

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

**COMPOSTOS SULFURADOS EM ASFALTOS:
INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO
NA COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES MALTÊNICAS E
ASFALTÊNICAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Luís Evandro Claussen

Santa Maria, RS, Brasil.

2013

**COMPOSTOS SULFURADOS EM ASFALTOS:
INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO
NA COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES MALTÊNICAS E
ASFALTÊNICAS**

Luís Evandro Claussen

**Dissertação apresentada ao curso de Mestrado do Programa de
Pós Graduação em Química, Área de Concentração, Química
Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

**Santa Maria, RS, Brasil.
2013**

**Universidade federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova
a Dissertação de Mestrado

**COMPOSTOS SULFURADOS EM ASFALTOS: INFLUÊNCIA DO
PROCESSO DE ENVELHECIMENTO NA COMPOSIÇÃO DAS
FRAÇÕES MALTÊNICAS E ASFALTÊNICAS**

elaborada por
Luís Evandro Claussen

Como requisito parcial para o grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

Paulo Cícero do Nascimento, Dr.
(Presidente/Orientador)

Leni Figueiredo Mathias Leite, Dr^a. (CENPES)

Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 05 de agosto de 2013.

*Dedico este trabalho a minha família...
meu pai **Dejanir**, meu irmão **Éderson** e principalmente minha mãe
Marilene, pelo incentivo, pelo amor e por sempre estar do meu lado
quando precisei.*

*Aos meus amigos...
principalmente ao **Marton Mattana**, que se foi sem ao menos eu
poder me despedir, tenho certeza que estará torcendo por mim
onde estiver.*

Obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, pela orientação, pelo apoio nos momentos difíceis, paciência e compreensão, e por contribuir para minha vida pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho, meus sinceros agradecimentos por toda ajuda no meu trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Denise Bohrer do Nascimento, pela contribuição na minha qualificação e pelas sugestões de melhoria do trabalho.

Aos amigos e colegas de projeto do prédio 17, obrigado pelos bons momentos, pela troca de conhecimentos e por sempre torcerem por mim.

Aos amigos e colegas do prédio 15, pelos momentos de descontração e pelo apoio.

Aos amigos do 4431, Douglas, Pitol, Pietta, Tigrinho e William, pelos momentos de descontração, festas, tragos e afins.

Aos amigos Michael, Bruno, Mateu, Lucas Lasta e Lucas Sachet, pela parceria, festas e por torcerem por mim.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de realizar o Mestrado.

Ao CENPES- PETROBRAS, pelas amostras e pela concessão da bolsa.

Ao meu pai Dejanir e irmão Éderson, por torcerem por mim. Amo vocês.

E por ultimo, mas não menos especial, minha mãe Marilene, mulher batalhadora, guerreira, amorosa, dedicada que sempre me incentivou e apoiou em todas minhas escolhas. Que mesmo não tendo a mesma oportunidade, me mostrou o quanto é importante a educação e o conhecimento. Obrigado por tudo. Te amo.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade federal de Santa Maria

COMPOSTOS SULFURADOS EM ASFALTOS: INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO NA COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES MALTÊNICAS E ASFALTÊNICAS

AUTOR: LUÍS EVANDRO CLAUSSEN

ORIENTADOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

Santa Maria, 05 de agosto de 2013.

O estudo do comportamento de compostos sulfurados no cimento asfáltico de petróleo (CAP) pode ser melhor entendido através da separação em maltenos, asfaltenos e suas respectivas frações. Com esta finalidade, foi utilizado a ASTM D4124 para o fracionamento de amostras de asfalto em maltenos e asfaltenos. Por conseguinte, maltenos e asfaltenos foram fracionados em suas respectivas frações ácida, básica e neutra para a especificação dos compostos sulfurados. Em se tratando de maltenos e asfaltenos, observou-se que o enxofre aparece em maior quantidade na fração menos reativa (fração neutra) para amostras virgens, sendo que com o processo envelhecimento leva a um aumento (>20%) da fração mais polar do asfalto relacionada a compostos sulfurados ácidos e básicos. A partir dessa especificação, uma classificação das amostras estudadas foi proposta levando em consideração a reatividade calculada em termos de compostos polares e neutros. Estes resultados permitem inferir que um maior teor de asfaltenos não implica necessariamente em uma maior reatividade do ligante asfáltico. A presença de grupos funcionais específicos relacionados a seus heteroátomos (a exemplo do enxofre) deve ser definitiva para uma maior ou menor suscetibilidade do ligante ao envelhecimento.

Palavras-chave: enxofre, cimento asfáltico, maltenos, asfaltenos, envelhecimento.

ABSTRACT

Master Dissertation in Chemistry
Postgraduate in Chemistry
Federal University of Santa Maria

SULPHUR COMPOUNDS IN ASPHALTS: INFLUENCE OF THE AGING PROCESS ON THE COMPOSITION OF THE MALTENIC AND ASPHALTENIC FRACTIONS

AUTHOR: LUÍS EVANDRO CLAUSSEN

ADVISOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO

Santa Maria, August 5th, 2013.

The behavior of sulfur compounds in asphalt cements can be studied in a more comprehensive way through the separation of maltenes and asphaltenes and their respective fractions. Thus, the ASTM D4124 method was applied for the separation of maltenes and asphaltenes in acidic, basic and neutral fractions of sulfur compounds. Herein, it could be observed that the sulfur heteroatom appears in higher levels as a less reactive fraction (neutral compounds) for virgin asphalts. The aging process lead to an increase of at least 20% for the polar fractions of sulfur, which is related to here to acidic and basic sulfur compounds. From this speciation results, a classification of the asphalt samples can be proposed taking into account the calculated reactivity in terms of polar (acidic/basic) and neutral compounds. These results permit to infer that a higher content of asphaltenes does not necessarily imply in a higher reactivity of the asphaltic binder. So the presence of specific functional groups related to these heteroatoms (e.g. sulfur) may be definitive for a greater or lesser susceptibility of the binder to the aging processes.

Keywords: sulfur, asphalt cement, maltenes, asphaltenes, aging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modelo de Yen (1991). (BERNUCCI, 2010)	19
Figura 2- Estruturas representativas de maltenos (saturados, aromáticos e resinas) e asfaltenos. (MASSON, 2001)	20
Figura 3- Índice de envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e utilização do pavimento. (WHITEOAK, 1990).....	26
Figura 4- Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).....	28
Figura 5- Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a longo prazo (PAV).....	29
Figura 6- Simulador de envelhecimento UV geralmente adaptado para o uso em asfaltos.....	30
Figura 7- Aparato de separação para maltenos e asfaltenos: a) suporte universal; b) chapa de aquecimento com agitação; c) erlenmeyer d) adaptador-reductor; e) condensador de bolas.	33
Figura 8- Fluxograma de separação do asfalto em maltenos e asfaltenos de acordo com a ASTM D 4124.....	35
Figura 9- Colunas utilizadas no processo de separação.	38
Figura 10- Esquema de fracionamento de maltenos e asfaltenos.	41
Figura 11- a) maltenos, b) asfaltenos.	43
Figura 12- Percentagem média obtida de asfaltenos e maltenos a partir do fracionamento do CAP virgem (n=23).....	44

Figura 13- Percentual médio de enxofre em frações ácidas, básicas e neutras obtidas a partir de maltenos (n=6).....	46
Figura 14- Percentual médio de enxofre em frações ácidas, básicas e neutras obtidas a partir de asfaltenos (n=6).....	47
Figura 15- Estruturas representativas de compostos de caráter ácido em asfaltos.....	48
Figura 16- Estruturas representativas de compostos de caráter básico em asfaltos....	49
Figura 17- Prováveis estruturas anfóteras presentes no asfalto.	50
Figura 18- Dissociações representativas de compostos ácidos e básicos.....	51
Figura 19- Comportamento de asfaltenos com o envelhecimento nas 6 amostras estudadas; a) RTFOT + PAV, b) RTFOT + SUNTEST.	53
Figura 20- Comportamento de maltenos com o envelhecimento nas 6 amostras estudadas; ; a) RTFOT + PAV, b) RTFOT + SUNTEST.....	54
Figura 21- Comportamento das frações ácida, básica e neutra de asfaltenos em: a) amostras novas e b) envelhecimento RTFOT/SUNTEST.(n=6)	55
Figura 22- Comportamento das frações ácida, básica e neutra de maltenos em: a) amostras novas e b) envelhecimento RTFOT/SUNTEST.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Constituição do petróleo.....	17
Tabela 2- Estrutura e nomenclatura dos principais compostos de enxofre encontrados no petróleo.....	23
Tabela 3- Sequência de solventes para limpeza e ativação das resinas de troca-iônica.	37
Tabela 4- Comportamento dos compostos polares, no asfalto, com o envelhecimento.	56
Tabela 5- Índice de reatividade com o envelhecimento.....	58
Tabela 6- Comportamento do asfalto de acordo com o conteúdo de enxofre, índice de reatividade e asfaltenos em asfaltos novos (sem envelhecimento).....	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ADP	Asfalto Diluído de Petróleo
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
FA	Fração Ácida
FAa	Fração ácida Asfaltenos
FAm	Fração Ácida Maltenos
FB	Fração Básica
FBa	Fração Básica Asfaltenos
FBm	Fração Básica Maltenos
FN	Fração Neutra
HPLC	<i>Hight Performance Liquid Cromatography</i>
PAV	<i>Pressure Aging Pav</i>
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SUNTEST	Envelhecimento de radiação UV
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	14
2- OBJETIVO	15
3- CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	15
4- REVISÃO DA LITERATURA	17
4.1- Petróleo.....	17
4.2- Asfalto.....	18
4.3 - Fracionamento do CAP	21
4.3.1- Fracionamento em maltenos e asfaltenos para determinação de enxofre total .	21
4.3.2- Fracionamento de maltenos e asfaltenos a partir de resinas de troca-iônica para determinação de enxofre total	21
4.4- Compostos de Enxofre em Produtos de Petróleo	22
4.5- Envelhecimento de CAPs.....	25
4.5.1- Envelhecimento do CAP a curto prazo.....	27
4.5.2- Envelhecimento do CAP a longo prazo	28
4.5.3- Envelhecimento do CAP por radiação UV (longo prazo).....	29
5- MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1- Instrumentação	31
5.2- Reagentes e Soluções.....	31
5.3- Métodos para o fracionamento do Asfalto.....	32
6- RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1- Métodos de separação dos CAPs	42
6.2- Maltenos e Asfaltenos em CAP Virgem.....	43
6.3- Distribuição de enxofre em compostos ácidos, básicos e neutros de maltenos e asfaltenos a partir de CAPs virgens	44
6.4- Variação de Maltenos e Asfaltenos com o envelhecimento	52
6.5- Distribuição de enxofre em compostos ácidos, básicos e neutros de maltenos e asfaltenos com os processos de envelhecimento.....	54

6.6- Classificação dos CAPs quanto à sua reatividade e suscetibilidade ao envelhecimento.....	57
7- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1. INTRODUÇÃO

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), por ser uma matriz muito complexa, necessita de um estudo aprofundado de sua composição para que se possa entender e por consequência melhorar o seu desempenho nas mais diversas aplicações. O estudo dos compostos de enxofre é importante tanto no que diz respeito à qualidade e desempenho quanto à toxicidade. O envelhecimento causa alterações no CAP que modificam estas características e que precisam ser elucidados a fim de melhorar a vida útil do mesmo.

Neste trabalho, foram realizados estudos separando amostras de CAP em diversas frações com a finalidade de conhecer mais detalhadamente a sua constituição, principalmente no que diz respeito aos compostos de enxofre, que estão presentes nas diversas frações do petróleo, mas principalmente nas frações mais pesadas, como é o caso do CAP.

Inicialmente, foi feita a separação do CAP em duas frações, maltenos e asfaltenos, utilizando-se da norma técnica ASTM D 4124, do inglês *American Society for Testing and Materials*, é um órgão estadunidense de normalização. A ASTM desenvolve e publica normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços. O método foi adaptado visando atender as necessidades do estudo para os fins propostos.

A etapa seguinte consistiu num segundo fracionamento, onde tanto maltenos quanto asfaltenos foram separados em frações ácidas, básicas e neutras. Para esta etapa, foi utilizado o método de GREEN (Green, 1984), após as adaptações necessárias considerando as características distintas de maltenos e asfaltenos.

As separações tendo por base os dois métodos citados, foi feita para amostras virgens e para algumas envelhecidas. O processo de envelhecimento foi realizado de três maneiras, curto prazo, longo prazo e simulador de radiação solar. Assim, obteve-se um panorama do comportamento dos compostos sulfurados com o envelhecimento.

2- OBJETIVO

Separação de amostras de CAP em frações maltênicas e asfálticas com posterior obtenção das respectivas frações ácida, básica e neutra de enxofre para correlação com o processo de envelhecimento.

3- CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A composição do CAP tem sido objeto de muitos estudos porque esses dados são necessários para determinar suas propriedades relacionadas ao desempenho. Desta maneira, a caracterização do asfalto pode ser melhor alcançada através da separação em maltenos, asfaltenos e suas respectivas frações. (SIDDIQUI, 1999a)

Sendo assim, a especiação de compostos sulfurados no CAP torna-se muito importante, uma vez que esses compostos são responsáveis pela alta ação corrosiva frente aos equipamentos das refinarias, pela qualidade e performance do produto final, saúde ocupacional e danos ambientais causados pela emissão. (SULYOK, 2001)

Além disso, o envelhecimento dos CAPs altera suas propriedades físicas, químicas e reológicas. Essas alterações são causadas por mudanças que ocorrem na composição que normalmente dão origem a mudanças na química dos grupos funcionais, na viscosidade e no equilíbrio de grupos polares e apolares, afetando diretamente sua qualidade final. (SIDDIQUI, 1999a)

O enxofre, assim como outros heteroátomos (nitrogênio e oxigênio) acrescenta alta polaridade às estruturas e podem influenciar as interações moleculares que controlam as propriedades de fluxo do asfalto. Esta polaridade esta associada a oxidação do asfalto, sendo que esta oxidação transforma os compostos sulfurados em outros compostos com característica mais viscosa, acarretando no envelhecimento do mesmo. (PETERSEN, 2000)

As transformações químicas específicas envolvendo sub-classes de compostos de enxofre como tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas de caráter

ácido, básico e neutro são pouco conhecidas. Em cada uma dessas classes de compostos sulfurados há uma distribuição das espécies em função do seu caráter ácido-base. Essas espécies caracterizam a fração mais polar e mais reativa do CAP e podem estar diretamente envolvidas no mecanismo de envelhecimento dos ligantes. De acordo com GREEN (1993), existem classes mais suscetíveis a oxidação como, por exemplo, os sulfetos alifáticos. Já no grupo sulfóxido a oxidação altera as propriedades do asfalto, aumentando os níveis de espécies anfotéricas, a basicidade e a viscosidade.

No entanto, a compreensão destes mecanismos associados a classes específicas e suas transformações durante o envelhecimento tem sido investigadas de forma pouco aprofundada. O conhecimento de espécies sulfuradas como marcadores do envelhecimento e indicadores da qualidade do ligante asfáltico é de grande relevância tanto científica como tecnológica, uma vez que pode auxiliar na compreensão dos fenômenos químicos envolvidos no envelhecimento do produto e também no estabelecimento de critérios para a produção de misturas asfálticas mais resistentes e menos suscetíveis ao envelhecimento.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1- Petróleo

O petróleo, também denominado de óleo cru (do inglês, *crude oil*) é uma mistura de hidrocarbonetos que se encontra acumulada naturalmente em reservas subterrâneas, geralmente na forma líquida. Além de carbono e hidrogênio, também é constituído de pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros elementos de menor proporção. (SPEIGHT, 2001; UFRJ)

Esse óleo de origem fóssil, que levou milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares, se tornou a principal fonte de energia do mundo moderno. É uma substância menos densa que a água, apresentando cor que varia entre o negro e o castanho escuro. (PETROBRAS)

O petróleo contém uma gama de compostos que varia em peso molecular de 16 g.mol^{-1} (no caso do metano) até 2000 g.mol^{-1} . Essa faixa de pesos moleculares resulta em compostos com ponto de ebulição que variam desde, aproximadamente, -160°C , até temperaturas bastante elevadas, da ordem de 1100°C à pressão ambiente. (SPEIGHT, 2001)

Em geral, o petróleo cru apresenta uma composição que varia de acordo com sua procedência. A tabela abaixo mostra os principais constituintes e suas respectivas porcentagens (massa/massa):

Tabela 1- Constituição do petróleo. (PUC-RIO; SHREVE & BRINK, 1977; SPEIGHT, 2001)

Constituinte	Proporção (%)
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	10 a 14
Enxofre	0,05 a 6
Nitrogênio	0,1 a 2
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Ni e V)	< 1000ppm

O termo petróleo leve, ou petróleo convencional, normalmente designa aquele que contém alta proporção de constituintes de baixo ponto de ebulição, enquanto que o petróleo pesado apresenta uma composição mais complexa, uma vez que é constituído de maiores proporções de compostos de ponto de ebulição elevado, apresenta maior quantidade de estruturas aromáticas e de compostos contendo heteroátomos, como é o caso do CAP. (SPEIGHT, 2001)

4.2- Asfalto

Registros arqueológicos demonstram que os CAPs são um dos materiais mais antigos utilizados em obras de engenharia. Suas propriedades adesivas e impermeabilizantes são conhecidas desde os tempos antigos, sendo citado até na bíblia para o emprego como impermeabilizante na Arca de Noé. (REFAP)

O CAP é uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo de forma natural ou destilação, que tem como componente principal o betume, mistura de hidrocarbonetos pesados, podendo conter pequenas frações de outros materiais, como o enxofre, nitrogênio e oxigênio. Pode ser extraído a partir de outras fontes como o carvão ou encontrado impregnado nos poros de algumas rochas, mas o petróleo constituindo a maior fonte disponível. (BERNUCCI, 2010; REFAP)

Os hidrocarbonetos constituem cerca de 90-95% dos cimentos asfálticos de petróleo (CAPs), possuindo peso molecular entre 300 e 2000, e suas moléculas contêm de 38 a 150 átomos de carbono. Os outros 5-10% de sua composição química são formados por heteroátomos - oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais, como o níquel, vanádio e ferro, combinados através de ligações covalentes. (LEITE, 1999, apud, GUSMÃO 2009)

Os CAPs podem ser divididos em dois grupos de acordo com a sua aplicação: para a pavimentação (cimentos asfálticos, asfaltos diluídos e asfaltos emulsionados) e industrial (asfaltos oxidados). O CAP é obtido através de tipos específicos de petróleo de onde as frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas. O ADP é produzido a partir do CAP e diluentes adequados. (REFAP)

Os CAPs possuem diversas aplicações, desde a agricultura até a indústria, sendo que o uso na pavimentação é um dos mais importantes e

também dos mais antigos. Na maioria dos países do mundo a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico. As principais razões para o uso intensivo do asfalto na pavimentação são a forte união dos agregados permitindo flexibilidade controlável, ação impermeabilizante, alta durabilidade com grande resistência à ação da maioria dos ácidos, álcalis e sais, permitindo ainda seu uso aquecido ou emulsionado com ou sem aditivos. (BERNUCCI, 2010)

A exposição aos fumos de asfalto pode provocar severa irritação ocular, respiratória e efeito sobre o sistema nervoso central (REFAP). Em se tratando de meio ambiente, vazamentos e derramamentos podem causar mortalidade de organismos aquáticos e prejudicar a vida selvagem, particularmente das aves, além de transmitir qualidades indesejáveis à água, limitando seu uso. (REFAP)

De modo geral, os CAPs têm composição química muito complexa e que depende dos processos de fabricação, bem como da matéria prima utilizada. Eles podem ser considerados como uma dispersão coloidal de partículas de asfaltenos contendo em sua superfície resinas aromáticas que apresentam polaridade, em um meio oleoso denominado maltenos, formando a dispersão coloidal, como ilustrado no modelo de micelas de Yen, como mostra a figura 1:

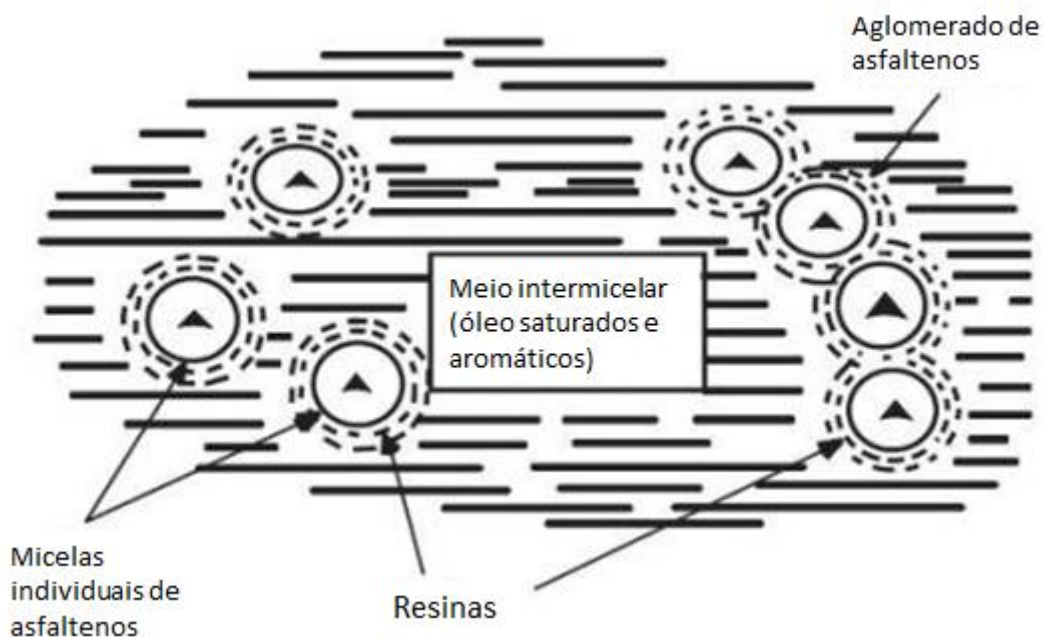


Figura 1- Modelo de Yen (1991). (BERNUCCI, 2010)

Os maltenos ou petrolenos, comparados com os asfaltenos, são hidrocarbonetos de menor peso molecular, possuem aspecto oleoso, e podem ser separados em outras frações, como as resinas, óleos saturados e óleos aromáticos. Tem viscosidade menor que os asfaltenos e são sujeitos à oxidação (GUARÇONI, 1996).

Os asfaltenos são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, contendo maior teor de heteroátomos (nitrogênio, enxofre, oxigênio, níquel e ferro) e quando isolados, tem a forma sólida quebradiça, na cor preta apresentando alta viscosidade e sendo quimicamente semelhante às resinas. Os asfaltenos são tidos como os componentes que mais influenciam no comportamento reológico dos CAPs. Por serem insolúveis em naftas, separam-se primeiro, por precipitação, com a adição de solventes desta natureza, como o n-heptano. (GUARÇONI, 1996)

A figura 2 mostra exemplos de estruturas de maltenos (saturados, aromáticos e resinas) e asfaltenos presentes em asfaltos.

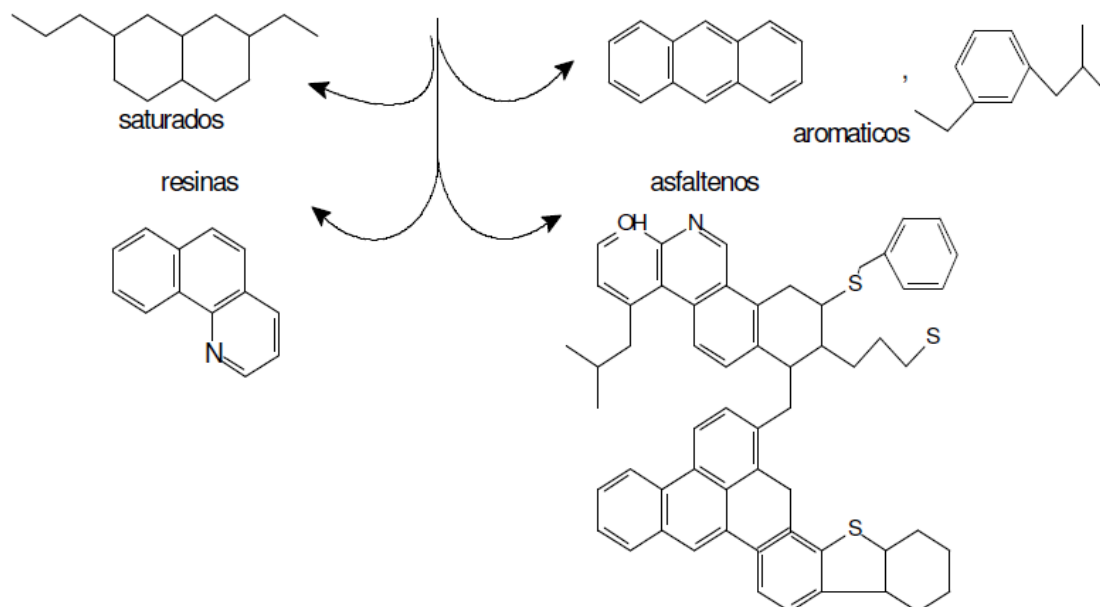


Figura 2- Estruturas representativas de maltenos (saturados, aromáticos e resinas) e asfaltenos. (MASSON, 2001)

4.3 - Fracionamento do CAP

4.3.1- Fracionamento em maltenos e asfaltenos para determinação de enxofre total

Os métodos de fracionamento do CAP utilizam uma propriedade fundamental dos colóides, que é a sua desestabilização através da destruição da camada de proteção das micelas, fazendo-as se associarem e precipitarem pela ação da gravidade. Uma vez que a fase micelar (asfaltenos) estiver separada, a fase intermicelar (maltenos) se solubiliza no solvente usado. (GUARÇONI, 1996).

Existem vários métodos de fracionamento baseados na precipitação de asfaltenos. O método SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos) encontra-se padronizado, existindo normas ASTM que podem ser usados dependendo do corte a ser separado (ASTM D 2006, ASTM D 2007, ASTM D 4124, ASTM D 2549), sendo algumas vezes combinados os procedimentos para obter uma melhor separação entre as frações de saturados e aromáticos. Além dos citados, para a separação ou precipitação de asfaltenos de uma amostra de petróleo também existem o método IP 143, ASTM D3279 e ASTM D6560. (BERNUCCI, 2010; SPEIGHT 2006)

4.3.2- Fracionamento de maltenos e asfaltenos a partir de resinas de troca-iônica para determinação de enxofre total

De acordo com PAYZANT (1989), o fracionamento por Cromatografia Líquida de Troca Iônica em Meio Não-Aquoso (NIELC, do inglês *Nonaqueous Ion Exchange Liquid Chromatography*) é o método menos trabalhoso e possui menor tempo de obtenção dos compostos comparando a fracionamentos gravimétricos. O método é baseado na obtenção das frações positivas, negativas e neutras de acordo com a polaridade das resinas utilizadas, separando assim os compostos de enxofre.

Este método foi desenvolvido por Green (GREEN, 1984) para a caracterização do asfalto venezuelano, mas pode ser adaptado para asfalto brasileiro (DIAS, 2008) uma vez que não há metodologias específicas para a caracterização de asfaltos brasileiros em relação a compostos de enxofre.

Segundo Green (GREEN, 1984), a partir do fracionamento do CAP com as resinas de troca iônica, obtêm-se três frações compostas pelos seguintes compostos de enxofre:

- Fração Ácida: sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos, tiofenos, mercaptanas (sulfetos orgânicos) e ácidos sulfônicos;
- Fração Básica: sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos e tiofenos;
- Fração Neutra: sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos e tiofenos.

4.4- Compostos de Enxofre em Produtos de Petróleo

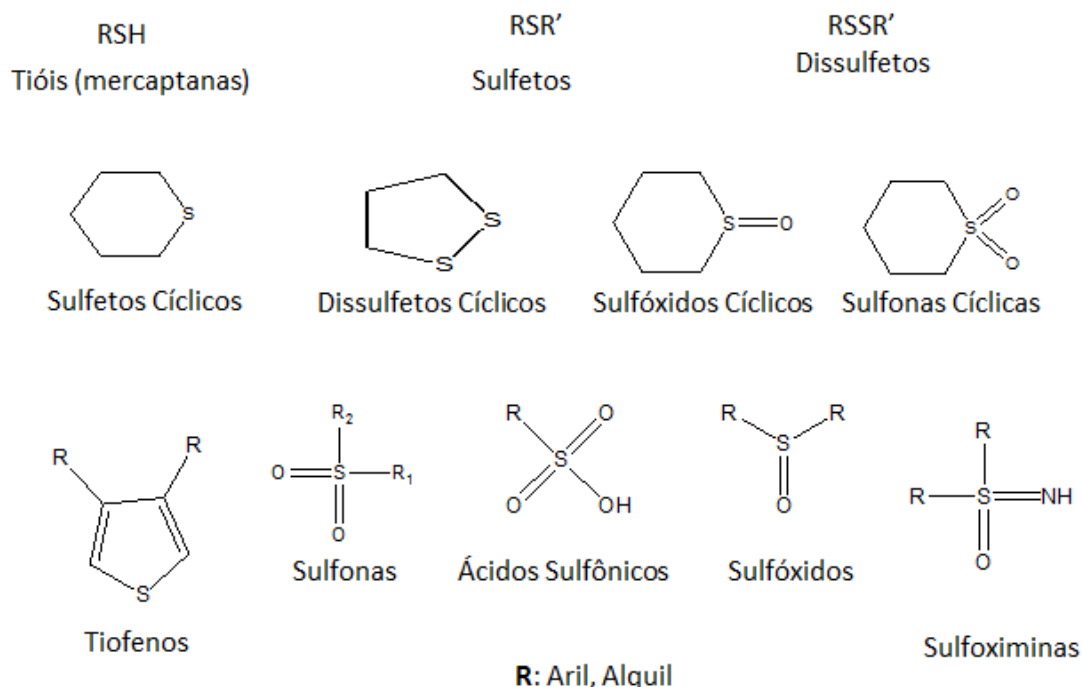
A presença desses compostos nos produtos de petróleo é bastante prejudicial, pois são responsáveis pela corrosividade e pelo envenenamento de catalisadores dos processos de transformação. São tóxicos, produzindo por combustão óxidos de enxofre que são poluentes atmosféricos. Além disso, outros problemas causados são a diminuição da estabilidade dos combustíveis, deterioração da cor e odor desagradável. (SPEIGHT, 2001)

Os compostos de enxofre estão entre os mais importantes contaminantes, sendo este, o terceiro elemento de maior abundância encontrado no óleo bruto. (HEILLMANN, 2004; KELLY, 1994; OSTERMANN, 2002; SPEIGHT, 2001)

Mesmo estando presente em uma variedade de estruturas, as condições durante a formação e maturação de um reservatório pode provocar a existência preferencial de algumas formas. A tabela 2 abaixo mostra as principais formas de ocorrência, destacando-se as mercaptanas, os sulfetos e polissulfetos, tiofenos, alquilados, sulfóxidos, sulfonas, além de estruturas contendo hidrogênio e nitrogênio (Sulfiliminas), H₂S e enxofre elementar (SPEIGHT, 2001; OAE, 1977). Todas essas espécies podem se apresentar ainda na forma

de compostos alifáticos ou aromáticos, sendo em CAPs os compostos aromáticos a fração majoritária.

Tabela 2- Estrutura e nomenclatura dos principais compostos de enxofre encontrados no petróleo. (OAE, 1977)



Independente da forma em que se apresente (alifática ou aromática), os compostos de enxofre podem estar associados a três diferentes estados de oxidação:

- S²⁻: sulfetos, dissulfetos, tióis e tiofenos;
- S²⁺: sulfóxidos;
- S⁴⁺: Sulfonas, ácidos sulfônicos e sulfoximinas.

Portanto, a especiação química de enxofre em CAPs envolvem tanto o seu estado de oxidação (especiação redox) quanto as suas formas de ligação (especiação físico-química).

A conversão do SO₂ e SO₃ durante a combustão e posterior reação com a água, leva a formação de ácido sulfúrico, que é responsável pela corrosão de equipamentos e pela chuva ácida. (SPEIGHT, 2001)

Na gasolina, por exemplo, compostos de enxofre causam a corrosão de partes do motor e pistões, acúmulo de depósitos além de retardar o desempenho de conversores catalíticos. No caso do diesel, a presença de

compostos sulfurados, além de aumentar o desgaste do motor, contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que pode causar diversos danos ao veículo e emissão de particulados. Já para os combustíveis de uso industrial, como óleos e lubrificantes, um alto conteúdo de compostos de enxofre reduz a resistência à oxidação, aumenta a deposição de sólidos e agrava a emissão de particulados. (SPHEIGHT, 2001)

Os compostos sulfurados estão distribuídos nos produtos derivados do petróleo de maneira que a proporção aumenta de acordo com o aumento do ponto de ebulição. Frações com ponto de ebulição mais alto contêm mais compostos de enxofre e, além disso, de maior peso molecular (SPHEIGHT, 2001). Sendo um importante aspecto do processo de refino, um alto conteúdo de compostos sulfurados em produtos de petróleo é considerado nocivo, sendo importante a remoção ou a conversão dos mesmos para outras formas menos prejudiciais. (SAMPANTHAR, 2006)

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da resolução nº 65, de 09/12/2011, DOU 12/12/2011 estipula os teores máximos de enxofre para o óleo diesel. Segundo a Resolução, a partir de 1º janeiro de 2013 os óleos S50 (50 ppm de enxofre) serão substituídos pelos S10 (10 ppm de enxofre) nas regiões metropolitanas e a partir de 1º de janeiro de 2014 os óleos S1800 (1800 ppm de enxofre) serão substituídos pelos S500 (500 ppm de enxofre) nas regiões de interior. Quanto a gasolina, de acordo com a resolução nº 38, de 09/12/2009, DOU 10/12/2009 estipula que a partir de 1º de janeiro de 2014 o teor de enxofre não pode ultrapassar os 50 ppm. (ANP)

Enfim, é de fundamental importância a determinação de compostos de enxofre no petróleo e derivados, sendo uma etapa importante do processo produtivo. Além das regulamentações, a qualidade e o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Sendo a determinação de enxofre no petróleo de interesse nas áreas industrial e econômica, a química analítica é de fundamental importância para a identificação e quantificação destes compostos. (HEILLMANN, 2004; KELLY, 1994)

4.5- Envelhecimento de CAPs

O envelhecimento do CAP ocorre principalmente de duas formas: perda de peso por volatilização e oxidação. Essas propriedades são diferentes para asfaltos de diferentes fontes. Outros fatores como a temperatura, os efeitos da luz, água e reações químicas com agregados, também contribuem para este processo. O envelhecimento altera características físicas, químicas e reológicas do CAP, que estão diretamente relacionadas com o desempenho do mesmo. (SIDDIQUI, 1999^a; SILVA, 2005;)

De acordo com LUCENA (2004) e ZHANG (2011), bons CAPs devem ter uma quantidade balanceada de moléculas polares e apolares, o que leva a homogeneidade do mesmo. As ligações existentes entre as moléculas polares de um asfalto são fracas, logo podem ser quebradas pela ação do calor e forças de cisalhamento. Além disso, segundo SIDDIQUI (1999a), este equilíbrio desempenha um papel fundamental nas propriedades de envelhecimento e desempenho do asfalto e que qualquer desequilíbrio na química dessa mistura pode alterar a qualidade do mesmo.

A temperatura utilizada desde a produção até a aplicação tem uma grande influência sobre o fluxo, fragilidade e consistência do CAP (WHITEOAK, 1990). Como o CAP é composto por hidrocarbonetos muito grandes, a temperatura gradualmente muda sua composição física e química a partir de semi-sólido para líquido. Assim, o envelhecimento ou oxidação do CAP é um dos principais parâmetros utilizados para a caracterização das propriedades dos asfaltos. (SIDDIQUI, 1999b)

Segundo WHITEOAK (1990), o grau de oxidação depende fortemente da temperatura, superfície, tempo de exposição ao ar e da espessura da película do ligante asfáltico. Para cada 10°C de aumento da temperatura do ligante asfáltico, acima dos 100°C, a taxa de oxidação dobra. Além disso, o endurecimento devido à oxidação é considerado a principal causa de envelhecimento do ligante asfáltico.

As mudanças que ocorrem na composição do asfalto durante o envelhecimento, originam mudanças na química dos grupos funcionais e, portanto nas propriedades reológicas do CAP. Características como viscosidade e ponto de amolecimento aumentam, diminuindo em contrapartida a penetração.

(AL-DOBOUNI, 2008; LEE, 2008; LUCENA, 2004; SIDDIQUI,1999a; ZHANG 2010)

A figura 3 mostra o índice de envelhecimento do ligante asfáltico que é representado pela razão η_a/η_o , onde η_a representa a viscosidade em uma dada condição de envelhecimento e η_o representa a viscosidade inicial. De acordo com a figura, o envelhecimento do ligante asfáltico ocorre em três etapas: a primeira, de maior impacto, ocorre durante o processo de usinagem e representa cerca de 60% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; a segunda se dá durante a usinagem (mais comum em usinas americanas de grande porte, não no Brasil), transporte, espalhamento e compactação representando cerca de 20% do envelhecimento total; na terceira etapa, o envelhecimento ocorre durante a vida útil do revestimento devido à ação do meio ambiente e representa cerca de 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante asfáltico. (WHITEOAK, 1990)

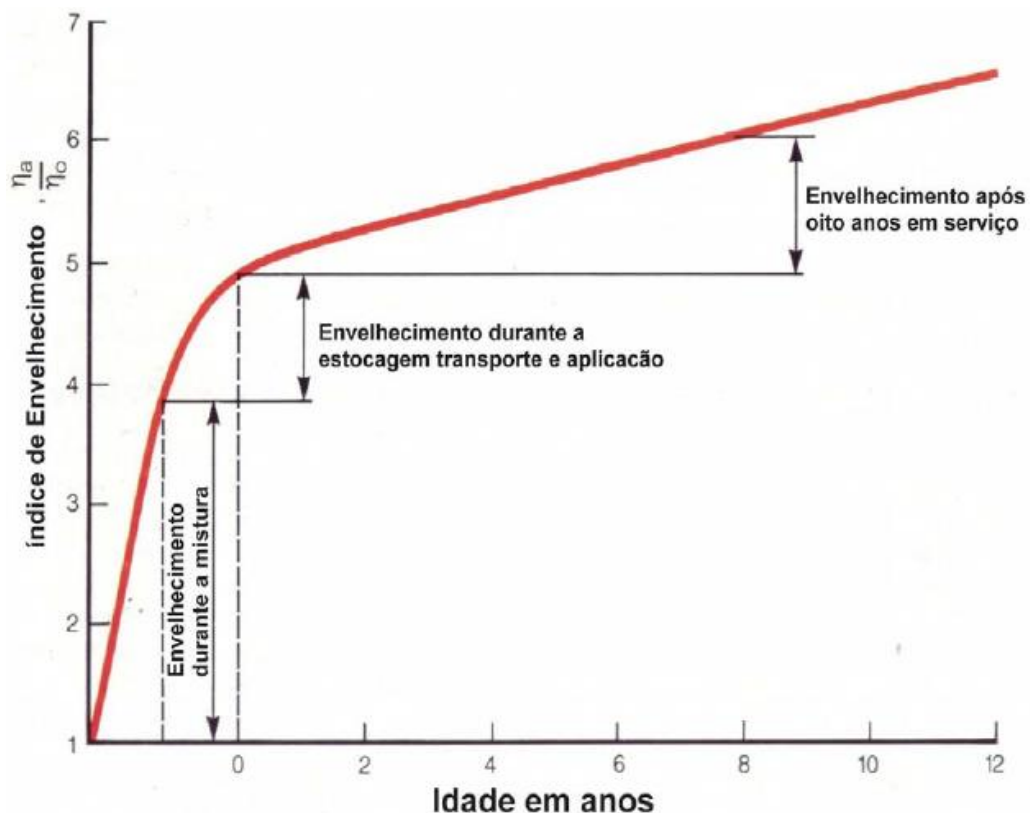


Figura 3- Índice de envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e utilização do pavimento. (WHITEOAK, 1990)

Além disso, há de se ressaltar que a primeira alteração propriamente dita da estrutura química do ligante asfáltico após a sua produção pode ocorrer já durante a sua estocagem, mas em menor grau, pois a superfície exposta ao ar no tanque é pequena em relação à massa total do produto. (TONIAL, 2001)

Quanto à maltenos e asfaltenos, o envelhecimento/oxidação leva a uma diminuição de maltenos e a um aumento de asfaltenos. Nos maltenos, os saturados se mantêm praticamente constantes, podendo diminuir um pouco; já os aromáticos diminuem, ocorrendo uma oxidação parcial que os transformam em resinas; no caso das resinas, também ocorre um aumento, mas as frações mais pesadas são oxidadas transformando-se em asfaltenos. (SIDDIQUI, 1999b; ZHANG, 2011)

O aumento dos asfaltenos se deve ao aumento dos grupos funcionais polares, como por exemplo, carbonilas, sulfóxidos e sulfonas que estão diretamente relacionados ao aumento da viscosidade do mesmo. (SIDDIQUI, 1999a; ZHANG, 2011; SILVA, 2005)

Existem métodos laboratoriais para simular o envelhecimento do asfalto de maneira mais próxima possível da realidade. Estes métodos são descritos a seguir.

4.5.1- Envelhecimento do CAP a curto prazo

O método mais utilizado para simular e quantificar o efeito do envelhecimento na usinagem é o teste em estufa de filme fino rotativo – RTFOT (ASTM D 2872). É o ensaio das especificações brasileiras, européias e americanas. O ensaio simula a usinagem a quente. Nele, a estufa é de filme rotativo. O teste avalia o efeito de calor e de ar em uma película rotativa de ligante por 85 minutos a 163°C. Neste ensaio 35 gramas de amostra são colocados em cada cilindro de vidro que com aquecimento e rotação forma um filme fino na parede interna do cilindro RTFOT. O método foi desenvolvido na Califórnia nos anos 60, e o tempo e a temperatura de envelhecimento foram selecionados para simular o envelhecimento que ocorre em um típico lote de estrada operado a aproximadamente 150°C. O ensaio do RTFOT é conduzido a 163°C, uma temperatura muito próxima dos 150°C. O resíduo do RTFOT é usado para simular as condições do ligante logo após a aplicação do ligante no

pavimento. Os efeitos são determinados correlacionando-os com algumas propriedades, antes e depois do RTFOT, que podem ser viscosidade a 60°C, ductilidade, penetração a 25°C e ponto de amolecimento. (YAMAGUCHI, 2005)

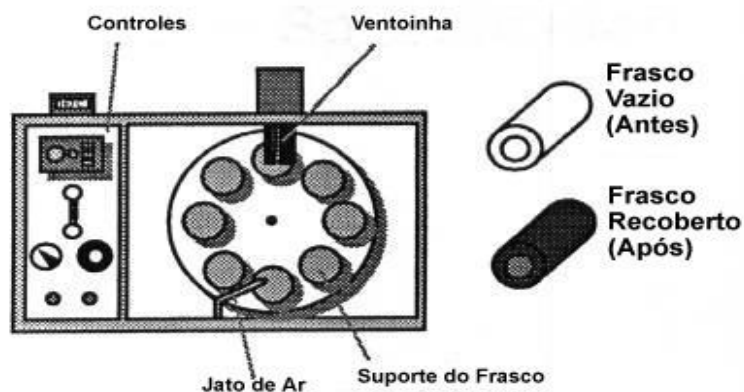


Figura 4- Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).

4.5.2- Envelhecimento do CAP a longo prazo

Atualmente, o envelhecimento em serviço simulado nos EUA é efetuado num vaso de pressão, PAV (ASTM 6521), que é realizado a temperaturas de 90 ou 100°C, por 20 horas com pressão de ar igual a 2,1 MPa conforme Figura 2. Para poder simular o envelhecimento a longo prazo que ocorre no ligante já compactado em serviço de pavimentação, que ocorre primeiramente na temperatura superior do pavimento, foi estabelecido um procedimento de envelhecimento acelerado, que pode ser feito em laboratório aumentando a temperatura de envelhecimento ou aumentando a disponibilidade de oxigênio. O vaso de envelhecimento sob pressão (PAV) faz os dois. O tempo e a temperatura de envelhecimento foram selecionados como um compromisso entre a necessidade de reduzir o tempo de envelhecimento por uma questão de produtividade e para minimizar a temperatura de modo que a química do procedimento acelerado se assemelhe a química do envelhecimento a longo prazo. Realizado após passagem da amostra na estufa RTFOT, empregando 50 gramas de amostra envelhecida no RTFOT e colocando-a numa placa dentro do vaso sob pressão de ar com temperatura controlada. (YAMAGUCHI, 2005)



Figura 5- Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a longo prazo (PAV).

4.5.3- Envelhecimento do CAP por radiação UV (longo prazo)

Na busca por um ensaio de envelhecimento que simule as condições do ligante já em serviço no pavimento, foi desenvolvido no Laboratório Central de Pontes e estradas da França – LCPC uma metodologia de envelhecimento de filme de ligante asfáltico submetido à radiação ultravioleta – UV no *weatherometer* (equipamento que simula intemperismo em películas delgadas de tintas). Esta metodologia mostrou que os ligantes se oxidam mais pela atuação do UV do que pelo aumento da temperatura. Yamaguchi estudou os efeitos solares na degradação do ligante em função de diferentes espessuras do filme submetido a radiação num equipamento denominado SUNTEST da Atlas que simula radiação solar através de lâmpada de xenônio e filtro especial, mostrado na figura 3. A intensidade de exposição é de 78 W/m^2 no comprimento de onda na faixa de 300 a 400 nm. A luz foi irradiada por 48 horas a 60°C (temperatura superficial do pavimento) em dose de ultravioleta de $13,4 \text{ MJ/m}^2$ que corresponde a exposição ambiente no Japão por 1 a 2 meses (33). (YAMAGUCHI, 2005)

Este método não é normalizado, mas se emprega no CENPES, as condições de ensaio e o equipamento usado no Japão. O ensaio é realizado após passagem da amostra na estufa RTFOT, empregando 40 gramas de amostra envelhecida no RTFOT e colocando-a numa placa de modo que a espessura do filme seja 0,5mm. (YAMAGUCHI, 2005)



Figura 6- Simulador de envelhecimento UV geralmente adaptado para o uso em asfaltos.

Neste trabalho, serão estudadas as alterações das frações do asfalto e dos compostos sulfurados nestas frações fazendo a correlação com o processo de envelhecimento de curto prazo, de longo prazo e por radiação UV.

5- MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas no decorrer do trabalho foram fornecidas pelo CENPES/PETROBRAS, possuindo uma identificação própria, que neste trabalho serão simplificadas e numeradas de 1 a 23. Para o teste com o envelhecimento, foram utilizadas 6 destas amostras, para cada tipo de envelhecimento (RTFOT, PAV e SUNTEST): amostras 1, 2, 3, 4, 6 e 21.

5.1- Instrumentação

- Balança analítica: Shimadzu BL 320 H, capacidade 320g, precisão 0,001g.
- Rotaevaporador: Buchi R-124
- Bomba de vácuo: Tecnal TE-058
- Banho recirculante com controle de temperatura: Julabo U3
- Chapas de aquecimento com agitação: Fisatom
- Ultra-som (Thornton) potência 200W.
- Estufa: Quimis

5.2- Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram da marca Sigma &Aldrich e Vetec. Além disso, foi utilizada água destilada e purificada em sistema Milli-Q (resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) para os procedimentos.

Reagentes para o fracionamento do asfalto em maltenos e asfaltenos

- Isooctano grau HPLC

Reagentes para o fracionamento de asfaltenos em maltenos em FA, FB e FN:

- benzeno p.a.
- ciclohexano p.a.
- éter etílico p.a.
- metanol p.a.
- pentano p.a.
- propanol p.a.

- propilamina p.a.
- solução NaOH 1mol L⁻¹
- solução HCl 1mol L⁻¹
- resinas de troca iônica MP-1 (aniônica) e MP-50 (catiônica) da marca BioradLaboratories (Richmond, CA, USA), com tamanho da partícula de 200-400 mesh (37-75 µm).

Ainda foram utilizados Tolueno grau técnico (para lavagem) e Tolueno P.A.

5.3- Métodos para o fracionamento do Asfalto

5.3.1- Separação do Asfalto em Maltenos e Asfaltenos

A separação do Asfalto em Maltenos e Asfaltenos é a primeira etapa do fracionamento e foi realizada de acordo com a ASTM D4124. Esta norma, além de separar o Asfalto em Maltenos e Asfaltenos, separa os Maltenos em mais três subfrações denominadas saturados, aromáticos naftênicos e aromáticos polares.

De acordo com a norma, o solvente de separação utilizado é o isooctano grau HPLC. Os seguintes passos foram realizados para a separação em duas frações:

- a) Primeiramente, foi realizada a pesagem da amostra e a sua transferência para o erlenmeyer do equipamento de refluxo. O aparato de refluxo, como mostra a figura 7, foi montado de acordo com a descrição da ASTM D4124. Para cada grama de amostra foram adicionados 100mL de isooctano, que é o solvente de separação utilizado por esta norma. Juntamente com a amostra e o solvente foi colocada uma barra de agitação magnética;

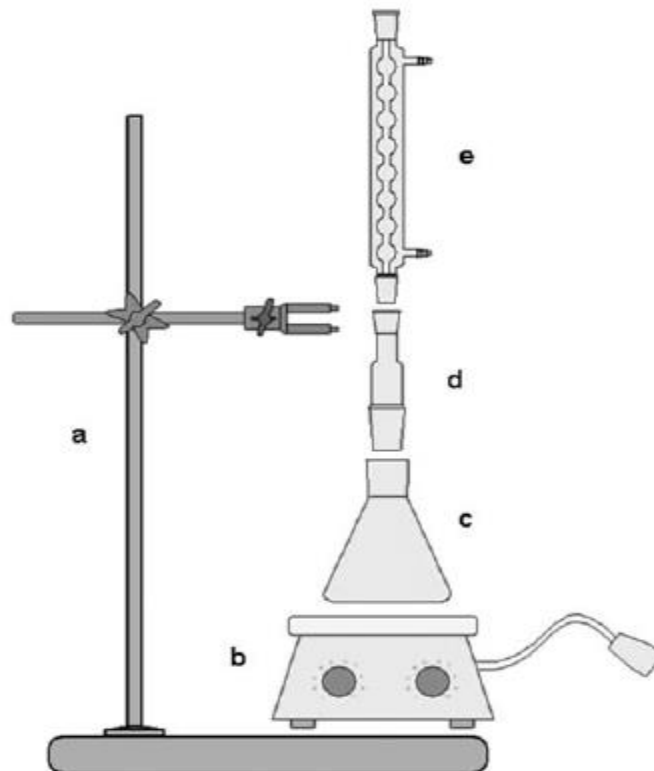


Figura 7- Aparato de separação para maltenos e asfaltenos: a) suporte universal; b) chapa de aquecimento com agitação; c) erlenmeyer d) adaptador-redutor; e) condensador de bolas.

- b) Em seguida, aqueceu-se lentamente a solução até ser observado o começo do refluxo. A temperatura da solução foi mantida perto do ponto de ebulição do isooctano (99°C). Uma vez iniciado o refluxo, começou-se a agitar a solução moderadamente. Manteve-se essa agitação por 1 ou 2 h, ou até nenhuma evidência visual de asfalto aderido. Uma vez dissolvido, agitou-se a solução por mais 1 h;
- c) Passado esse tempo, foi desligado o aquecimento, deixou-se a solução esfriar com agitação, sendo que, depois de resfriada foi agitada por mais 2 h. Posteriormente, foi retirado o condensador, tapada a amostra e deixada em repouso por mais 2 h antes da filtragem. Durante a etapa de agitação, o condensador deve ser lavado de cima para baixo com 10 a 20 mL de isooctano;
- d) Após esse tempo, a solução é filtrada à vácuo. Imediatamente, adicionam-se aproximadamente 100 mL de isooctano no erlenmeyer

com a finalidade de lavar os asfaltenos que ainda permaneceram aderidos as paredes do mesmo, colocando novamente em refluxo com agitação e aquecimento por 30 minutos, permitindo que a solução esfrie por 1 a 2 h. Filtrar novamente a solução como descrito anteriormente. No final do processo de filtração, lavar a torta de asfaltenos até que o líquido (isooctano) saia incolor;

- e) O filtrado representa os maltenos que são solúveis nos n-alcenos, sendo que neste procedimento foi utilizado como solvente de separação o isooctano. O que ficou no funil representa os asfaltenos, também denominados insolúveis;
- f) Foi obtido a amostra de asfaltenos, pesou-se para a balanço de massas e armazenou-se em frasco com tampa;
- g) Os maltenos, filtrado obtido, foram rotaevaporados até a secagem para eliminar o solvente proveniente do procedimento de separação.

O fluxograma da figura 8 ilustra todas as etapas de separação de maltenos e asfaltenos:

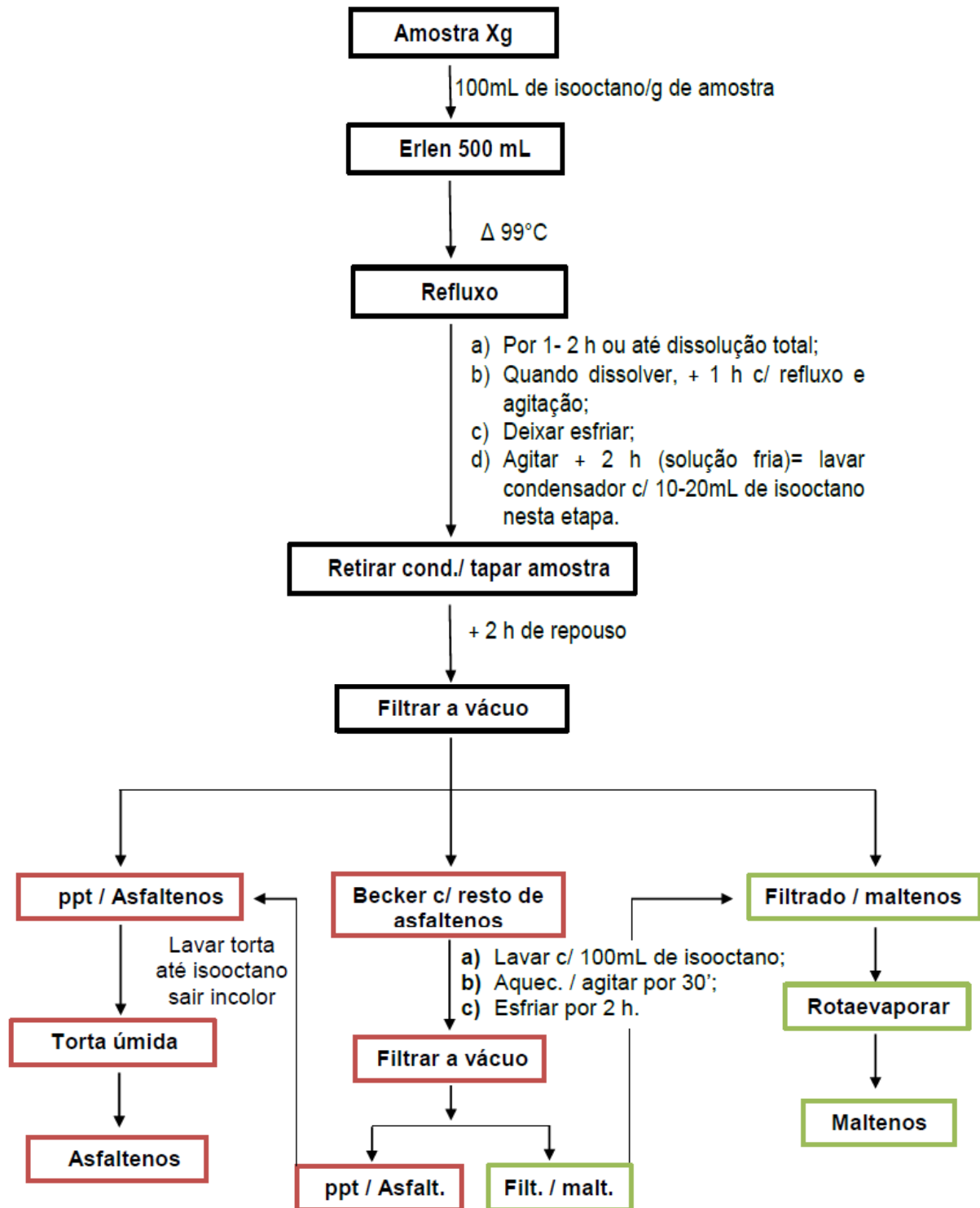


Figura 8- Fluxograma de separação do asfalto em maltenos e asfaltenos de acordo com a ASTM D 4124.

A soma total das frações maltênica e asfáltica deve equivaler à massa inicial de asfalto utilizada.

As amostras de maltenos e asfaltenos, obtidas na separação, foram armazenadas e diluídas em ciclohexano para a segunda etapa de separação em frações ácidas, básicas e neutras.

5.3.2- Separação de Maltenos e Asfaltenos em frações ácidas, básicas e neutras a partir de resinas de troca iônica.

A segunda etapa consiste na separação das amostras de maltenos e asfaltenos em três subfrações (ácidas, básicas e neutras), com a utilização de resinas de troca iônica MP-1 (aniônica) e MP-50 (catiônica).

A separação das frações de asfalto foi otimizada de acordo com a metodologia de Green (GREEN, 1984), sendo que foi feita uma aplicação do método para a caracterização das frações de asfalto em relação aos compostos de enxofre. O método é dividido em duas etapas, sendo para maltenos e asfaltenos os procedimentos um pouco diferentes.

Num primeiro momento, faz-se a limpeza e ativação das resinas de troca iônica, MP-1 e MP-50, que foi elaborada através da utilização de uma sequência de solventes, tornando-as adequadas para um fracionamento eficaz e reproduzível.

Foram utilizadas diferentes quantidades de resinas para amostras de maltenos e asfaltenos. Inicialmente pesou-se 10 g de resina catiônica e aniônica em separado para a utilização com maltenos e 5 g de resina catiônica e aniônica para a utilização com asfaltenos. Como mostra a tabela 3 abaixo, os passos de 1 a 6 foram realizados em funil de Buchner e os passos 7 e 8 em extrator Soxhlet, com atmosfera de N₂.

Tabela 3- Sequência de solventes para limpeza e ativação das resinas de troca-iônica.

Ordem	Reagentes	Volume (mL) para maltenos	Volume (mL) para asfaltenos
1	HCl 1 mol/L	25	12
2	Água Milli-Q	25	12
3	NaOH 1 mol/L	25	12
4	Água Milli-Q	25	12
5	1:1 Propanol: Água Milli-Q	25	12
6	Propanol	25	12
7	Éter Etílico	Soxhlet 24 h (N ₂)	Soxhlet 24 h (N ₂)
8	Pentano	Soxhlet 24 h (N ₂)	Soxhlet 24 h (N ₂)

OBS: As sequências de solventes descritas na tabela são para a ativação de resinas aniônicas. Para as resinas catiônicas inverte-se as etapas 1 e 3.

Após a ativação, as resinas de troca iônica fortemente ácida (MP-1) e fortemente básica (MP-50) são armazenadas em ciclohexano para evitar contato com CO₂ do ar e ao abrigo da luz (frasco âmbar).

A próxima etapa consiste no empacotamento das colunas, utilizadas como suporte, para o fracionamento das amostras. As colunas utilizadas foram confeccionadas de duas a duas com dimensões de 0,9 x 74 cm de vidro pyrex, que se encaixam através de juntas esmerilhadas, recobertas com jaqueta d'água. Na extremidade inferior de cada coluna foi inserida lã de vidro para evitar a perda de resinas durante os ensaios, devido a sua pequena granulometria. A figura 9 ilustra os modelos de colunas utilizadas no processo de separação.

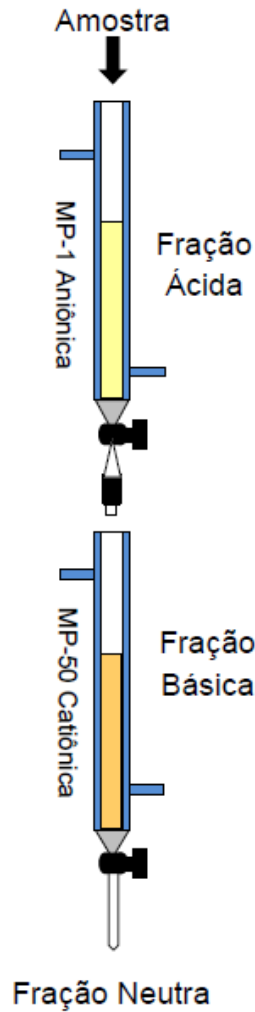


Figura 9- Colunas utilizadas no processo de separação.

A separação das amostras de maltenos e asfaltenos foi adaptada com diferentes etapas devido às características distintas das mesmas, principalmente dos asfaltenos. O procedimento abaixo descreve o empacotamento das colunas e fracionamento das amostras:

5.3.2.1- Maltenos

- a) Foram empacotadas separadamente as colunas com as resinas catiônica e aniônica com o auxílio de ciclohexano e ultrassom. As resinas já ativadas e armazenadas em frasco âmbar anteriormente, foram adicionadas em pequenas quantidades com o auxílio de pipeta pasteur. Nesta etapa, as colunas estão com a parte inferior imersa em banho ultra-sônico para melhorar o empacotamento das mesmas;

- b) Condicionaram-se as colunas com 160 mL de ciclohexano mantendo-as aquecidas a 40°C com banho termostatizado e água recirculante até o final do fracionamento;
- c) Conectaram-se as colunas, na parte inferior a coluna com resina catiônica e na parte superior a coluna com resina aniônica, e adicionou-se a amostras de maltenos previamente solubilizada em ciclohexano;
- d) Eluiu-se ambas as colunas com 100 mL de ciclohexano (recolheu-se o eluído);
- e) Desconectaram-se as colunas e adicionou-se 20 mL de ciclohexano na coluna catiônica;
- f) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante “d” e “e”. Obteve-se a fração neutra;
- g) Nas colunas desconectadas, adicionou-se 10 mL de metanol e recolheu-se as alíquotas separadamente;
- h) Agregou se aos 10 mL de metanol obtidos em “g”, a resina da coluna aniônica, 10 mL de ácido fórmico e extraiu-se em Soxhlet por 10 horas com benzeno sob atmosfera de nitrogênio (as resinas foram colocadas em cartucho de papel filtro para a extração);
- i) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de “h”. Obteve-se a fração ácida;
- j) Agregou-se aos 10 mL de metanol obtidos em “g”, a resina da coluna catiônica, e extraiu-se por 10 horas com benzeno sob atmosfera de nitrogênio. Nesta etapa, deve-se adicionar 10 mL de propilamina em benzeno (1:2) em incrementos de 2 mL, em intervalos de 20 minutos;
- k) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de “j”. Obteve-se a fração básica.

A soma total das frações ácida, básica e neutra deve equivaler à massa de maltenos adicionada nas colunas no início do processo.

5.3.3.2- Asfaltenos

- a) Foram empacotadas separadamente as colunas com as resinas catiônica e aniônica com o auxílio de ciclohexano. As resinas já ativadas e armazenadas em frasco âmbar anteriormente foram adicionadas em pequenas quantidades com o auxílio de pipeta Pasteur.
- b) Condicionaram-se as colunas com 80 mL de ciclohexano mantendo-as aquecidas a 40°C com banho termostatizado e água recirculante até o final do fracionamento;
- c) Conectaram-se as colunas, na parte inferior a coluna com resina catiônica e na parte superior a coluna com resina aniônica, e adicionou-se a amostra de asfaltenos previamente solubilizada em ciclohexano;
- d) Eluiu-se ambas as colunas com 50 mL de ciclohexano (recolheu-se o eluído);
- e) Desconectaram-se as colunas e adicionou-se 10 mL de ciclohexano na coluna catiônica;
- f) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante “d” e “e”. Obteve-se a fração neutra;
- g) Nas colunas desconectadas, adicionou-se 10 mL de metanol e recolheu-se as alíquotas separadamente;
- h) Agregou se aos 10 mL de metanol obtidos em “g”, a resina da coluna aniônica, 10 mL de ácido fórmico e extraiu-se em Soxhlet por 10 horas com benzeno sob atmosfera de nitrogênio (as resinas foram colocadas em cartucho de papel filtro para a extração);
- i) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de “h”. Obteve-se a fração ácida;
- j) Agregou-se aos 10mL de metanol obtidos em “g”, a resina da coluna catiônica, e extraiu-se por 10 h com benzeno sob atmosfera de nitrogênio. Nesta etapa, deve-se adicionar 10 mL de propilamina em benzeno (1:2) em incrementos de 2 mL, em intervalos de 20 minutos;
- k) Evaporou-se e pesou-se a fração resultante de “j”. Obteve-se a fração básica.

A soma total das frações ácida, básica e neutra deve equivaler à massa de asfaltenos adicionada nas colunas no início do processo. A figura 10 ilustra esquematicamente o processo de separação descrito anteriormente.

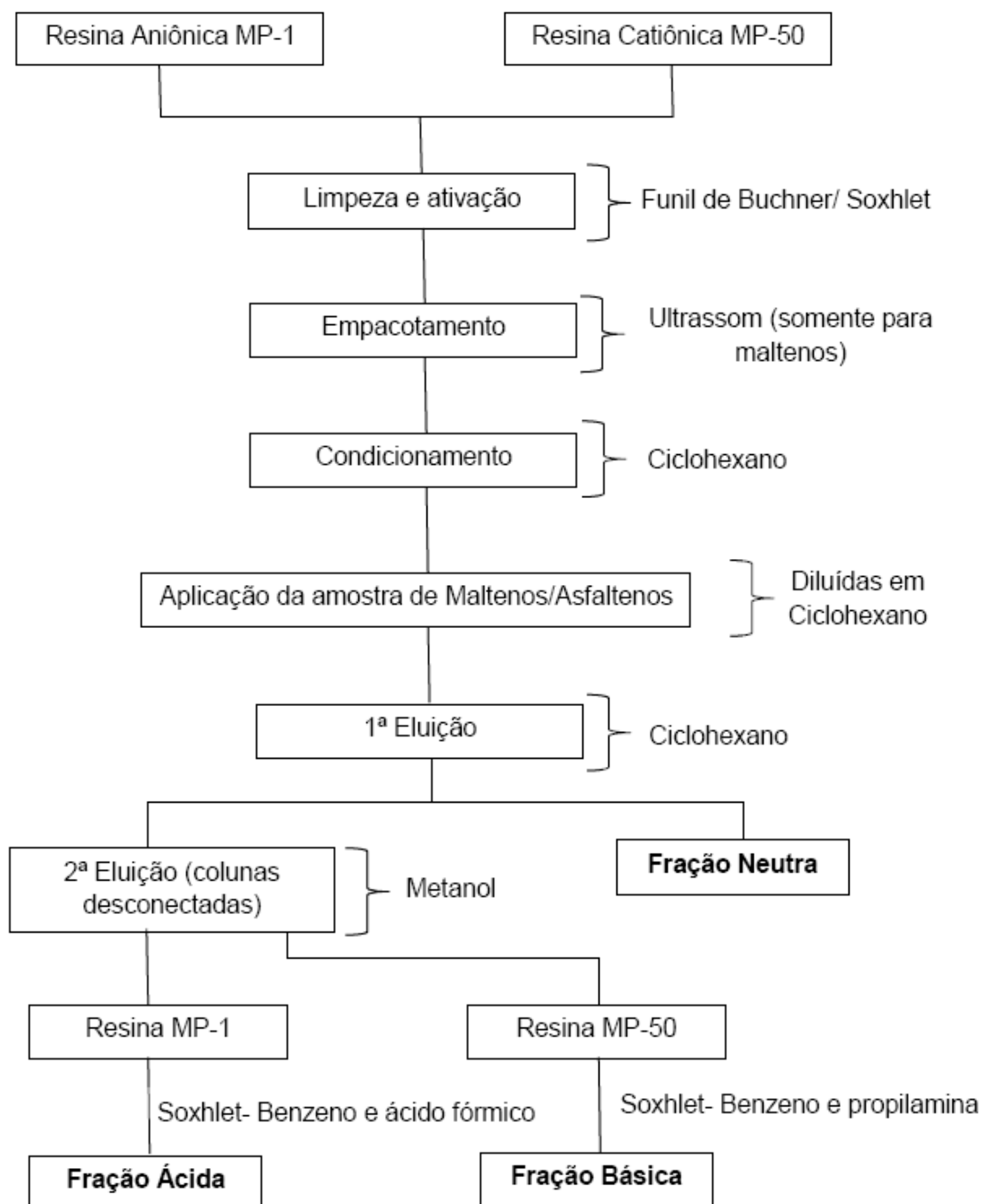


Figura 10- Esquema de fracionamento de maltenos e asfaltenos.

6- RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1- Métodos de separação dos CAPs

Na primeira etapa, fez-se a separação da amostra virgem em maltenos e asfaltenos, de acordo com a ASTM D-4124 (método Corbert). Este método faz a separação do asfalto em quatro frações: asfaltenos e maltenos (saturados, naftênicos aromáticos e polares aromáticos). Os polares aromáticos também são denominados de resinas. Como o objetivo da primeira etapa era apenas a separação em maltenos e asfaltenos foi realizada apenas uma parte do processo de separação descrito na norma, sendo desprezada a parte que separa os maltenos em mais três subfrações.

Para a segunda etapa, onde foi realizada a separação de maltenos e asfaltenos em frações ácida, básica e neutra, utilizou-se o método descrito por Green (GREEN, 1984). Este método descreve a separação da amostra bruta nessas três subfrações. Sendo assim, foi necessário adequá-lo para a utilização com maltenos e asfaltenos obtidos do asfalto bruto.

Para as amostras de maltenos, não houve maiores problemas, sendo adequado o método proposto por Green (GREEN, 1984); já para asfaltenos, foram feitas algumas alterações uma vez que o método proposto precisava ser adequado às características da amostra. Como se observa nas figuras 11, maltenos e asfaltenos possuem características bem distintas. Os maltenos são em forma de uma “pasta”, bastante semelhantes ao asfalto bruto; já os asfaltenos são sólidos quebradiços.

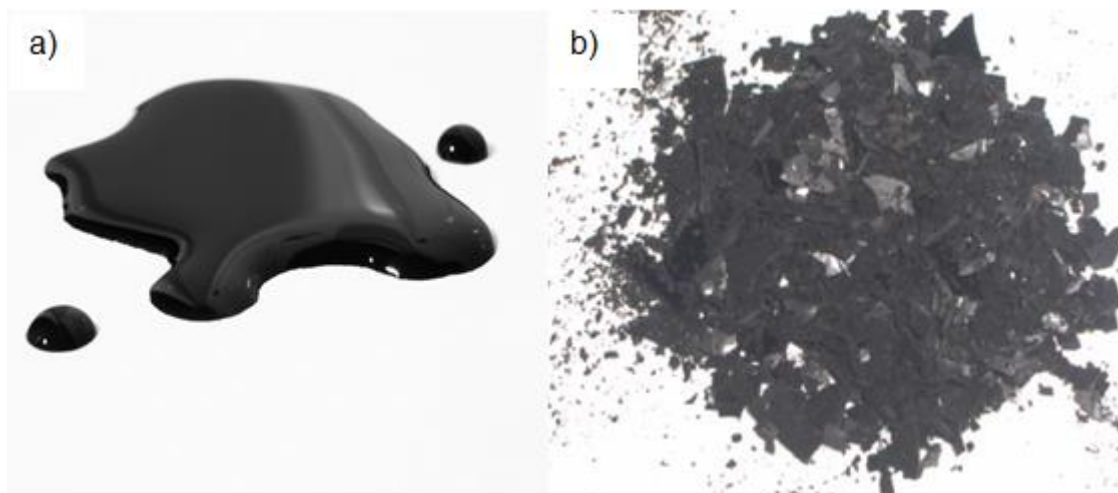


Figura 11- a) maltenos, b) asfaltenos.

Sendo o ciclohexano utilizado como solvente, havia a necessidade de dissolução de maltenos e asfaltenos no mesmo para posteriormente passá-los pelas colunas. Os asfaltenos, por serem conhecidos como os insolúveis em solventes apolares, tiveram um tratamento diferente dos maltenos, que solubilizaram bem. Para a solubilização de asfaltenos, foi utilizado um aquecimento rápido (em torno de 5 minutos) antes da passagem pelas colunas, aumentando assim a solubilidade das amostras tornando adequada a sua utilização. Além disso, foi utilizado empacotamento sem ultrassom, deixando a resina menos compactada na coluna. Por fim, outra modificação do método para asfaltenos foi a utilização de uma pressão positiva suficiente para facilitar a passagem da amostra pelas colunas. Esta pressão foi aplicada para todas as amostras apenas na primeira coluna (aniônica) de forma a alterar o mínimo possível o método original. Feitas estas modificações, aplicou-se o método em todas as amostras de asfaltenos.

6.2- Maltenos e Asfaltenos em CAP Virgem

Como mostra a tabela do Apêndice A na separação da amostra virgem observou-se um comportamento diferenciado no fracionamento das amostras em maltenos e asfaltenos e suas respectivas frações.

Com o fracionamento obteve-se uma quantidade significativamente maior de maltenos em relação aos asfaltenos, como já descrito por diversos autores. (LUCENA, 2005; SIDDIQUI, 1999b; ZHANG 2010,2011). A média de

asfaltenos obtidos foi de 12,7% em massa, sendo que a média de maltenos obtida foi de 90,6% para todas as 23 amostras virgens. O gráfico da figura 12 ilustra a percentagem média obtida através do fracionamento do CAP.

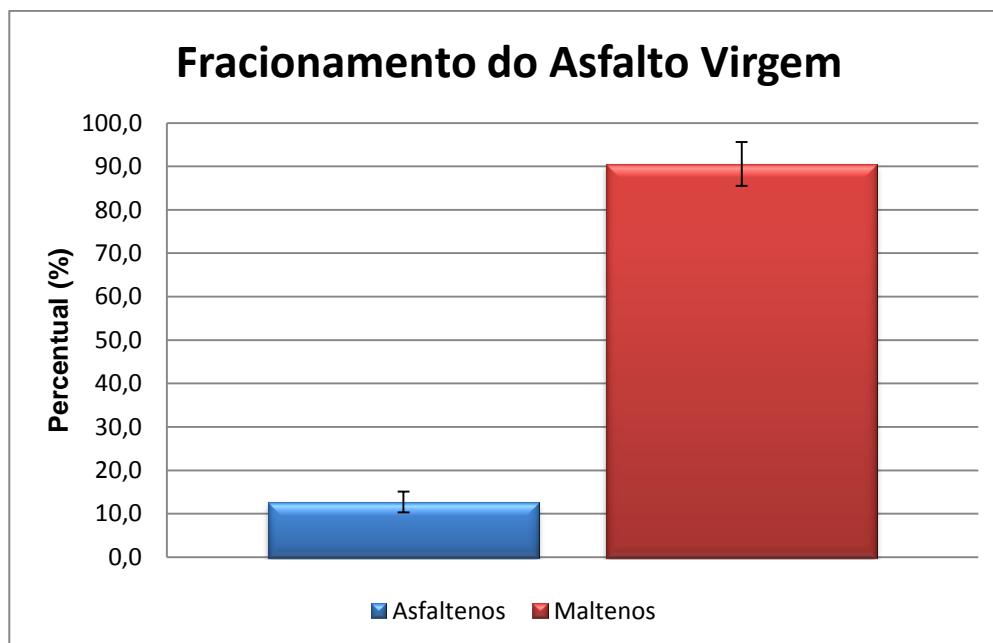


Figura 12- Percentagem média obtida de asfaltenos e maltenos a partir do fracionamento do CAP virgem (n=23).

De acordo com outros trabalhos já realizados (LUCENA, 2005; SIDDIQUI, 2009b; ZHANG 2010,2011) para a separação do asfalto em maltenos e asfaltenos, verifica-se que os asfaltenos podem constituir até 30% da amostra, sendo o restante, constituído por maltenos. Sendo assim, observa-se que as quantidades encontradas estão coerentes com a literatura.

No entanto, existem algumas variáveis importantes que podem influenciar muito no rendimento das separações, como a relação solvente/proporção de amostra, tipo de solvente utilizado e tempo de envelhecimento. (SPHEIGHT, 1984)

6.3- Distribuição de enxofre em compostos ácidos, básicos e neutros de maltenos e asfaltenos a partir de CAPs virgens

Utilizando o método proposto por Green (GREEN, 1984), para a especificação de enxofre, foram obtidas estruturas carregadas (positivamente e

negativamente) e estruturas neutras. As estruturas carregadas podem ser denominadas como sendo as frações mais reativas (SILVA, 2005), ou seja, mais suscetíveis a sofrer reações de oxidação, aglomeração, condensação, etc, reações estas, que levam ao envelhecimento do asfalto. (SIDDIQUI, 1999a)

Desta maneira, as frações ácidas e básicas são as frações mais reativas do asfalto, enquanto que as frações neutras são as frações menos reativas. O envelhecimento do asfalto está diretamente relacionado com as frações mais reativas (ácida e básica), ou seja, que se modificam por ação da temperatura ou mesmo oxidação, causando o envelhecimento do asfalto (SILVA, 2005). Como demonstrado no gráfico da figura 13, os maltenos são constituídos em sua maioria de fração neutra (menos reativa).

No fracionamento de maltenos e asfaltenos em frações ácida, básica e neutra, foi observada uma tendência semelhante quanto ao teor de enxofre nas suas respectivas frações. Em se tratando de maltenos (figura 13), observa-se que em todas as amostras estudadas os resultados obtidos das frações em ordem decrescente, são: fração neutra (fração menos reativa) > fração básica e fração ácida (frações mais reativas). A média das frações ácida, básica e neutra para as 6 amostras virgens de maltenos é demonstrada no gráfico da figura 13 onde é observado o comportamento descrito anteriormente. Apesar dos desvios observados, a fração neutra é a fração majoritária em maltenos, sendo as frações ácidas e básicas nitidamente inferiores mesmo quando somadas em relação à fração neutra. Esse comportamento foi observado para as 23 amostras estudadas considerando o balanço gravimétrico das frações ácida, básica e neutra (sem a medida específica de enxofre total).

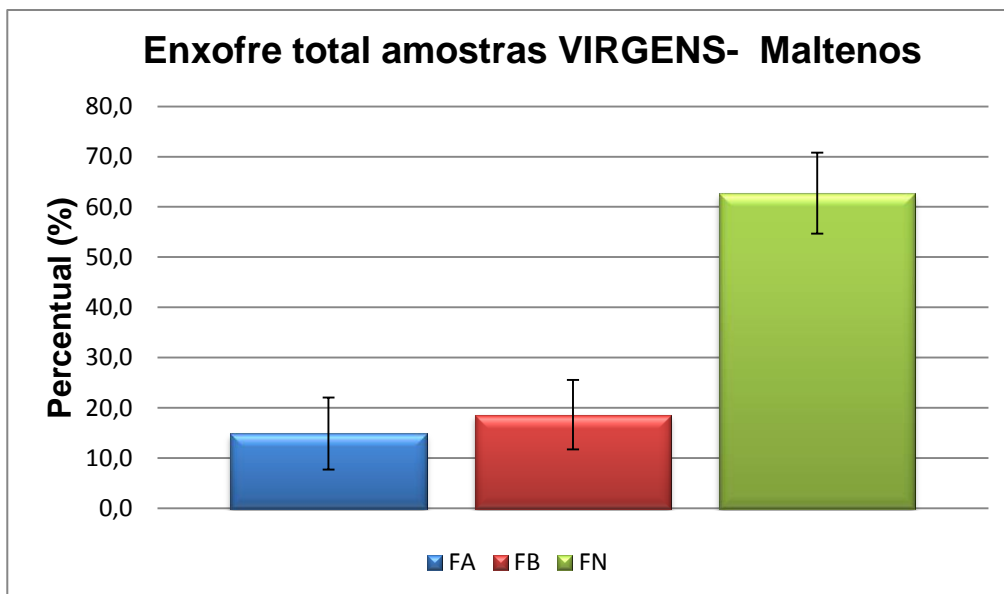


Figura 13- Percentual médio de enxofre em frações ácidas, básicas e neutras obtidas a partir de maltenos (n=6).

No caso dos asfaltenos (figura 14), observou-se uma semelhança em relação à maltenos na distribuição de compostos de enxofre: fração neutra (fração menos reativa) > fração básica e fração ácida (frações mais reativas). A média das frações ácida, básica e neutra para as 6 amostras virgens de asfaltenos é demonstrada no gráfico da figura 14, onde pode-se perceber que a soma de compostos sulfurados nas frações reativas é praticamente igual ao teor de compostos sulfurados na fração neutra. Apesar do desvio observado, observa-se uma clara tendência na distribuição dos compostos ácidos, básicos e neutros em asfaltenos. A comprovação desta distribuição foi favorecida pelo número de amostras estudadas (n = 6).

Ao contrário do que foi observado para maltenos, o comportamento em asfaltenos considerando o balanço gravimétrico (sem a medida de enxofre total) para as amostras estudadas (n=23) apresenta um teor maior de fração ácida e básica em relação à neutra (Apêndice A). Considerando que o simples balanço gravimétrico leva em conta outros compostos ácidos e básicos (nitrogenados e oxigenados), a tendência observada apenas para as frações sulfuradas pela medida de enxofre total no óleo obtido é muito mais seletiva e representa a especificação real de compostos de enxofre.

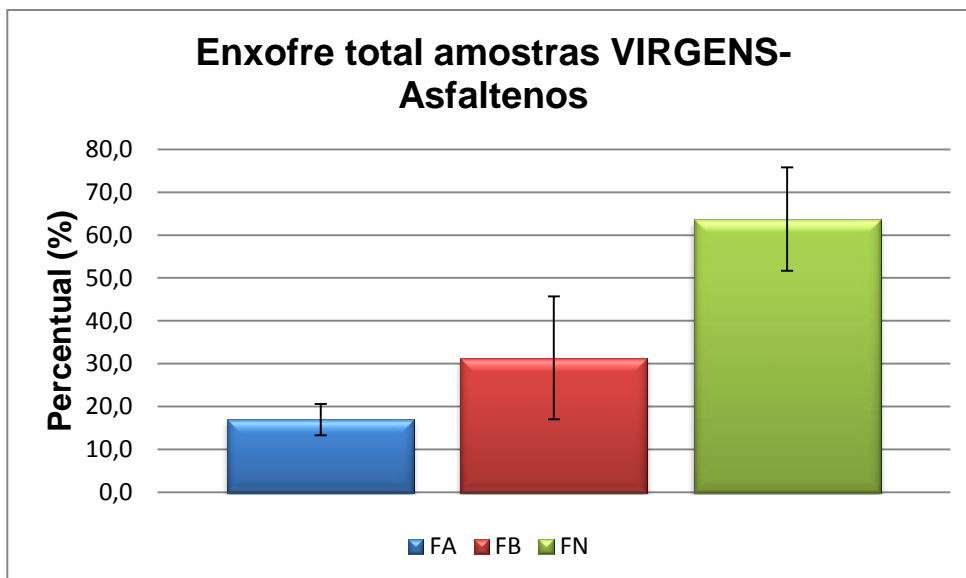


Figura 14- Percentual médio de enxofre em frações ácidas, básicas e neutras obtidas a partir de asfaltenos (n=6).

De acordo com os resultados das figuras 13 e 14, pôde-se entender o fato de asfaltenos apresentarem a maior porcentagem de espécies reativas do asfalto. (LIMA, 2008; QUINTERO, 2009; SILVA, 2005; SPEIGHT, 1984; SUGANO, 2011), aqui atribuídas a compostos de caráter ácido e básico.

Os compostos de caráter ácido e básico presentes em asfaltenos e maltenos apresentam em sua estrutura os heteroátomos enxofre, nitrogênio e oxigênio. Possíveis estruturas de caráter ácido contendo enxofre devem estar associadas principalmente a compostos tiofênicos, alifáticos e aromáticos carregados positivamente. Além do enxofre, a presença de nitrogênio nessas estruturas deve contribuir também para o caráter ácido desses compostos. (OAE, 1977)

A figura 15 ilustra os prováveis grupos funcionais de caráter ácido ligados a estruturas alifáticas, aromáticas e tiofênicas em maltenos e asfaltenos. Como se pode observar pelas estruturas, o caráter ácido pode estar associado diretamente ao heteroátomo enxofre, bem como à presença concomitante de enxofre e o heteroátomo nitrogênio na estrutura de cada composto isolado (OAE, 1977):

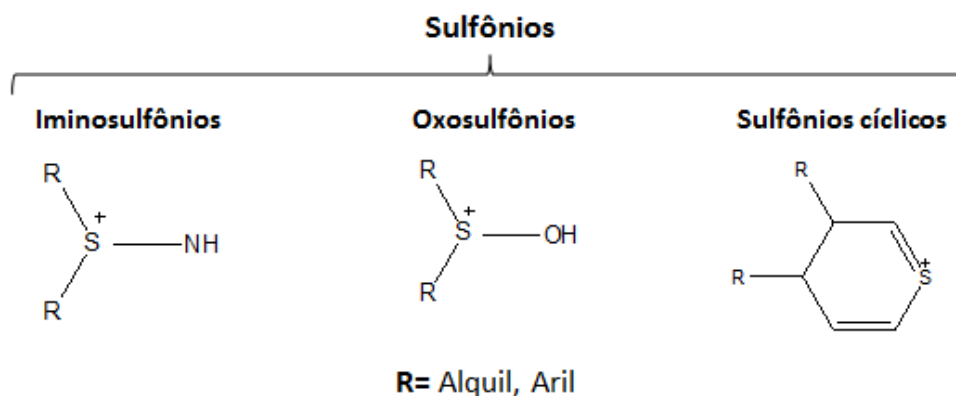
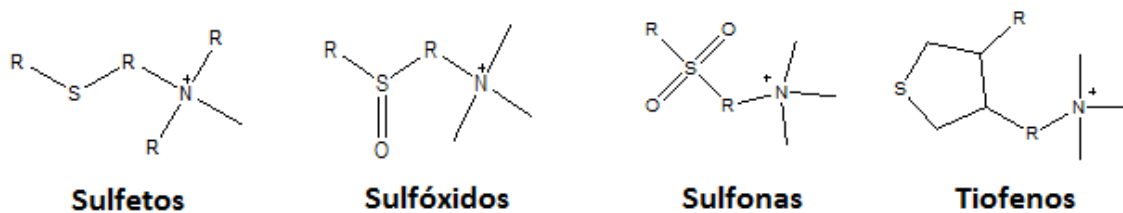


Figura 15- Estruturas representativas de compostos de caráter ácido em asfaltos.

Com relação a compostos de caráter básico, possíveis estruturas devem estar associadas principalmente a compostos tiofênicos, alifáticos e aromáticos carregados negativamente. Além do enxofre, a presença de nitrogênio e oxigênio nessas estruturas deve contribuir também para o caráter básico desses compostos.

A figura 16 ilustra os prováveis grupos funcionais ligados a estruturas alifáticas, aromáticas e tiofênicas em maltenos e asfaltos. Como se pode observar pelas estruturas, o caráter básico pode estar associado diretamente ao heteroátomo enxofre, bem como à presença concomitante de enxofre e os heteroátomos nitrogênio e oxigênio na estrutura de cada composto isolado. (OAE, 1977)

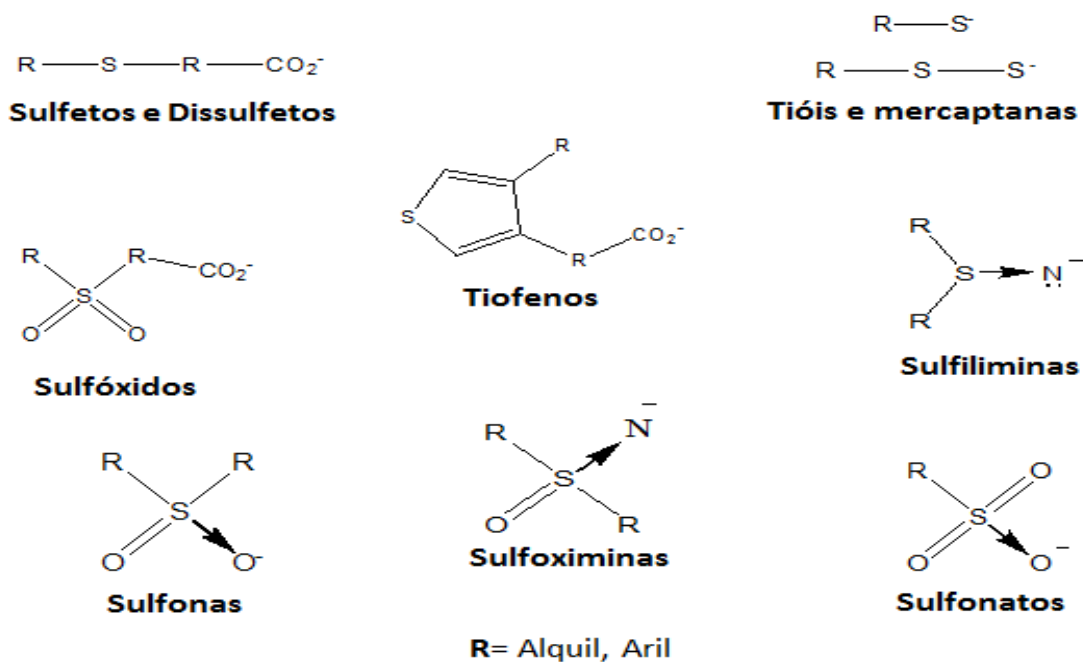


Figura 16- Estruturas representativas de compostos de caráter básico em asfaltos.

Além das estruturas apresentadas, espécies contendo enxofre e nitrogênio na estrutura e que apresentam caráter anfótero podem se apresentar em ambas as formas, dependendo do pH e do pKa de cada espécie. Assim, estruturas como a das sulfiliminas e sulfoximinas podem estar presentes em ambas as frações ácida e básica do asfalto dependendo da matriz asfáltica e das condições do meio, como mostra a figura 17. (OAE, 1977)

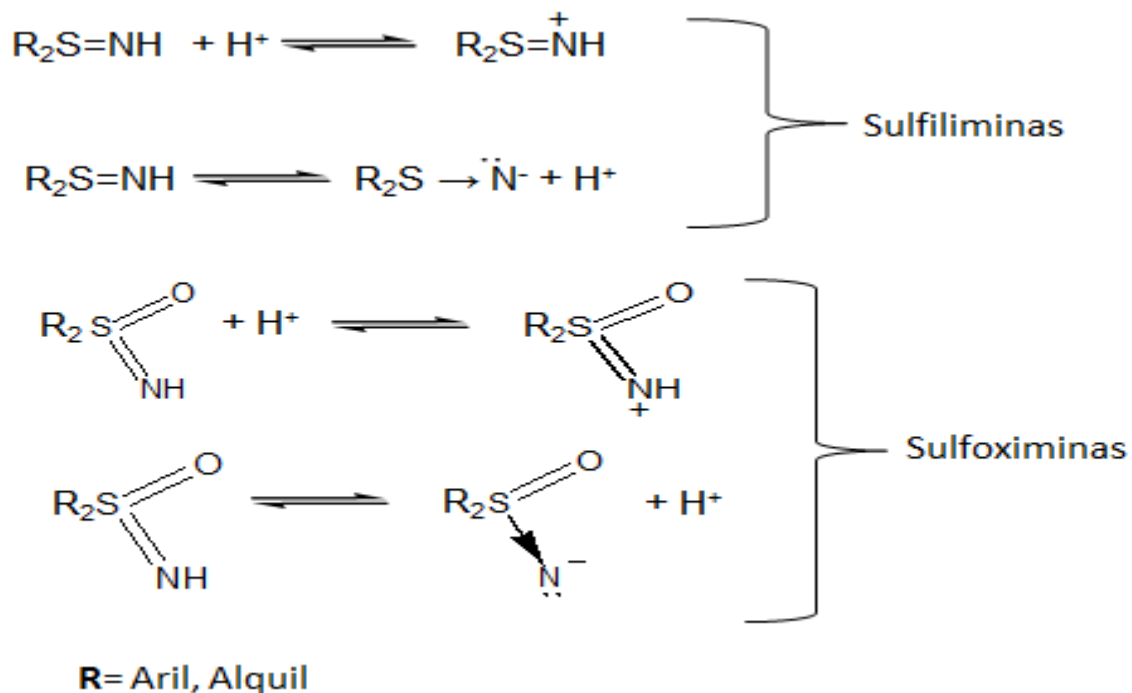


Figura 17- Prováveis estruturas anfóteras presentes no asfalto.

Da mesma forma, compostos de caráter ácido e básico podem ser protonados ou deprotonados e adquirirem majoritariamente a forma neutra, dependendo também do pH e das condições do meio, como mostra a figura 18 (OAE, 1977):

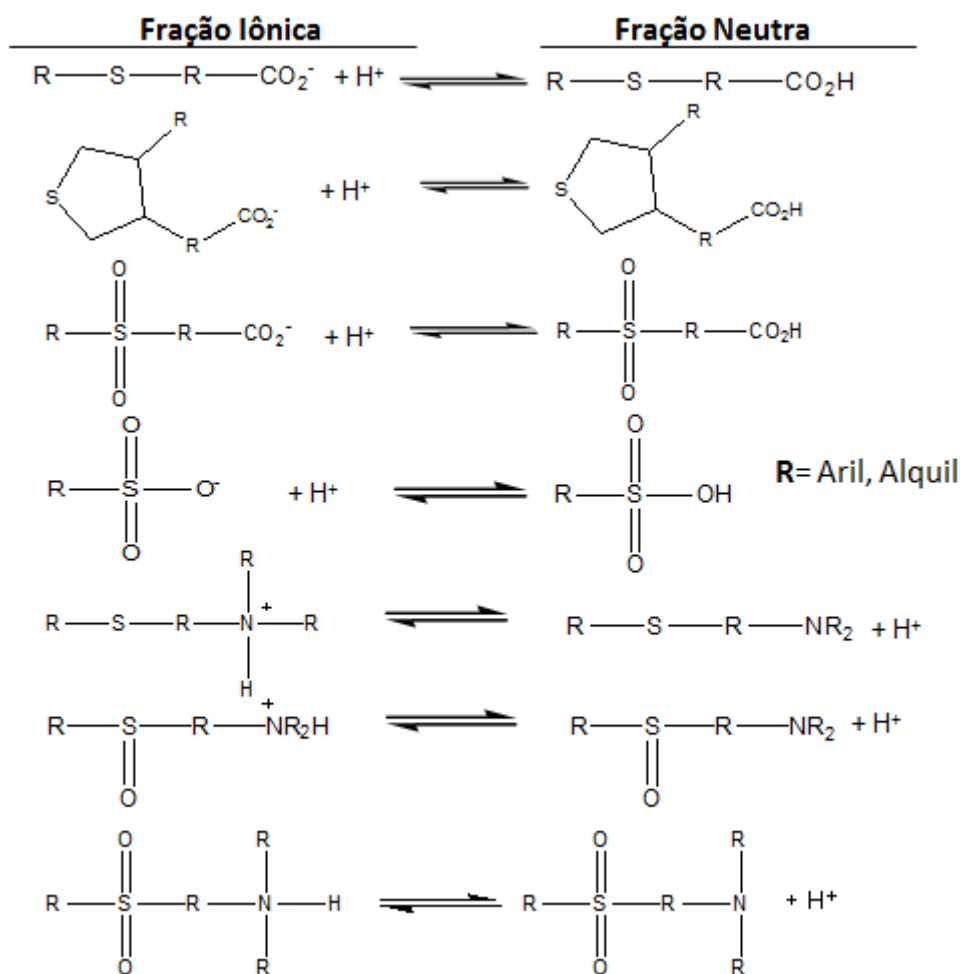


Figura 18- Dissociações representativas de compostos ácidos e básicos.

Esses possíveis e prováveis equilíbrios ácido-base que ocorrem no meio do ligante asfáltico dissolvido explicam o fato de os compostos definidos como sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos, tiofenos alifáticos, tiofenos aromáticos, sulfóxidos, sulfonas e compostos aromáticos e saturados em geral serem onipresentes nas frações ácidas, básicas e neutras de enxofre no CAP. Essas classes de compostos de enxofre são separadas por reações de oxi-redução específicas e cromatografia preparativa em colunas de sílica como proposto por Green (GREEN, 1984) onde os compostos ácidos, básicos e neutros se fazem sempre presentes (GREEN, 1984). Essa especiação química do enxofre, entretanto, ainda não era conhecida para os asfaltos produzidos e utilizados no Brasil.

Além disso, o conhecimento dessa especiação química associada ao enxofre e seus outros possíveis heteroátomos circunvizinhos (N e O) é, reconhecidamente, a chave para se compreender os processos de conversão e

migração que ocorrem durante o envelhecimento do ligante asfáltico. Soma-se a isto o fato de que a identificação dessas classes de compostos pode auxiliar na classificação de diferentes ligantes asfálticos (e suas possíveis misturas) quanto à sua reatividade e suscetibilidade ao envelhecimento.

6.4- Variação de Maltenos e Asfaltenos com o envelhecimento

O envelhecimento do CAP, que leva ao seu endurecimento devido à volatilização, reações de oxidação, condensação e aglomeração tem influência na composição de asfaltenos e maltenos de diferentes formas. Com o envelhecimento ocorre um aumento de asfaltenos (fração de maior peso molecular) e uma diminuição de maltenos (fração de menor peso molecular). (SIDDIQUI, 1999a)

As 6 amostras virgens (1, 2, 3, 4, 6 e 21) estudadas com os três tipos de envelhecimento (RTFOT, PAV e SUNTEST) foram submetidas ao processo de fracionamento, ácido-base, e os resultados estão ilustrados nos gráficos das figuras 19 e 20, sendo que as amostras PAV e SUNTEST foram previamente envelhecidas no método RTFOT. Maiores informações sobre o fracionamento das amostras individuais (RTFOT, PAV e SUNTEST) encontram-se disponíveis nos Apêndices B, C e D.

Para asfaltenos, observou-se um aumento de massa com o envelhecimento, tanto para o método RTFOT/PAV quanto para RTFOT/SUNTEST, o que já era esperado de acordo com a literatura (SIDDIQUI, 1999ab; SUGANO, 2011; ZHANG, 2011). Este comportamento está ilustrado no gráfico da figura 19.

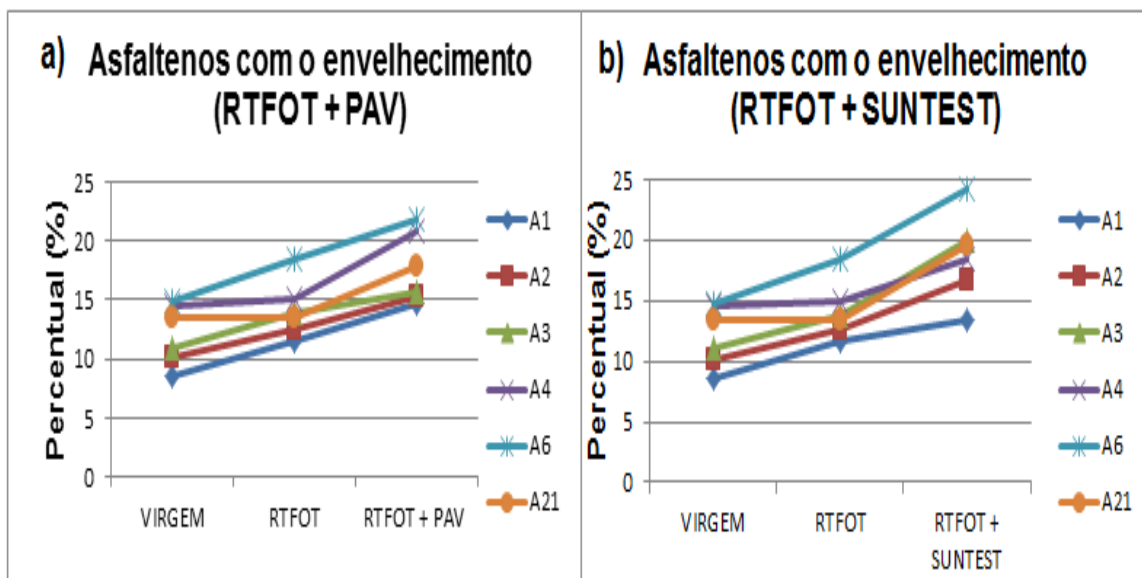


Figura 19- Comportamento de asfaltenos com o envelhecimento nas 6 amostras estudadas; a) RTFOT + PAV, b) RTFOT + SUNTEST.

Os resultados obtidos mostram que o envelhecimento leva a um aumento de compostos na fração asfáltica, muito provavelmente devido à migração destes a partir da fração maltênica. Essas alterações envolvem a formação de compostos de alto peso molecular a partir de processos como aglomeração e condensação (SIDDIQUI, 1999a; SUGANO, 2011). Estes novos compostos formados contêm, sobretudo, enxofre em seus estados de oxidação superiores (2^+ e 4^+) formando sulfóxidos (SO) e sulfonas (SO_2). (OAE, 1977)

Para maltenos, como demonstrado no gráfico da figura 20, observou-se que o comportamento foi praticamente constante no envelhecimento RTFOT e RTFOT/PAV, ocorrendo uma diminuição mais acentuada no envelhecimento RTFOT/ SUNTEST.

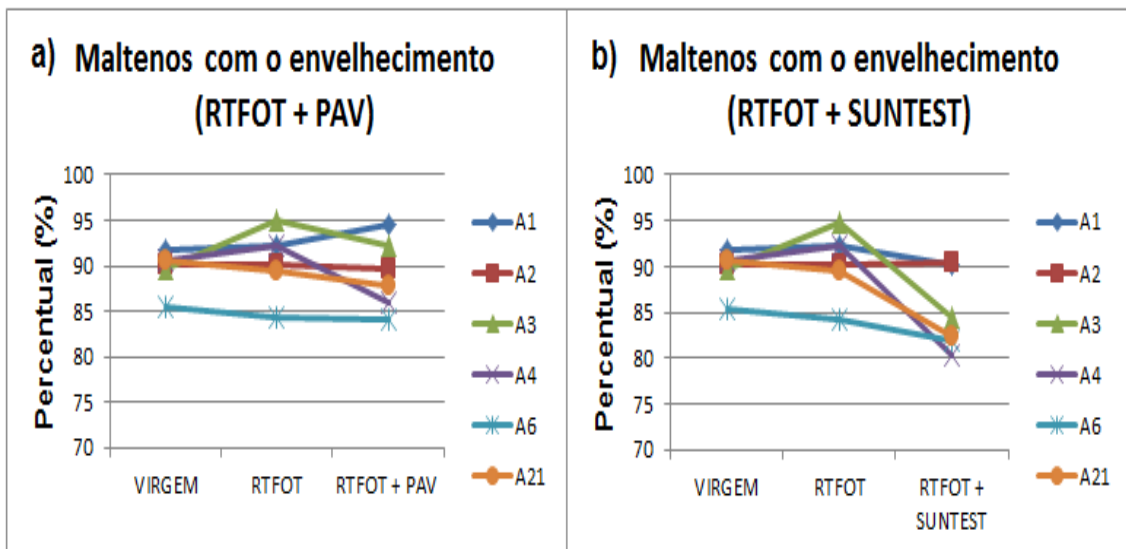


Figura 20- Comportamento de maltenos com o envelhecimento nas 6 amostras estudadas; ; a) RTFOT + PAV, b) RTFOT + SUNTEST.

6.5- Distribuição de enxofre em compostos ácidos, básicos e neutros de maltenos e asfaltenos com os processos de envelhecimento

Como já citado na revisão bibliográfica, o processo de envelhecimento do asfalto altera características físicas, químicas e reológicas do CAP (AL-DOBOUNI, 2008; LEE, 2008; LUCENA, 2004; SIDDIQUI, 1999b; ZHANG 2010). É um processo muito complexo que necessita de estudos aprofundados de maneira a entender melhor como ocorre este fenômeno, quais os principais fatores que influenciam e os benefícios e malefícios causados pelo mesmo no desempenho do ligante asfáltico.

Desta maneira, foram realizadas as separações de asfaltenos e maltenos em frações menores contendo compostos ácidos (FA), básicos (FB) e neutros (FN), de modo a identificar as variações ocorridas no processo de envelhecimento envolvendo essas classes de compostos sulfurados. Os resultados gravimétricos (sem a análise de enxofre total) desse fracionamento podem ser visualizados no apêndice E para as 6 amostras estudadas.

As 6 amostras virgens (1, 2, 3, 4, 6 e 21) com o envelhecimento do tipo SUNTEST foram submetidas aos processos de fracionamento e os resultados em relação a alteração dos compostos sulfurados, estão ilustrados comparativamente nos gráficos das figuras 21 e 22.

O gráfico da figura 21 ilustra o comportamento dos compostos sulfurados em amostras virgens e com envelhecimento SUNTEST em asfaltenos. Como pode ser observado, a percentagem média de frações ácida, básica e neutra, para as 6 amostras, mostra um pequeno aumento de enxofre na fração ácida (FA) e fração básica (FB), enquanto a fração neutra (FN) diminui.

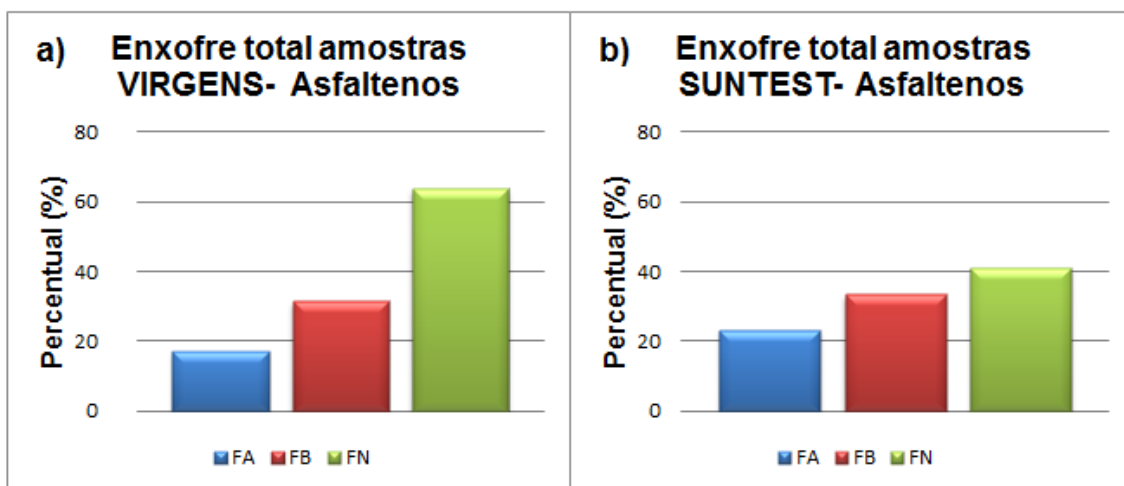


Figura 21- Comportamento das frações ácida, básica e neutra de asfaltenos em: a) amostras novas e b) envelhecimento RTFOT/SUNTEST.(n=6)

O aumento enxofre, em torno de 8%, nas frações mais reativas (FA + FB) em asfaltenos, com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST, apresentada no gráfico da figura 21 é provavelmente explicado pelas reações de oxidação, condensação e aglomeração e migração de compostos oriundos dos maltenos. Em contrapartida, a fração neutra (FN) diminui em torno de 23%.

Em se tratando de maltenos, o comportamento do enxofre com o envelhecimento é semelhante ao demonstrado nos asfaltenos. O gráfico da figura 22 ilustra o comportamento de enxofre nas frações de maltenos em relação ao envelhecimento do CAP. Como pode ser observado, a percentagem média de frações ácida, básica e neutra, para as 6 amostras mostra um aumento de enxofre, em torno de 32%, nas frações mais reativas (FA + FB), enquanto que a fração neutra (FN) diminui, em torno de 34%.

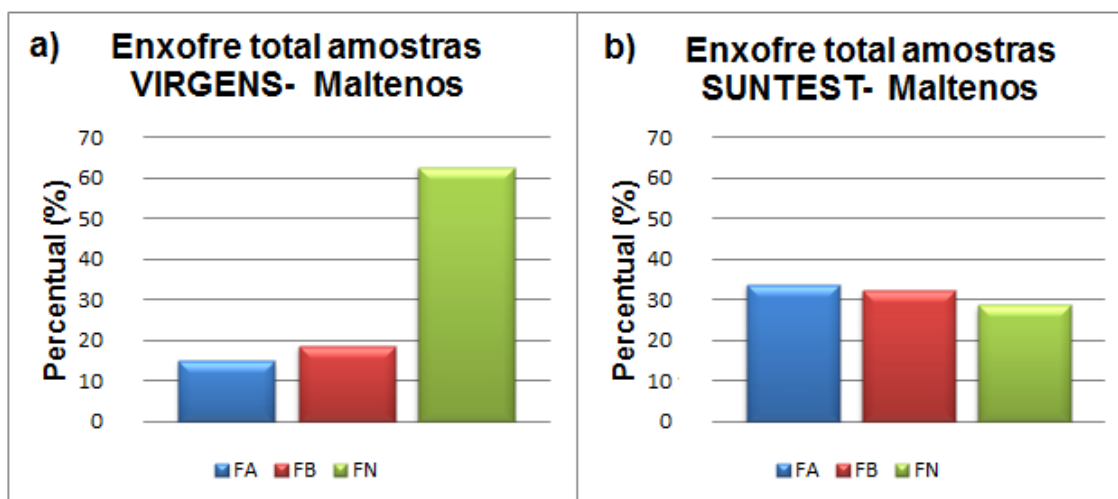


Figura 22- Comportamento das frações ácida, básica e neutra de maltenos em: a) amostras novas e b) envelhecimento RTFOT/SUNTEST.

As figuras 21 e 22 mostram uma diminuição de enxofre na fração neutra, o que já era esperado (SILVA, 2005; LU, 2002). A perda de fração neutra provavelmente está associada à volatilização e reações de aglomeração e condensação formando compostos mais polares. O aumento das frações mais reativas (ácidas e básicas) pode ser explicado pelas reações internas que culminam no envelhecimento do CAP. (LU, 2002; SUGANO, 2011)

A tabela 4 mostra o comportamento observado no envelhecimento do CAP com relação à variação total de compostos mais polares de caráter ácido e básico nas amostras estudadas.

Tabela 4- Comportamento dos compostos polares (fração ácida e fração básica) no asfalto com o processo de envelhecimento.

AMOSTRA	S _{total} (%) (A. Virgem)	Envelhecimento SUNTEST		
		Aumento FA (%)	Aumento FB (%)	Soma (%)
A ₁	2,2	24,8	20,3	45,1
A ₂	3,4	17,6	14,3	31,9
A ₃	3,1	6,2	20	26,2
A ₄	1,8	20,5	-0,1	20,4
A ₆	4,9	-51,7	36,9	-14,8
A ₂₁	3,1	31,4	-8,4	23

Estas reações (oxidação, aglomeração e condensação) podem levar a uma transformação de aromáticos em resinas e parte das resinas em asfaltenos, acarretando em um aumento cada vez maior de frações pesadas,

que alguns autores (GUSMÃO, 2009; FERNANDES, 2009; LU, 2002; SUGANO, 2011) denominam de endurecimento ou enrijecimento do CAP.

Os resultados para a variação de enxofre total em frações ácidas (FA), básicas (FB) e neutras (FN) para cada amostra, em maltenos e asfaltenos, podem ser visualizados no apêndice F.

6.6- Classificação dos CAPs quanto à sua reatividade e suscetibilidade ao envelhecimento

Os resultados anteriormente apresentados e discutidos para frações ácidas, básicas e neutras em maltenos e asfaltenos, podem ser ainda apresentados na forma de reatividade (I_r), considerando que os compostos polares conferem uma maior reatividade (SILVA, 2005) ao ligante envolvendo sítios ativos (ácidos e básicos). Portanto, uma classificação das amostras estudadas levando em consideração a reatividade das mesmas, o que está diretamente relacionada ao envelhecimento, pode ser sugerida. (LU, 2002)

Aqui, sugere-se a soma das frações mais reativas (FA + FB) dividida pela fração menos reativa (FN) como um cálculo de índice de reatividade das amostras. Assim, a amostra que apresentar o maior índice de reatividade será a amostra mais suscetível ao envelhecimento. Esse cálculo pode ser expresso de acordo com a fórmula da equação 1:

$$\text{Equação 1: } I_r = \frac{FA + FB}{FN}$$

onde, I_r é o índice de reatividade, FA é a fração ácida, FB é a fração básica e FN a fração neutra.

Para a classificação total das amostras, considerando-se maltenos e asfaltenos, o cálculo pode ser realizado pela fórmula da equação 2:

$$\text{Equação 2: } I_r = \frac{FA_a + FB_a + FA_m + FB_m}{FN_a + FN_m}$$

onde, I_r é o índice de reatividade, FA_a e FB_a é a fração ácida e básica dos asfaltenos, FA_m e FB_m é a fração ácida e básica dos maltenos, FN_a e FN_m

é a fração neutra de asfaltenos e maltenos, respectivamente. Neste caso, leva-se em consideração a soma das frações mais reativas de maltenos e asfaltenos, dividida pela soma das frações menos reativas de maltenos e asfaltenos.

Estes cálculos foram feitos para amostras Virgens e envelhecidas pelo método SUNTEST. Foi escolhido o envelhecimento do tipo SUNTEST devido a ser este o envelhecimento que mais alterou as amostras estudadas, de acordo com os resultados obtidos.

A tabela 5 mostra os resultados obtidos de cada amostra para o Índice de Reatividade proposto, calculado pela equação 2.

Tabela 5- Índice de reatividade calculado para CAPs virgens e envelhecidos.

AMOSTRA	Índice de Reatividade (I_r)	
	Asfalto Virgem	Asfalto Envelhecido
A ₁	0,32	2,23
A ₂	0,56	2,09
A ₃	0,50	1,46
A ₄	0,72	1,27
A ₆	5,94	2,49
A ₂₁	1,18	1,72

Sendo assim, a classificação das amostras quanto à suscetibilidade ao envelhecimento pode ser expressa da seguinte maneira, a partir dos resultados de especiação de enxofre em frações ácida, básica e neutra:

Amostras VIRGENS: $A_1 < A_3 < A_2 < A_4 < A_{21} < A_6$


Reatividade

Amostras SUNTEST: $A_4 < A_3 < A_{21} < A_2 < A_1 < A_6$


Reatividade

De acordo com esta classificação, verificam-se algumas alterações quanto à reatividade em amostras novas e envelhecidas. Tanto nas amostras novas quanto nas envelhecidas, a amostra 6 foi a que apresentou o maior índice de reatividade (I_r), sendo a mais suscetível ao envelhecimento. De

acordo com os resultados é observado que a amostra 6 é a única que diminui o I_r depois de envelhecida, apresentando mesmo assim o maior valor. Quanto às amostras menos suscetíveis, nas amostras VIRGENS a amostra 1 apresentou o menor I_r . Após o envelhecimento, a amostra 4 foi a que apresentou o menor I_r sendo a menos reativa.

No entanto, a observação da reatividade das amostras depois de ocorrido o envelhecimento forçado deve apresentar diferenças em relação às amostras novas (não envelhecidas), pelo fato de o processo depender do tipo de reação ocorrida e dos grupos funcionais alterados no processo de decomposição (SIDDIQUI, 1999b). Portanto, a classificação de ligantes asfálticos em termos de reatividade deve levar em consideração a razão entre as frações polares (FA + FB) e a fração neutra (FN) em amostras novas; ou seja, antes de sua alteração por processos oxidativos que já refletem o fim do processo. Porém, apesar das diferenças de reatividade observadas na comparação de amostras novas e envelhecidas, nos dois casos, a amostra A6 se mostra a mais suscetível ao envelhecimento, ao passo que as amostras A1 e A3 (NOVAS) e A4 e A3 (envelhecidas por SUNTEST) aparecem com menor reatividade. Por fim, a validade desta escala de reatividade e, portanto, de estabilidade de ligantes asfálticos, deve ser testada em relação à performance do ligante asfáltico a partir de parâmetros reológicos (SILVA, 2005; SIDDIQUI, 1999b)

Fazendo-se agora uma comparação quanto ao teor de asfaltenos, tanto para amostras virgens como para envelhecidas (SUNTEST), descrito na figura 19, a classificação fica da seguinte maneira:

Amostras VIRGENS: $A_1 < A_2 < A_3 < A_{21} < A_4 < A_6$

—————→
Teor de Asfaltenos

Amostras SUNTEST: $A_1 < A_2 < A_4 < A_{21} < A_3 < A_6$

—————→
Teor de Asfaltenos

Como pode ser observado, a polaridade (FA + FB) aumenta da esquerda para a direita, juntamente com o teor de asfaltenos. Sendo assim, esta classificação mostra que há uma tendência de amostras virgens e envelhecidas quanto ao aumento de asfaltenos; ou seja, a amostra A₁ é a que possui o menor teor de asfaltenos e a amostra A₆ é a que possui o maior teor de asfaltenos tanto nas virgens quanto nas envelhecidas.

De acordo com a classificação de reatividade em relação ao teor de enxofre e de asfaltenos em amostras novas e envelhecidas verifica-se certa semelhança entre composição de asfaltenos e reatividade de compostos sulfurados nas amostras novas. A amostra A₁ é a que apresenta menor reatividade e menor teor de asfaltenos, e a amostra A₆ é a que apresenta maior reatividade e maior teor de asfaltenos. Mas isso pode variar de amostra para amostra.

Em se tratando de amostras envelhecidas (SUNTEST), a amostra A₄ é a que apresenta o menor teor de compostos polares (ácidos e básicos), mas não necessariamente apresenta menor teor de asfaltenos, o que evidencia um comportamento diferente de cada amostra frente ao envelhecimento. Já a amostra A₆ apresenta maior teor de compostos polares e maior teor de asfaltenos com o envelhecimento.

Estes resultados permitem inferir que um maior teor de asfaltenos, pode estar relacionado, mas não implica necessariamente em maior reatividade do ligante asfáltico. Isto vai depender de cada amostra, as quais possuem características próprias e comportamentos diferentes frente ao processo de envelhecimento. A presença de grupos funcionais específicos relacionados a seus heteroátomos (S, N e O) deve ser definitiva, portanto, para uma maior ou menor suscetibilidade do ligante ao envelhecimento.

A tabela 6 sumariza os resultados obtidos em termos de reatividade dos ligantes, teor de asfaltenos e enxofre total nas amostras estudadas, sem o processo de envelhecimento (VIRGENS).

Tabela 6- Comportamento do CAP em relação ao conteúdo de enxofre, índice de reatividade e asfaltenos em asfaltos virgens (sem envelhecimento).

AMOSTRA	S_{total} (%) (A. Virgem)	I_r	Asfaltenos (%)
A ₁	2,2	0,32	9
A ₂	3,4	0,56	10
A ₃	3,1	0,50	11
A ₄	1,8	0,72	14
A ₆	4,9	5,94	15
A ₂₁	3,1	1,18	13

Como pode ser observado, uma concentração maior de enxofre no ligante não implica necessariamente em uma maior reatividade para o asfalto. Portanto, a especiação química em relação às classes de compostos presentes na estrutura dos ligantes é muito mais importante e pode explicar uma maior ou menor resistência do asfalto ao envelhecimento. Nesse estudo, compostos de caráter ácido e básico pareceram ser decisivos na compreensão desses processos e na estabilidade do ligante.

Os resultados apresentados e sugeridos aqui em termos de classificação dos ligantes quanto à sua suscetibilidade ao envelhecimento (reatividade) com base na especiação química de compostos de enxofre podem ser definitivos para a compreensão dos processos que ocorrem durante o envelhecimento do asfalto, bem como conhecer os ligantes mais resistentes ao envelhecimento de curto e longo prazo. Essa classificação com base em dados de especiação química ainda não foi descrita na literatura de maneira tão aprofundada. Além disso, este conhecimento possibilitaria a produção de ligantes mais estáveis, bem como o desenvolvimento de processos químicos que possam retardar o envelhecimento do asfalto a partir de aditivos específicos para os compostos químicos (sulfurados, nitrogenados e oxigenados) mais relevantes e atuantes no envelhecimento.

7- CONSIDERAÇÕES FINAIS

O asfalto é uma matriz muito complexa que tem a constituição dependente da sua origem. Os resultados encontrados e discutidos neste trabalho para compostos sulfurados foram importantes para aprofundar ainda mais o conhecimento a respeito da influência da especiação na qualidade do ligante asfáltico. Foi constatado que o envelhecimento do ligante asfáltico leva a um aumento de compostos sulfurados nas frações mais reativas (fração ácida e básica) tanto de maltenos quanto de asfaltenos e a uma diminuição nas frações menos reativas (fração neutra). Esse comportamento foi observado nos 3 processos de envelhecimento estudados (RTFOT, RTFOT + PAV e RTFOT + SUNTEST), sendo que a variação se mostrou mais significativa no processo RTFOT + SUNTEST.

Além disso, este estudo também mostrou a importância de outros heteroátomos (como nitrogênio e oxigênio) ligados ao enxofre (ou próximo a ele) que influenciam o mesmo a interagir de diferentes formas mudando a suscetibilidade do ligante ao envelhecimento.

Tanto em maltenos como asfaltenos, observou-se que o enxofre aparece em maior quantidade na fração menos reativa (fração neutra) para amostras novas, sendo que com o processo de envelhecimento leva a um aumento da fração mais polar do asfalto relacionada a compostos sulfurados ácidos e básicos, este comportamento está demonstrado, individualmente para as 6 amostras, no apêndice F. Como foi observado um aumento de fração mais polar/reactiva do CAP com o envelhecimento, foi proposta uma classificação das amostras estudadas foi proposta levando em consideração a reatividade, ou índice de reatividade (I_r), calculada em termos de compostos ácidos, básicos e neutros. Assim, quanto maior o índice de reatividade calculado, maior a suscetibilidade do CAP ao envelhecimento, ou seja, maior a tendência a sofrer reações (oxidação, aglomeração, condensação e migração) que culminam no envelhecimento do CAP.

Este índice de reatividade teve por finalidade mostrar que o teor de compostos sulfurados na forma reativa está diretamente relacionado ao envelhecimento do CAP, mostrou também que um maior teor de enxofre não

significa maior reatividade, o que vai depender de como este elemento está ligado na estrutura e da influência dos heteroátomos circunvizinhos. Além disso, a presença de grupos funcionais específicos relacionados a seus heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) deve ser definitiva para uma maior ou menor suscetibilidade do ligante ao envelhecimento. As possíveis estruturas de caráter ácido contendo enxofre devem estar associadas principalmente a compostos tiofênicos alifáticos e aromáticos carregados positivamente. Por outro lado, as possíveis estruturas de caráter básico devem estar associadas principalmente a compostos tiofênicos, alifáticos e aromáticos carregados negativamente.

Enfim, este estudo propiciou uma compreensão ainda maior do que ocorre no processo de envelhecimento com relação aos compostos sulfurados. Esta compreensão torna-se necessária no sentido de melhorar a qualidade do produto final, com a produção de ligantes mais resistentes ao envelhecimento e no desenvolvimento de métodos que provoquem o retardo desse processo. Além disso, o estabelecimento de marcadores específicos (alifáticos, aromáticos ou tiofênicos) dentro da classe dos compostos sulfurados que permitam definir um ligante asfáltico de maior ou menor resistência aos processos de envelhecimento pode ser estudado a partir dos resultados obtidos neste trabalho.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DOBOUNI, A.; SALIH, A.; AL-LAYLA, N. M. Effect of asphalt oxidation on the stability of asphalt- sulfur blends. **Petroleum Science and Technology**, 26 (2008) 1347-1353.

ANP, **Agencia Nacional de Petroleo, Gas Natural e Biocombustiveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 30 janeiro de 2013.

ASTM D4124-09. **Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions**.

ASTM D6521-08. **Standar Praticce for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized AgingVessel (PAV)**.

ASTM D2872. **Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin Film Oven Test)**.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA L. M. G.; CERATTI J. A. P.; SOARES J.B.S. **Pavimentação Asfáltica**. Formação Básica para Engenheiros. Rio de Janeiro, 2010;

DIAS, D. Determinação voltamétrica de sulfetos inorgânicos e orgânicos de baixo peso molecular em amostras de asfaltos. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2008.

FERNANDES, M. R. S. Efeitos de aditivos tipo óleo e enxofre na reologia de asfaltos modificados com SBS. **Tese de Doutorado**, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre- RS, 2009.

GREEN, J. A.; GREEN, J. B.; GRIGSBY, R. D.; PEARSON, C. D.; REYNOLDS, J.W.; SHAY, J. Y.; STURM, G. P., Jr.; THOMSON, J. S.; VOGH, J. W.; VRANA, R. P.; Yu, S. K.-T.; DIEHL, B. H.; GRIZZLE, P. L.; HIRSCH, D. E.; HORNUNG, K. W.; TANG, S.-Y.; CARBOGNANI, L.; HAZOS, M.; SANCHEZ, V. **Analysis of Heavy Oils: Method Development and Application to Cero Negro Heavy Petroleum**. Topical Report NIPER-452, NTIS No.DE90000200, Springfield, Venezuela, Capitulo 2, 1988.

GREEN, J.B.; HOFF, R.J.; WOODWARD, P.W.; STEVENS, L.L. Separation of liquid fossil fuels into acid, base and neutral concentrates.1. Na improved nonaqueous ion Exchange method. **Fuel**, v. 63, p. 1290- 1301, 1984.

GREEN, J. B.; YU, S.; PEARSON, C.; REYNOLDS, J. Analysis of Sulfur Compound Types in Asphalt. **National Institute for Petroleum an Energy Research Bartlesville**. Strategic Highway Research Program, Washington, 1993.

GUARÇONI, Dilma dos Santos; Petróleo – Refino e Fracionamento Químico do Asfalto; **DNER – Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico**; Rio de Janeiro – RJ, 1996.

GUSMÃO, M. Restauração rodoviária usando asfalto modificado polímero. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2009.

HELLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN K. G.; Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave assisted digestion, **Anal. Bional. Chem.** 380 (2204) 190-197.

KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCKE Jr., R. D., CHEN, L. T.; Determination of sulfur in fossil fuels by isotopedilution thermal ionization mass spectrometry, **Anal. Chem.** 66 (1994) 2505-25013.

LEE, S.J.; AMIRKHANIAN, S.; SHATANAWI, K.; KIM, K. W.; "Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected Superpave binder tests," **Construction and Building Materials**, 22 (2008) 220-2227.

LEWAN, M.D. Sulphur-radical control on petroleum formations rates. **Nature**, v. 391, p. 164-166, 1998.

LIMA, V. S. Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas. **Tese de Doutorado**, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2008.

LU, X.; ISACSSON, U. Effect of ageing on bitumen chemistry and reology. **Construction and Building Materials**. Vol 16, p15-22, 2002

LUCENA M. C. C., SOARES S. A., SOARES J. B., O uso da técnica HP-GPC na caracterização de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS. **Universidade Federal doCeará**, 2004.

MASSON, J. F., PELLETIER, L. e COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of AppliedPolymer Science**., v. 79, p.1034-1041, 2001.

OAE, S. **Organic Chemistry of Sulfur**. University of Tsukuba, Japan. Plenum Press, New York, (pg 232-602), 1977.

OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P.D.P.; Measuremant of the content of sulfur in gas oil usinga high pressure asher, isotope dilution and thermal ionization mass spectrometry, **J. Anal. At.Spectrom.**17 (2002) 1368-1372.

PETERSEN, J. C. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability. **Developments in Petroleum Science**. Edited by T. F. Yen and G. V. Chilingarian. Chapter 14, 2000.

PETROBRÁS. Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Acessado em: 15 de janeiro de 2013.

PUC-RIO. **Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro**. Disponível em: www2.dbd.puc-rio.br. Acessado em: 15 de janeiro de 2013.

QUINTERO, L. C. N. Fracionamento e análise se asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros. **Tese de Doutorado**, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009.

REFAP, **Refinaria Alberto Pasqualini**. Disponível em: <<http://www.refap.com.br>>. Acesso em: 15 janeiro de 2013.

SAMPANTHAR, J. T.; XIAO, H.; DOU, J.; NAH, T. Y.; RONG, X.; KWAN, W. P.; A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel, **Appl. Catal. B** 63 (2006) 85-93.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.J. **Indústrias de Processos Químicos**, 4. ed., São Paulo, Ed. Guanabarra Koogan S.S, 1977. 717 p.

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, 1999a.

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

SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; BARTOLOMEO, P.; DURRIEU, F.; FARCAS, F. Envelhecimento UV de ligantes asfálticos. **Revista Transportes**, vol XIII, n.2, p. 5-20, 2005.

SPHEIGHT, J.G.; LONG, R.B.; TROWBRIDGE, T.D. Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. **Fuel**, 1984, 63, 141-146.

SPHEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**, John wiley& Sons, Inc., New York, 2001.

SPHEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4ta Edição, Taylor and Francis, Boca Raton, 2006.

SUGANO, M.; KAJITA, J.; OCHIAI, M.; TAKAGI, N.; IWAI, S.; HIRANO, K. Mechanisms for chemical reactivity of two kinds of polymer modified asphalts during thermal degradation. **Chemical Engineering Journal**. P 176-177, 2011.

SULYOK, M.; HABERHAUER-TROYER, C.; ROSENBERG, E.; GRASSERBAUER, M. Investigation of the storage stability of selected volatile sulfur compounds in different sampling containers. **Journal of Chromatography**, v. 917, p. 367-374, 2001.

TONIAL, I. A., 2001, Influência do Envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ.

UFRJ, **Universidade Federal do Rio de Janeiro**. Disponível em: <<http://www.ccmn.ufrj.br>>. Acesso em: 15 jan. 2013.

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

YAMAGUCHI K., SASAKI I., NISHIZAKI I., MEIARASHI S., MIRIYOSHI A. (2005) "Effects of film thickness, wavelength, carbon black on photodegradation of asphalt". **Journal of the Japan Petroleum Institute**, vol 48, (3) 150-155.

ZHANG, F.; YU, J.; WU, S. Effect of aging on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts. **Journal of Hazardous Materials**. 182 (2010) 507-517.

ZHANG, F.; YU, J.; HAN, J. Effect of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS and SBS/sulphur-modified asphalt. **Construction and Building Materials**, 25 (2011) 129-137.

ZUCCHINI R. R., SAKAI P. N., ANTONOFF H. B., Avaliação da homogeneidade de padrões de teor de enxofre em óleo diesel. **Projeções**, v. 23, p. 63-68, jan./dez. 2005.

Apêndice A- Fracionamento das 23 amostras virgens de asfalto.

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S_{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
1	2,487	M	2,282 (91,8%)	0,101	2,181	0,09 (4,1%)	0,217 (9,9%)	1,849 (84,8%)
		A	0,213 (8,6%)	0,104	0,109	0,076 (69,7%)	0,027 (24,8%)	0,015 (13,8%)
2	2,094	M	1,889 (90,2%)	0,119	1,770	0,127 (7,2%)	0,201 (11,4%)	1,095 (61,9%)
		A	0,211 (10,1%)	0,100	0,111	0,029 (26,1%)	0,053 (47,8%)	0,006 (5,4%)
3	2,472	M	2,218 (89,7%)	0,144	2,074	0,104 (5,0%)	0,211 (10,2%)	1,584 (76,4%)
		A	0,296 (11,0%)	0,101	0,195	0,084 (43,1%)	0,169 (86,7%)	0,009 (4,6%)
4	2,933	M	2,657 (90,6%)	0,114	2,543	0,242 (9,5%)	0,221 (8,7%)	2,031 (79,9%)
		A	0,426 (14,5%)	0,101	0,325	0,162 (49,9%)	0,053 (16,3%)	0,079 (24,3%)
5	2,528	M	2,359 (93,3%)	0,152	2,207	0,316 (14,3%)	0,572 (25,9%)	1,384 (62,7%)
		A	0,289 (11,5%)	0,100	0,189	0,082 (43,4%)	0,023 (12,2%)	0,095 (50,3%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S_{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
6	3,110	M	2,402 (85,4%)	0,165	2,237	0,210 (9,4%)	0,250 (11,2%)	1,866 (83,4%)
		A	0,460 (14,8%)	0,101	0,359	0,041 (11,4%)	0,089 (24,8%)	0,305 (84,0%)
7	2,320	M	2,057 (88,7%)	0,121	1,936	0,115 (5,9%)	0,222 (11,5%)	1,609 (83,3%)
		A	0,249 (10,7%)	0,109	0,140	0,081 (57,8%)	0,033 (23,6%)	0,024 (17,1%)
8	2,296	M	1,908 (83,1%)	0,282	1,626	0,160 (9,8%)	0,229 (14,1%)	0,957 (58,9%)
		A	0,390 (16,0%)	0,108	0,282	0,106 (37,6%)	0,104 (36,9%)	0,053 (18,8%)
9	2,030	M	1,781 (84,7%)	0,374	1,407	0,138 (9,8%)	0,236 (16,8%)	0,950 (67,5%)
		A	0,242 (11,9%)	0,102	0,140	0,115 (82,1%)	0,029 (20,7%)	0,006 (4,3%)
10	2,501	M	2,136 (85,4%)	0,145	1,991	0,098 (4,9%)	0,229 (11,5%)	1,587 (79,7%)
		A	0,384 (15,4%)	0,100	0,284	0,153 (53,9%)	0,077 (27,1%)	0,076 (26,8%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa Inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S _{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
11	2,211	M	2,010 (90,9%)	0,200	1,810	0,112 (6,2%)	0,207 (11,4%)	0,910 (50,3%)
		A	0,231 (10,5%)	0,102	0,129	0,057 (44,2%)	0,027 (20,9%)	0,023 (17,8%)
12	2,090	M	1,982 (94,8%)	0,176	1,806	0,272 (15,1%)	0,311 (17,2%)	1,046 (57,9%)
		A	0,243 (11,6%)	0,104	0,139	0,012 (8,6%)	0,09 (64,8%)	0,016 (11,5%)
13	2,705	M	2,535 (93,7%)	0,137	2,398	0,065 (2,7%)	0,296 (12,3%)	1,963 (81,7%)
		A	0,234 (8,7%)	0,105	0,129	0,048 (37,2%)	0,034 (26,4%)	0,032 (24,8%)
14	2,089	M	1,868 (89,4%)	0,110	1,758	0,112 (6,4%)	0,142 (8,1%)	1,382 (78,6%)
		A	0,302 (14,5%)	0,101	0,201	0,103 (51,2%)	0,062 (30,9%)	0,038 (18,9%)
15	2,141	M	1,993 (93,9%)	0,100	1,883	0,324 (17,2%)	0,257 (13,7%)	1,089 (57,8%)
		A	0,294 (13,7%)	0,100	0,194	0,117 (60,3%)	0,044 (22,7%)	0,047 (24,2%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa Inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S _{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
16	2,032	M	2,005 (98,7%)	0,153	1,852	0,153 (8,3%)	0,311(16,8%)	1,083 (58,5%)
		A	0,246 (12,1%)	0,102	0,144	0,076 (52,8%)	0,040 (27,8%)	0,013 (9,0%)
17	2,041	M	2,066 (101,2%)	0,117	1,949	0,228 (11,7%)	0,441 (22,6%)	1,027 (52,7%)
		A	0,227 (11,1%)	0,101	0,126	0,059 (46,8%)	0,04 (31,8%)	0,012 (9,5%)
18	2,170	M	1,902 (87,7%)	0,055	1,847	0,227 (12,3%)	0,196 (10,6%)	1,229 (70,3%)
		A	0,412 (18,0%)	0,103	0,309	0,135 (43,7%)	0,072 (23,3%)	0,067 (21,7%)
19	2,037	M	1,811 (88,9%)	0,085	1,726	0,154 (8,9%)	0,340 (19,7%)	1,111 (64,4%)
		A	0,318 (15,6%)	0,106	0,212	0,131 (61,8%)	0,032 (15,1%)	0,025 (11,8%)
20	2,019	M	1,893 (93,8%)	0,087	1,806	0,179 (9,9%)	0,259 (14,3%)	1,240 (68,7%)
		A	0,262 (12,0%)	0,102	0,160	0,043 (26,9%)	0,042 (26,3%)	0,057 (35,6%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa Inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S _{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
21	2,225	M	2,015 (90,6%)	0,117	1,898	0,175 (9,2%)	0,741 (39,0%)	1,231 (64,9%)
		A	0,298 (13,4%)	0,104	0,194	0,058 (29,9%)	0,042 (21,7%)	0,038 (19,6%)
22	2,151	M	1,997 (92,8%)	0,056	1,941	0,401 (20,7%)	0,316 (16,3%)	1,093 (56,3%)
		A	0,264 (12,3%)	0,102	0,162	0,108 (66,7%)	0,051 (31,5%)	0,024 (14,8%)
23	2,584	M	2,378 (92,0%)	0,174	2,204	0,333 (15,1%)	0,328 (14,9%)	1,318 (59,8%)
		A	0,370 (14,3%)	0,101	0,269	0,104 (38,7%)	0,043 (15,0%)	0,029 (10,8%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Apêndice B- Fracionamento das 6 amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT).

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S_{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
1	2,042	M	1,855 (92,3%)	0,101	1,964	0,229 (11,7%)	0,435 (22,1%)	1,185 (60,3%)
		A	0,253 (11,6%)	0,100	0,137	0,055 (40,1%)	0,032 (23,4%)	0,027 (19,7%)
2	2,010	M	1,889 (90,2%)	0,160	1,695	0,353 (20,8%)	0,337 (19,9%)	0,835 (49,3%)
		A	0,211 (12,6%)	0,105	0,148	0,060 (40,5%)	0,036 (24,3%)	0,027 (18,2%)
3	1,974	M	1,874 (94,9%)	0,080	1,794	0,396 (22,1%)	0,220 (12,3%)	0,948 (52,8%)
		A	0,248 (13,8%)	0,101	0,147	0,057 (38,7%)	0,038 (25,9%)	0,028 (19,1%)
4	2,105	M	1,941 (92,2%)	0,215	1,726	0,184 (10,6%)	0,286 (16,6%)	1,129 (65,4%)
		A	0,316 (15,0%)	0,102	0,214	0,063 (29,4%)	0,051 (23,8%)	0,046 (21,5%)
6	2,002	M	1,687 (84,3%)	0,129	1,563	0,146 (9,3%)	0,227 (15,5%)	1,076 (68,8%)
		A	0,371 (18,5%)	0,102	0,102	0,060 (22,3%)	0,038 (14,1%)	0,130 (48,3%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S _{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
21	2,213	M	1,979 (89,4%)	0,194	1,785	0,148 (8,3%)	0,173 (9,7%)	1,308 (73,3%)
		A	0,298 (13,5%)	0,095	0,203	0,105 (51,7%)	0,036 (17,7%)	0,021 (10,3%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Apêndice C- Fracionamento das 6 amostras envelhecidas a longo prazo (RFFOT + PAV).

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S_{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
1	2,147	M	2,028 (94,5%)	0,063	1,965	0,208 (10,6%)	0,332 (16,9%)	1,164 (59,2%)
		A	0,316 (14,7%)	0,102	0,214	0,123 (57,5%)	0,043 (20,1%)	0,033 (15,4%)
2	2,017	M	1,807 (89,6%)	0,080	1,727	0,148 (8,6%)	0,175 (10,1%)	1,308 (75,7%)
		A	0,306 (15,2%)	0,101	0,205	0,091 (44,4%)	0,032 (15,6%)	0,021 (10,2%)
3	2,011	M	1,852 (92,1%)	0,095	1,757	0,287 (16,3%)	0,254 (14,5%)	0,886 (50,4%)
		A	0,314 (15,6%)	0,100	0,214	0,128 (59,8%)	0,063 (29,4%)	0,033 (15,4%)
4	2,036	M	1,751 (86,0%)	0,118	1,633	0,128 (7,8%)	0,188 (11,5%)	1,178 (81,4%)
		A	0,424 (20,8%)	0,102	0,322	0,101 (31,4%)	0,070 (21,7%)	0,069 (21,4%)
6	2,067	M	1,741 (84,2%)	0,133	1,608	0,288 (17,9%)	0,228 (14,2%)	0,910 (56,6%)
		A	0,452 (21,9%)	0,104	0,348	0,071 (20,4%)	0,073 (21%)	0,193 (55,5%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S_{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
21	2,042	M	1,792 (87,8%)	0,151	1,641	0,193 (11,8%)	0,268 (16,3%)	1,080 (65,8%)
		A	0,365 (17,9%)	0,110	0,255	0,084 (32,9%)	0,083 (32,5%)	0,080 (31,4%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Apêndice D- Fracionamento das 6 amostras envelhecidas por radiação UV (RTFOT + SUNTEST).

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S_{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
1	1,895	M	1,709 (90,2%)	0,202	1,507	0,446 (29,6%)	0,269 (17,9%)	0,707 (46,9%)
		A	0,254 (13,4%)	0,104	0,154	0,078 (50,6%)	0,041 (26,6%)	0,029 (18,8%)
2	2,002	M	1,810 (90,4%)	0,154	1,656	0,414 (25,0%)	0,331 (20,0%)	0,745 (50,0%)
		A	0,335 (16,7%)	0,105	0,230	0,086 (37,4%)	0,046 (20,0%)	0,033 (14,3%)
3	1,911	M	1,612 (84,4%)	0,160	1,452	0,117 (8,1%)	0,344 (23,7%)	0,844 (58,1%)
		A	0,381 (19,9%)	0,101	0,280	0,089 (31,8%)	0,075 (26,8%)	0,046 (16,4%)
4	2,094	M	1,679 (80,2%)	0,145	1,534	0,300 (19,6%)	0,335 (21,8%)	0,901 (58,7%)
		A	0,388 (18,5%)	0,106	0,282	0,089 (30,5%)	0,061 (21,6%)	0,055 (19,5%)
6	1,912	M	1,566 (81,9%)	0,171	1,395	0,260 (18,6%)	0,261 (18,7%)	0,740 (53,0%)
		A	0,462 (24,2%)	0,103	0,359	0,119 (33,1%)	0,060 (16,7%)	0,157 (43,7%)

M= Maltenos

A= Asfaltenos

*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

Amostra	Massa inicial (g)	Fração	Massa (g)	* S _{total} (g)	**Massa rest. (g)	Fração Ácida (g)	Fração Básica (g)	Fração Neutra (g)
21	2,110	M	1,736 (82,3%)	0,082	1,654	0,291 (17,6%)	0,332 (20,1%)	1,012 (61,2%)
		A	0,414 (19,6%)	0,101	0,313	0,121 (38,7%)	0,158 (50,5%)	0,030 (9,6%)

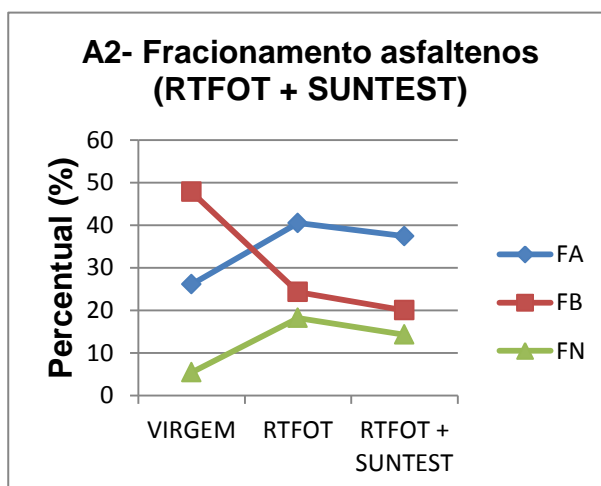
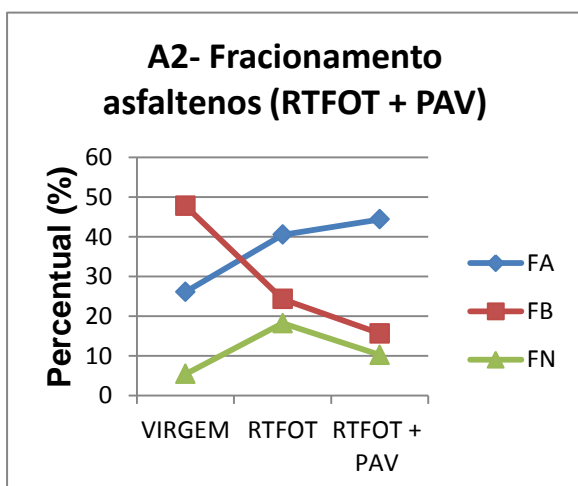
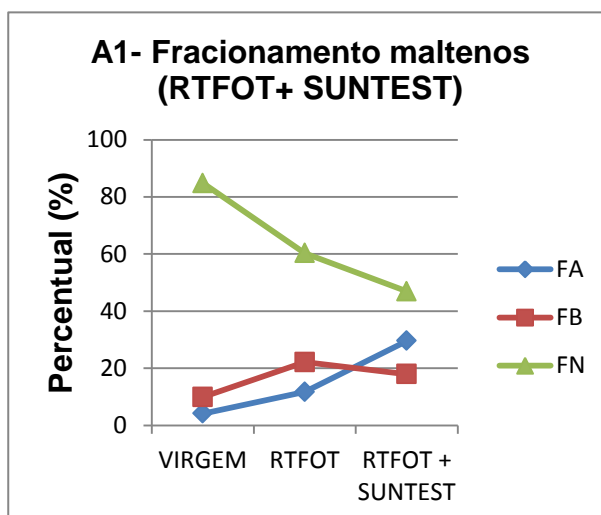
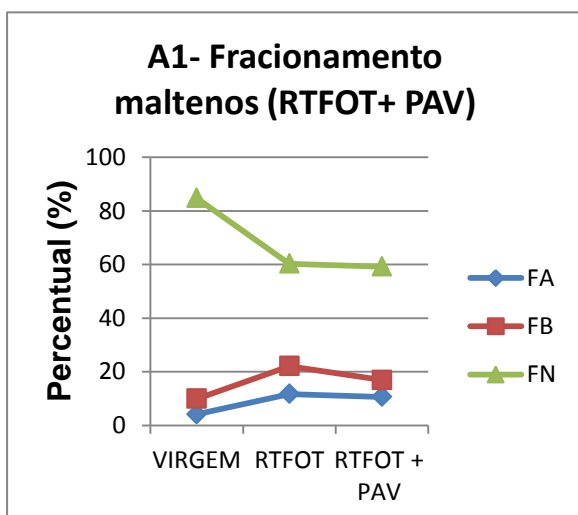
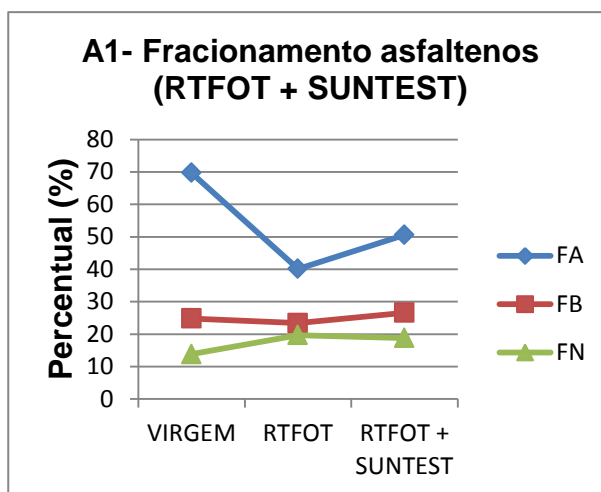
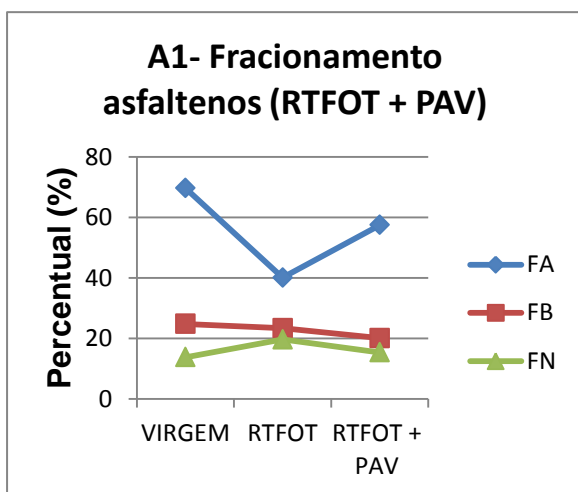
M= Maltenos

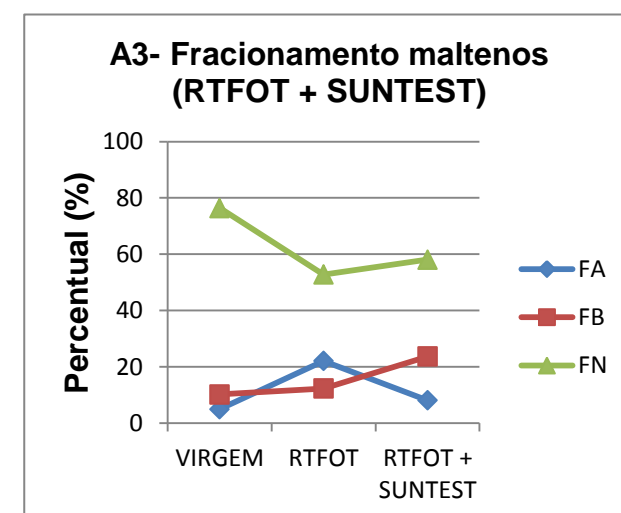
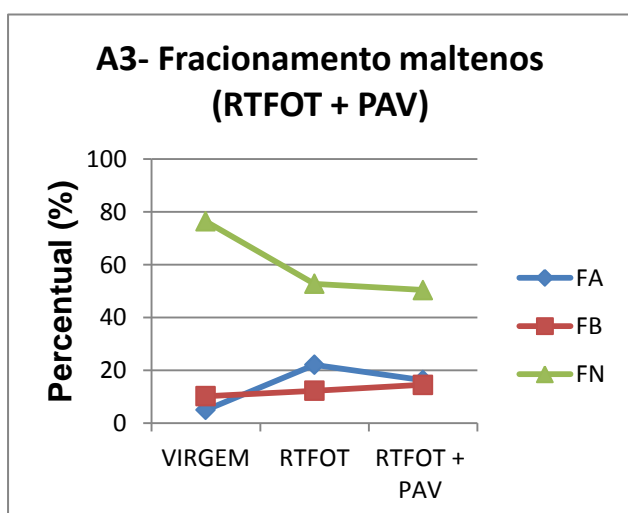
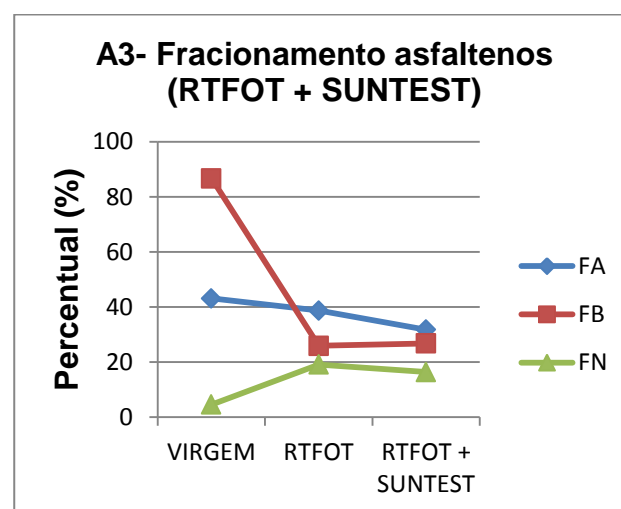
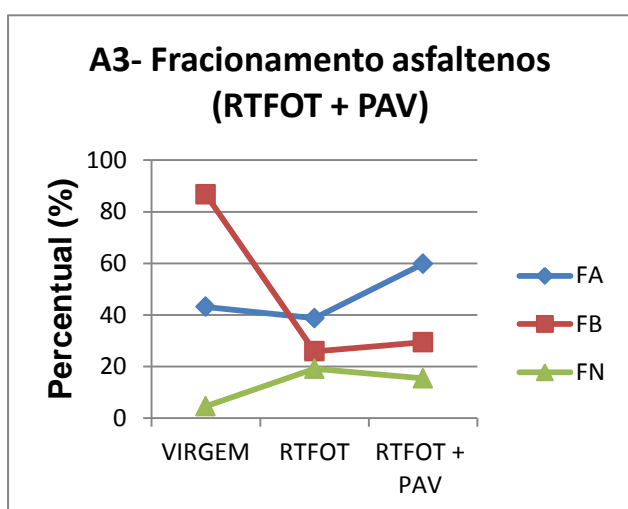
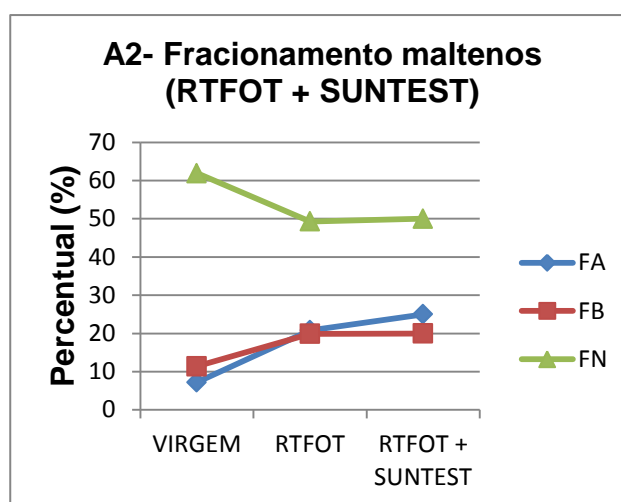
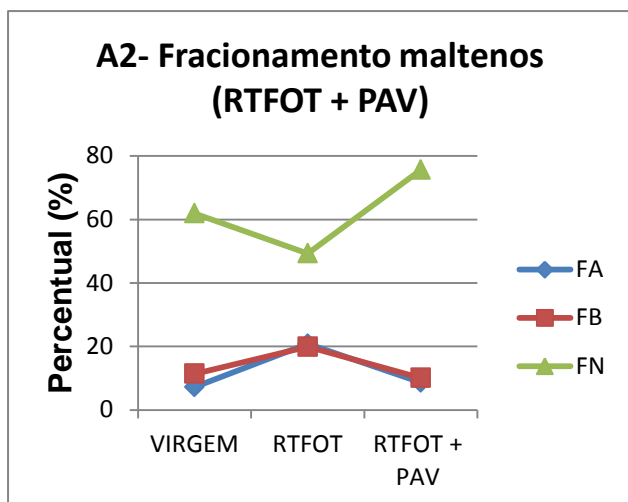
A= Asfaltenos

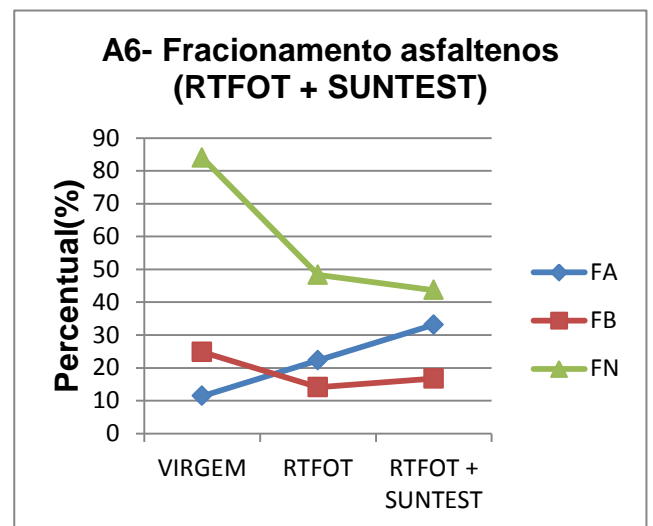
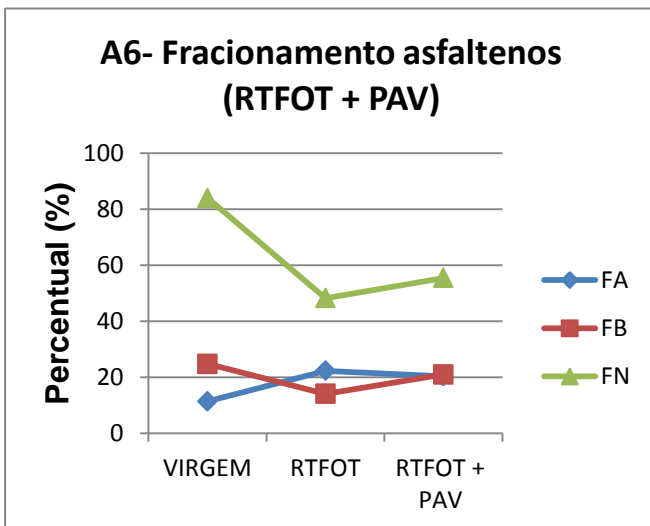
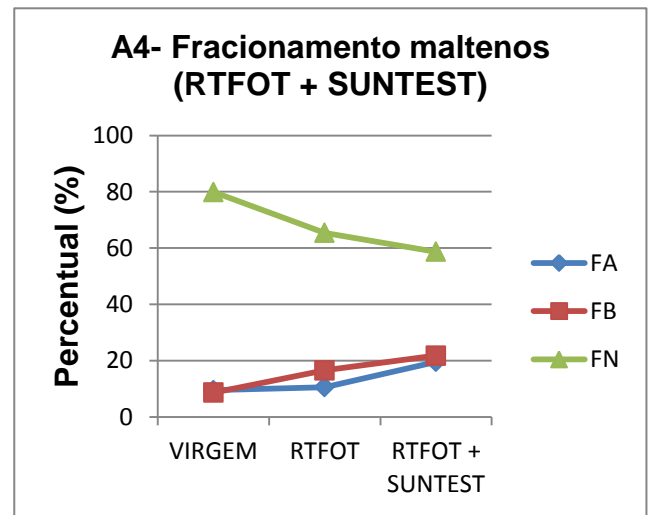
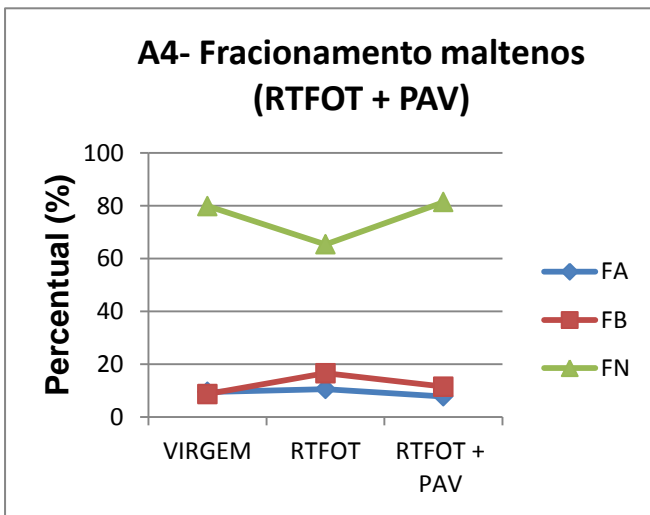
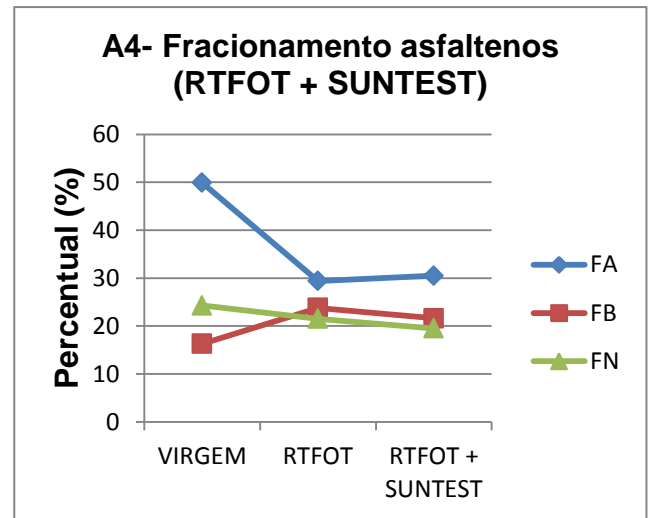
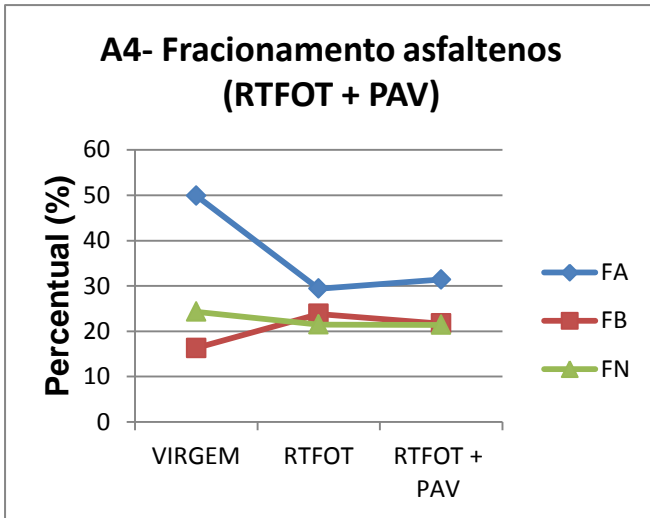
*Massa de enxofre retirada para a análise de enxofre total.

**Massa restante depois de retirada a alíquota para a análise de enxofre total.

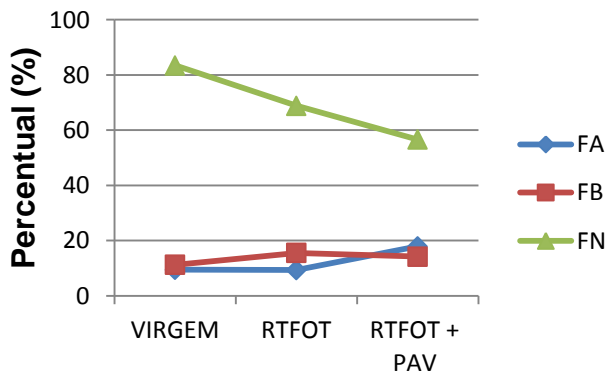
Apêndice E- FA, FB e FN a partir de maltenos e asfaltenos nas 6 amostras estudadas com diferentes tipos de envelhecimento (resultado gravimétrico).



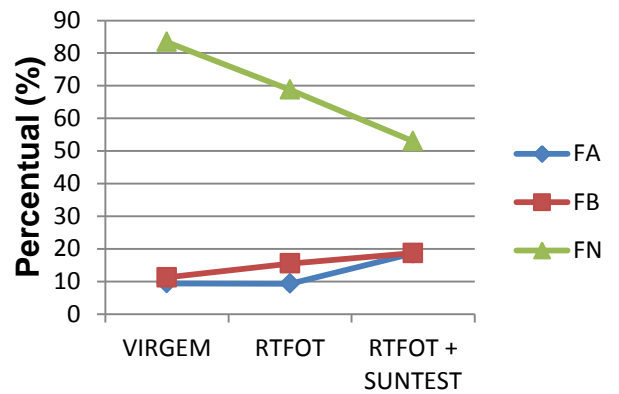




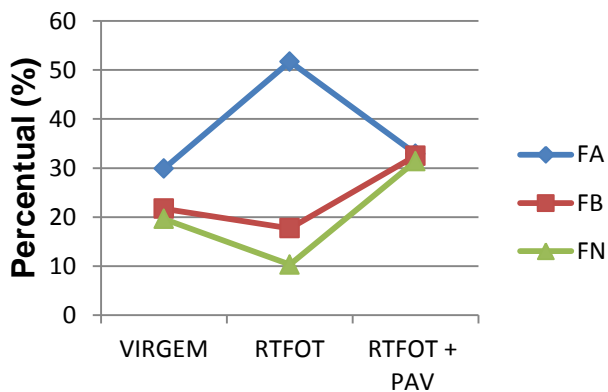
A6- Fracionamento maltenos (RTFOT + PAV)



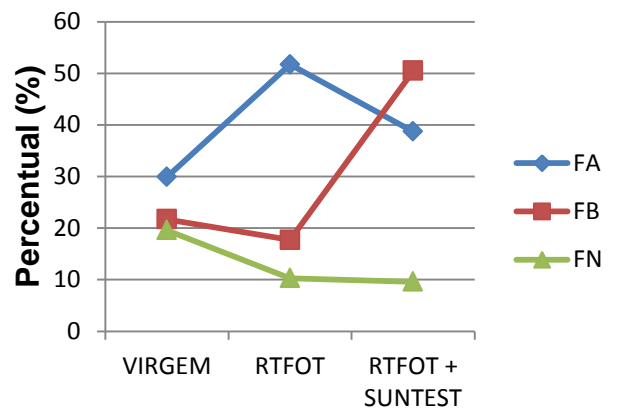
A6- Fracionamento maltenos (RTFOT + SUNTEST)



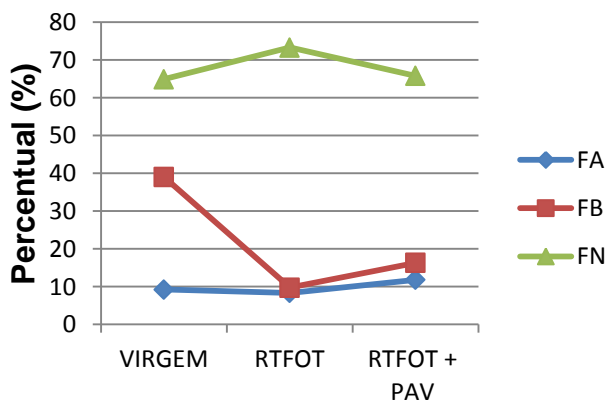
A21- Fracionamento asfaltenos (RTFOT + PAV)



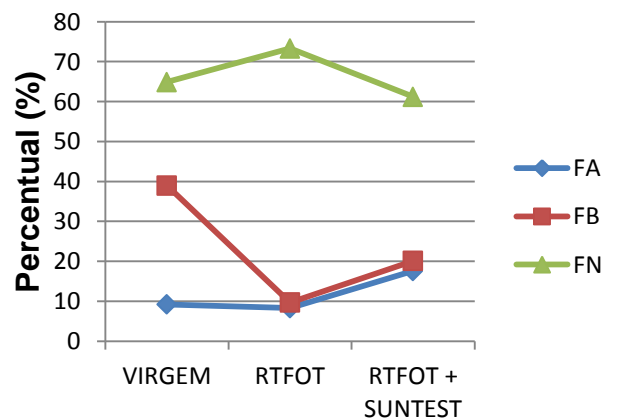
A21- Fracionamento asfaltenos (RTFOT + SUNTEST)



A21- Fracionamento maltenos (RTFOT + PAV)



A21- Fracionamento maltenos (RTFOT + SUNTEST)



Apêndice F- FA, FB e FN a partir de maltenos e asfaltenos nas 6 amostras estudadas com diferentes tipos de envelhecimento (resultado para enxofre).

