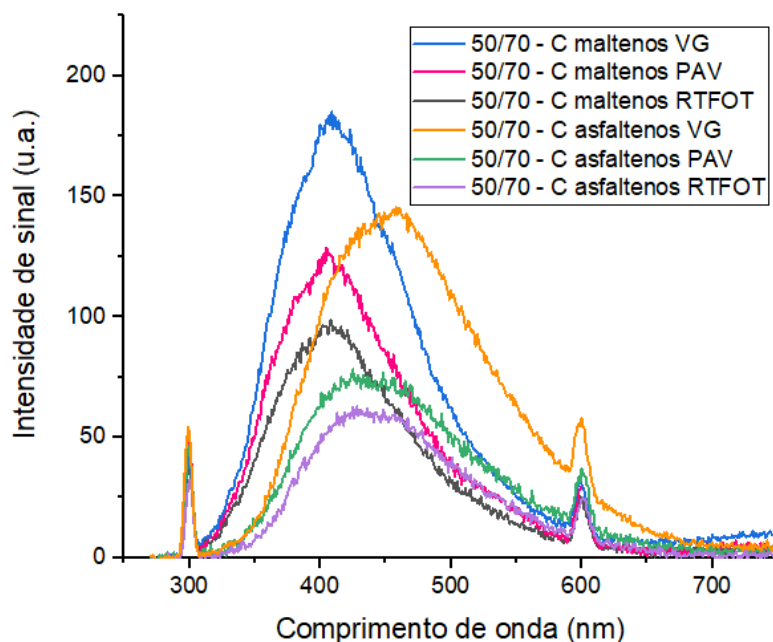


Fonte: Autora.

A amostra 50/70-B apresentou o mesmo comportamento da amostra 50/70-A, com menor intensidade fluorescente para os maltenos na amostra envelhecida por PAV e para os asfaltenos envelhecidos por RTFOT. Já a amostra Polímero teve o mesmo comportamento para a fração maltênica, entretanto, a fração asfaltênica da amostra Polímero não apresentou diferença de intensidade entre o envelhecimento PAV e RTOFOT.

Considerando a amostra 50/70-C, os maltenos virgens também apresentaram a maior intensidade fluorescente, entretanto a amostra envelhecida pelo PAV apresentou maior intensidade fluorescente do que a amostra RTFOT, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43: Sobreposição dos espectros de fluorescência (em diclorometano, comprimento de onda de excitação 300nm) da amostra 50/70-C suas frações asfálticas e maltênica virgens e envelhecidas por RTFOT e PAV.



Fonte: Autora.

A partir desses experimentos, pode-se perceber que a fração maltênica da amostra 50/70-C foi a única que desviou do esperado, visto que o envelhecimento PAV, conhecido por ser mais agressivo apresentou maior intensidade fluorescente do que o envelhecimento RTFOT. Considerando que as amostras passam primeiro pelo envelhecimento RTFOT e na sequência são submetidas ao envelhecimento PAV, acredita-se que para a amostra PAV apresentar mais fluorescência, após a migração dos compostos aromáticos para a fração dos asfaltenos, provavelmente ocorreram reações de fragmentação ou ruptura de anéis naftênicos (Siddiqui 1999b), que aumentaram a intensidade fluorescente da amostra.

Convém salientar que as classes de compostos contendo nitrogênio e enxofre também têm impacto nas propriedades de fluorescência, entretanto a intensidade de emissão é baixa em relação às emissões obtidas pelos compostos aromáticos (STASIUK; GENTZIS; RAHIMI, 2000). Sendo assim, os estudos preliminares obtidos pela fluorescência molecular priorizaram entender o comportamento das amostras como um todo, e não com ênfase na presença do enxofre presente nas amostras.

#### 4.4 ANÁLISE DO ENXOFRE POR FRX-ED DAS AMOSTRAS DE ASFALTO BRUTAS E APÓS FRACIONAMENTOS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA

##### 4.4.1 Análise de enxofre total nas frações obtidas conforme a ASTM D4294

As análises de enxofre nas amostras de asfalto foram realizadas seguindo a ASTM D4294 – 16. Um método de ensaio de validade internacional, que padroniza a determinação de enxofre total em petróleo e derivados, dentre eles o asfalto, desde que solúvel em solventes compostos por hidrocarbonetos.

Para o desenvolvimento do método de análise a norma propõe diferentes padrões para serem usados na calibração do método. Inicialmente a curva de calibração foi realizada através da diluição do padrão de enxofre de óleo mineral em óleo mineral branco (sem conter enxofre). Entretanto, os resultados de recuperação obtidos na análise do material certificado não foram satisfatórios. Esses resultados podem ser explicados devido a diferença entre a matriz das amostras analisadas e a matriz da curva de calibração, visto que diferenças na relação C/H e outros heteroátomos podem causar discordâncias nos resultados.

Sendo assim, foi realizada uma nova curva de calibração, dessa vez utilizando o padrão di-n-butilsulfeto solubilizado em tolueno. Dessa forma, a exatidão do método obtida para o material de referência foi da ordem de 104% de recuperação, resultado satisfatório para a utilização do método. A fim de controlar as flutuações de sinais do aparelho é indicado utilizar uma *drift* de correção do método, sempre que as amostras forem analisadas. Essa amostra *drift* deve ser composta de um material inerte, que mantém suas características para possibilitar a calibração do método. Sendo assim, a amostra foi preparada através da diluição do padrão oleoso de enxofre em óleo branco.

Além da amostra de material certificado, a exatidão do método foi avaliada através das amostras pertencentes a biblioteca SHRP, visto que essas possuem valores certificados de enxofre total. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 13, onde pode-se perceber que os resultados obtidos no laboratório estão de acordo com os resultados esperados, visto que os valores de recuperação estão dentro da faixa aceitável de 80 a 120%.

Tabela 13: Valores de enxofre total obtidos pelo método de FRX-ED e a os valores de recuperação de acordo com os valores certificados pela SHRP.

Amostras	Enxofre mg/kg	Valor de referência	Recuperação (%)
AAD-1	8,38	6,90	121,41
AAF-1	3,14	3,40	92,25
AAY	4,20	5,40	77,713
AAM-1	1,30	1,20	108,61

Fonte: Autora.

Sendo assim, pode-se concluir que os resultados obtidos com a metodologia ASTM-D4294-16 no nosso laboratório estão dentro do esperado.

O método FRX-ED foi utilizado para a quantificação de enxofre total nas amostras brasileiras, e os resultados obtidos para as amostras brutas e virgens podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14: Enxofre total, em porcentagem, nas amostras virgens brasileiras na sua forma bruta.

Amostra	S total (%) VG
50/70-A	1,00
50/70-B	1,17
50/70-C	1,29
50/70-D	0,93
50/70-E	1,27
50/70-F	1,49
50/70-G	1,06
50/70-H	1,07
50/70-I	1,17
30/45	1,73
Polímero	1,72
Borracha	2,45

Fonte: Autora.

Estudos anteriores demonstram que o teor de enxofre nos asfaltos brasileiros é relativamente baixo em comparação aos ligantes produzidos em outros países (CARVALHO et al., 2016). Considerando os resultados obtidos nesse trabalho, o teor total de enxofre variou de

0,93 a 2,45%. Entretanto, a amostra Borracha, que apresentou a maior quantidade de enxofre total, é um asfalto modificado pela adição de borracha, que também possui enxofre em sua composição. Trabalhos anteriores relataram que os fumos de asfaltos modificados com borracha apresentaram maior concentração de compostos contendo enxofre quando comparada à fumos de asfaltos não modificados (JAYCOX; OLSEN, 2000). Sendo assim, os valores obtidos podem ser relacionados com a modificação feita na amostra e não apenas a quantidade de enxofre presente no ligante.

De tal forma que, considerando o restante das amostras a quantidade de enxofre total não ultrapassa 1,73%, corroborando com os resultados anteriores de que as amostras brasileiras possuem baixos teores de enxofre total.

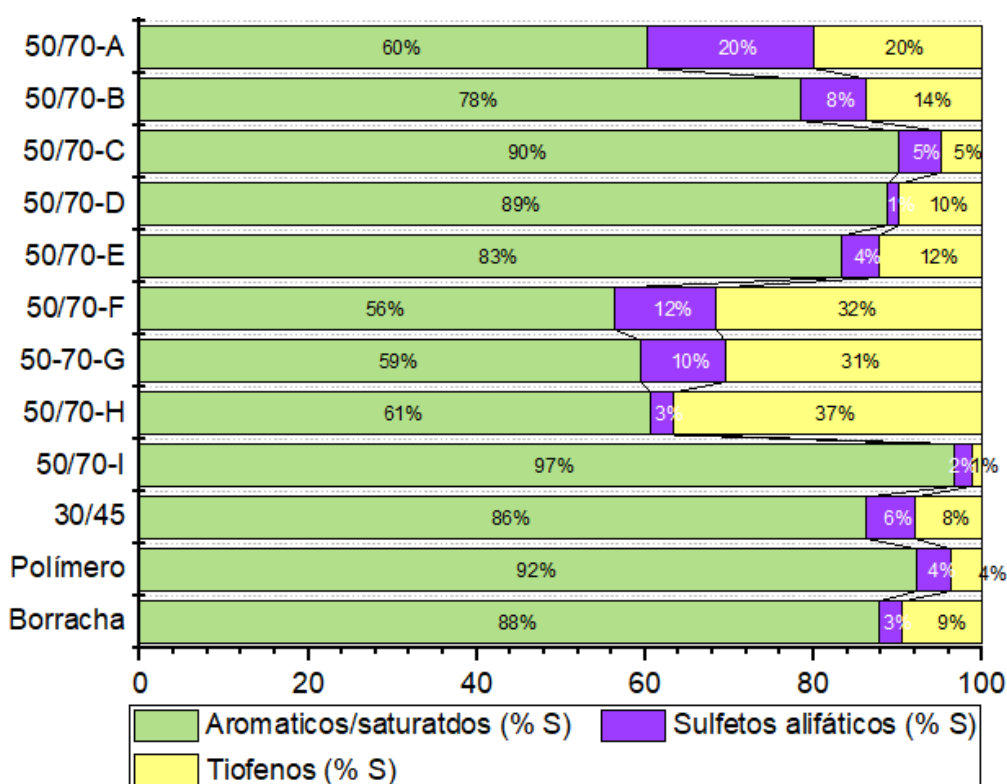
Como mencionado anteriormente, a determinação de enxofre total em amostras de asfalto pode ser utilizada como indicador de maturidade e desempenho do material. De tal forma que, estudos sobre as transformações químicas ocorridas durante o envelhecimento asfáltico demonstram que os grupos sulfurados e os sulfetos de alquila próximos aos anéis aromáticos são as principais estruturas oxidadas durante o envelhecimento (MCLEAN; KILPATRICK; CAROLINA, 1997; PETERSEN, 1984). Esse mecanismo de oxidação é bastante pronunciado em asfaltos com alto teor de enxofre (PETERSEN; HARNSBERGER, 1998). Entretanto, não se pode afirmar que baixos teores de enxofre indicam uma maior estabilidade frente ao envelhecimento, visto que reações paralelas, além da oxidação, também ocorrem durante o envelhecimento (SILVEIRA, 2018).

#### **4.4.2 Análise do enxofre total após fracionamento do asfalto por métodos cromatográficos em colunas preparativas**

As amostras foram fracionadas conforme os métodos de Payzant, Mojelsky e Strausz (1989) e Claussen (2013) descritos anteriormente. A primeira separação tem como resultado as frações saturados e aromáticos, sulfetos e tiofenos, enquanto a segunda, as frações de asfaltenos e maltenos ácidos, básicos e neutros. Sendo assim, após os fracionamentos foram obtidas 9 frações para cada amostra. Após a separação, a massa obtida para cada fração foi dissolvida em tolueno, e foram utilizadas cerca de 8 g de amostra para as análises por FRX-ED. As massas utilizadas foram devidamente anotadas, para calcular a quantidade de enxofre total em cada amostra. As amostras foram analisadas utilizando porta amostras limpos e películas novas.

Considerando as frações de saturados e aromáticos, sulfetos e tiofenos pode-se perceber que a maior parte do enxofre total está concentrado na fração dos saturados e aromáticos. Enquanto a fração dos sulfetos alifáticos é a fração com menor quantidade de enxofre. A Figura 44 apresenta os resultados obtidos após a análise por FRX-ED das frações. Convém salientar que, considerando a massa obtida após o fracionamento, a fração representada pelos saturados e aromáticos é a que apresentou maior rendimento gravimétrico, seguida pela fração dos sulfetos alifáticos e tiofenos, sendo a última a fração com menor massa final.

Figura 44: Especificação de enxofre nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Payzant.

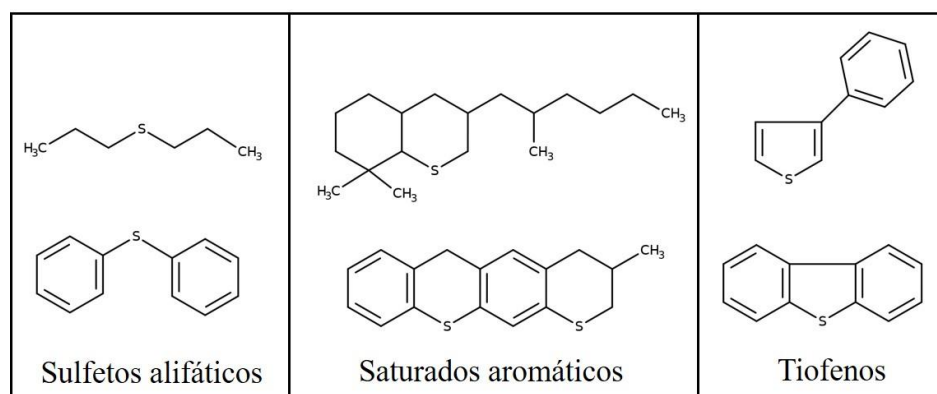


Fonte: Autora.

A especificação do enxofre revelou que mais de 56% do enxofre foi encontrado em compostos aromáticos/saturados, enquanto a amostra 50/70-I apresentou os maiores valores (97%), e a amostra 50/70-F apresentou os menores valores. Em geral, pode-se perceber que as amostras apresentam maior quantidade de enxofre tiofênico do que na forma de sulfetos alifáticos, com exceção da amostra 50/70-I, já as amostras Polímero, 50/70-C, e 50/70-A apresentaram a mesma quantidade de enxofre nessas frações. Nas demais amostras a diferença entre os sulfetos alifáticos e tiofenos foi mais expressiva.

Os resultados obtidos com o fracionamento acima também permitem relacionar as frações de acordo com a forma que o enxofre se encontra nos compostos. A Figura 45 apresenta moléculas hipotéticas que representam a forma como o enxofre encontra-se ligado nas frações.

Figura 45: Moléculas hipotéticas que compõem cada fração após o fracionamento proposto por Payzant, Mojelsky e Strausz (1989).

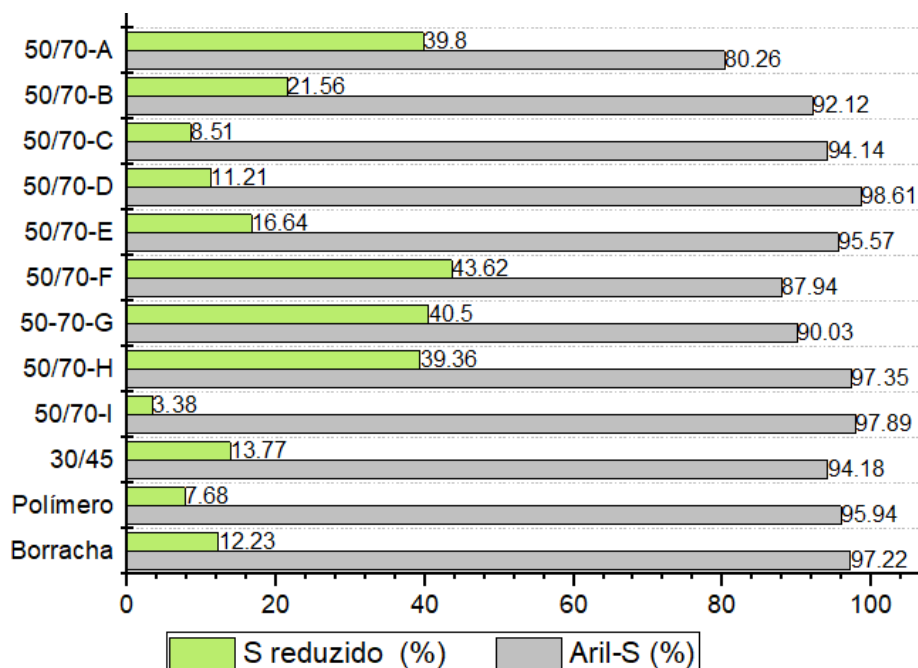


Fonte: Autora.

A fração dos saturados aromáticos e sulfetos alifáticos possui o enxofre na forma aril, ou seja, compostos derivados de anéis aromáticos. Ao mesmo tempo que os tiofenos e sulfetos alifáticos possuem o enxofre em sua forma reduzida, ou seja,  $S^{2-}$ . A partir desses dados, espera-se que após o envelhecimento seja possível relacionar a quais as formas de enxofre mais reativas durante o processo. A Figura 46 apresenta o gráfico dos resultados obtidos ao relacionar o somatório das frações dos sulfetos alifáticos e os saturados aromáticos, e o somatório da fração dos tiofenos e sulfetos alifáticos.



Figura 46: Relação entre as formas de enxofre presentes nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Payzant, Mojelsky e Strausz (1989).

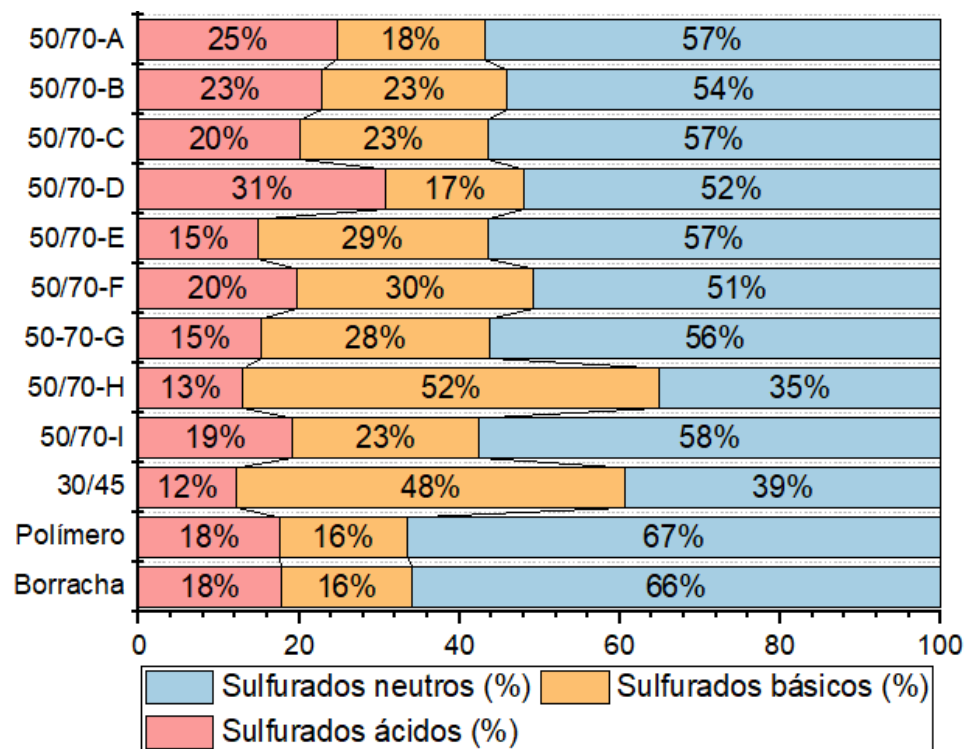


Fonte: Autora.

Pode-se perceber que amostras 50/70-C, 50/70-D, 50/70-E, 50/70-I, 30/45, Borracha e Polímero apresentaram a menor porcentagem de enxofre em sua forma reduzida, abaixo de 20%. Enquanto que as demais amostras apresentaram cerca de 40% de compostos com o enxofre em sua forma reduzida. Considerando o enxofre aril, todas as amostras apresentam resultados maiores de 80%.

Por outro lado, o fracionamento proposto por Claussen (2013), relaciona o enxofre nas frações asfálticas e maltênica ácidas, básicas e neutras, conforme a Figura 47. Conforme resultados obtidos, a maioria das amostras apresentam mais de 50% de enxofre neutro, ou seja, não carregado positivamente ou negativamente. As exceções são as amostras 50/70-D e 30/45, que apresentam 35 e 39% de enxofre neutro, respectivamente. Para essas, a maior proporção de enxofre encontrado foi na forma básica, ou seja, carregado negativamente.

Figura 47: Especificação de enxofre nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Claussen, considerando as frações asfálticas e maltênicas.



Fonte: Autora.

Considerando a especificação das formas carregadas do enxofre, trabalhos anteriores demonstraram que as frações ácidas e básicas são as frações mais reativas do asfalto, e após o processo de envelhecimento ocorre um aumento do percentual de enxofre nessas frações (CARVALHO et al., 2016). De acordo com esses resultados, pode-se inferir que as amostras 50/70-H e 30/45 são mais envelhecidas e mais reativas que as demais amostras.

Considerando os resultados obtidos de acordo com o caráter ácido/básico do enxofre no CAP total, é possível estabelecer um Índice de Reatividade (IR). O IR foi criado por Carvalho (2016) para inferir a suscetibilidade ao envelhecimento de cimentos asfálticos através da especificação de compostos sulfurados. Em que a soma das frações carregadas de enxofre (Frações Ácidas + Fração Básica) dividida pela fração neutra (Fração Neutra) é proposta como um cálculo para inferir a reatividade do asfalto. O IR baseia-se no princípio supracitado de que compostos polares (com carga positiva e negativa) podem conferir maior reatividade ao asfalto envolvendo seus sítios mais ativos (funcionalidades ácidas e básicas). Os resultados em termos

de reatividade dos ligantes estão resumidos na Tabela 15, e a classificação das amostras estudadas com base na reatividade química pode ser expressa da seguinte forma:

$$\text{Polímero} < \text{Borracha} < 50/70\text{-I} < 50/70\text{-A} = 50/70\text{-C} < 50/70\text{-E} < 50/70\text{-G} < 50/70\text{-B} \\ < 50/70\text{-D} < 50/70\text{-F} < 30/45 < 50/70\text{-H}$$

Tabela 15: Valores do IR obtidos após a especificação de enxofre nas amostras brasileiras.

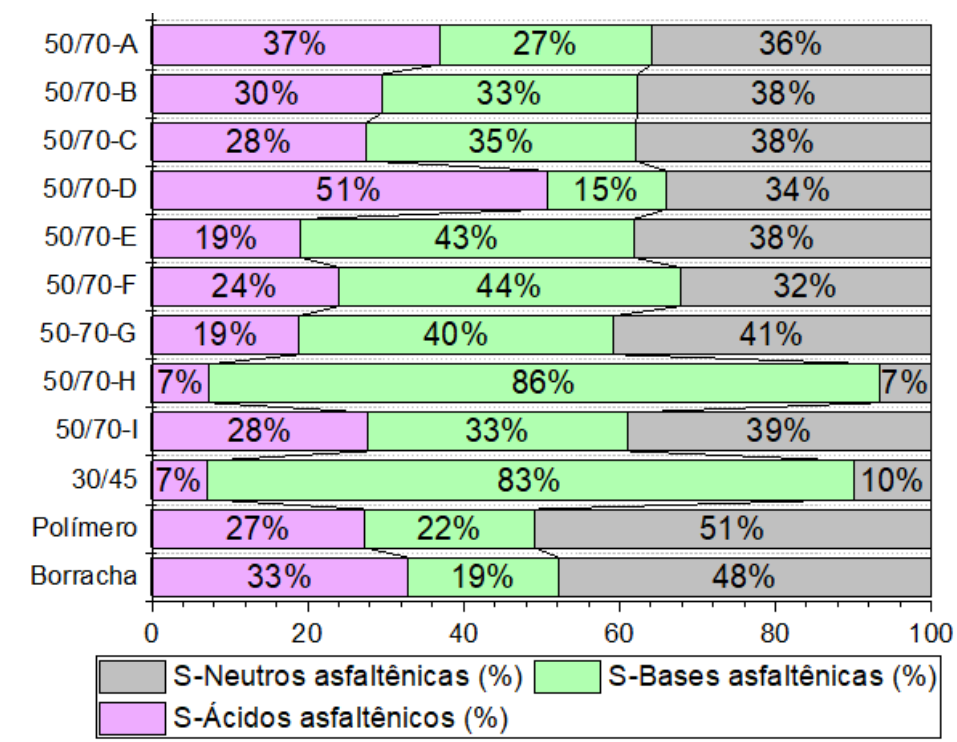
Amostra	Índice de reatividade
50/70-A	0,76
50/70-B	0,85
50/70-C	0,76
50/70-D	0,92
50/70-E	0,77
50/70-F	0,97
50/70-G	0,78
50/70-H	1,85
50/70-I	0,74
30/45	1,54
Polímero	0,50
Borracha	0,52

Fonte: Autora.

Dessa forma, espera-se que as amostras com menor índice de reatividade apresentem maior estabilidade frente ao envelhecimento, considerando a influência do enxofre no processo.

Devido a maior relevância da fração asfáltica nas propriedades do asfalto, o gráfico da especificação de enxofre nessa fração é apresentado na Figura 48. Ao comparar os resultados da especificação de enxofre na fração asfáltica e maltênica, na figura anterior, podemos observar uma maior proporção de enxofre não carregado na maioria das frações. Enquanto que a especificação apenas na fração asfáltica apresenta maior proporção de enxofre carregado negativamente ou positivamente. Esses resultados podem ter relação com os motivos da maior reatividade da fração asfáltica frente a fração maltênica, visto que as frações carregadas já demonstraram maior reatividade em trabalhos anteriores (CARVALHO et al., 2016).

Figura 48: Especificação de enxofre nas frações asfálticas ácidas, básicas e neutras.



Fonte: Autora.

Assim como o enxofre carregado negativamente das frações 50/70-H e 30/45 é majoritariamente presente na fração asfáltica. Enquanto a amostra 50/70-D se destaca pela menor quantidade de enxofre básico e maior quantidade de enxofre ácido.

Considerando as amostras modificadas por polímero e borracha, ambas apresentaram a maior proporção de enxofre neutro asfáltico. Uma vez que essas modificações foram realizadas nas amostras a fim de melhorar a performance das mesmas como pavimento, pode-se inferir que a melhora esteja relacionada com a maior estabilidade da fração asfáltica, frente as amostras não modificadas.

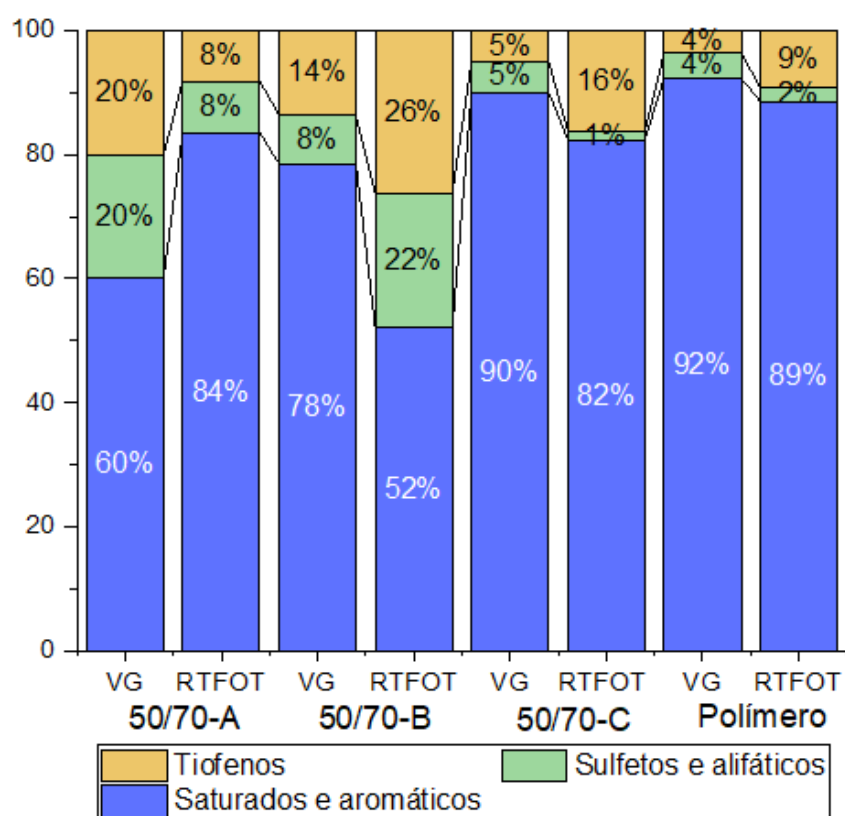
#### 4.4.3 Análise do enxofre total após fracionamentos das amostras envelhecidas RTFOT

Um estudo inicial do comparativo da distribuição do enxofre nas amostras virgens e envelhecidas foi realizado. Para isso, as amostras foram submetidas ao envelhecimento

RTFOT, que simula as condições de envelhecimento de curto prazo. Simulando os processos de mistura quente, armazenamento, pulverização e compactação, que ocorrem durante sua aplicação. Após o envelhecimento as amostras foram submetidas aos métodos de fracionamento em frações ácidas básicas e neutras, e sulfetos alifáticos, saturados aromáticos e tiofenos.

Considerando as alterações ocorridas nas frações de sulfetos alifáticos, saturados aromáticos e tiofenos, pode-se perceber uma diminuição do enxofre da fração dos saturados aromáticos em decorrência de um aumento do enxofre na fração de tiofenos, nas amostras 50/70-B, 50/70-C e Polímero. Enquanto que a amostra 50/70-A apresentou um aumento do enxofre aromático em decorrência da diminuição do enxofre na fração dos sulfetos e alifáticos, conforme Figura 49.

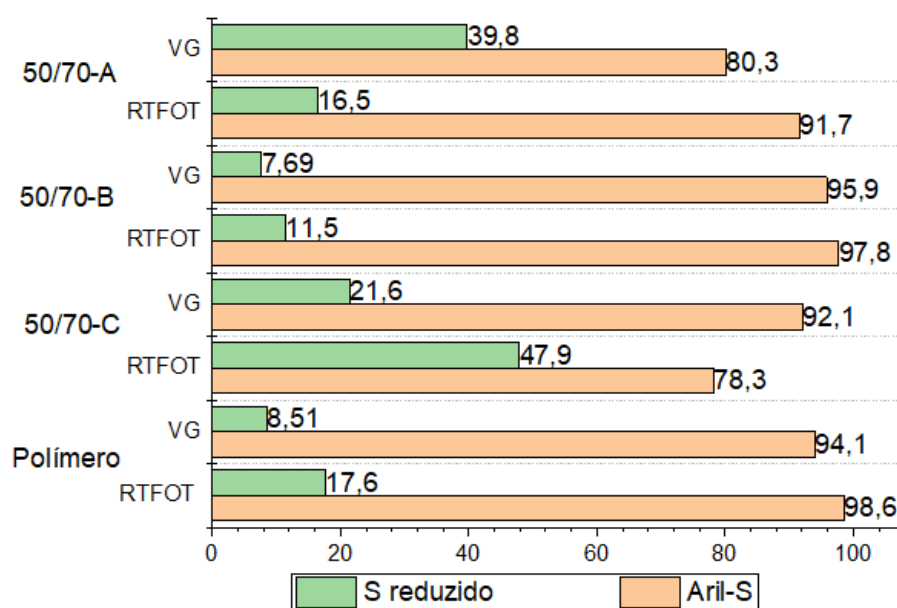
Figura 49: Especificação de enxofre nas frações obtidas pelo fracionamento proposto por Payzant nas amostras virgens e envelhecidas RFTOT.



Fonte: Autora.

A diminuição do enxofre aromáticos pode ser explicada devido às reações de abertura de anéis e reorganização em compostos tiofênicos. Considerando as alterações na distribuição do enxofre, as amostras 50/70-A e 50/70-B foram as que mais demonstraram alterações após o envelhecimento. Considerando a especiação em enxofre aril e reduzido, demonstrado na Figura 50, foi possível perceber que a forma aril é a que menos sofre variação com o envelhecimento, indicando que esses compostos possam ser mais estáveis frente às alterações ocorridas durante o envelhecimento.

Figura 50: Relação entre as formas de enxofre presentes nas frações virgens e após o envelhecimento RTFOT.



Fonte: Autora.

Trabalhos anteriores, também com amostras brasileiras, indicaram que amostras com maior teor de enxofre aromático são menos alteradas após o processo de oxidação, indicando uma menor reatividade do enxofre aromático (PORTO et al., 2019). O mesmo perfil foi observado nas amostras analisadas nesse trabalho, visto que menores alterações ocorreram nas frações mais aromáticas contendo enxofre.

Além disso, a amostra 50/70-A foi fracionada em asfaltenos e maltenos e demonstrou um aumento da fração asfaltênica. Resultado das reações de oxidação ocorridas durante o envelhecimento, que aumentam a polaridade do ligante, resultando na migração dos compostos das frações menos polares para frações mais polares (PETERSEN 2009). Ocorre assim, uma

migração dos compostos para a fração das resinas, que migram para a fração asfáltica (PETERSEN, 1984, 2009; QI; WANG, 2004; SIDDIQUI; ALI, 1999a). Considerando alterações reológicas, o aumento da fração asfáltica é relacionado com o aumento da rigidez do ligante (WEI et al., 1996).

Quanto as frações obtidas pela separação em frações ácidas e básicas o envelhecimento do asfalto levou a um aumento do enxofre as frações ácidas (FA) e básicas (FB), e uma diminuição da fração neutra (FN) tanto nos asfaltenos como nos maltenos. Essas mudanças podem ser relacionadas com o aumento da reatividade da matriz com o envelhecimento, devido as reações de oxidação, gerando sulfóxidos, sulfonas, cetonas e álcoois, e reações de polimerização, ciclização e ruptura de anéis. Esse aumento da reatividade explica a degradação das propriedades reológicas do ligante com o envelhecimento.

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho fez um levantamento da presença dos S-HPAs fixos e extraíveis no CAP, através da extração usando SPE, dos S-HPAs voláteis em condições controladas com altas temperaturas, através da extração usando o DEC. Além da presença dos S-HPAs em filtros de emissões reais, coletadas em uma refinaria de asfalto. Tendo em vista as diferentes amostras utilizadas, é possível criar um vasto banco de dados da presença do enxofre durante o processo de beneficiamento do ligante, bem como em sua forma final. A impressão digital dessas amostras, considerando a presença dos S-HPAs foi feita através das metodologias cromatográficas otimizadas HPLC-PAD e HPLC-APPI-MS/MS.

Com o desenvolvimento desse trabalho pode-se perceber que a especiação de enxofre em asfalto, seus voláteis e no material particulado é importante não apenas do ponto de vista ambiental e de saúde ocupacional, mas também para entender as transformações ocorridas na matriz.

A partir dos resultados obtidos com as metodologias cromatográficas pode-se perceber que:

- O método HPLC-PAD possibilitou a avaliação dos compostos sulfurados nas matrizes, porém provavelmente superestima a quantidade de compostos S-HPAs presentes, muito provavelmente em decorrência da presença de interferentes aromáticos e eletroativos presentes nas amostras. Entretanto, é uma alternativa válida, principalmente para realizar um *screening* dos compostos presentes nas matrizes;

- Além disso, ficou evidente a aplicabilidade da coluna bifenila para a separação de compostos aromáticos sulfurados, visto que foi obtida uma separação satisfatória dos compostos utilizando um método isocrático;

- Considerando a detecção amperométrica, foi identificada uma maior sensibilidade para os compostos com grupos metil no anel tiofênico, do que seus isômeros com grupos metil no anel benzênico. A maior sensibilidade obtida por esses compostos pode ser explicada devido a uma maior estabilização dos intermediários da oxidação, devido ao efeito doador dos grupos metil que liberam a densidade eletrônica por meio de efeitos indutivos ou de hiperconjugação e estabilizam o intermediário oxidado;

- O método UHPLC-APPI-MS/MS possibilitou a ionização da maioria dos compostos estudados, sem o uso de dopantes. E assim, permitiu a avaliação dos S-HPAs com maior seletividade, devido a possibilidade de analisar a massa molecular dos compostos, bem como as quebras e os íons formados. Com isso, apresentou resultados inéditos, confirmando a presença de inúmeros S-HPAs em amostras de asfalto em três diferentes formas: asfalto bruto, emissões de voláteis e material particulado;

- Comparando os resultados obtidos por UHPLC-APPI-MS/MS nas amostras estudadas, os compostos de menor peso molecular (abaixo de  $170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), como o benzotiofeno, metilbenzotiofenos, 3-feniltiofeno, 2-feniltiofeno e tienotiofenos foram encontrados apenas nas amostras de emissões de voláteis, mesmo que em concentrações menores que o LQ. Resultados que vão ao encontro de resultados já descritos na literatura, em que compostos de menor peso molecular são mais propensos a volatilizar com o aquecimento do ligante. Entretanto, o mesmo foi observado para os compostos de maior peso molecular 2-nitrodibenzotiofeno e dimetilbenzotiofeno, que também só foram detectados nos voláteis e não nas amostras pós SPE, indicando que compostos maiores e menos voláteis também são emitidos com o aquecimento do ligante;

- Além disso, dibenzotiofeno, nafto[1,2-b]tiofeno, 6,7-Diidro-5H-indeno[5,6-b]tiofeno, diacenafto[1,2-b]tiofeno, 2,3,7-Trimetilbenzo(b)tiofeno, 4-metildibenzotiofeno, 1,2,3,4-Tetraidrodibenzotiofeno, benzo[4,5]tieno[3,2-b]quinolina, fenantro[2,1-b]tiofeno, fenantro[9,10-b]tiofeno foram encontrados nas amostras de SPE e voláteis;

- Já os resultados obtidos na análise dos filtros de emissão indicam que o dibenzotiofeno é um dos principais compostos adsorvidos pelo material particulado, estando presente na maioria das amostras, enquanto que o 1,2-Dimetildibenzo[b,b]tiofeno destacou pela quantidade analisada em uma das amostras;



Considerando os resultados obtidos pela fluorescência molecular:

- Os espectros demonstraram uma diferença nos comprimentos de onda de emissão de maltenos e asfaltenos, sendo que os asfaltenos tem sua emissão deslocada para comprimentos de onda maiores. Esse deslocamento está relacionado com o aumento da densidade dos compostos, bem como compostos aromáticos com mais anéis condensados;

- A diminuição da intensidade de fluorescência com o envelhecimento, principalmente da fração maltênica se deve a diminuição da fração aromática em decorrência do aumento da fração asfáltica, deixando a fração maltênica mais rica em compostos saturados, que não contém grupos fluorescentes;

- Resultados de IR comprovam a incorporação de oxigênio a matriz, portanto a diminuição da intensidade também pode ser relacionada com a oxidação da matriz, visto que ácidos carboxílicos ou carbonilas em anéis aromáticos também são responsáveis por reduzir ou inibir significativamente a fluorescência;

Considerando o método de FRX-ED utilizado nesse trabalho, bem como os fracionamentos realizados:

- A aplicação da metodologia ASTM-D4294-16 no laboratório apresentou-se satisfatória, visto que a análise da amostra certificada, bem como das amostras certificadas pelo SHRP apresentaram resultados de exatidão dentro da margem aceitável para matrizes completas;

- Ao passo que as análises das frações utilizando FRX-ED permitiu encontrar diferenças entre as amostras, que poderão ser relacionadas com as propriedades reológicas das matrizes;

- A especiação de enxofre em frações ácidas básicas e neutras permitiu estabelecer a maior reatividade da fração asfáltica com maior proporção de enxofre carregado negativamente ou positivamente. Ao mesmo tempo, modificações que visam aumentar a resistência dos ligantes podem ser relacionadas ao aumento da estabilidade da fração asfáltica, justificando seu uso para aumentar a resistência ao envelhecimento;

- A especiação de enxofre após o envelhecimento nas frações ácidas, básicas e neutras comprovam um aumento da reatividade do ligante com o envelhecimento, que foi evidenciado em um aumento de frações carregadas nas amostras.

- A especiação em saturados aromáticos, sulfetos e tiofenos demonstrou uma menor reatividade do enxofre aromático frente ao processo de envelhecimento.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a implicação da variação da temperatura nas emissões produzidas pelo DEC utilizando o método proposto UHPL-APPI-MS/MS;

- Avaliar a especiação de S-HPAs após o SPE nas amostras após envelhecimentos PAV e RTFOT, a fim de encontrar possíveis alterações, dentre elas diminuição de compostos devido a oxidação, ou aumento das formas mais estáveis de S-HPAs;

- Avaliar a especiação de S-HPAs em filtros de emissões coletados em rodovias brasileiras. Tendo em vista que a quantidade de enxofre total presente em óleo diesel é proporcional a quantidade de material particulado emitido, e que os limites ainda permitidos no Brasil são elevados quando comparados a outros países, as quantidades de S-HPAs emitidos devem apresentar resultados preocupantes;

- Aumentar o banco de dados dos espectros de fluorescência das amostras envelhecidas, bem como analisar diferentes tipos de envelhecimento forçado para a comparação com o espectro obtido por IR, a fim de consolidar a técnica como uma possível alternativa para um *screening* de envelhecimento dos ligantes;

- Avaliar os resultados de FRX-ED de todas amostras após envelhecimento e comparar com os parâmetros reológicos das mesmas, a fim de estabelecer um panorama geral da correlação entre a química e a reologia dos ligantes;

- Submeter as mesmas amostras ao envelhecimento PAV, que reproduz um envelhecimento mais agressivo ao ligante, para avaliar as implicações no balanço de enxofre das frações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, O. et al. Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. **Fuel**, v. 85, n. 17–18, p. 2653–2661, 2006.

AGILENT TECHNOLOGIES INC. Agilent Products for Solid Phase Extraction. Improve the quality of your sample preparation so you can improve the quality of your analysis. n. 5990-6042EN, 2010.

AGILENT TECHNOLOGIES. Sistemas de LC / MS Agilent 6400 Triplo Quadrupolo. 2014.  
AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W. An asphaltene association model analogous to linear polymerization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 21, p. 4664–4672, 2001.

AGRAWALA, M.; YARRANTON, H. W. An asphaltene association model analogous to linear polymerization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 21, p. 4664–4672, 2001.

ALI, M. U. et al. A systematic review on global pollution status of particulate matter-associated potential toxic elements and health perspectives in urban environment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 41, 2019

ALTGELT, K. H. Gel permeation chromatography of asphalts and asphaltenes. Part I. Fractionation procedure. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 88, n. 1, p. 75–89, 1965.

AL-ZAHRANI, I.; BASHEER, C.; HTUN, T. Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel. **Journal of Chromatography A**, v. 1330, p. 97–102, 2014.

ANDERSSON, J. T.; ACHTEN, C. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, n. 2–4, p. 330–354, 2015.

ANDERSSON, J. T.; HEGAZI, A. H.; ROBERZ, B. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 891–905, 2006.

APPULAGE, D. K. et al. Automated screening of reversed-phase stationary phases for small-molecule separations using liquid chromatography with mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 9, p. 1638–1647, 2016.

ASHOORI, S. et al. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 209–213, 2017.

ASTM D4124. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions 1. v. 04, p. 1–7, 2001.

ASTM D4294–16. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy. p. 1–9, 2016.

- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**. 3<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- AUTELITANO, F.; BIANCHI, F.; GIULIANI, F. Airborne emissions of asphalt/wax blends for warm mix asphalt production. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 749–756, 2017.
- BADRE, S. et al. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 1–11, 2006.
- BARBOSA, L. M. **Avaliação das concentrações de material particulado, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> resultantes dos serviços de pavimentação asfáltica em um ambiente urbano**. Dissertação (Metrado em Engenharia de Transportes)- Universidade Federal Do Ceará CE, 2019.
- BERNUCCI, L. B. et al. Asfaltos. **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**, p. 115, 2008.
- BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. **Chemosphere**, v. 107, p. 23–30, 2014.
- BOTT, A. W. Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 15, n. 9, p. 7136–7140, 2015.
- BOWERS, B. F. et al. Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 517–523, 2014.
- BOYSEN, R. B.; SCHABRON, J. F. The automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characterization. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 8, p. 4654–4661, 2013.
- BRANTHAVER, J. F.; HUANG, S. C. Analytical separation methods in asphalt research. **Advances in Asphalt Materials: Road and Pavement Construction**. v 3, p 31-51, 2015.
- BRUKER AXS. Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis. Doc-M84-Exs001 V8, p. 48, 2016.
- CAI, S. S. et al. Ultra performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry for high-sensitivity and high-throughput analysis of U.S. Environmental Protection Agency 16 priority pollutants polynuclear aromatic hydrocarbons. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 2123–2128, 2009.
- CARGNIN, R. S. et al. Collection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles from asphalt fumes and quantification by an HPLC-DAD method. **Analytical Methods**, v. 13, n. 29, p. 3307–3315, 2021.
- CARVALHO, L. M. DE et al. Distribution of sulfur compounds in Brazilian asphalt cements and its relationship to short-term and long-term aging processes. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 72–79, 2016.
- CARVALHO, L. M. DE et al. Distribution of Total Sulfur in Acidic , Basic , and Neutral Fractions on Brazilian Asphalt Cements and Its Relationship to the Aging Process. **Energy and Fuels**. V. 29 P 1431-1437 2015.

CATALDI, T. R. I.; NARDIELLO, D. A pulsed potential waveform displaying enhanced detection capabilities towards sulfur-containing compounds at a gold working electrode. **Journal of Chromatography A**, v. 1066, n. 1–2, p. 133–142, 2005.

CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; TAKAYAMA, K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 7–8, p. 483–490, 1997.

CLAUDE, B. et al. Evaluation of apparent formation constants of pentacyclic triterpene acids complexes with derivatized  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins by reversed phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1049, n. 1–2, p. 37–42, 2004.

CLAUSSEN, L. E. **Compostos sulfurados em asfaltos: influência do processo de envelhecimento na composição das frações maltênicas e asfaltênicas** Dissertação (Mestrado em química analítica) Universidade Federal de Santa Maria. 2013.

CLAUSSEN, L. E. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, níquel e vanádio em frações ácidas, básicas e neutras de asfaltos virgens e envelhecidos**, Tese (Doutorado em química analítica) Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2017.

CNT,. Impactos da qualidade do asfalto sobre o transporte rodoviário. Brasília,CNT,2019.

CNT, Material para imprensa. Brasília,CNT 2018.

CNT. Pesquisa CNT de rodovias 2021. Brasília, CNT,2021.

CORBETT, L. W. Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 4, p. 576–579, 1969.

CRAVO, M. C. C. **Efeitos Do Envelhecimento Térmico E Fotoquímico Em Asfaltos, Mástique E Matriz De Agregados Finos**.Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Instituto Alberto Luiz Coimbra De Pós-Graduação E Pesquisa De Engenharia, RJ, 2016.

CUI, P.; SCHITO, G.; CUI, Q. VOC emissions from asphalt pavement and health risks to construction workers. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, , 2020.

DA SILVEIRA, G. D. et al. A liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. **Journal of Chromatography A**, v. 1457, p. 29–40, 2016.

DA SILVEIRA, G. D. et al. A liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. **Journal of Chromatography A**, v. 1457, p. 29–40, 2016a.

DA SILVEIRA, G. D. et al. Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. **Electrochimica Acta**, v. 270, p. 461–470, 2018.

DALY, W. H. Relationship Between Chemical Makeup of Binders and Engineering Performance. **National Cooperative Highway Research Program** p 127. 2017

DIVYA, O.; MISHRA, A. K. Combining synchronous fluorescence spectroscopy with multivariate methods for the analysis of petrol-kerosene mixtures. **Talanta**, v. 72, n. 1, p. 43–48, 2007.

DOMÉNECH-CARBÓ, A. et al. Electrochemistry Communications Polythiophenes as markers of asphalt and archaeological tar pitch aging . Characterization using solid-state electrochemistry. **Electrochemistry Communications**, v. 87, n. December 2017, p. 18–21, 2018.

EKSTRÖM, L. G. et al. International studies to compare methods for personal sampling of bitumen fumes. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 3, n. 5, p. 439–445, 2001.

FANG, R. et al. Trimethyldibenzothiophenes: Molecular tracers for filling pathways in oil reservoir. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 159, p. 451–460, 2017.

FEDOROWSKI, J.; LACOURSE, W. R. A review of pulsed electrochemical detection following liquid chromatography and capillary electrophoresis. **Analytica Chimica Acta**, v. 861, p. 1–11, 2015.

FERNANDEZ-GOMEZ, W. D. A review of asphalt and asphalt mixture aging : **Ingeniería e Investigación**, v33, p 5-12, 2013.

FERNÁNDEZ-GÓMEZ, W. D. et al. The effects of environmental aging on Colombian asphalts. **Fuel**, v. 115, p. 321–328, 2014b.

FERRAZ, L. M. DO R. **Desenvolvimento de dispositivo para extração e coleta de fumos de asfalto e aplicação na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. ,Tese (Doutorado em química analítica) Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2015

FLANAGRAN R. J., PERRETT D., W. R. **Electrochemical detection in HPLC**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

GARCIA, D. M. et al. Calorimetric Evidence about the Application of the Concept of CMC to Asphaltene Self Association p. 37–41, 2007.

GASTHAUER, E. et al. Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. **Fuel**, v. 87, n. 7, p. 1428–1434, 2008.

GIRALDO-DÁVILA, D. et al. Selective ionization by electron-transfer MALDI-MS of vanadyl porphyrins from crude oils. **Fuel**, v. 226, n. January, p. 103–111, 2018.

GOODRICH, J. L.; GOODRICH, J. E.; KARI, W. J. Asphalt Composition Tests: Their Application and Relation To Field Performance. **Transportation Research Record**, p. 146–167, 1986.

GREEN, J. B. et al. Analysis of Sulfur Compound Types in Asphalt. **Energy and Fuels**, v. 7, n. 1, p. 119–126, 1993.

GREEN, J. B. et al. Separation of liquid fossil fuels into acid, base and neutral concentrates: 1. An improved nonaqueous ion exchange method. **Fuel**, v. 63, n. 9, p. 1290–1301, 1984.

GREENFIELD, M. L. et al. XANES measurements of sulfur chemistry during asphalt oxidation. **FUEL**, v. 162, p. 179–185, 2015.

GROSSEGGER, D. et al. Fluorescence spectroscopic investigation of bitumen aged by field exposure respectively modified rolling thin film oven test. **Road Materials and Pavement Design**, v. 19, n. 4, p. 992–1000, 2017.

GROSSEGGER, D. Investigation of Aged , Non-aged Bitumen and their Bitumen Fractions Master Thesis Investigation of Aged , Non-aged Bitumen and their Bitumen Fractions Tese (Doutoradoem química) Institute of Materials Chemistry , Vienna University of Technology 2015

GUZMÁN, R. et al. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Fuel**, v. 188, p. 530–543, 2017.

HAN, Y. et al. Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. **Fuel**, v. 221, n. November 2017, p. 144–158, 2018.

HANDLE, F. et al. The bitumen microstructure: a fluorescent approach. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 49, n. 1–2, p. 167–180, 2016.

HANDLE, F. et al. Understanding the microstructure of bitumen: A CLSM and fluorescence approach to model bitumen ageing behavior. **Asphalt Pavements - Proceedings of the International Conference on Asphalt Pavements, ISAP 2014**, v. 1, p. 521–530, 2014.

HANDLE, F.; GROTHE, H.; NEUDL, S. Confocal Laser Scanning Microscopy - Observation of the Microstructure of Bitumen and Asphalt Concrete. n. June 2012, p. 13–15, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ltda, 2005.

HEGAZI, A. H.; ANDERSSON, J. T. Characterization of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles for Source Identification. **Oil Spill Environmental Forensics**, p. 147–168, 2007.

HOMOCIANU, M.; AIRINEI, A.; DORHOI, D. O. Solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectra. **Journal of Advanced Research in Physics**, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2011.

HOU, Y. et al. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the UV-induced fluorescence spectra of crude oil films on the sea surface. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, n. June, p. 977–984, 2019.

IARC. **Bitumens and Bitumen emissions, and some N-and S-Heterocyclic Polycyclic aromatic Hydrocarbons volume 103 iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, 2013.

INZELT, G.; LEWENSTAM, A.; SCHOLZ, F. Handbook of reference electrodes. **Handbook of Reference Electrodes**, p. 1–344, 2013.

ISHAI I; TUFFOUR Y A, A. C. J. Some Aspects of the Effect of Asphalt Chemical Composition on Material Behavior and Pavement Performance. n. 1, 1993.

JAYCOX, L. B.; OLSEN, L. D. Determination of total sulfur compounds and benzothiazole in asphalt fume samples by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. **Applied Occupational and Environmental Hygiene**, v. 15, n. 9, p. 695–704, 2000.

JENNINGS, P. W. et al. Advanced high performance gel permeation chromatography methodology. **Strategic Highway Research Program**, v. A-630, p. 1–132, 1993.

JIN, X. et al. Kinetics and fate of organosulphur compounds during the metagenesis stage of thermal maturation: Hydrous pyrolysis investigations on dibenzothiophene. **Marine and Petroleum Geology**, v. 130, n. May, p. 105129, 2021.

JOHNSON, D. C. et al. Pulsed amperometric detection of carbohydrates, amines and sulfur species in ion chromatography- the current state of research. **Journal of Chromatography**, v. 640, p. 79–96, 1993a.

JOHNSON, D. C.; LACOURSE, W. R. Liquid chromatography with pulsed electrochemical detection at gold and platinum electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 10, p. 589A-597A, 1990.

JONES, D. R. SHRP Materials Reference Library: Asphalt Cements: A Concise Data Compilation. **Strategic Highway Research Program National Research Council**, 1993.

KAUPPILA, T. J.; SYAGE, J. A.; BENTER, T. Recent developments in atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 36, n. i, p. 423–449, 2015.

KHARRAT, A. M. et al. Issues with comparing SARA methodologies. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3618–3621, 2007.

KHARRAT, A. M. et al. Issues with comparing SARA methodologies. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3618–3621, 2007.

KLEE, T. et al. Triplet electronic spin states of crude oils and asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 5, p. 2065–2075, 2011.

KNOTNERUS, J. Bitumen Durability-Measurement by Oxygen Absorption. . **Chemical Production. Res. Development.**, Vol. 11, No. 4, 1972v. 1, n. 4, 1972.

KOOTS, J. A.; SPEIGHT, J. G. Relation of petroleum resins to asphaltenes. **Fuel**, v. 54, n. 3, p. 179–184, 1975.

KRIECH, A. J.; OSBORN, L. V. Review and implications of IARC monograph 103 outcomes for the asphalt pavement industry. **Road Materials and Pavement Design**, v. 15, n. 2, p. 406–419, 2014.

LACOURSE, W. R.; DASENBROCK, C. O. Pulsed electrochemical detection of sulfur-containing antibiotics following high performance liquid chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 19, n. 1–2, p. 239–252, 1999.



- LACOURSE, W. R.; MODI, S. J. Microelectrode applications of pulsed electrochemical detection. **Electroanalysis**, v. 17, n. 13, p. 1141–1152, 2005.
- LACOURSE, W. R.; OWENS, G. S. Pulsed electrochemical detection of thiocompounds following microchromatographic separations. **Analytica Chimica Acta**, v. 307, n. 2–3, p. 301–319, 1995.
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 1. ed. Nova Iorque: Plenum Press, 1983.
- LEE, C. L.; BRIMBLECOMBE, P. Anthropogenic contributions to global carbonyl sulfide, carbon disulfide and organosulfides fluxes. **Earth-Science Reviews**, v. 160, p. 1–18, 2016.
- LEE, S. J. et al. Aging analysis of rubberized asphalt binders and mixes using gel permeation chromatography. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 3, p. 1485–1490, 2011.
- LEE, S. J. et al. Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected Superpave binder tests. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 11, p. 2220–2227, 2008.
- LEI, M. et al. VOCs characteristics and their relation with rheological properties of base and modified bitumens at different temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 794–801, 2018.
- LESUEUR, D. Evidence of the Colloidal Structure of Bitumen. **ISAP International Workshop on Chemo-Mechanics of Bituminous Materials**, n. January 2009, p. 39–48, 2009b.
- LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen : Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1–2, p. 42–82, 2009a.
- LI, D. D.; GREENFIELD, M. L. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. **Fuel**, v. 115, p. 347–356, 2014.
- LI, M. et al. Oil maturity assessment using maturity indicators based on methylated dibenzothiophenes. **Petroleum Science**, v. 11, n. 2, p. 234–246, 2014.
- LI, M. et al. Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. **Journal of Chromatography A**, v. 1233, p. 126–136, 2012.
- LI, M. et al. The distribution and origin of dimethyldibenzothiophenes in sediment extracts from the Liaohe Basin, East China. **Organic Geochemistry**, v. 65, p. 63–73, 2013.
- LI, M. et al. The origin of trimethyldibenzothiophenes and their application as maturity indicators in sediments from the Liaohe Basin, East China. **Fuel**, v. 103, p. 299–307, 2013.
- LITTLE, D. N. et al. Asphalt Binders. **Modeling and Design of Flexible Pavements and Materials** p22-77. 2018.

LOBODIN, V. V. et al. Separation and Characterization of Reactive and Non-Reactive Sulfur in Petroleum and Its Fractions. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6177–6186, 2015.

LOBODIN, V. V. et al. Silver Cationization for Rapid Speciation of Sulfur-Containing Species in Crude Oils by Positive Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 11, p. 6841–6847, 2014.

LOEBER, L. et al. Bitumen in colloid science: a chemical , structural and rheological approach **Fuel**. v. 77, n. 13, p. 1443–1450, 1998.

MANGIAFICO, S. et al. Effect of colloidal structure of bituminous binder blends on linear viscoelastic behaviour of mixtures containing Reclaimed Asphalt Pavement. **Materials and Design**, v. 111, p. 126–139, 2016.

MANGIAFICO, S. **Linear viscoelastic properties and fatigue of bituminous mixtures produced with Reclaimed Asphalt Pavement and corresponding binder blends**. Tese (Doutorado em engenharia) l'École Nationale des Travaux Publics de l'Etat p. 312, 2014.

MARCHI, I.; RUDAZ, S.; VEUTHEY, J. L. Atmospheric pressure photoionization for coupling liquid-chromatography to mass spectrometry: A review. **Talanta**, v. 78, n. 1, p. 1–18, 2009.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 1, p. 53–59, 2004.

MARTÍNEZ, G.; CAICEDO, B. Efecto de la radiación solar en el envejecimiento de ligantes y mezclas asfálticas. **Ingeniería e Investigación**. V28, 2005.

MASSON, J. F.; PRICE, T.; COLLINS, P. Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 4, p. 955–960, 2001.

MATA, J. DE LA. Fases alternativas al C18 y sus aplicaciones. **Agilent Seminar Series** p. 1–50, 2012.

MCCARTHY, B. M. et al. Comparison of field versus laboratory generated asphalt fumes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 14–15, n. 99, p. 179–188, [s.d.].

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K.; CAROLINA, N. Comparison of Precipitation and Extrography in the Fractionation of Crude Oil Residua. **Energy and Fuels**, v. 53, n. 6, p. 570–585, 1997.

MERINO-G et al. Asphaltene Self-Association : Modeling and Effect of Fractionation With A Polar Solvent **Petroleum Science and Technology**. v. 6466, 2007.

MILL, THEODORE; TSE, DORIS S.; LOO, BOCK; YAO, C.C. DAVID AND CANAVESI, E. Oxidation pathways for asphalt, 1992.

MO, S. et al. Effects of asphalt source and mixing temperature on the generated asphalt fumes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, n. December 2018, p. 342–351, 2019.

MOUSTAFA, N. E.; ANDERSSON, J. T. Analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian petroleum condensate and volatile oils by gas chromatography with atomic emission detection. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 547–555, 2011.

MULLINS, OLIVER C; SABBAH, H. E. J. P. A. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. **Energy and Fuels**, v. 1, n. 1, p. 1, 2012.

NILSSON, P. T. et al. Emissions into the air from bitumen and rubber bitumen - Implications for asphalt workers' exposure. **Annals of Work Exposures and Health**, v. 62, n. 7, p. 828–839, 2018.

NIYONSABA, E. et al. Recent Advances in Petroleum Analysis by Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 1, p. 156–177, 2019.

NIZIO, K. D.; MCGINITIE, T. M.; HARYNUK, J. J. Comprehensive multidimensional separations for the analysis of petroleum. **Journal of Chromatography A**, v. 1255, p. 12–23, 2012.

OLDENBURG, T. B. P. et al. The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, v. 75, p. 151–168, 2014.

ORTEGA-RODRÍGUEZ, A. et al. Molecular view of the asphaltene aggregation behavior in asphaltene-resin mixtures. **Energy and Fuels**, 2003.

PANDA, S. K.; ANDERSSON, J. T.; SCHRADER, W. Characterization of supercomplex crude oil mixtures: What is really in there? **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 10, p. 1788–1791, 2009.

PANDA, S. K.; SCHRADER, W.; ANDERSSON, J. T.  $\beta$ -Cyclodextrin as a stationary phase for the group separation of polycyclic aromatic compounds in normal-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1122, n. 1–2, p. 88–96, 2006.

PATRA, D.; MISHRA, A. K. Effect of sample geometry on synchronous fluorimetric analysis of petrol, diesel, kerosene and their mixtures at higher concentration. **Analyst**, v. 125, n. 8, p. 1383–1386, 2000.

PAYZANT, J. D.; MOJELSKY, T. W.; STRAUSZ, O. P. Improved Methods for the Selective Isolation of the Sulfide and Thiophenic Classes of Compounds from Petroleum. **Energy and Fuels**, v. 3, n. 4, p. 449–454, 1989.

PENSA, E. et al. The chemistry of the sulfur-gold interface: In search of a unified model. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 8, p. 1183–1192, 2012.

PETERSEN, C. Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability. State of the Art. **Transportation Research Record 999**, p. 13–30, 1984.

PETERSEN, J. C. A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation (E-C140). **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. E-C140, n. October, p. 1–78, 2009.

PETERSEN, J. C.; GLASER, R. Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening **Road Materials and Pavement Design**, p37-41, 2011.

PETERSEN, J.; HARNSBERGER, P. Asphalt Aging: Dual Oxidation Mechanism and Its Interrelationships with Asphalt Composition and Oxidative Age Hardening. **Transportation Research Record**, v. 1638, n. 1, p. 47–55, 1998.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid system. **Journal of Physical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 139–149, 1940.

PICÓ, Y. Chromatography–mass spectrometry: Recent evolution and current trends in environmental science. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 18, p. 47–53, 2020.

PINE. Overview of Reference Electrodes and Alternative Reference Electrodes Brief Discussion about Standard and Pseudo Reference Electrodes. v. 10053, p. 1–12, 2008.

PORTO, C. F. C. et al. Characterization of organosulfur compounds in asphalt cement samples by ESI(+)FT-ICR MS and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. **Fuel**, v. 256, n. August, p. 115923, 2019.

PORTO, M. et al. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. **Applied Sciences**, v. 9, n. 4, 2019.

PURCELL, J. M. et al. Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 5, p. 2869–2874, 2007.

QI, Y.; WANG, F. Study and evaluation of aging performance of petroleum asphalts and their constituents during oxygen absorption. II. Chemical group composition and structure changes. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 3–4, p. 263–274, 2004.

QU, X. et al. Extraction of polycyclic aromatic compounds (PAC) and the influence on the mechanical and chemical properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 228, p. 116739, 2019.

READ, J.; WHITEOAK, D. **The Shell Bitumen Handbook, 5th edition**, n. 7, 2003a.

REBELO, L. M. et al. Aging of asphaltic binders investigated with atomic force microscopy. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 15–25, 2014a.

REDELIUS, P. Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter. **Energy and Fuels** n. 8, p. 1087–1092, 2004.

REDELIUS, P. G. Solubility parameters and bitumen. **Fuel**, v. 79, p. 27–35, 2000.

REDELIUS, P. G. The structure of asphaltenes in bitumen. **Road Materials and Pavement Design**, v. 7, n. 2006, p. 143–162, 2006.

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

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos Marcelo. **Quím Nova**, v. 27, n. November 2014, p. 771–780, 2004.

ROBB, D. B.; BLADES, M. W. State-of-the-art in atmospheric pressure photoionization for LC/MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 627, n. 1, p. 34–49, 2008.

ROBERTS, F. L.; MOHAMMAD, L. N.; WANG, L. B. History of Hot Mix Asphalt Mixture Design in the United States. **Perspectives in Civil Engineering**, v. 14, n. August, p. 291–305, 2003.

RUDZINSKI, W. E.; RAI, V. Detection of polyaromatic sulfur heterocycles in crude oil using postcolumn addition of tropylium and tandem mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1611–1618, 2005.

RUDZINSKI, W. E.; ZHANG, Y.; LUO, X. Mass spectrometry of polyaromatic sulfur compounds in the presence of palladium(II). **Journal of Mass Spectrometry**, v. 38, n. 2, p. 167–173, 2003.

RUIZ-ÁNGEL, M. J. et al. Retention mechanisms in micellar liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 10, p. 1798–1814, 2009.

RYDER, A. G. Analysis of Crude Petroleum Oils Using Fluorescence Spectroscopy. **Reviews in Fluorescence**, p. 169–198, 2007.

SANTOS DE FREITAS, C. et al. Isolation and characterization of sulfur-containing compounds by positive-ion electrospra ionization and online HPLC/Atmospheric pressure chemical ionization coupled to Orbitrap mass spectrometry. **Fuel**, v. 289, 2021.

SCHABRON, J. F.; JR, J. F. R.; SANDERSON, M. M. Asphaltene Determinator Method for Automated On-Column Precipitation and Redissolution of Pericondensed Aromatic Asphaltene Components **Energy and fuels**, n. 2, p. 5984–5996, 2010.

SCHMIDT, P. **Determinação de compostos sulfurados em amostras de asfalto de petróleo empregando cromatografia líquida com detecção pulso-amperométrica**. Dissertação(Mestrado em química analítica). Universidade Federal de Santa Maria,RS, 2018

SCHMIDT, P. et al. Pulsed voltammetric/amperometric detection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) at the gold disc electrode for studies in petroleum asphalts. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2020.

SCHULTE, P. A. Gaps in scientific knowledge about the carcinogenic potential of asphalt/bitumen fumes. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 4, n1, p. 3–5, 2007.

SHORT, L. C.; CAI, S. S.; SYAGE, J. A. APPI-MS: Effects of Mobile Phases and VUV Lamps on the Detection of PAH Compounds. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 18, n. 4, p. 589–599, 2007.

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

SIDDIQUI, M. N.; ALI, M. F. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. **Fuel**, v. 78, p. 1005–1015, 1999a.

SILVEIRA, G. D. DA. **Determinação de compostos organosulfurados como marcadores dos processos de envelhecimento em matrizes asfálticas**. Tese (doutorado em química analítica) Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2018.

SILVEIRA, G. D. et al Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. **Electrochimica Acta**, v. 270, p. 461–470, 2018.

SIRIN, O. et al. Evaluation of short-term aging protocol for asphalt mixtures. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 14, 2019.

SIRIN, O.; PAUL, D. K.; KASSEM, E. State of the Art Study on Aging of Asphalt Mixtures and Use of Antioxidant Additives. **Advances in Civil Engineering**, v. 2018, n. March, 2018.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography Second**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 2009.

SPEIGHT, J. G. **History, Use, and Production**. Asphalt Materials Science and Technology, p 45-89, 2016.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n. 1–2, p. 1–68, 2010.

STASIUK, L. D.; GENTZIS, T.; RAHIMI, P. Application of spectral fluorescence microscopy for the characterization of Athabasca bitumen vacuum bottoms. **Fuel**, v. 79, n. 7, p. 769–775, 2000.

SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Precipitation Models: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 7, p. 1027–1049, 2016.

SWIEGERS, G. F.; MALEFETSE, T. J. New self-assembled structural motifs in coordination chemistry. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 9, p. 3483–3537, 2000.

TANAKA, R. et al. Analysis of the molecular weight distribution of petroleum asphaltenes using laser desorption-mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 5, p. 1405–1413, 2004.

TANG, N. et al. Reduce VOCs and PM emissions of warm-mix asphalt using geopolymer additives. **Construction and Building Materials**, v. 244, p. 118338, 2020.

TROJANOWICZ, M. Recent developments in electrochemical flow detections-A review Part II. Liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 688, n. 1, p. 8–35, 2011.

VEMPATAPU, B. P.; KANAUIA, P. K. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. **Trends in Analytical Chemistry**, 2017.

VERICAT, C. et al. Surface characterization of sulfur and alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 18, n. 48, 2006.

VESSECCHI, R.; LOPES, N. P. Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. **Quím Nova**, v. 34, n. 10, p. 1875–1887, 2011.

VILLEGAS-VILLEGAS, R. E. et al. Analysis of asphalt oxidation by means of accelerated testing and environmental conditions. **Transportation Research Record**, v. 2672, n. 28, p. 244–255, 2018.

VU-DUC, T.; HUYNH, C. K.; BINET, S. Laboratory generated bitumen fumes under standardized conditions. Clean-up scheme and ion trap GC-MS analysis of VOC, semi-volatile and particulate PAH and PASH. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 4, n. SUPPL.1, p. 245–248, 2007.

WANG, F. et al. Correlation of asphalt performance indicators and aging Degrees : A review. **Construction and Building Materials**, v. 250, p. 118824, 2020.

WANG, J. et al. Modelling of rheological and chemical properties of asphalt binder considering SARA fraction. **Fuel**, v. 238, n. August 2018, p. 320–330, 2019.

WANG, M. et al. Study on asphalt volatile organic compounds emission reduction: A state-of-the-art review. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, n. August, p. 128596, 2021.

WANG, P. et al. Investigating the interactions of the saturate, aromatic, resin, and asphaltene four fractions in asphalt binders by molecular simulations. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 1, p. 112–121, 2015.

WANG, Q. et al. Study on the size-segregated distribution of 37 species of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmospheric fine particles of Japan. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 183, n. 24310005, p. 131–143, 2014.

WANG, X.; SCHRADER, W. Selective analysis of sulfur-containing species in a heavy crude oil by deuterium labeling reactions and ultrahigh resolution mass spectrometry. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 12, p. 30133–30143, 2015.

WEI, J. B. et al. Characterization of asphalt binders based on chemical and physical properties. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 3, n. 1, p. 33–58, 1996.

WIEHE, I. A.; LIANG, K. S. Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, n. 1–2, p. 201–210, 1996.

WOODS, J. et al. Canadian Crudes: A Comparative Study of SARA Fractions from a Modified HPLC Separation Technique. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 9–19, 2008.

XIAO, F. et al. Fume suppression agents for environmental-friendly asphalt pavement. **Intelligent Automation and Soft Computing**, v. 16, n. 5, p. 805–813, 2010.

XU, G.; WANG, H. Molecular dynamics study of oxidative aging effect on asphalt binder properties. **Fuel**, v. 188, p. 1–10, 2017.

YEN, T. E. H. F. U.; ERDMAN, J. G.; POLLACK, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 11, p. 1587–1594, 1961.

YR, K.; DN, L.; FC, B. Chemical and mechanical evaluation of healing mechanism of asphalt concrete. **J Assoc Asph Paving Technol**, v. 59, p. 240–275, 1990.

YU, X. et al. Bitumen's microstructures are correlated with its bulk thermal and rheological properties. **Fuel**, v. 254, p. 115509, 2019.

ZHANG, H. et al. Physical , rheological and chemical characterization of aging behaviors of thermochromic asphalt binder. **Fuel**, v. 211, n. October 2017, p. 850–858, 2018.

ZHANG, M. et al. Asphalt binder micro-characterization and testing approaches: A review. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 151, p. 107255, 2020.

ZHOU, Z. Mass spectrometry | Photoionization. **Encyclopedia of Analytical Science**, p. 483–490, 2019.

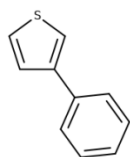
ZUO, P.; QU, S.; SHEN, W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 34, p. 186–207, 2019.



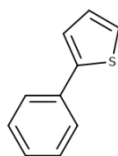
## APÊNDICES

### APÊNDICE A – Estruturas moleculares dos compostos sulfurados utilizados no trabalho.

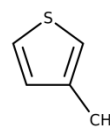
#### TIOFENOS



3-Feniltiofeno

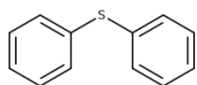


2-Feniltiofeno

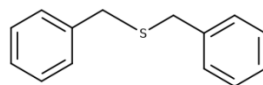


3-Metiltiofeno

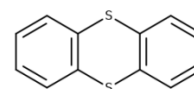
#### SULFETOS



Difenil Sulfeto

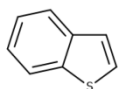


Dibenzil sulfeto

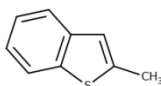


Tiantreno

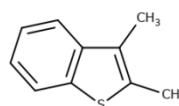
#### BENZOTIOFENOS



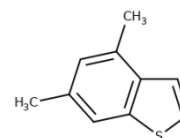
Benzotiofeno



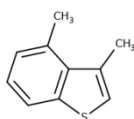
2-Metilbenzotiofeno



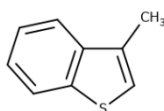
2,3-Dimetilbenzotiofeno



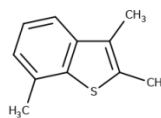
4,6-Dimetilbenzotiofeno



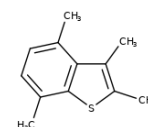
3,4-Dimetilbenzotiofeno



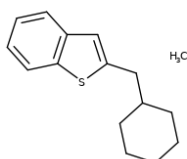
3-Metilbenzotiofeno



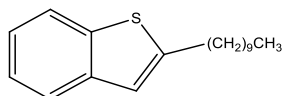
2,3,7-Trimetilbenzotiofeno



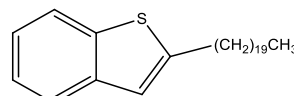
2,3,4,7-Tetrametilbenzotiofeno



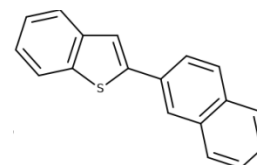
Ciclohexilmetil-2-benzotiofeno



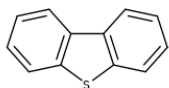
2-Decilbenzotiofeno



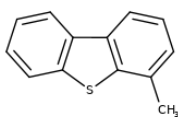
2-Eicosilbenzotiofeno



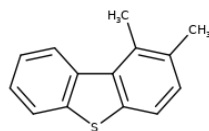
2-(2'-Naftil)benzotiofeno

**DIBENZOTIOFENOS**

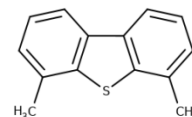
Dibenzotiofeno



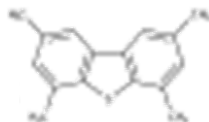
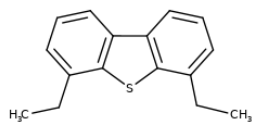
4-Metildibenzotiofeno



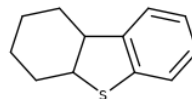
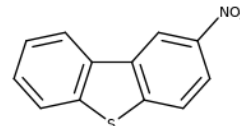
1,2-Dimetildibenzotiofeno



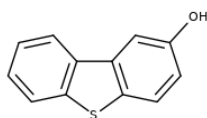
4,6-Dimetildibenzotiofeno

2,4,6,8-  
Tetrametildibenzotiofeno

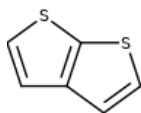
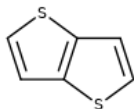
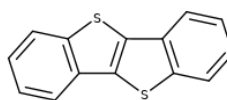
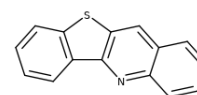
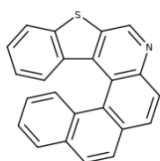
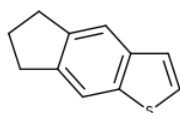
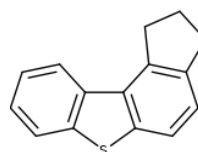
4,6-Dietildibenzotiofeno

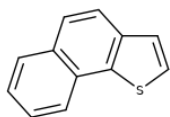
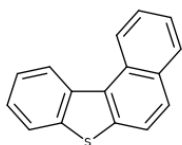
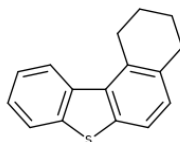
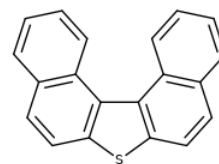
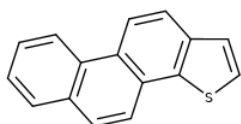
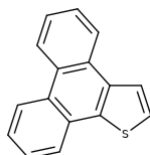
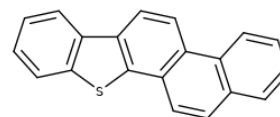
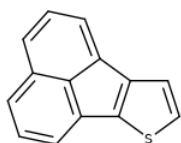
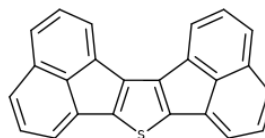
1,2,3,4-  
Tetrahidrodibenzotiofeno

2-Nitrodibenzotiofeno



2-Hidroxidibenzotiofeno

**TIENOTIOFENOS**Tieno[2,3-*b*]tiofenoTieno[3,2-*b*]tiofenoBenzo[*b*]benzo[4,5]tieno[2,3-*d*]tiofenoBenzo[4,5]tieno[3,2-*b*]quinolinaBenzo[4,5]tieno[2,3-*c*]nafto[1,2-*f*]quinolina**INDENOTIOFENOS**6,7-Diidro-5*H*-indeno[5,6-*b*]tiofeno2,3-Diidro-1*H*-benzo[*b*]indeno[4,5-*d*]tiofeno

**NAFTOTIOFENOS**Nafto[1,2-*b*]tiofenoBenzo[*b*]nafto[1,2-*d*]tiofeno1,2,3,4-  
Tetraidrobenzo[*b*]nafto[1,2-*d*]  
tiofenoDinafto[2,1-*b*; 1',2'-*d*]  
tiofeno**FENANTROTIOFENOS**Fenantro[2,1-*b*]tiofenoFenantro[9,10-*b*]tiofenoBenzo[*b*]fenantro[2,1-*d*]tiofeno**ACENAFTOTIOFENOS**Acenafto[1,2-*b*]tiofeno

Diacenaftotiofeno

## APÊNDICE B – Produção científica associada a tese.

Journal of Solid State Electrochemistry  
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04685-0>

ORIGINAL PAPER



## Pulsed voltammetric/amperometric detection of polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) at the gold disc electrode for studies in petroleum asphalts

Patrícia Schmidt<sup>1,2</sup> · Rayane Bueno Goularte<sup>2,3</sup> · Rejane Secretti Carginin<sup>1,2</sup> · Paulo C. Do Nascimento<sup>1,2</sup> · Leandro Machado de Carvalho<sup>1,2</sup>

Received: 7 May 2020 / Revised: 27 May 2020 / Accepted: 29 May 2020  
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2020

### Abstract

This work describes the voltammetric and amperometric behavior of a high number of PASHs (sulfides, thiophenes, benzothiophenes, dibenzothiophenes, indenothiophenes, naphthothiophenes, thienothiophenes, phenanthrothiophenes, and acenaphthothiophenes) at gold disc electrodes aiming at their identification and determination in petroleum asphalts. The adsorption/redox processes expected for sulfur compounds at gold electrodes could be observed in all the studied PASHs in DMSO and hydromethanolic medium. Differential pulse (DP) voltammetry in non-aqueous solutions ( $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  in DMSO) was approached for determining non-volatile PASHs in asphalts submitted to different aging processes. It was found herein that the DP voltammetric monitoring of PASH oxidation at  $+0.7 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{LiCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ) for virgin/aged asphalts can be used for the comparative study of asphalts based on the consumption of PASHs. Additionally, pulsed amperometric detection (PAD) in hydroalcoholic solution ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$  acetate buffer in 65% methanol) coupled with a chromatographic separation was approached for determining volatile PASHs in asphalts submitted to thermal decomposition processes. A detection cycle of 2 s involving oxidative (0.4 s at  $+0.4 \text{ V}$ ) and reductive (1.2 s at  $-1.0 \text{ V}$ ) cleaning pulses after a detection pulse of  $-0.8 \text{ V}$  (0.4 s) applied successively to the gold electrode (vs.  $\text{Pd}/\text{PdO}$ ) was found to be optimal for regenerating the gold surface during successive chromatographic runs of PASHs. Thus, reversed-phase liquid chromatography (LC)-coupled PAD was found useful to separate a complex mixture of PASHs. The optimized PAD and LC separation was further applied to investigate the presence of electroactive PASHs as volatile compounds in asphalt fumes generated at  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Keywords** Polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) · Gold disc electrode · Pulsed amperometric detection · Pulse voltammetry · Petroleum asphalts

### Introduction

For many years, polycyclic aromatic sulfur compounds have been neglected in environmental analysis, whereas its non-

sulfur analogs (PAHs) were further investigated. However, recent investigations have given an increasing importance to studies involving PASHs, since they are closely related to the PAH and associated to mutagenic and carcinogenic effects [1]. In addition, PASHs can be used as biomarkers (e.g., benzonaphthothiophenes and dibenzothiophenes) to establishing the pollution sources caused by crude oils [1–4] and are often associated with health issues due to oxidative changes in sulfoxides and sulfones [5, 6].

PASHs derive from fossil materials and are, therefore, present in crude oils and other petroleum products [4]. Since sulfur content in most crude oils can vary from 0.1 to 3.0% (w/w) and is mostly bound to organic structures [4], the PASH amount in asphalts must be abundant. Regarding PASH speciation, the interest in characterizing their structures in crude oils and petroleum products is most of the time related to the

This work is dedicated to the 65th birthday of Professor Fritz Scholz (Institute for Biochemistry, University of Greifswald)

Leandro Machado de Carvalho  
[lemacurvalho@gmail.com](mailto:lemacurvalho@gmail.com)

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), PO Box 5051, Santa Maria, RS 97105-970, Brazil

<sup>2</sup> Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil

<sup>3</sup> Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brazil

**APÊNDICE C – Resultados RMN produzidos pelo CENPES e proporção de maltenos e asfaltenos das amostras virgens.**

	50/70-A	50/70-B	50/70-C	50/70-D	50/70-E	50/70-F	50/70-G	50/70-H	50/70-I	30/45	Polímero	Borracha
Caro (total)	26.8	29.2	27.7	28.4	27.7	27.3	32.7	29.6	26.7	28.9	29	29.6
Csat total	73.2	70.8	72.3	71.6	72.3	72.7	67.3	70.4	73.3	71.1	71	70.4
Haro	6.0	7.2	6.0	6.2	5.7	5.6	7.3	7	5.8	5.8	6.4	6
Hsat	94.0	92.6	94.0	93.7	94.2	94.4	92.7	92.8	94.1	94.1	92.8	94.0
Asfaltenos (%)	8.750	9.380	9.210	11.92	12.50	14.61	16.77	1.30	9.40	11.65	11.080	12.21
Maltenos (%)	91.590	90.620	90.780	88.08	87.50	85.39	83.23	98.70	90.60	88.35	88.920	98.65