

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

**Luís Evandro Claussen**

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS, NÍQUEL E VANÁDIO EM FRAÇÕES ÁCIDAS,  
BÁSICAS E NEUTRAS DE ASFALTOS VIRGENS E ENVELHECIDOS**

**Santa Maria, RS  
2017**



**Luís Evandro Claussen**

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS,  
NÍQUEL E VANÁDIO EM FRAÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E NEUTRAS DE  
ASFALTOS VIRGENS E ENVELHECIDOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS

2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Claussen, Luís Evandro Claussen  
DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS, NÍQUEL E VANÁDIO EM FRAÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E  
NEUTRAS DE ASFALTOS VIRGENS E ENVELHECIDOS / Luís Evandro  
Claussen Claussen.- 2017.  
163 p.; 30 cm

Orientador: Paulo Cícero do Nascimento Nascimento  
Coorientadores: Carine Viana Silva Silva, Marcelo  
Barcellos da Rosa Rosa  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2017


1. Cimento Asfáltico de Petróleo 2. Hidrocarbonetos  
Policíclicos Aromáticos 3. Metais I. Nascimento, Paulo  
Cícero do Nascimento II. Silva, Carine Viana Silva III.  
Rosa, Marcelo Barcellos da Rosa IV. Título.

→ Luís Evandro Claussen

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS,  
NÍQUEL E VANÁDIO EM FRAÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E NEUTRAS DE  
ASFALTOS VIRGENS E ENVELHECIDOS**

Tese de doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de  
Santa Maria (UFSM), como requisito  
parcial para a obtenção do título de  
**Doutor em Química.**

**Aprovado em 15 de agosto de 2017:**

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

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

  
\_\_\_\_\_  
**Margareth Carvalho Coutinho Cravo, Dr. (GENPES/ PETROBRAS)**

  
\_\_\_\_\_  
**Sérgio Roberto Mortari, Dr. (UNIFRA)**

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

Santa Maria, RS  
2017



## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a minha família e a todos que, de uma forma ou outra, me ajudaram a chegar até aqui.*





## AGRADECIMENTOS

Um desafio tão grande quanto escrever esta tese foi o de encontrar palavras para agradecer a todos que me ajudaram e incentivaram a chegar até aqui. Digo isso, não só pelo tempo de 4 anos de doutorado, mas também pela trajetória acadêmica nesta instituição. O fim desta tese representa o fim de um ciclo, de grandes aprendizagens e amizades que fiz na UFSM.

Quando cheguei nesta instituição, esperava fazer no máximo uma graduação, mas com o passar do tempo fui me interessando pelo fascínio de descobrir e aprender coisas novas. No início do curso de química, sempre gostei mais da área de química analítica, pois tinha admiração pelas aulas dos Professores Dr. Paulo Cícero do Nascimento, Dr. Leandro Machado de Carvalho e Dr<sup>a</sup> Denise Boher do Nascimento. Essa admiração me fez querer participar deste grupo de pesquisa, LACHEM, onde entrei como aluno de iniciação científica e estou encerrando meu ciclo com esta tese.

Por isso, gostaria de agradecer ao Prof Paulo pela orientação, pelo apoio e compreensão, por contribuir para minha vida pessoal e profissional, além das conversas descontraídas, geralmente sobre futebol. Ao Prof Leandro, pela orientação durante todo esse tempo, pelos diversos ensinamentos, pela amizade, pela paciência e incentivo para comigo. À Prof.<sup>a</sup> Denise, pela contribuição na minha qualificação e pelo exemplo de profissional que és.

- aos amigos e colegas do LACHEM: Diana, Patrícia M., Rejane, Carol, Sandra, Luís F., Fábio, Carla, Patrícia S., Gabriela L. Agradeço a vocês por todos os bons momentos que passamos, por toda ajuda e conselhos que me deram, pelos cafés diários na cozinha, pelas companhias para almoçar as 11, muito obrigado. Aos demais colegas do LACHEM, muito obrigado pela convivência e pelos momentos de descontração.

- aos colegas que me treinaram nos equipamentos, Patrícia M., Géssica, Henrique e Luciana. Muito obrigado pelos ensinamentos, pela amizade e pelos bons momentos compartilhados.

- à banca examinadora deste trabalho: Paulo Nascimento, Leandro Carvalho, Margareth Cravo, Sérgio Mortari e Luciano Specht. Agradeço pela disponibilidade em participar e avaliar este trabalho.

- à Universidade Federal de Santa Maria, por tudo o que me proporcionou.

- ao CENPES- PETROBRAS, por financiar o projeto, pelo fornecimento das amostras e incentivar a pesquisa tornando possível o crescimento pessoal e intelectual dos alunos deste projeto.

- a CNPq, pelo fornecimento da bolsa durante todo o tempo de pesquisa.

E por ultimo, mas não menos especial, a minha família. Pelo apoio, incentivo e por acreditar que chegaria até aqui. Obrigado por tudo.

## RESUMO

### **DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS, NÍQUEL E VANÁDIO EM FRAÇÕES ÁCIDAS, BÁSICAS E NEUTRAS DE ASFALTOS VIRGENS E ENVELHECIDOS**

AUTOR: Luís Evandro Claussen  
ORIENTADOR: Paulo Cícero do Nascimento

Cimento Asfáltico de petróleo (CAP) é um material aglutinante de cor escura, constituído de uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo de forma natural ou destilação, além de conter pequenas frações de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (Ni, V, Fe). Durante a aplicação do CAP a emissão gerada da mistura aplicada a quente contém um grande número de compostos, sendo alguns potencialmente nocivos à saúde dos profissionais ligados nestes procedimentos. Além disso, a ocorrência de metais traços é de grande interesse analítico, uma vez que são corrosivos e causam poluição ambiental. Com o processo de envelhecimento, ocorrem mudanças na composição química do CAP envolvendo estes compostos, decorrentes de reações como oxidação, condensação e desalquilação que levam a alterações nas propriedades reológicas do mesmo. Neste trabalho, foi estudado o comportamento do CAP frente a essas modificações sofridas durante o envelhecimento (RTFOT/SUNTEST) para HPAs e derivados (NHPAs e OHPAs) e metais como Ni e V. Para isso, primeiramente as amostras (virgens e envelhecidas) foram separadas em frações ácidas, básicas e neutras de maltenos e asfaltenos. Em seguida, foi desenvolvido um método de limpeza da amostra para análise de HPAs e derivados por LC-ESI-MS/MS. Para o estudo de Ni e V, foi investigado a quantidade total destes compostos nas frações por GFAAS e mostrado a perda de metaloporfirinas (compostos voláteis) de Ni e V do CAP utilizando o DEC (Dispositivo de extração e coleta). Os resultados mostraram que os HPAs estão mais concentrados na fração maltênica e NHPAs e OHPAs na fração asfáltica, tanto nas amostras virgens como nas envelhecidas. Além disso, HPAs estão mais concentrados na fração neutra, enquanto NHPAs e OHPAs estão em maior quantidade nas frações ácidas e básicas de maltenos e asfaltenos. Com o processo de envelhecimento, os NHPAs (nitroantraceno e nitropireno) e os OHPAs (fenantrenocarboxialdeído e hidroxipireno) são os que mais se alteram, principalmente na fração ácida, podendo ser considerados marcadores nesse processo. Em relação aos compostos de Ni e V, ambos diminuem com o processo de envelhecimento, tendo Ni uma perda entre 45 e 50% e V entre 35 e 40%, sendo mais significativa na fração ácida. Os resultados aqui mostrados são importantes no sentido de compreender um pouco mais dos fenômenos envolvidos no processo de envelhecimento do CAP e das contribuições que estes compostos têm nas modificações químicas. Baseado nisso, possíveis transformações químicas e físicas foram propostas com base no estudo de 6 diferentes ligantes asfálticos e nas reações previstas na literatura para CAP (oxidação, condensação e volatilização). Um total de 7 HPAs foram indicados como os mais reativos nos ligantes e 4 porfirinas de Ni e V foram estudadas como modelos de compostos orgânicos envolvidos no envelhecimento sob ação da radiação UV.

Palavras-chave: CAP. HPAs. Níquel. Vanádio. Envelhecimento.



## ABSTRACT

### DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS, NICKEL AND VANADIUM IN ACID, BASIC AND NEUTRAL FRACTIONS OF VIRGIN AND AGED ASPHALTS

AUTHOR: Luís Evandro Claussen  
ADVISOR: Paulo Cícero do Nascimento

Asphalt cement (AC) is a dark-colored binder material, consisting of a mixture of naturally occurring petroleum hydrocarbons or obtained from distillation, which contains small fractions of sulfur, nitrogen, oxygen and metals (Ni, V, Fe). During the application of AC, the generated emission of the hot mix contains a large number of compounds, some of which being potentially harmful to the health of the professionals involved in these procedures. In addition, the occurrence of trace metals is of great analytical interest as they are corrosive and cause environmental pollution. With the aging process, there are changes in the chemical composition of the AC involving these compounds, resulting from reactions such as oxidation, condensation and dealkylation that lead to changes in the rheological properties of the matrix. In this work, the behavior of AC were studied for PAHs and derivatives (N-PACs and O-PAHs) and metals such as Ni and V against the modifications caused by aging (RTFOT/SUNTEST). First, the samples (virgin and aged) were separated into acidic, basic and neutral fractions of maltenes and asphaltenes. Next, a sample cleaning method was developed for analysis of PAHs and derivatives by LC-ESI-MS/MS. For the Ni and V studies, the total amount of these compounds was investigated by GFAAS and the loss of Ni and V metaloporphyrins (volatile compounds) of the AC using the DEC (extraction and collection device) was shown. The results showed that PAHs are more concentrated in the maltenic fraction and N-PACs and O-PAHs in the asphaltene fraction, both in virgin and aged samples. In addition, PAHs are more concentrated in the neutral fraction, while N-PACs and O-PAHs are more in the acidic and basic acidic and asphaltenes. With the aging process, N-PACs (e.g. nitroanthracene and nitropyrene) and O-PAHs (e.g. phenanthrenecarboxyaldehyde and hydroxypyrene) are the most affected, mainly in the acidic fraction, and can be considered markers of this process. In relation to the Ni and V compounds, both decrease with the aging process, Ni having a loss between 45 and 50% and V between 35 and 40% both in the acid fractions of AC. The results presented here are important in the sense of understanding a little more on the phenomena involved in the aging process of AC and of the contributions that these compounds have in chemical modifications. Based on this fact, possible chemical and physical transformations were proposed based on the study of 6 different asphalt binders and the predicted reactions in the literature for AC (oxidation, condensation and volatilization). A total of 7 PAHs were indicated as the most reactive in the binders and 4 porphyrins of Ni and V were studied as models of organic compounds involved in aging under the action of UV radiation.

Keywords: AC. PAH. Nickel. Vanadium. Aging.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modelo de Yen (SILVA, 2005) .....	28
Figura 2- Representação hipotética de reações que ocorrem com o envelhecimento do CAP.....	31
Figura 3- Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).....	33
Figura 4- Simulador de envelhecimento UV geralmente adaptado para o uso em asfaltos. ....	34
Figura 5- Mecanismos para formação de NHPAs e OHPAs. ....	38
Figura 6- Estrutura de porfirinas de Ni e V. ....	48
Figura 7- Visão da fonte APCI.....	56
Figura 8- Analisador de massas triplo quadrupolo. ....	58
Figura 9- 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. ....	64
Figura 10- Fluxograma de separação do asfalto em maltenos e asfaltenos de acordo com a ASTM D 4124. ....	66
Figura 11- Colunas utilizadas no processo de separação. ....	69
Figura 12- Estruturas das resinas catiônica e aniônica. ....	70
Figura 13- Esquema de fracionamento de maltenos e asfaltenos.....	73
Figura 14- Representação do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC). ....	85
Figura 15- a) Maltenos, b) Asfaltenos. ....	88
Figura 16- Espectro de fluorescência molecular de a) Maltenos e b) Asfaltenos sem o processo de limpeza.....	91
Figura 17- Amostra de CAP antes e após o processo de redissolução em DMF, Acetona e Pirrolidona. ....	91
Figura 18- Espectro de fluorescência molecular de a) Maltenos e b) Asfaltenos após o processo de limpeza. Amostras redissolvidas em acetona e preparadas com SPE-NH <sub>2</sub> . ....	92
Figura 19- Aspecto do cartucho de SPE durante o processo de limpeza e coloração das amostras obtidas. ....	94
Figura 20- Cromatograma de separação de HPAs, amostra 1 fração neutra de maltenos virgem. ....	101
Figura 21- Cromatograma de separação de NHPAs, amostra 1 fração neutra de maltenos virgem. ....	102
Figura 22- Cromatograma de separação de OHPAs, amostra 1 fração neutra de maltenos virgem. ....	103
Figura 23- Caracterização total de asfaltenos, nas amostras virgens, com relação à presença de HPAs, NHPAs e OHPAs nas 6 amostras estudadas. ....	104

Figura 24- Caracterização total de maltenos, nas amostras virgens, em relação à presença de HPAs, NHPAs e OHPAs nas 6 amostras estudadas.....	107
Figura 25- Nitroantraceno (esquerda) e Nitropireno (direita). .....	108
Figura 26- Variação de NHPAs na fração ácida de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	110
Figura 27- Variação de NHPAs na fração básica de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	111
Figura 28- Fenantrenocarboxialdeído (esquerda) e hidroxipireno (direita). ....	112
Figura 29- Variação de OHPAs na fração ácida de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	114
Figura 30- Variação de OHPAs na fração básica de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	115
Figura 31- Variação de HPAs na fração neutra de maltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	118
Figura 32- Curvas de pirólise e atomização para Ni. ....	120
Figura 33- Curvas de pirólise e atomização para V. ....	120
Figura 34- Precisão intra-dia para determinação de Ni e V em relação à absorvância. ....	122
Figura 35- Precisão intermediária para determinação de Ni e V em relação à absorvância.....	123
Figura 36- Uso de paládio para compensar a perda de Ni volátil. ....	125
Figura 37- Uso de paládio para compensar a perda de V volátil. ....	126
Figura 38- Classificação do ligante brasileiro de acordo do teor de Ni e V em asfaltenos (média das 23 amostras virgens) em relação a ligantes de outros locais.....	129
Figura 39- Ni total com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	130
Figura 40- V total com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. ....	131
Figura 41- Variação de Ni nas frações de CAP com o envelhecimento. ....	132
Figura 42- Variação de V nas frações de CAP com o envelhecimento. ....	133
Figura 43- Ordem de reatividade de amostras virgens e envelhecidas em relação ao teor de enxofre total. ....	134
Figura 44- Perda de Ni e V voláteis utilizando DEC comparada com a perda de Ni e V totais pelo envelhecimento RTFOT/SUNTEST em relação ao tempo. ....	140
Figura 45- Foto-oxidação de antraceno (HPA) formando 9,10-Antraquinona (OHPA). ....	142
Figura 46- Possível reação de condensação que ocorre com o envelhecimento do CAP. ....	143
Figura 47- Possível reação de desalquilação que ocorre com o envelhecimento do CAP. ....	144



Figura 48- Estruturas de HPAs mais reativas encontradas nos 6 ligantes estudados neste trabalho submetidos ao envelhecimento RTFOT/SUNTEST.....	146
Figura 49- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores de HPAs estudados neste trabalho. ....	147
Figura 50- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores de NHPAs e OHPAs estudados neste trabalho.....	148
Figura 51- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores oxidados de NHPAs e OHPAs estudados neste trabalho. ....	149
Figura 52- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores metaloporfirínicos estudados neste trabalho. ....	149



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos HPAs.....	43
Tabela 2- Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos NHPAs.....	45
Tabela 3- Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos OHPAs.....	46
Tabela 4- Sequência de solventes para limpeza e ativação das resinas de troca-iônica. ....	68
Tabela 5- Parâmetros do espectrômetro de massas para os 11 NHPAs. ....	75
Tabela 6- Parâmetros otimizados para a fonte APCI para os HPAs. ....	77
Tabela 7- Parâmetros do espectrômetro de massas para os 6 NHPAs. ....	78
Tabela 8- Parâmetros otimizados para a fonte APCI para os NHPAs.....	79
Tabela 9- Parâmetros do espectrômetro de massas para os 5 OHPAs.....	80
Tabela 10- Parâmetros otimizados para a fonte APCI para os OHPAs. ....	81
Tabela 11- Descrição do programa de temperatura para determinação de Ni por GFAAS.....	82
Tabela 12- Descrição do programa de temperatura para determinação de V por GFAAS.....	82
Tabela 13- Resultado de recuperação (%) dos padrões de HPAs em maltenos e asfaltenos na amostragem da etapa de limpeza com diferentes cartuchos de SPE.....	96
Tabela 14- Resultado de recuperação (%) dos padrões de NHPAs em maltenos e asfaltenos na amostragem da etapa de limpeza com diferentes cartuchos de SPE.....	97
Tabela 15- Resultado de recuperação (%) dos padrões de OHPAs em maltenos e asfaltenos na amostragem da etapa de limpeza com diferentes cartuchos de SPE.....	98

Tabela 16- Repetibilidade (precisão inter dia) do método de limpeza para HPAs, NHPAs e OHPAs em maltenos e asfaltenos, utilizando SPE de aminopropil.....	99
Tabela 17- faixa linear, equação da reta e r para determinação de Ni e V.....	119
Tabela 18- LD e LQ para determinação de Ni e V.....	121
Tabela 19- Recuperação das adições da exatidão de Ni e V. ....	124
Tabela 20- Concentração de Níquel e Vanádio para 23 amostras de CAP e a razão entre as concentrações de V/Ni com sua indicação de origem e formação geológica.....	127
Tabela 21- Teor de Ni nas frações de amostras virgens e índice de reatividade (Ir). .....	134
Tabela 22- Teor de Ni nas frações de amostras RTFOT/SUNTEST e índice de reatividade (Ir). ....	135
Tabela 23- Teor de V nas frações de amostras virgens e índice de reatividade (Ir). .....	135
Tabela 24- Teor de V nas frações de amostras RTFOT/SUNTEST e índice de reatividade (Ir). ....	135
Tabela 25- Recuperação de padrões de metaloporfirinas adicionadas ao CAP e extraídos através do DEC em solução de metanol. ....	139
Tabela 26- Perda de Ni e V com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST comparado com a perda de voláteis pelo DEC.....	139

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AC</b>	Asphalt Cement
<b>ADP</b>	Asfalto Diluído de Petróleo
<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<b>APCI</b>	Ionização química a pressão atmosférica, do inglês <i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
<b>APPI</b>	Fotoionização a pressão atmosférica, do inglês <i>Atmospheric Pressure Photo Ionization</i>
<b>ASTM</b>	Sociedade Americana de testes e materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>CAP</b>	Cimento Asfáltico de Petróleo
<b>CENPES</b>	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
<b>CID</b>	Dissociação por colisão induzida
<b>CV</b>	Coeficiente de Variância
<b>DAD</b>	Detector de Arranjo de Diodos
<b>DEC</b>	Dispositivo de Extração e Coleta
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>ESI</b>	Ionização por Eletronebulização, do inglês <i>Electrospray Ionization</i>
<b>FA</b>	Fração Ácida
<b>FAAS</b>	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>FAB</b>	Fonte de bombardeamento com átomos rápidos, do inglês <i>Fast Atom Bombardment</i>
<b>FB</b>	Fração Básica
<b>FN</b>	Fração Neutra
<b>FM</b>	Fase Móvel
<b>GCMS</b>	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, do inglês <i>Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i>
<b>GFAAS</b>	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
<b>HPA</b>	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<b>ICP-MS</b>	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
<b>ICP-OES</b>	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

<b>Ir</b>	Índice de Reatividade
<b>K<sub>ow</sub></b>	Coeficiente de partição octanol/água
<b>LC-MS</b>	Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>MALDI</b>	Dessorção - ionização a laser assistida por matriz, do inglês <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
<b>MRM</b>	Monitoramento seletivo de reações, do inglês <i>Multiple Reaction Monitoring</i>
<b>(m/z)</b>	Razão massa/carga
<b>MS</b>	Espectrometria de massas, do inglês <i>Mass Spectrometry</i>
<b>NHPA</b>	Hidrocarboneto Policíclico Aromático Nitrogenado
<b>N-PACs</b>	Nitrogen-containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
<b>NiOEP</b>	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaetil-21H,23H-Porfirina de Níquel (II)
<b>NiTPP</b>	5,10,15,20,-Tetrafenil-21H 23H-Porfirina de Níquel (II)
<b>OHPA</b>	Hidrocarboneto Policíclico Aromático Oxigenado
<b>O-PAHs</b>	Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
<b>PAV</b>	Envelhecimento por pressão a longo prazo, do inglês <i>Pressure Aging Vessel</i>
<b>PETROBRAS</b>	Petróleo Brasileiro S.A.
<b>REFAP</b>	Refinaria Alberto Pasqualini
<b>RSD</b>	Desvio Padrão Relativo, do inglês <i>relative standard deviation</i>
<b>RTFOT</b>	Envelhecimento por temperatura a curto prazo, do inglês <i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
<b>SARA</b>	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
<b>SIM</b>	Monitoramento seletivo de íons, do inglês <i>Selected Ion Monitoring</i>
<b>SPE</b>	Extração em fase sólida, do inglês <i>Solid Phase Extraction</i>
<b>SUNTEST</b>	Envelhecimento por radiação UV
<b>TOF</b>	Tempo de vôo, do inglês <i>Time of Flight</i>
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>VOOP</b>	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaetil-21H,23H-Porfirina óxido de vanádio (IV)
<b>VOTPP</b>	Tetrafeinl-21H 23H-Porfirina de óxido de vanádio (IV)

## SUMÁRIO

<b>1- INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>2- REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	27
2.1- CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP).....	27
2.2- ENVELHECIMENTO DO CAP .....	29
<b>2.2.1- Envelhecimento do CAP a curto prazo</b> .....	32
<b>2.2.2- Envelhecimento do CAP por radiação UV (longo prazo)</b> .....	33
2.3- FRACIONAMENTO DO CAP .....	34
<b>2.3.1- Fracionamento do CAP em maltenos e asfaltenos</b> .....	34
<b>2.3.2- Fracionamento de maltenos e asfaltenos em frações ácidas, básicas e neutras</b> .....	35
2.4- HIDRICARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E DERIVADOS OXIGENADOS E NITROGENADOS.....	35
<b>2.4.1- Fontes e formação</b> .....	35
<b>2.4.2- Toxicidade e exposição</b> .....	39
<b>2.4.3- Propriedades Físico-químicas</b> .....	42
2.5- METAIS PESADOS (Ni e V) NO CAP.....	47
2.6- LIMPEZA E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) DE HPAs .....	49
2.7- CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (LCMS) PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAs E DERIVADOS.....	51
<b>2.7.1- Determinação de HPAs e Derivados</b> .....	51
<b>2.7.2- Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de Massas (LC-MS)</b> ...	52
2.8- DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PETRÓLEO E DERIVADOS .....	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
3.1- INSTRUMENTAÇÃO.....	60
3.2- REAGENTES, SOLUÇÕES E PADRÕES .....	62
3.3- MÉTODOS DE FRACIONAMENTO DO CAP .....	63
<b>3.3.1- Separação do Asfalto em Maltenos e Asfaltenos</b> .....	63
<b>3.3.2- Separação de Maltenos e Asfaltenos em frações ácidas, básicas e neutras a partir de resinas de troca iônica.</b> .....	67
3.4- MÉTODO DE LIMPEZA DO CAP PARA DETERMINAÇÃO DE HPAs E DERIVADOS .....	74
3.5- MÉTODOS DE ANÁLISE POR LCMS (HPAs, OHPAs E NHPAs).....	74
<b>3.5.1- Método para a determinação de HPAs</b> .....	74
<b>3.5.2- Método para a determinação de NHPAs</b> .....	77
<b>3.5.2- Método para a determinação de OHPAs</b> .....	79

3.6- DETERMINAÇÃO DE Ni E V POR ESPECTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE.....	81
<b>3.6.1- Espectrometria de Absorção Atômica Forno de Grafite – GFAAS.....</b>	<b>81</b>
<b>3.6.2- Preparo das soluções analíticas a partir dos padrões.....</b>	<b>83</b>
<b>3.6.3- Otimização do método .....</b>	<b>83</b>
<b>3.6.4- Adição de modificador .....</b>	<b>84</b>
<b>3.6.5- Utilização do DEC para extração de metais (Ni e V) voláteis.....</b>	<b>84</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
4.1- FRACIONAMENTO DO CAP EM ASFALTENOS E MALTENOS.....	87
4.2- LIMPEZA DA AMOSTRA DE CAP .....	89
<b>4.2.1- Estudo de limpeza da amostra por espectrofotometria de fluorescência molecular .....</b>	<b>89</b>
<b>4.2.3- Estudo e validação do método de limpeza da amostra em SPE-NH<sub>2</sub> por UHPLC-MS/MS .....</b>	<b>92</b>
4.3- CARACTERIZAÇÃO DE HPAs, NHPAs E OHPAs NAS FRAÇÕES DE CAPs.....	100
4.4- TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO HPAs E DERIVADOS COM O ENVELHECIMENTO DO CAP .....	108
4.5- CARACTERIZAÇÃO DE Ni E V NAS FRAÇÕES DE CAP.....	119
<b>4.5.1- Validação de método para determinação de Ni e V em frações de CAP .....</b>	<b>119</b>
<b>4.5.2- Especificação química de Ni e V por GFAAS .....</b>	<b>126</b>
4.6- TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO Ni E V COM O ENVELHECIMENTO DO CAP .....	129
<b>4.6.1- Ni e V nas amostras e suas frações virgens e envelhecidas (RTFOT/SUNTEST).....</b>	<b>129</b>
<b>4.6.2- Perdas de metaloporfirinas de Ni e V no CAP com o envelhecimento ..</b>	<b>137</b>
4.7- REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO ENVELHECIMENTO DO CAP .....	141
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>150</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>153</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), que é o asfalto obtido das refinarias com consistência adequada à pavimentação, constitui-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevada massa molecular. Estes compostos são constituídos basicamente de carbono e hidrogênio, além de outros elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e alguns metais. Dentre esses compostos, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (NHPAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (OHPAs), os quais merecem uma atenção especial e um estudo aprofundado do seu comportamento no CAP e toxicidade (CHEN, WHITE, 2004; NETTO et al., 2000; RIBEIRO, 2001).

Além desses, metais como níquel e vanádio também estão presentes em quantidade considerável no CAP. Já é sabido que estes compostos tem influência direta na qualidade, no beneficiamento e na saúde ocupacional dos trabalhadores. Estes metais estão diretamente relacionados aos processos oxidativos que causam o envelhecimento, são envenenadores de catalisadores e causam reações indesejáveis em operações de refino. Além do mais, o Ni pode ser carcinogênico e mutagênico e o V se apresenta como um agente corrosivo (SILVA, 2007a).

Durante a utilização do CAP como revestimento, ocorrem alterações na sua estrutura, como por exemplo, enrijecimento, onde a amostra vai perdendo suas propriedades de elasticidade e viscosidade e se tornando quebradiça; além disso, diminui o ponto de amolecimento e a penetração. Nesse processo, também vai ocorrendo a diminuição de maltenos (fração mais apolar) e aumentando asfaltenos (fração menos apolar). Estas mudanças levam ao envelhecimento do CAP. (AL-DOBOUNI, 2008; LEE, 2008; LUCENA, 2004; SIDDIQUI, 1999 a,b; ZHANG 2010, 2011)

O envelhecimento altera as características físicas e químicas de maneira diferente, uma vez que o CAP possui constituição de acordo com a origem. (NETTO et al., 2000) Já é sabido que as alterações físicas estão diretamente relacionadas com a composição química e as reações que acontecem no interior da amostra (SIDDIQUI, ALI, 1999a). Porém, ainda pouco se sabe a respeito dos principais compostos envolvidos nestas mudanças, que podem ser os marcadores desse processo. Além disso, como o CAP é uma mistura de compostos polares e apolares,

algumas frações podem se modificar mais e outras menos. O aprofundamento no conhecimento destas reações e dos principais compostos envolvidos nesse processo é de grande importância, para que se possa dar mais um passo no entendimento do comportamento com o envelhecimento, a fim de melhorar a vida útil do asfalto.

Entretanto, a complexidade da matriz é o principal obstáculo para o estudo aprofundado de sua composição, visando entender e por consequência melhorar o desempenho do CAP nas mais diversas aplicações. Características da amostra como excesso de matéria orgânica, dificultam estudos mais aprofundados que requerem o uso de equipamentos sofisticados e amostras livres de “sujidades”. Nesse contexto, o desenvolvimento de metodologias que sejam capazes de “limpar” e tornar as amostras de CAP livres de interferentes são muito importantes do ponto de vista analítico e para manter a integridade dos equipamentos. Além disso, a limpeza da amostra possibilita a determinação desses compostos com melhor sensibilidade nas matrizes asfálticas e menor interferência da matriz.

Desta maneira, foram realizados estudos separando as amostras de CAP em diversas frações com a finalidade de conhecer mais detalhadamente a sua constituição, principalmente no que diz respeito aos HPAs e derivados (NHPAs e OHPAs) e metais (Ni e V) que estão presentes nas diversas frações do CAP.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo desenvolver um SPE (sistema de extração em fase sólida) para a identificação e quantificação de HPAs, NHPAs e OHPAs por Cromatografia Líquida com detecção por Espectrometria de Massas (LC-MS) em frações de CAPs e investigar o comportamento de Ni e V totais e voláteis em CAPs virgens e envelhecidos (RTFOT/SUNTEST). Para estas metas, as amostras (virgens e envelhecidas) foram separadas em frações maltênicas e asfálticas; em seguida, fracionadas em frações ácidas, básicas e neutras; a partir daí foi desenvolvido um SPE para a injeção das amostras no LC-MS; por fim, foram identificados e quantificados os HPAs, NHPAs e OHPAs nestas frações. A partir daí, foi possível correlacionar o comportamento destes compostos nas frações e subfrações com o processo de envelhecimento. Para o estudo de Ni e V, a quantidade total destes compostos foi investigada nas frações por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (FGAAS) além da perda de metaloporfirinas (compostos voláteis) de Ni e V do CAP utilizando o DEC (Dispositivo de extração e coleta).

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1- CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)

Cimento asfáltico de petróleo (CAP) é o asfalto oriundo das refinarias de petróleo com consistência adequada para a pavimentação. É um material aglutinante de cor escura, constituído de misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis e de elevada massa molecular. Pode ser obtido de forma natural (asfaltos naturais) localizados em depósitos na superfície da terra, ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas, denominadas refinarias de petróleo. Pode ser extraído também a partir de outras fontes como o carvão, ou impregnado nos poros de algumas rochas, mas está disponível em maior quantidade no petróleo (BERNUCCI et al., 2010).

Possui relevante importância uma vez que suas propriedades adesivas e impermeabilizantes fazem com que seja um dos materiais mais antigos utilizado em obras de engenharia, o que é demonstrado por registros arqueológicos, sendo citado até em registros bíblicos para o emprego como impermeabilizante na Arca de Noé. Quimicamente, o CAP apresenta-se como 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. (BERNUCCI et al., 2010).

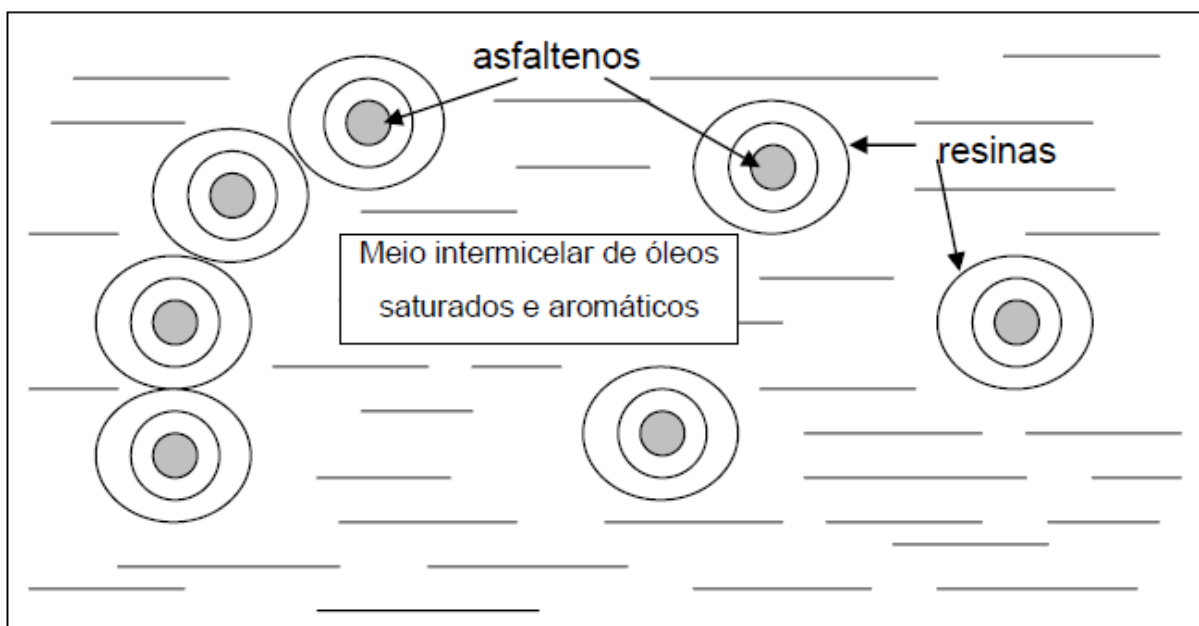
Os hidrocarbonetos constituem cerca de 90-95% dos cimentos asfálticos de petróleo (CAPs), possuindo peso molecular entre 500 e 2000, e suas moléculas com número superior a 25 átomos de carbono. (SCHREINER, 2011) Os outros 5-10% de sua composição química são formados por heteroátomos - oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais, como o níquel, vanádio e ferro, combinados através de ligações covalentes. (LEITE, 1999)

Existem dois tipos de asfaltos, classificados conforme a sua aplicação: o industrial e para pavimentação (cimento asfáltico). Dentre os tipos de produtos de asfaltos existentes, pode-se citar o asfalto borracha, asfalto modificado por polímero e a emulsão asfáltica. 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.

A principal aplicação dos CAPs é na pavimentação, mas seu uso tem um leque que vai desde a agricultura até a indústria. Na maioria dos países do mundo a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento, sendo que no Brasil em torno de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico. Seu uso intenso é devido 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 et al., 2010)

São 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 na figura 1.

Figura 1- Modelo de Yen (SILVA, 2005)



Fonte: SILVA (2005)

Os maltenos, também denominados petrolenos, em comparação 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. Os asfaltenos, por sua vez, 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)

Devem-se ter alguns cuidados em relação ao manuseio do CAP. Quando aquecido, em contato com a pele provoca queimaduras sendo de difícil remoção; a exposição aos fumos do CAP pode provocar severa irritação ocular, respiratória e efeito sobre o sistema nervoso central. Em termos 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.

O CAP possui propriedades e composição química dependentes da fonte e do refino que o originou. Desta maneira o conhecimento da química do CAP é de fundamental importância para o esclarecimento de processos que ocorrem na pavimentação. (MORALES, PARTAL, NAVARRO, 2004) A caracterização do asfalto tem sido objeto de estudo (QUDDUS, SARWAR, KHAN, 1995; FILIPPIS, GIAVARINI, SANTARELLI, 1998; LEWAN, 1998; LIU et al., 1999; SIDDIQUI, ALI, 1999a) porque conhecer sua composição química é necessário para determinar as propriedades relacionadas com o desempenho do produto final, entretanto esses estudos são prejudicados devido a complexidade da amostra. (SIDDIQUI, ALI, 1999a).

## 2.2- ENVELHECIMENTO DO CAP

O envelhecimento do CAP pode acontecer da seguinte maneira: oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e volatilização. (WHITEOAK, 1990) Destas, a volatilização e oxidação são as mais comuns, sendo que podem atuar com menor ou maior intensidade de acordo com a origem do CAP. Pode-se citar como outros causadores do envelhecimento os efeitos de luz, água e reações químicas. Estas vias interferem diretamente no desempenho do CAP, alterando características físicas, químicas e reológicas. (SIDDIQUI, ALI, 1999a; SILVA, 2005)

A oxidação está relacionada às reações de reestruturação do CAP que ocorrem devido às altas temperaturas no verão, as interações com os agregados e o

teor de vazios do pavimento. Esta associação de compostos polares, além da formação de compostos oxigenados forma micelas e aglomerados de alto peso molecular e maior viscosidade. (SILVA, 2005)

A oxidação é um processo degradativo que aumenta o número de moléculas polares nos ligantes envelhecidos. Devido à associação de moléculas polares dentro de uma matriz que está dispersa em materiais menos polares ou apolares, o processo oxidativo altera de maneira significativa o estado da dispersão dos componentes do ligante asfáltico. As mudanças nas frações do ligante asfáltico durante a oxidação têm sido observadas como uma conversão de componentes das frações apolares para as frações polares, como por exemplo, aquelas que contêm grupamentos de funções químicas oxigenadas nas moléculas do ligante (PETERSEN et al., 1996, 2009).

O endurecimento exsudativo é resultante da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado. O endurecimento físico é atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do ligante asfáltico. Por fim, a volatilização está diretamente relacionada às altas temperaturas sofridas pelo CAP em diferentes processos (usinagem, aplicação e pavimentação). (WHITEOAK, 1990).

O CAP é formado por moléculas polares e apolares que se mantêm em equilíbrio tornando o mesmo homogêneo. (LUCENA, SOARES, SOARES, 2004; ZHANG, YU, HAN, 2011) De acordo com SIDDIQUI e ALI (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.

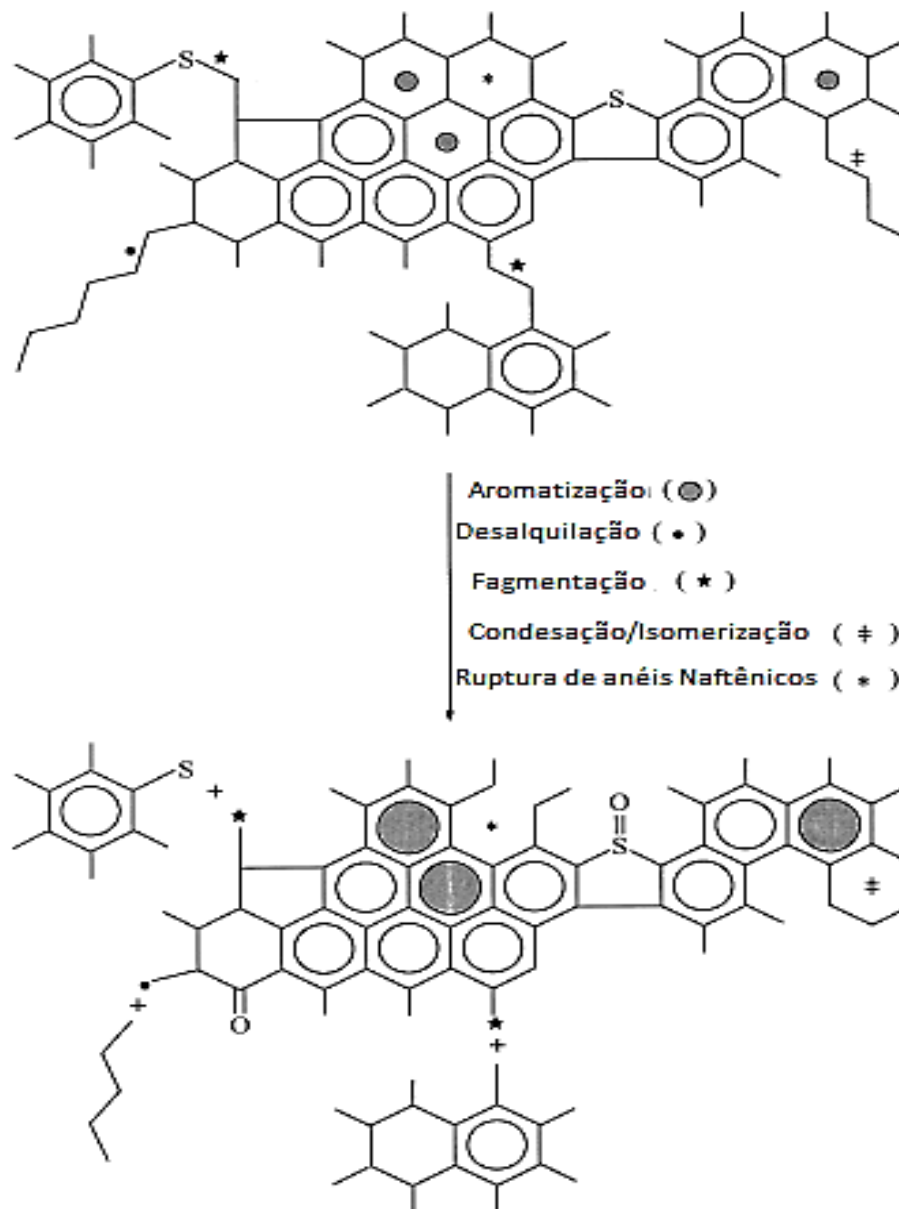
O fluxo, fragilidade e consistência do CAP são afetados diretamente pela temperatura que muda sua composição física e química a partir de semi-sólido para líquido, tornando o envelhecimento ou oxidação do CAP um dos principais parâmetros empregados para a caracterização das propriedades dos asfaltos. (SIDDIQUI, ALI, 1999b; WHITEOAK, 1990)

O envelhecimento provoca mudanças na composição do CAP, onde mudanças nos grupos funcionais, de característica química, como por exemplo, quebras de moléculas polares devido ao calor e forças de cisalhamento originando outros compostos levam a mudanças nas propriedades reológicas: viscosidade e ponto de

amolecimento aumentam, diminuindo em contrapartida a penetração. (AL-DOBOUNI, SALIH, AL-LAYLA, 2008; LEE, MARUYA, 2005; LUCENA, SOARES, SOARES, 2004; SIDDIQUI, ALI, 1999a; ZHANG, YU, HAN, 2011)

A figura 2 mostra algumas possíveis reações químicas que ocorrem durante o envelhecimento do CAP.

Figura 2- Representação hipotética de reações que ocorrem com o envelhecimento do CAP.



Fonte: Adaptado de SIDDIQUI et al, 1999a.

Nas duas frações majoritárias do CAP, maltenos e asfaltenos, o envelhecimento provoca um aumento de asfaltenos e uma diminuição de maltenos. 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. 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, ALI, 1999a, 1999b ; ZHANG, YU, HAN, 2011; SILVA, 2005)

Existem métodos laboratoriais que simulam o envelhecimento do asfalto de maneira mais próxima possível da realidade. Neste trabalho serão utilizados os métodos de envelhecimento a curto prazo em forno de filme fino rotativo e por radiação UV que serão descritos a seguir.

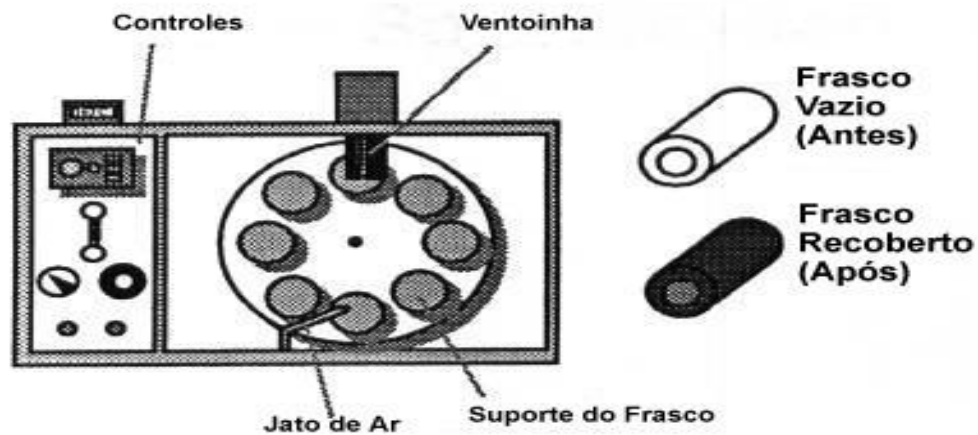
### **2.2.1- Envelhecimento do CAP a curto prazo**

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) de acordo com a figura 2. É o ensaio das especificações brasileiras, europeias 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 durante a usinagem até a aplicação. 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 et al., 2005)



Figura 3- Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).



Fonte: Adaptado de YAMAGUCHI et al., 2005.

### 2.2.2- 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 e colaboradores (2005) estudaram os efeitos solares na degradação do ligante em função de diferentes espessuras do filme submetido à radiação num equipamento denominado SUNTEST da Atlas que simula radiação solar através de lâmpada de xenônio e filtro especial, mostrado na figura 4. A intensidade de exposição é de  $78 \text{ W/m}^2$  no comprimento de onda na faixa de 300 a 400 nm. A luz foi irradiada por 48 horas a  $60^\circ\text{C}$  (temperatura superficial do pavimento) em dose de ultravioleta de  $13,4 \text{ MJ/m}^2$  que corresponde à exposição ambiente no Japão por 1 a 2 meses. (YAMAGUCHI et al., 2005)

Este método não é normatizado, 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 et al., 2005)

Figura 4- Simulador de envelhecimento UV geralmente adaptado para o uso em asfaltos.



Fonte: Adaptado de YAMAGUCHI et al., 2005.

## 2.3- FRACIONAMENTO DO CAP

### 2.3.1- Fracionamento do CAP em maltenos e asfaltenos

Para o fracionamento do CAP, são utilizados métodos que apresentam a 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. Quando a fase micelar, que são os asfaltenos, estiver separada, a fase intermicelar, que são os maltenos, se solubilizará no solvente utilizado. (GUARÇONI, 1996).

Os métodos de fracionamento geralmente estão baseados na precipitação de asfaltenos utilizando solventes que separam compostos com características polares (asfaltenos) dos menos polares ou apolares (maltenos). O método SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos) é um método padronizado utilizado nestas separações, além disso, existem várias normas ASTM (ASTM D 2006, ASTM D 2007, ASTM D 4124, ASTM D 2549) que podem ser utilizadas para este fim. Desta maneira, dependendo do modo de separação que se deseja, estas normas são utilizadas, sendo que algumas vezes os procedimentos são combinados de forma a obter uma melhor separação entre as frações de saturados e aromáticos.

Além das ASTMs anteriormente citadas, existem outras normas e métodos que são utilizados para a separação ou precipitação de asfaltenos de uma amostra de petróleo: método IP 143, ASTM D3279 e ASTM D6560. (BERNUCCI et al. , 2010; SPHEIGHT, 2006)

### **2.3.2- Fracionamento de maltenos e asfaltenos em frações ácidas, básicas e neutras**

Segundo PAYZANT e colaboradores (1989), o método menos trabalhoso e que possui menor tempo de obtenção dos compostos comparando a fracionamentos gravimétricos é o fracionamento por Cromatografia Líquida de Troca Iônica em Meio Não-Aquoso (NIELC, do inglês *Nonaqueous Ion Exchange Liquid Chromatography*).

Este método é baseado na obtenção das frações ácidas (positivas), básicas (negativas) e neutras de acordo com a polaridade das resinas utilizadas, separando assim os compostos. O método NIELC foi desenvolvido por Green e colaboradores (1984) para a caracterização do CAP venezuelano em relação a compostos sulfurados, também já foi adaptado para a análise dos mesmos compostos em CAP brasileiro (DIAS, 2008; CLAUSSEN, 2013). Neste trabalho, esta metodologia será adaptada para o fracionamento de HPAs e seus derivados (nitrogenados e oxigenados) e metais (Ni e V) nas respectivas frações de CAPs virgens e envelhecidas.

## **2.4- HIDRICARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E DERIVADOS OXIGENADOS E NITROGENADOS**

### **2.4.1- Fontes e formação**

Os HPAs estão difundidos no meio ambiente através de fontes naturais e antrópicas. Os HPAs antropogênicos podem dividir-se em hidrocarbonetos de origem pirolítica (queima de combustíveis fósseis e derivados) e hidrocarbonetos de origem petrogênica (petróleo e derivados). Os HPAs pirolíticos comparados aos HPAs petrogênicos caracterizam-se pela baixa solubilidade na água e por terem um baixo grau de alquilação. Os HPAs pirolíticos são lentamente degradados na atmosfera e, portanto, são introduzidos nos sedimentos sem grandes alterações. (NETTO et al., 2000).

Os HPAs podem ser discriminados em relação a origem petrogênica ou pirolítica em função do número de anéis que apresentam. Os HPAs com maior número de anéis (quatro ou mais) e conseqüentemente com maior massa tem origem majoritariamente pirolítica, pois processos cinéticos a altas temperaturas (por ex. combustão) favorecem a formação destes compostos. Já os de massa menor (de três anéis ou menos) possuem predominantemente origem petrogênica, podendo ser derivados diretamente do petróleo, que foi formado a partir de processos termodinâmicos a baixas temperaturas. (YUNKER et al., 2002; DE LUCA et al., 2005).

As principais fontes geradoras de HPAs são: queima de madeiras em fogões e lareiras, fotocopiadoras, queima de carvão, fuligem de chaminé, exaustão de incineração de plantas e rejeitos, queima de rejeitos na agricultura, emissões vulcânicas, descarga de veículos automotores, fumaça de cigarro, aplicações de asfalto, etc. (POPPI, 2000; RIBEIRO, 2001). Alguns organismos tais como bactérias, algas e fungos, também podem produzir naturalmente HPAs (processos biogênicos). Todavia as fontes naturais são insignificantes frente às fontes antrópicas. As fontes antropogênicas de HPAs geralmente estão ligadas ao manuseio ou a combustão incompleta da matéria orgânica, especialmente combustíveis fósseis e seus derivados (processos pirogênicos). Sendo assim, a principal forma de exposição humana aos HPAs é através da contaminação ambiental. (CAVALCANTE et al., 2007)

Em centros urbanos as principais fontes de HPAs para a atmosfera são as emissões veiculares (pirólise automotiva), atividades industriais (refinaria, petroquímica, entre outras), incineração de lixo e atividades domésticas (queima de gás, óleo e carvão). Em se tratando de áreas rurais, as fontes são as chamadas queimadas agrícolas que podem afetar significativamente os sistemas aquáticos (rios, lagos e ribeirinhos) (MACDONALD, HARNER, FYFE, 2005).

Além dessas queimadas nas áreas rurais, principalmente durante o período de inverno, muitos moradores utilizam a queima de gás, óleo e carvão como forma de aquecimento de suas residências, essa queima é considerada a maior fonte de benzo[a]pireno para ambientes internos. Na China, durante o período de inverno é observado um aumento, de 5 a 10 vezes, nos níveis de HPAs nas residências e locais de trabalhos (ambientes internos), comparado com as demais estações do ano. (ZHAO, QUAN, TIAN, 1992a, 1992b)

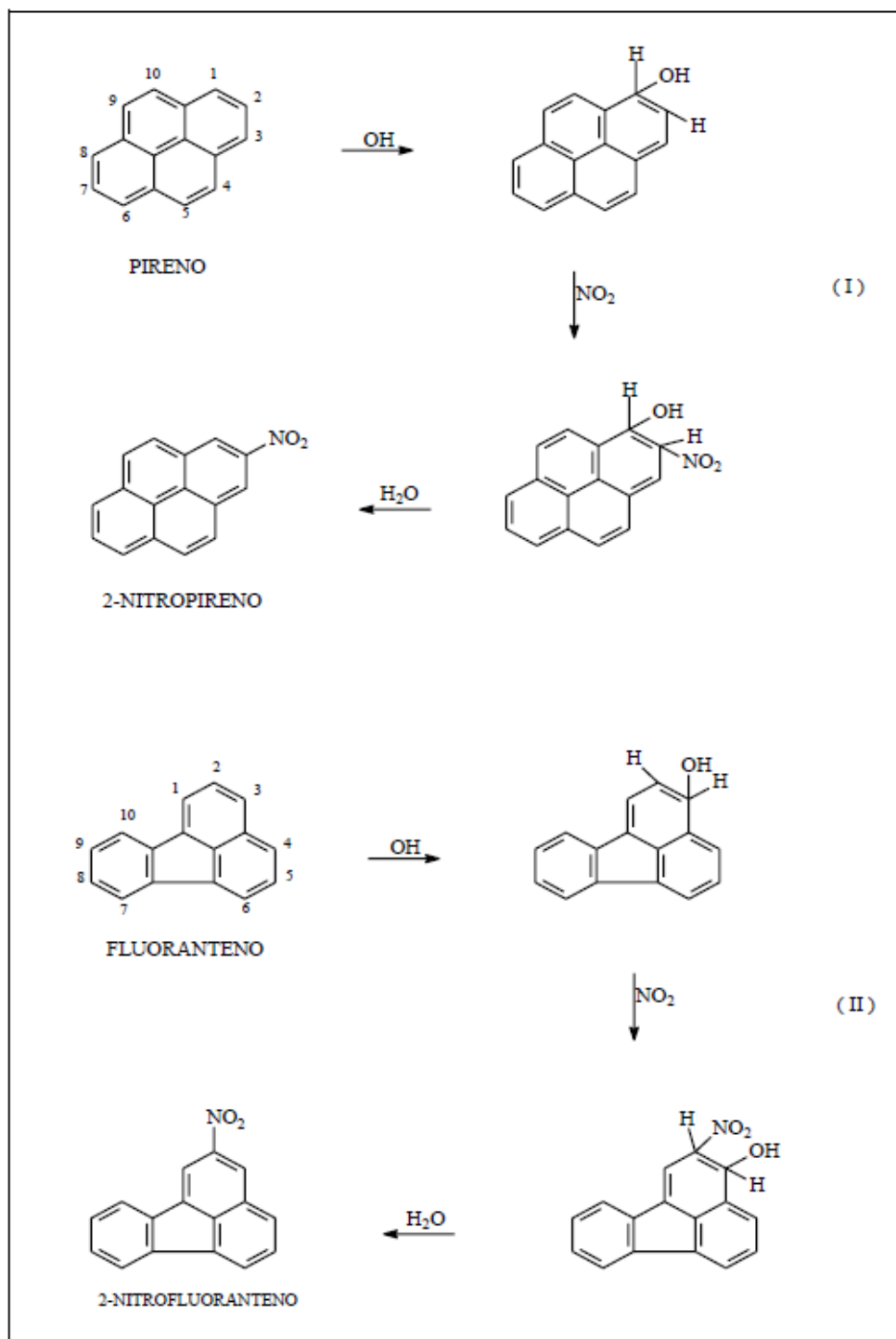
Para os sistemas aquáticos as principais fontes de HPAs são derramamento de petróleo e seus derivados juntamente com descarte de efluentes (industriais e urbanos) (MACDONALD, HARNER, FYFE, 2005). Nas áreas oceânicas, que ficam próximas as plataformas de exploração de petróleo, apresentam níveis enriquecidos de constituintes do petróleo, incluindo os HPAs. Estes constituintes podem ser conduzidos por correntes marinhas por grandes extensões geográficas, através da sua adsorção nas partículas sólidas em suspensão no oceano. (PAYNE, CLAYTON, KIRSTEIN, 2003)

Os OHPAs e NHPAs, assim como seus precursores, são formados a partir de diversas fontes podendo ser naturais ou antropogênicas. Como fontes naturais pode-se citar queimadas espontâneas de florestas, o afloramento de petróleo e as erupções vulcânicas. Já as fontes antropogênicas correspondem ao manuseio ou a combustão incompleta da matéria orgânica, especialmente combustíveis fósseis e seus derivados (processos pirogênicos), bem como a produção de coque, carvão, alcatrão e asfalto, aquecimento doméstico, fogos a céu aberto como queima de lixos domésticos, fogos florestais, produção de energia elétrica, derrames e descargas de petróleo e incineradoras.

Somando-se a isso a formação também acontece por reações atmosféricas com espécies oxidativas como ozônio, radicais hidroxila e nitratos, assim como fotorreações na presença de radiação ultravioleta (UV). (WALGRAEVE et al., 2010; ZHANG, YU, HAN, 2011) Desta forma uma quantidade significativas de HPAs, OHPAs e NHPAs adentram a atmosfera, litosfera e hidrosfera, deixando os humanos diretamente expostos à esses compostos no meio ambiente. (CALVALCANTE et al., 2007).

PITTS e colaboradores (1985) propuseram mecanismos para a formação de NHPAs e OHPAs, como mostra a figura 5. Fluoranteno (Fa) e pireno (Pi) forma respectivamente 2-nitrofluoranteno (2-NFa) e 2-nitropireno (2-NPi). Primeiramente a reação ocorreria com radicais OH, o que geraria espécies hidroxiladas intermediárias com posterior adição de NO<sub>2</sub> na posição de maior densidade eletrônica (posições 2, 7 e 8 para o fluoranteno; posições 2 e 4 para pireno), ocorrendo, em seguida, a perda de uma molécula de água levando a formação dos produtos. Da mesma forma se a reação fosse com NO<sub>3</sub> ocorreria a formação de radicais nitrociclodienilas, onde a perda de uma molécula de ácido nítrico acarretaria na obtenção do derivado nitrogenado. (VASCONCELLOS et al., 1998).

Figura 5- Mecanismos para formação de NHPAs e OHPAs.



Fonte: Adaptado de PITTS et al., 1985.

Da mesma forma que seus precursores, os NHPAs e OPAs de menor peso molecular (como, Naftaleno e seus nitro e Oxi-derivados) encontram-se na fase gasosa, já os de elevado peso molecular (por ex., Pirenos, Fluorantenos, Antracenos, Crisenos e seus respectivos análogos nitrogenados e oxigenados)

encontram-se adsorvidos ao material particulado. Quinolina e 1-nitronaftaleno são NHPAs derivados do Naftaleno onde, respectivamente, um carbono é substituído por um átomo de nitrogênio e um hidrogênio é substituído por um grupo nitro (ambos na posição 1). Acridina e Fenazina são derivados do Antraceno, onde a inserção de um e dois heteroátomo de nitrogênio ao aromático central leva, respectivamente, a sua formação. Fluoreno, Antraceno e Pireno são, respectivamente, os precursores de 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno e 1-nitropireno ambos originados pela substituição de um átomo de hidrogênio por um grupo nitro. (BARRETO, ALBUQUERQUE, NETTO, 2007).

#### **2.4.2- Toxicidade e exposição**

Durante a aplicação do CAP a emissão gerada da mistura aplicada a quente contém um grande número de compostos, sendo alguns potencialmente nocivos à saúde dos profissionais ligados nestes procedimentos (BINET et al., 2002; MURAKAMI, NAKAJIMA, FURUMAI, 2005), como exemplo destes compostos, pode-se citar os HPAs.

Os HPAs constituem uma classe complexa de compostos orgânicos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos fundidos além de conter apenas carbono e hidrogênio na sua estrutura. De maneira geral, as moléculas de baixo peso molecular (2 ou 3 anéis benzênicos) apresentam toxicidade baixa, porém significativa. Em contrapartida, os HPAs com alta massa molecular (4 ou mais anéis benzênicos) mostram-se carcinogênicos e mutagênicos quando a exposição for crônica. Além disso, ANKLEY e colaboradores (1995) realizaram estudos mostrando que o efeito da luz potencializa esses efeitos para alguns deles, tornando-os extremamente tóxicos (CHEN, WHITE, 2004; NETTO et al., 2000; RIBEIRO, 2001)

A contaminação pode ocorrer por vias de inalação, pele ou ingestão onde a exposição envolve sempre a mistura de HPAs tanto em situações de trabalho, lazer ou ambientais. Em geral as misturas envolvem uma grande variedade de HPAs e em diferentes níveis de concentração (WHO, 1998; NETTO et al., 2000). Tudo começou em 1775 quando houve o primeiro indício de carcinogenicidade química de produtos de combustão orgânica, naquela época houve uma grande incidência de câncer em trabalhadores que faziam a limpeza de chaminés. (NETTO et al., 2000) Mais tarde,

depois desta publicação, a carcinogenicidade foi atribuída à presença de benzo(a)pireno nos resíduos das chaminés, levando a estudos que posteriormente comprovaram, de maneira experimental, que somente a presença do benzo(a)pireno não justificava o dano observado. Além disso, chegaram a conclusão que o alto potencial carcinogênico era atribuído também à presença de outros membros da família dos HPAs e de alguns de seus derivados. (NETTO et al., 2000)

O isolamento do Benzo(a)pireno em 1931 do carvão e sua subsequente síntese no mesmo ano são considerados o início da química dos HPAs. Mais tarde, em 1933, após a confirmação como uma nova substância química, permitiu demonstrar que o B[a]P é um forte agente cancerígeno em animais, sendo considerado, pela Organização Mundial da Saúde um marcador do potencial carcinogênico dos HPAs. (DELGADO-SABORIT, STARK, HARRISON, 2011)

Estudos epidemiológicos também ressaltam que o desenvolvimento de câncer, problemas genéticos, má formação fetal, desordens respiratória e do sistema nervoso podem estar ligadas a exposição ocupacional a níveis de HPAs. No entanto, a exposição humana a HPAs é muito variável, pois ocorre sempre frente a complexas misturas dos mesmos que não mantêm uma composição constante, sendo que os únicos dados toxicológicos disponíveis para avaliar o potencial carcinogênico individual dos HPAs são aplicados a animais e os resultados são extrapolados para as doses baixas as quais os seres humanos são expostos. Os tipos de câncer associados às misturas de HPAs são predominantemente os de pulmão e pele. Há relatos também de leucemia, câncer na boca e faringe. (DELGADO-SABORIT, STARK, HARRISON, 2011; NIOSH, 2000)

O aparecimento de alguns HPAs pode ser atribuído a sua fonte, como por exemplo, o criseno e o benzo(k)fluoranteno podem ser indicadores de emissões pela combustão de carvão mineral. Do mesmo modo, benzo(g,h,i)pireno e fenantreno são indicadores de emissões por veículos a combustão; fenantreno, fluoranteno e pireno são indicadores de material particulado de estradas; pireno e fluoranteno estão associados com a incineração; fluoreno, fluoranteno e pireno estão associados com a combustão de óleos. (KHALILI, SCHEFFN, HOLSEN, 1995).

Estudos com derivados dos HPAs surgiram a partir de meados da década de 80, quando foi descoberto que os HPAs poderiam reagir com espécies oxidantes, principalmente ozônio, radicais hidroxila e óxidos de nitrogênio, levando a formação de OHPAs e NHPAs ( AREY et al., 1987; PITTS et al., 1985).



Os Hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos oxigenados (OHPAs) são mais tóxicos que seu HPA precursor, pois não necessitam de ativação metabólica prévia pelo organismo, sendo considerados mutagênicos diretos. Desta forma, são mais tóxicos que seu HPA precursor já que estes requerem prévia ativação enzimática (YU, 2002). De acordo com RINGET e colaboradores (2012), radicais  $O_3$ ,  $NO_x$  e OH reagem formando seus respectivos derivados tanto em ambiente laboratorial quanto em ambiente natural. Os derivados oxigenados dos HPAs são mais reativos e oxidantes que os respectivos derivados nitrogenados, indicando que a nitração de oxi-e hidroxi-HPA pode ser a fonte de potencial de NHPAs. No entanto, são poucos os dados sobre a nitração de oxi-e hidroxi-HPAs, embora estes sejam muito mais mutagênicos e tóxicos do que os HPAs. (ZHANG, YU, HAN, 2011)

Os Hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos Nitrogenados (NHPAs) possuem genotoxicidade dependente da estrutura do HPA precursor, do número e da posição dos átomos de nitrogênio inseridos (LOPES, ANDRADE, 1996). Semelhantemente aos HPAs, os NHPAs mostram que existem uma série de efeitos toxicológicos que afetam o crescimento e a reprodução dos seres humanos. (KOBETICOVÁ et al., 2008) Muitos estudos sobre estes compostos foram feitos com a finalidade de determinar a sua capacidade mutagênica e carcinogênica. De acordo com um destes estudos, no teste de Ames Salmonella, foi constatado que os NHPAs possuem potencial mutagênico maior que seus precursores, os HPAs, e que a maioria deles são geralmente mutagênicos diretos. (TOLEDO, LANÇAS, CARRILHO, 2007) Como exemplo, pode-se citar o 1-nitropireno, NHPA que tem um importante índice de agentes cancerígenos relacionados ao meio ambiente, devido à sua alta concentração no meio ambiente e de sua capacidade mutagênica. (KUO, CHEN, LIN, 2003)

Considerando que os níveis de exposição dos trabalhadores no setor da pavimentação asfáltica sejam baixos, ainda se veem muitos sem a utilização dos Equipamentos de Proteção Individual (EPIs) necessários, e os estudos realizados até então comprovam a possibilidade de danos à saúde após longos tempos de exposição por inalação ou mesmo riscos por contaminação da pele. De acordo com a IARC, existem evidências experimentais de risco em relação ao CAP. Muitas discussões são geradas no meio científico a respeito desse tema, além de críticas por parte da indústria petrolífera que argumenta não ser justo responsabilizar o setor

quando a maioria da população está exposta também a outros fatores e fontes de risco destes produtos.

Sendo assim, há o entendimento que é de relevante interesse para a saúde pública e principalmente para os trabalhadores diretamente envolvidos análise e identificação dos HPAs, NHPAs e OHPAs nos CAPs e procedimentos relacionados. Existem poucos estudos dirigidos ao monitoramento em relação aos HPAs e derivados oriundos dos asfaltos, daí, a necessidade de uma pesquisa mais aprofundada para que se possa conhecer mais detalhadamente sua influência, suas transformações e seu comportamento com o envelhecimento do CAP.

### **2.4.3- Propriedades Físico-químicas**

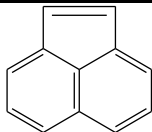
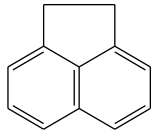
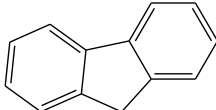
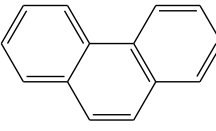
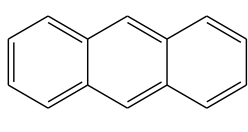
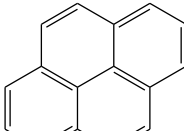
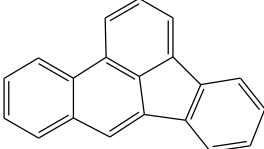
Os HPAs são compostos sólidos na temperatura ambiente, alguns são amarelo pálido, já outros são incolores. Seu comportamento ambiental tem relação direta com suas propriedades físico-químicas como a solubilidade, coeficiente de Partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), pressão de vapor, entre outras. (NETTO et al., 2000 )

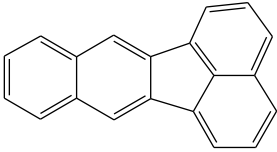
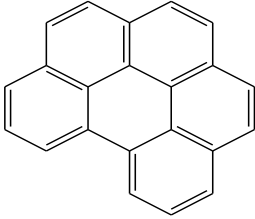
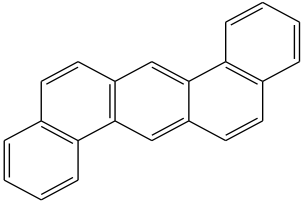
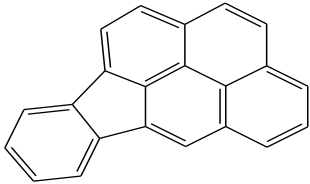
Quanto à solubilidade, os HPAs são bastante semelhantes, ou seja, possuem baixa solubilidade que diminui com o aumento do número de anéis benzênicos da molécula. Os HPAs são altamente lipofílicos, com coeficientes de partição octanol/água superiores a 1000, que também tende a aumentar com o aumento do número de anéis. (NETTO et al., 2000 )

Além disso, os HPAs de menor peso molecular são mais voláteis e possuem maior pressão de vapor que os de maior peso molecular, tornando possível a presença dos mesmos na atmosfera tanto na fase gasosa como adsorvidos na atmosfera. Esta pressão determina sua distribuição entre água, solo e ar, sendo considerada por alguns autores a responsável pela presença dos mesmos em regiões que ficam distantes de centros industriais e urbanos. (LOPES, ANDRADE, 1996; MACDONALD, HARNER, FYFE, 2005) Ademais, Wang e colaboradores (2009) também ressaltam, através de seus estudos físico-químicos, a estabilidade química que estes compostos possuem o que favorece a sua permanência no ambiente e o deslocamento para outras localidades através do transporte de partículas atmosféricas.

As tabelas 1, 2 e 3 mostram as estruturas dos HPAs, NHPAs e OHPAs estudados bem como algumas constantes físico-químicas importantes para a compreensão do seu comportamento ambiental.

Tabela 1- Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos HPAs.

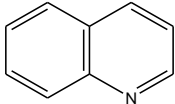
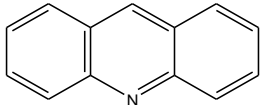
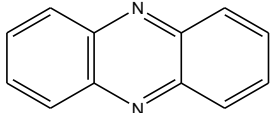
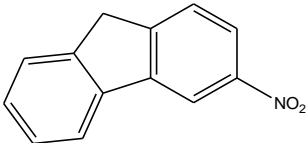
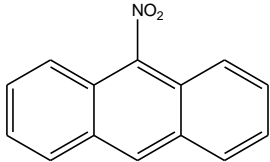
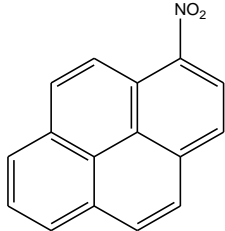
Nome	Estrutura	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Partição octanol/água (log K <sub>ow</sub> )	Solubilidade em Água (mg L <sup>-1</sup> a 25 °C)
Acenaftileno		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,20	12000	3,93
Acenafteno		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	21000	3,4
Fluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,22	15000	1,9
Fenantreno		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	29000	1,0-1,3
Antraceno		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	28000	0,05-0,07
Pireno		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	2 x 10 <sup>5</sup>	0,14
Benzo(b)-fluoranteno		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,31	4 x 10 <sup>6</sup>	-

Benzo(k)- fluoranteno		$C_{20}H_{12}$	252,32	$7 \times 10^6$	-
Benzo(ghi)- pireno		$C_{22}H_{12}$	276,34	$10^7$	0,00026
Dibenzo(a,h)- antraceno		$C_{22}H_{12}$	278,35	$10^6$	0,0005
Indeno(1,2,3- cd)pireno		$C_{22}H_{12}$	276,34	$5 \times 10^7$	-

---

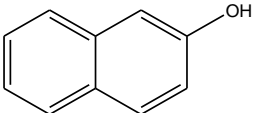
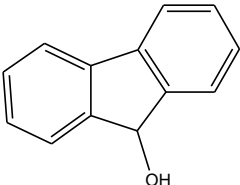
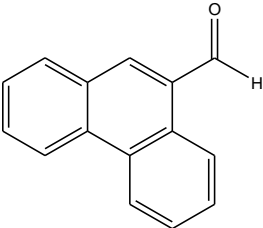
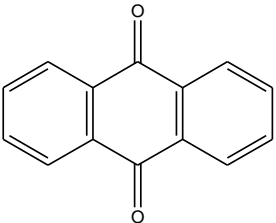
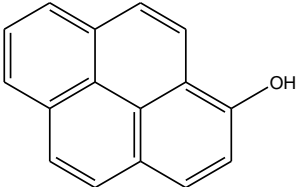
Fonte: Adaptado de Pubchem substance.

Tabela 2- Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos NHPAs.

Nome	Estrutura	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em Água (mg L <sup>-1</sup> a 25 °C)
Quinolina		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	129,16	2,03	6110
Acridina		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179,22	3,40	34,4
Fenazina		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	180,21	2,80	-
2-nitrofluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	211,22	3,97	1,73
9-nitroantraceno		C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	223,23	4,80	-
1-nitropireno		C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	247,25	5,06	0,0118

Fonte: Adaptado de Pubchem substance.

Tabela 3- Nome, estrutura, fórmula molecular e características físico-químicas dos OHPAs.

Nome	Estrutura	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Coefficiente de Partição octanol/água (log Kow)	Solubilidade em Água (mg L <sup>-1</sup> a 25 °C)
2-naftol		C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	144,17	2,70	756
2-hidroxi fluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182,22	3,50	-
Fenatreno-9-carboxialdeido		C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O	206,24	3,90	-
9,10-antraquinona		C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	208,21	3,39	1,353
1-hidroxi pireno		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218,25	4,60	-

Fonte: Adaptado de Pubchem substance.

## 2.5- METAIS PESADOS (Ni e V) NO CAP

Os principais metais presentes no petróleo e derivados são Fe, Ni, Na e V que estão na ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ . São originados a partir da degradação das clorofilas (pigmentos fotossintéticos de plantas e de algumas bactérias), contidas na matéria orgânica que foram convertidas naturalmente em petróleo. Ni e V, que geralmente ocorrem em petróleo bruto e mais viscoso, são importantes para traçar a origem geológica do óleo cru, assim como a migração e maturação. A ocorrência de metais traços é de grande interesse analítico e, conhecer a concentração destes compostos é de grande importância para os processos de fracionamento, corrosão e poluição ambiental. (BURGUERA, BURGUERA, 2004; OLIVEIRA, 2005)

O Ni é um elemento químico que foi isolado em 1751 por Axel Fredrik Cronsted. É conhecido por ser envenenador de catalisadores, e causar reações indesejáveis em operações de refino. Além disso, o Ni presente nos combustíveis, bem como seus compostos gerados no processo de combustão de óleos e derivados, são conhecidos e classificados como substâncias perigosas devido a seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos. (KARSPRZAC, SUNDERMAN, SALNIKOW, 2002)

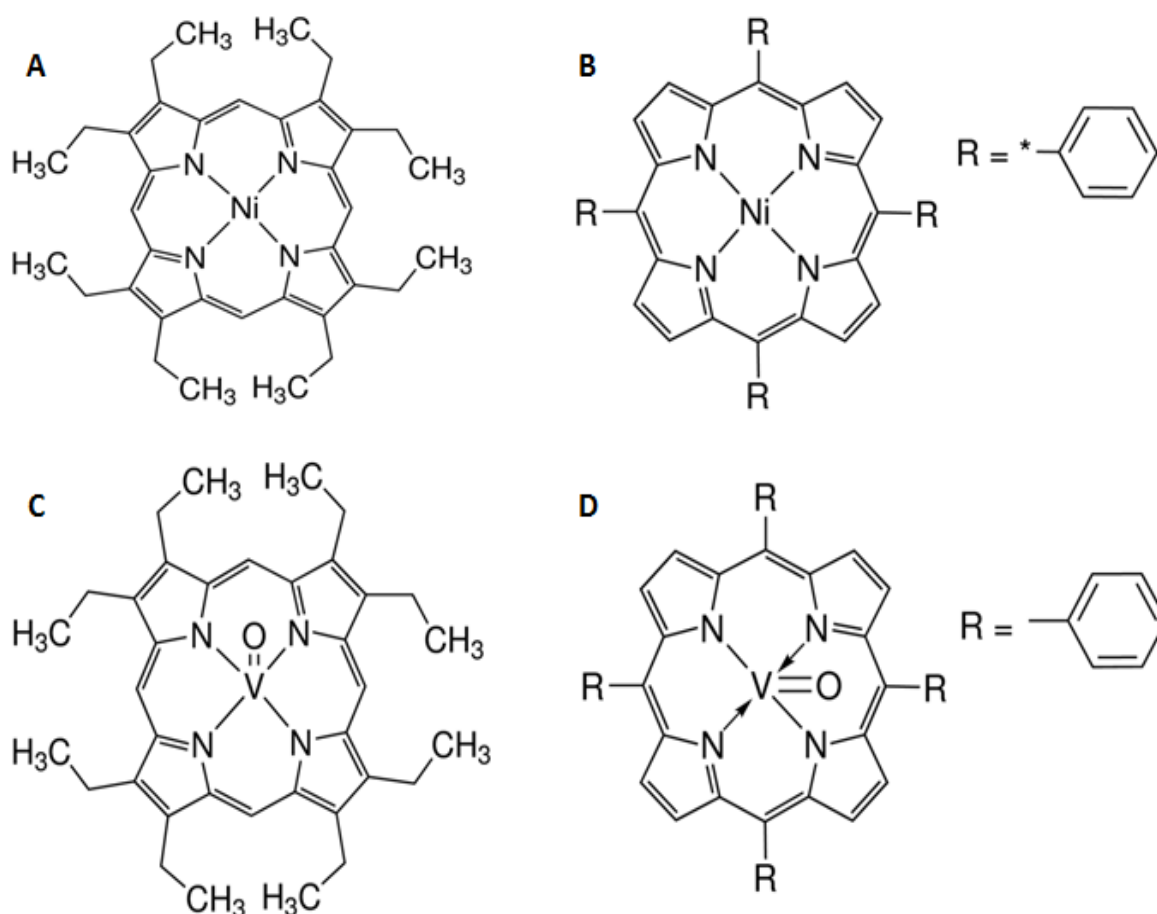
O V foi descoberto em 1830 pelo químico sueco Nils Gabriel Seftström, mas somente em 1867 este elemento foi isolado por Henry Roscoe. É um elemento que assim como o Ni causa envenenamento dos catalisadores e reações indesejáveis em operações de refino. Além disso, produz efeitos negativos nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas pela formação de vanadatos. As cinzas geradas a partir da combustão dos óleos combustíveis apresentam alto teor de pentóxido de vanádio, que também é um importante agente corrosivo (REID, 1971; SOUZA, 2007a).

Por fim, o teor de metais de um petróleo influencia na qualidade de todos os produtos refinados, já que, a presença de elementos metálicos é geralmente indesejada e influencia no seu preço. Por essa razão e pela sua toxidez justifica-se o seu monitoramento constante no petróleo e nos produtos refinados. Ni e V ocorrem principalmente na forma de complexos organometálicos com núcleos tetrapirrólicos chamados de porfirinas ou petroporfirinas.

### 2.5.1- Metaloporfirinas

As porfirinas são uma classe de compostos orgânicos que se caracterizam por um macrociclo contendo quatro anéis pirrólicos unidos por ligações de metilenos, como mostra a figura 6. No petróleo, estão ligadas as resinas, sob a forma de complexos heteronucleares, neste caso as porfirinas, mas também podem estar presentes na forma de óxidos metálicos, neste caso, estruturas não-porfirínicas. (CAUMMETTE et al., 2009; DITTERT et al., 2009; DUYCK et al., 2011)

Figura 6- Estrutura de porfirinas de Ni e V.



Porfirinas: A) 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA NIQUEL(II) (**NiOEP**); B) 5,10,15,20,-TETRAFENIL-21H 23H-PORFIRINA NÍQUEL(II) (**NiTPP**); C) 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) (**VOOEP**); C) TETRAFENIL-21H 23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) (**VOTPP**)

Fonte: Sigma Aldrich



São denominadas de geoporfirinas ou petroporfirinas as porfirinas encontradas no petróleo. Sua origem está relacionada com a degradação de grupos moleculares provenientes de organismos vivos sedimentados, como heme de animais e clorofila de bactérias e vegetais, sendo que sua composição e estrutura estão associadas às condições de deposição e maturação do óleo cru (DITTERT et al., 2010). Ao longo do processo de maturação do óleo cru, ocorreram nas petroporfirinas, reações de desidrogenação e descarboxilação e substituição do centro metálico (ferro do grupo heme e magnésio da clorofila) por outros metais como níquel e vanádio (CAUMMETTE et al., 2009).

Na maior parte dos casos, as porfirinas fornecem aos metais a elas complexados, características físico-químicas diferentes dos seus óxidos correspondentes que se apresentam em forma de complexos não-porfirínicos (DITTERT et al., 2010; LEPRI et al., 2006; SILVA, 2007). Como exemplo, em comparação com os óxidos de Ni e V, as porfirinas de Ni e V exibem volatilidade bastante superior. Sendo assim, quando ocorre a destilação do óleo cru estes metais se comportam de maneira diferente quando comparados aos que não estão sob a forma de metaloporfirina, provando efeitos negativos sobre os processos e produtos, principalmente, no craqueamento catalítico da fração pesada do óleo cru.

## 2.6- LIMPEZA E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) DE HPAs

A SPE foi introduzida em 1976 e a partir de 1978 passou a estar disponível comercialmente na forma de cartuchos descartáveis. Possui um vasto campo de aplicação em análises de fármacos, alimentos e meio ambiente e nas áreas de bioquímica e de química orgânica. Esta técnica está baseada na separação líquido-sólido sendo usualmente empregada com o propósito de isolar analitos presentes em uma matriz complexa. (LANÇAS, 2004; YOSHIMURA, WAKI, OHASHI, 1976)

O princípio da SPE está na partição dos compostos entre duas fases (uma líquida e uma sólida). Por adsorção no sólido ou solubilização na fase líquida quimicamente ligada os analitos são retidos e, em seguida, com a utilização de outro solvente, são removidos, gerando assim, a pré-concentração da amostra. A quantidade de compostos retidos e a facilidade de remoção dos compostos são determinadas pelas propriedades dos solventes e sorventes. Neste momento, entra

o cuidado na seleção de ambos para obter separações adequadas para cada amostra a ser analisada. (PIZZOLATO et al., 1997)

A instrumentação básica utilizada na SPE é bastante simples, mas pode ser sofisticada dependendo do problema a ser resolvido e do grau de automação desejado. (LANÇAS, 2004) As etapas deste processo são: ativação do sorvente, percolação da amostra/sorção dos analitos no sorvente, eliminação dos interferentes da matriz (limpeza), eluição dos analitos e posterior concentração do composto de interesse. (FARIA, 2004)

Ao trabalhar com SPE é muito importante levar em consideração a escolha do tipo e quantidade de sorvente, volume de amostra e de solvente para ativação dos cartuchos e para a eluição dos analitos. (FARIA, 2004) Na escolha do sorvente, deve-se levar em conta as informações a respeito dos analitos de interesse, a natureza da matriz e das impurezas a serem eliminadas. (LANÇAS, 2004) Os sorventes mais usados em SPE são: C8, C18, carbono grafitizado, resina trocadora iônica e materiais poliméricos (estireno divinilbenzeno). (D'ARCHIVIO, FANELLI, MAZZEO, 2007)

Na etapa de condicionamento do cartucho, onde se faz a ativação do sorvente, a escolha do solvente deve estar de acordo com o material a ser ativado (C8, C18, ciano, sílica, amino, entre outros). O condicionamento pode servir também para eluir alguma impureza presente no cartucho. (LANÇAS, 2004) Já a concentração dos analitos tem como objetivo principal reter o analito no sorvente através da passagem de grande volume de amostra, deixando passar os interferentes.

A limpeza consiste em eliminar os compostos provenientes da matriz, que podem interferir no método analítico. Podem ser escolhidos solventes com força de eluição intermediária para eluição de impurezas antes do analito de interesse ser eluído. Esses solventes são denominados “solventes de lavagem” e são utilizados solventes que não possuam força suficiente para remover do sorvente o analito de interesse. (D'ARCHIVIO, FANELLI, MAZZEO, 2007)

Na etapa de eluição, a escolha do eluente é muito importante, uma vez que este deve eluir os analitos e minimizar a eluição de interferentes que não tenham sido eliminados na etapa anterior, por estarem muito retidos no sorvente. (LANÇAS, 2004)

A escolha dos cartuchos de SPE deve ser feita levando em consideração os seguintes fatores: o volume de amostra a ser usado, as concentrações e propriedades físico-químicas dos compostos de interesse presentes na amostra, o grau de contaminação (interferentes) e a complexidade da matriz. (RISSATO et al., 2004)

Quando se trabalha com HPAs, como é o caso deste trabalho, o SPE e a limpeza são a maior fonte de erro durante o ciclo de análise, uma vez que eles são de difícil armazenagem e sua preparação é demorada. Sendo assim, é necessária atenção redobrada nas etapas que envolvem extração e limpeza para a obtenção resultados quantitativos precisos. (GFRERER, SERSCHEN, LANKMAYR, 2002, HUBERT et al., 2000).

## 2.7- CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (LCMS) PARA A DETERMINAÇÃO DE HPAs E DERIVADOS

### 2.7.1- Determinação de HPAs e Derivados

Na detecção de HPAs e derivados, as técnicas de cromatografia líquida, do inglês Liquid Chromatography (LC) com detecção por fluorescência e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa, do inglês Gas Chromatography Coupled Mass Spectrometry (GC-MS) são bastante utilizadas. Nos últimos anos, surgiram metodologias utilizando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, do inglês Liquid Chromatography coupled Mass Spectrometry (LC-MS). Esta técnica vem com a finalidade de complementar as técnicas já existentes para a determinação destes compostos. (HUTZLER, LUCH, FILSER, 2011; NASCIMENTO et al., 2015)

A identificação em amostras complexas, como é o caso dos HPAs pode ser um problema para a LC usando detectores tradicionais. Compostos co-eluentes geralmente podem ser identificados por absorção molecular na região do ultravioleta (UV). Além disso, a detecção por UV apresenta outras desvantagens, tais como problemas de seletividade, limitações de sensibilidade, não elimina interferências da matriz, especialmente em matrizes complexas. Nesse sentido, pode ser empregada a detecção por arranjo de diodos (DAD), mas esta técnica pode não ser específica suficiente onde às diferenças espectrais são pequenas. (NÚÑEZ, MOYANO, GALCERAN, 2005; PLAZA-BOLAÑOS, FRENICH, VIDAL, 2010)

Além disso, a detecção por fluorescência pode oferecer maior sensibilidade e seletividade do que a detecção por UV, mas quando muitos compostos diferentes necessitam ser analisados, esta técnica não fornece os resultados adequados. Este é o caso dos HPAs e derivados, onde nem todos são fluorescentes. (NÚÑEZ, MOYANO, GALCERAN, 2005; PLAZA-BOLAÑOS, FRENICH, VIDAL, 2010) No caso da cromatografia gasosa, existem métodos oficiais para análise de HPAs como o EPA 8100.

Ademais, nos compostos sensíveis à temperatura, que apresentam baixa pressão de vapor e polaridade alta, só pode ser aplicada cromatografia gasosa após derivatização. Dessa maneira, a técnica LC-MS/MS vem sendo aplicada com sucesso para a determinação de HPAs e seus derivados. Esta técnica não necessita de derivatização e não apresenta limitações para utilização de solventes como a cromatografia gasosa ou a cromatografia líquida com detecção por fluorescência. (DELHOMME, MILLET, HERKES, 2008, NASCIMENTO et al., 2015)

### **2.7.2- Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de Massas (LC-MS)**

Cromatografia líquida (LC) acoplada à espectrometria de massa (MS) tornou-se uma atrativa e interessante ferramenta. Onde, o objetivo da cromatografia líquida consiste em separar os componentes da mistura, para posterior identificação e quantificação pela espectrometria de massas. (ARDREY, 2003) A grande aplicabilidade da técnica é atribuída a sua sensibilidade, capacidade de quantificação e de separação de moléculas não voláteis e termicamente frágeis, que constituem 80% dos compostos sintéticos e naturais. (FERNÁNDEZ-ALBA, 2005).

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, onde os componentes estão distribuídos em duas fases em contato direto, com uma fase estacionária e a outra que se move através dela. Assim, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes, sendo possível sua identificação e quantificação. (COLLINS et al., 2006)

A espectrometria de massas inicia pela ionização dos átomos ou moléculas, seguida pela escolha e posterior detecção dos íons de acordo com suas razões massa/carga. Os componentes chave nesse processo são a fonte de íons, para gerar os íons e o analisador de massas para escolhê-los. Esta técnica é largamente

utilizada para identificação, caracterização elementar e quantificação de moléculas orgânicas, inorgânicas e biomoléculas. (GROSS, 2011)

Historicamente, a espectrometria de massas começou a ser desenvolvida com estudos na virada do século XIX, com Goldstein descobrindo “raios” positivos em 1886 e Wien estudando suas propriedades elétricas e magnéticas. Em torno de 1900, J. J. Thomson construiu seu espectrômetro de massas parabólico para avaliar a razão carga / massa ( $z/m$ ) para muitas espécies iônicas. Na expressão  $z/m$ ,  $z$  é o número de cargas e  $m$  é a soma total de prótons e nêutrons em um átomo, molécula ou íon. Na moderna espectrometria de massas, o parâmetro medido é a relação  $m/z$ , ao invés de  $z/m$ . (HERBERT, JOHNSTONE, 2003).

A partir de 1940, a espectrometria de massas passou a ser amplamente empregada na elucidação de compostos orgânicos na indústria do petróleo. A ionização era realizada por impacto de elétrons (atualmente chamada de eletro ionização). Na década de 50, começaram a ser fabricados aparelhos em escala comercial, a partir daí foram descobertas novas aplicações. Uma das primeiras aplicações foi a identificação de compostos de baixo peso molecular, como os compostos voláteis responsáveis pelo odor de alimentos. Dez anos depois, surgiu a combinação da espectrometria de massas com a cromatografia gasosa (GC-MS) que levou ao descobrimento de várias aplicações.

Em 1966, Munson e Field, descreveram o desenvolvimento de uma nova técnica de ionização, a ionização química. Com essa nova descoberta, inúmeros métodos de ionização foram desenvolvidos, ampliando significativamente a aplicação dos espectrômetros de massa. Novas técnicas de separação também começaram a ser desenvolvidas, como cromatografia líquida (LC) e eletroforese capilar, conectadas a espectrômetros de massa. (NIESSEN et al., 2006; ARDREY, 2003)

Atualmente existem diversos modelos de equipamentos, como MS em serie (MS/MS), dissociação por colisão induzida (CID), tempo de voo (TOF), diferentes tipos de detectores e equipamentos híbridos. Com esta grande variedade, se tornou possível quantificar compostos com alta sensibilidade e seletividade (HERBERT, JOHNSTONE, 2003).

A instrumentação da espectrometria de massas pode ser abordada considerando quatro etapas fundamentais: introdução da amostra, a ionização

(fonte), análise das massas (separação dos íons) e detecção dos íons. (SKOOG et al., 2009)

### **2.7.2.1- Introdução da amostra**

O fluxo de amostra, juntamente com a fase móvel, entra na câmara de ionização (onde se encontra a fonte de ionização) através de um pequeno orifício. Os solventes do fluxo são então evaporados (no caso de fluxos líquidos) e migram para um sistema de descarte, enquanto que os analitos são enviados para o processo de ionização (NIESSEN, 2006).

### **2.7.2.2- Ionização**

As fontes de ionização são projetadas para ionizar analitos, que depois de ionizados são chamados de íons precursores, independentemente de sua massa. A ionização é o principal requisito para análise por espectrometria de massas, sendo assim a escolha de uma fonte adequada é muito importante para o sucesso do método a ser desenvolvido. Desta maneira, devem ser avaliadas as propriedades químicas e físico-químicas dos compostos, como: polaridade, pressão de vapor, e potencial de ionização, para que se possa optar pela fonte de íons mais adequada. Somente a partir da formação de íons gasosos do analito será possível a análise por espectrometria de massas. O espectro de massas obtido para esta espécie molecular dependerá fortemente do método utilizado para a formação dos íons. (SKOOG et al., 2009)

Juntamente com o desenvolvimento de técnicas de introdução de amostras, alternativas de ionização vêm sendo desenvolvidas a fim de vencer os limites entre a fase gasosa de alto vácuo e a fase líquida, desde a década de 70, quando as práticas de espectrometria de massas começaram a ser acopladas à cromatografia líquida. Durante esse tempo, uma série de fontes de ionização foram desenvolvidas, tais como: Eletro nebulização do inglês *Electrospray Ionization* (ESI), ionização química a pressão atmosférica, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (APCI), fotoionização a pressão atmosférica, do inglês *Atmospheric Pressure Photo Ionization* (APPI), fonte de bombardeamento com átomos rápidos, do inglês *Fast Atom Bombardment* (FAB), dessorção - ionização a laser assistida por matriz, do inglês *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization* (MALDI), entre outras. Sendo que m LCMS, as três principais fontes utilizadas são: ESI, APCI e APPI. (BOSCO, 2010)

A ESI é uma das técnicas mais importantes para analisar pequenas moléculas polares, peptídeos, proteínas e oligonucleotídeos e outros compostos de alto peso molecular (HARRIS, 2012). A fase móvel (FM) passa através de um capilar, à pressão atmosférica, mantido sob alta voltagem, na saída do capilar são formadas pequenas gotas altamente carregadas (*spray*) que são dessolvatadas ao se deslocarem em sentido contrário ao posicionamento de um eletrodo em uma região de pressão atmosférica. A dessolvatação é assistida por um fluxo contínuo de gás seco (geralmente N<sub>2</sub>) na região do *spray*.

À medida que ocorre a dessolvatação, o tamanho das gotas é reduzido até o ponto em que a força de repulsão entre as cargas similares fica maior que as forças de coesão da fase líquida (tensão superficial). Neste momento ocorre a chamada “explosão coulômbica”, que gera gotas com tamanhos equivalentes a 10% do tamanho das quais se originaram. Uma série de explosões passam então a ocorrer até que são produzidos íons do analito a partir destas gotas, os quais são transferidos para o interior do espectrômetro de massas por uma série de dispositivos de focalização (ARDREY, 2003; CHIARADIA, COLLINS, JARDIM, 2008).

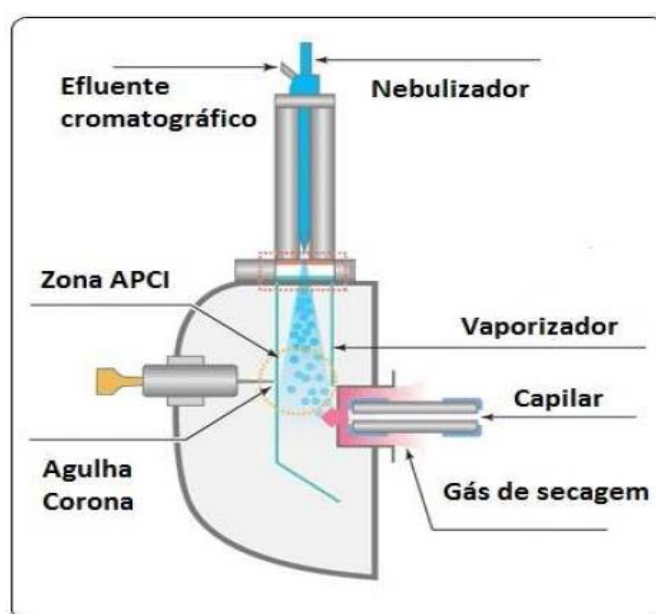
Como em ESI a ionização ocorre diretamente na solução, compostos sensíveis à temperatura podem ser ionizados sem sofrer degradação (ARDREY, 2003). Uma vez que em ESI são gerados íons com múltiplas cargas, esta técnica pode ser aplicada a compostos com massas molares relativamente grandes, pois, como o espectrômetro de massas mede a razão massa/carga ( $m/z$ ) dos íons, o intervalo de “massa” de aplicabilidade do instrumento pode ser expandido por um fator equivalente ao número de cargas do íon, isto é, um íon com  $m/z$  1000 e com 20 cargas representa um composto com uma massa molar de 20.000 Da (ARDREY, 2003).

A APCI é uma técnica apropriada para determinação de massas molares menores do que 2000 unidades e da estrutura. É aplicada para análise de moléculas iônicas, polares e apolares, podendo ser usada no modo positivo e negativo. Como mostra a figura 7 ocorre a passagem do eluente da coluna cromatográfica através de um nebulizador pneumático no qual gotas são geradas e dessolvatadas. O *spray* formado passa por uma região aquecida na qual o vapor é seco, formando espécies neutras que passam através de uma corona de descarga (descarga elétrica em um gás, o qual circunda um condutor com um potencial elétrico suficientemente elevado

para que o campo elétrico ao seu redor seja capaz de ionizar o gás). (SKOOG et al., 2009)

Um campo suficiente para gerar ionização é aplicado na corona. Como o solvente (proveniente da FM) encontra-se em maior concentração no *spray* que o analito, este é ionizado preferencialmente e passam a ocorrer reações entre estes íons em fase gasosa e as moléculas neutras do analito, o que dá origem aos íons do analito (ARDREY, 2003; CHIARADIA, COLLINS, JARDIM, 2008).

Figura 7- Visão da fonte APCI.



Fonte: Adaptado de SKOOG et al., 2009 .

A APCI é classificada como uma fonte mole que permite a preservação do íon molecular do analito. Além disso, se aplica a compostos de baixa a moderada polaridade como os HPAs e seus derivados. (ARDREY, 2003)

A técnica de ionização APPI é aplicada para análise de compostos menos polares e compostos que não são ionizados por APCI, podendo ser operados no modo positivo e negativo. A fonte da APPI é muito semelhante à APCI, sendo constituída por um nebulizador aquecido que transforma o eluente da coluna cromatográfica em um *spray* e gera sua dessolvatação parcial (CHIARADIA, COLLINS, JARDIM, 2008; SKOOG et al., 2009).

Entretanto, no lugar da corona de descarga da APCI a APPI possui um lâmpada UV com potência de 10,2 eV, cuja função é ocasionar a ionização das moléculas do analito presentes nas gotículas do *spray*. Esta fonte de ionização é



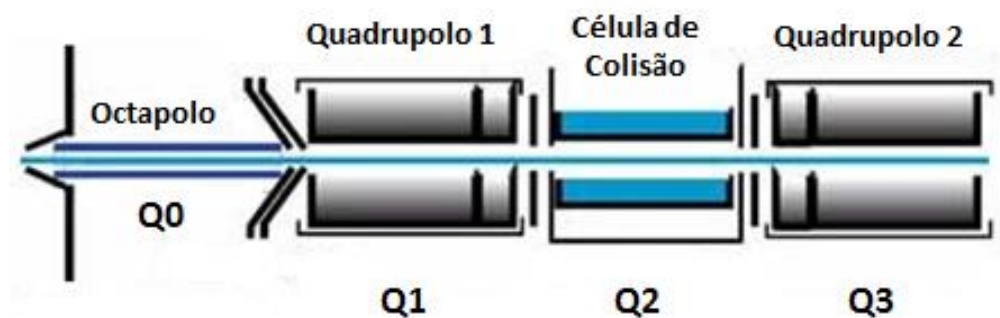
também menos suscetível à supressão iônica induzida pela matriz e interferências químicas ocasionadas pela presença de tampões no eluente que a ESI e a APCI (BOS, VAN LEEUWEN, KARST, 2006; CHIARADIA, COLLINS, JARDIM, 2008).

### **2.7.2.3- Análise de Massas**

Depois de passar pela fonte de ionização, os íons são transferidos para um analisador de massas onde são separados de acordo com seus valores massa /carga,  $m/z$ . Idealmente, o analisador de massas deve ser capaz de distinguir minúsculas diferenças de massa. Além disso, o analisador deve permitir a passagem de um número suficiente de íons para produzir correntes iônicas que sejam prontamente medidas. Existem vários modelos de analisadores de massas, dentre eles podemos citar: analisador por tempo de voo, quadrupolo, setor magnético, armadilha de íons (Íon Trap), e transformada de Fourier. Porém, será discutido apenas analisador triplo quadrupolo que foi o utilizado neste trabalho. (SKOOG et al., 2009)

O quadrupolo é o analisador mais amplamente usado, devido a sua facilidade de uso, faixa de massa, faixa linear de trabalho para determinações quantitativas, resolução e qualidade do espectro de massas. Um analisador de massas triplo quadrupolo (figura 8) consiste em 4 barras, dispostas de uma maneira circular, ficando todas as hastes uma em frente a outra para formar uma espécie de “caminho” para o íon. Os pares de hastes opostos estão conectados eletricamente, sendo que um par recebe carga negativa e o outro par recebe uma carga positiva. Estas cargas vão se alternando de forma muito rápida, pois o íon também está carregado eletricamente, e esta alternância na carga elétrica faz com que o íon descreva uma trajetória espiral até o detector ou até a célula de colisão, dependendo do tipo de equipamento. É possível ajustar estes parâmetros no triplo quadrupolo de forma que apenas íons com relação  $m/z$  desejados sejam conduzidos no interior do analisador de massa (ARDREY, 2003; HARRIS, 2012; NIESSEN, 2006; SKOOG et al., 2009).

Figura 8- Analisador de massas triplo quadrupolo.



Fonte: Adaptado de SKOOG et al., 2009.

Em um analisador do tipo triplo quadrupolo, quando se quer obter maior seletividade usa-se o monitoramento seletivo de íons, do inglês *Selected Ion Monitoring* (SIM). Neste modo de operação os analisadores de massas estão ajustados para monitorar apenas alguns poucos valores de  $m/z$ , ou seja, valores específicos. (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009)

Já quando se deseja melhorar a seletividade e a razão sinal/ruído utiliza-se monitoramento seletivo de reações, do inglês *Multiple Reaction Monitoring* (MRM), neste modo de operação o quadrupolo Q1 permite a passagem de apenas um íon precursor para o quadrupolo Q2 também chamado de célula de colisão. Nesta célula de colisão, o íon precursor colide com moléculas de  $N_2$  e se fragmenta formando íons produto. O quadrupolo Q3 permite que apenas determinados íons produto atinjam o detector. O modo MRM é extremamente seletivo para o analito de interesse e permite o monitoramento de mais de um íon precursor e mais de um íon produto. (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009)

#### 2.7.2.4- Detecção

Após deixar o analisador de massas, os íons colidem contra um detector/transdutor. Diversos tipos de transdutores/detectores estão disponíveis comercialmente, sendo o multiplicador de elétrons selecionado para a maioria dos experimentos de rotina. (HARRIS, 2012; SKOOG et al., 2009)

No multiplicador, o feixe de íons colide contra o detector que converte o feixe de íons em feixe de elétrons. Um multiplicador de elétrons possui uma série de eletrodos dispostos de forma circular. Por exemplo, quando o íon toca um eletrodo, este produz 2 elétrons que tocam outro eletrodo produzindo 4 elétrons e assim

sucessivamente, multiplicando o sinal em um efeito cascata (ARDREY, 2003; SKOOG et al., 2009).

## 2.8- DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PETRÓLEO E DERIVADOS

Geralmente, as amostras são preparadas de acordo com as características dos analitos, da matriz e dos métodos a serem utilizados. De acordo com BUTCHER 2013, dentre as metodologias existentes, as principais técnicas usadas para a determinação de elementos traço em petróleo e derivados são a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (RAHMAN *et. al.* 2010; SOIN *et. al.* 2010), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (SOUZA, 2007 *a,b*; PEREIRA *et. al.* 2009), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) (BURGUERA *et. al.* 2004) e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) (KORN *et. al.* 2007; DUYCK *et. al.* 2007).

A técnica de ICP-MS apresenta boa reprodutibilidade, baixos limites de detecção, possibilidade de análise isotópica e capacidade multielementar. A técnica de ICP-OES apresenta as mesmas características que a ICP-MS, com a diferença de ser um pouco menos sensível. (LAJUNEN, 2004) No entanto, estas técnicas apresentam problemas quanto a pouca tolerância do plasma a solventes orgânicos, uma vez que o alto teor de orgânicos provoca instabilidade e por vezes, extinção do plasma. (DUYCK *et. al.* 2007)

Além disso, AMAIS e colaboradores (2010) dizem que métodos com introdução direta de amostra podem levar a deposição de resíduos carbonáceos no cone de amostragem, prejudicando a introdução de amostra e, por consequência, os resultados analíticos. Comentam ainda, que na maior parte dos casos, o uso de oxigênio na composição do gás auxiliar e de instrumentos com células de reação e colisão tem minimizados esses efeitos e permitido a introdução direta de óleo para determinações elementares em ICP-MS.

A técnica de FAAS tem a limitação de só poder ser usada na faixa de  $\text{mg kg}^{-1}$ / $\text{mg L}^{-1}$  e não para os elementos presentes em mais baixas concentrações. Apresenta ainda, a possibilidade de ocorrer baixa eficiência na nebulização devido a aspiração irregular de amostras de óleo cru pelas suas viscosidades, causando a

baixa sensibilidade e uma pobre reprodutibilidade nas análises de amostras de óleo cru. (BURGUERA, BURGUERA, 2004)

Já a técnica GFAAS, tem sido um método poderoso da determinação de elementos traço de óleo cru e seus derivados. Isso se deve a características como: sensibilidade alta para determinação de elementos traço na faixa de  $\mu\text{g/L}$ ; requer pequeno volume de amostra ( $< 100\mu\text{L}$ ); programa de aquecimento com o uso de modificador químico, que proporciona amostragens diretas de óleo cru, óleo diesel ou residual, gasolina e nafta para determinação elementar, tanto na forma de soluções aquosas, como de emulsões, com grande sucesso. Além disso, não possui problemas com injeção direta de solventes orgânicos, uma vez que esses são vaporizados na etapa de secagem. (KORN et. al. 2007; DUYCK et. al. 2007)

Entretanto, esta técnica possui limitações como a baixa frequência analítica, ocasionada pelos longos programas de aquecimento (geralmente de 1 a 3 min) e a operação monoelementar. Contudo, ao se trabalhar com poucos analitos, estas limitações não tem grande influência nas análises.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

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

#### **3.1- INSTRUMENTAÇÃO**

Para a primeira parte do trabalho, fracionamento do CAP em maltenos e asfaltenos, com respectivo subfracionamento em frações ácidas, básicas e neutras de ambos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ✓ 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

A segunda etapa que refere-se a limpeza da amostra foram utilizados:

- ✓ Manifold SUPELCO
- ✓ Fluorímetro Agilent (Modelo: *Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer*)

OBS: O fluorímetro foi utilizado no acompanhamento da eficiência dos testes de limpeza, uma vez que a maioria do HPAs e derivados são fluorescentes. Isso evita a injeção das amostras em fase de testes no LCMS, assim previne-se possíveis problemas no equipamento que é de custo elevado e manutenção cara.

A terceira etapa, que refere-se a identificação e quantificação de HPAs nessas amostras, conta com a seguinte instrumentação:

- ✓ Cromatógrafo Agilent Technologies 1260 Infinity com injeção automática e o detector de massas Agilent Technologies 6430 Triplo quadrupolo.
- ✓ Coluna Varian modelo Pursuit 3 PAH 4,6 x 100 mm e 3 µm de tamanho de partícula (utilizada para a determinação de HPAs).
- ✓ Coluna marca Poroshell modelo 120 EC-C18 3.0 x 50 mm e 2,7 µm (utilizada para a determinação do OHPAs).
- ✓ Coluna Zorbax modelo SB-C18 2,1 x 50 mm e 1,8 µm (utilizada para a determinação de OHPAs).

A quarta e última etapa, que se refere a investigação do comportamento de Ni e V total e volátil, utilizou-se:

- ✓ Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite Analytik Jena Zeenit 600 equipado com forno de grafite com aquecimento transversal, amostrador automático, corretor Zeeman;
- ✓ Dispositivo de Extração e Coleta;

### 3.2- REAGENTES, SOLUÇÕES E PADRÕES

Os reagentes utilizados na primeira etapa 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 e soluções para o fracionamento do CAP em asfaltenos e maltenos e o fracionamento de ambos em FA, FB e FN:

- ✓ Isooctano grau HPLC
- ✓ benzeno p.a.
- ✓ ciclohexano p.a.
- ✓ éter etílico p.a.
- ✓ metanol p.a.
- ✓ pentano p.a.
- ✓ propanol p.a.
- ✓ propilamina p.a.
- ✓ solução NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ solução HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- ✓ 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 (  $37\text{-}75 \mu\text{m}$ ).

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

Na segunda etapa, durante os testes de desenvolvimento de SPE, foram utilizados reagentes da marca Sigma &Aldrich e Vetec grau HPLC:

- ✓ diclorometano
- ✓ acetonitrila
- ✓ metanol
- ✓ acetona
- ✓ pirrolidona
- ✓ dimetilformamida
- ✓ propanol-2

Na terceira etapa foram utilizados acetonitrila grau LC-MS e metanol grau LC-MS Chromasolv. Os padrões dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e

derivados foram adquiridos das marcas Fluka e Sigma-Aldrich. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados nitrogenados e oxigenados determinados através das metodologias desenvolvidas foram:

- ✓ **HPAs:** Acenaftileno, Acenafteno, Antraceno, Fenantreno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fluoreno, Pireno e Benzo(ghi)pireno.
- ✓ **NHPAs:** 1-Nitropireno, Phenazina, 9-Nitroantraceno, 2-Nitrofluoreno, Acridina e Quinolina.
- ✓ **OHPAs:** 2-Naftol, 2-Hidroxifluoreno, 1-Hidroxipireno, 9-Fenantreno carboxialdeído e 9-10-Antraquinona.

Na quarta etapa, além de alguns já citados, foi utilizado etilenoglicol.

### 3.3- MÉTODOS DE FRACIONAMENTO DO CAP

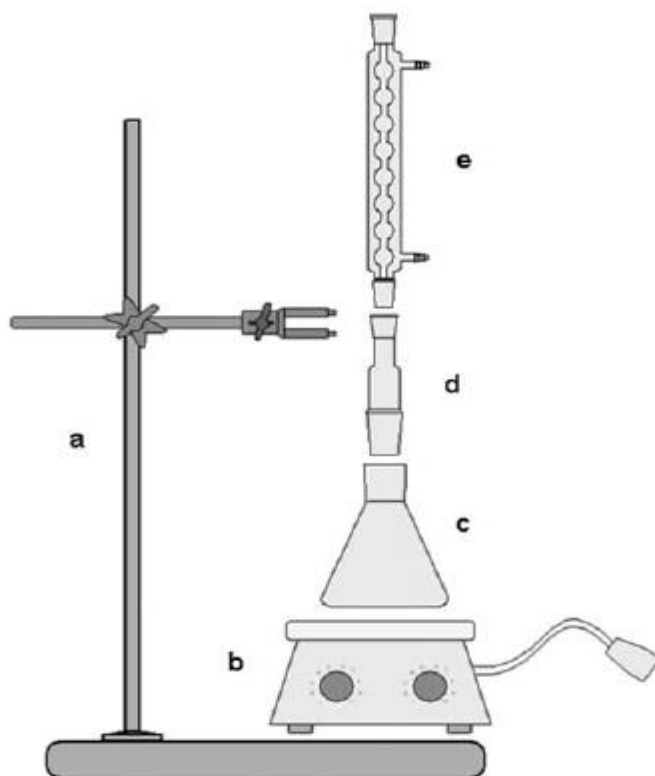
#### 3.3.1- Separação do Asfalto em Maltenos e Asfaltenos

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 9, 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 9- 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.



Fonte: Adaptado de ASTM D4124.

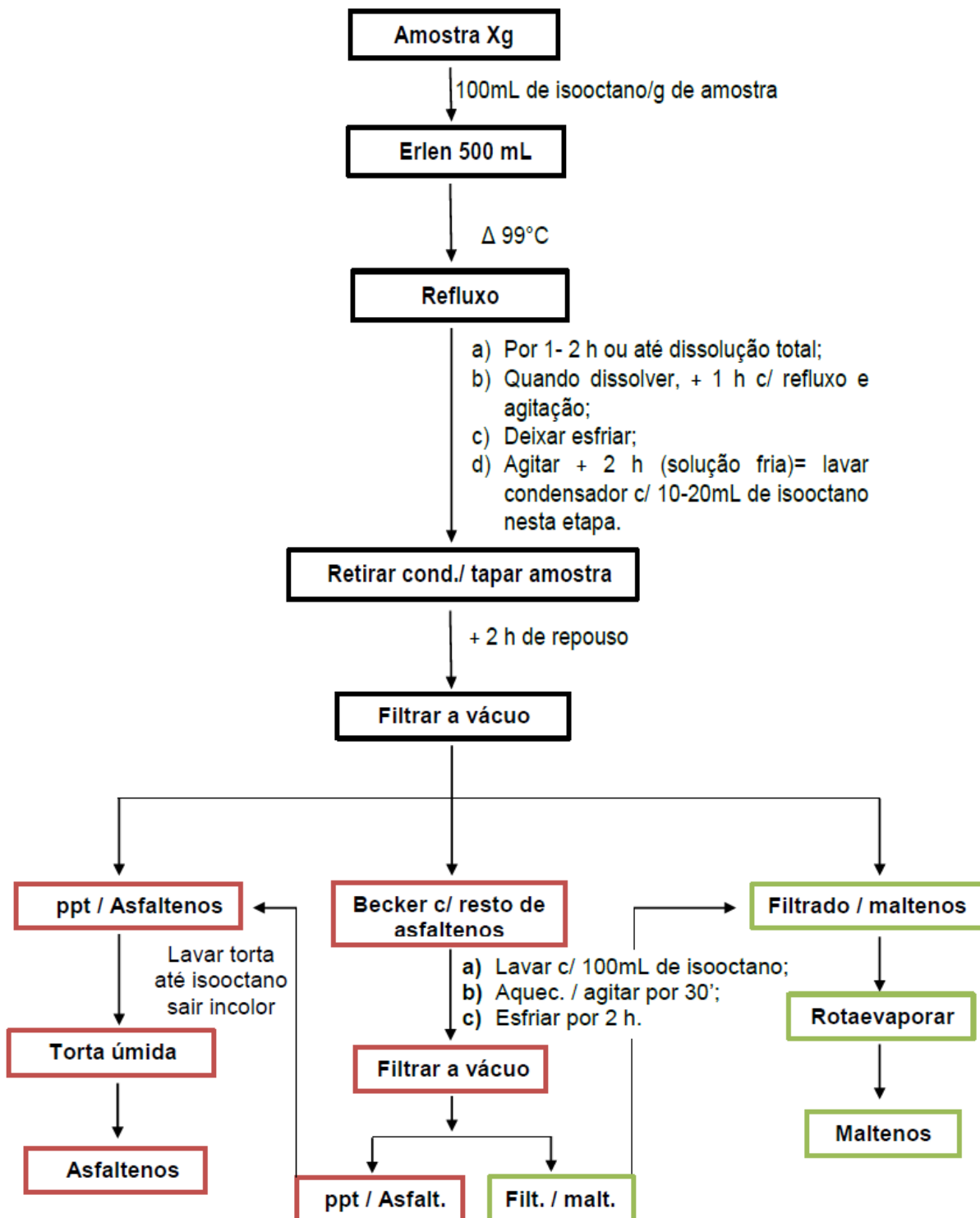
- b) Em seguida, aqueceu-se lentamente a solução até ser observado o começo do refluxo. A temperatura da solução foi mantida perto do ponto de ebulição do isooctano (99°C). Uma vez iniciado o refluxo, começou-se a agitar a solução moderadamente. Manteve-se essa agitação por 1 ou 2 h, ou até nenhuma evidência 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 foi 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 filtragem, lavar a torta de asfaltenos até que o líquido (isooctano) saia incolor;
  
- e) O filtrado representa os maltenos que são solúveis nos n-alcanos, 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 10 ilustra todas as etapas de separação de maltenos e asfaltenos:

Figura 10- Fluxograma de separação do asfalto em maltenos e asfaltenos de acordo com a ASTM D 4124.



Fonte: Adaptado de 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.

### **3.3.2- 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 et al., 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 reprodutível.

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 4 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 N<sub>2</sub>.

Tabela 4- 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 <sub>2</sub> )	Soxhlet 24 h (N <sub>2</sub> )
8	Pentano	Soxhlet 24 h (N <sub>2</sub> )	Soxhlet 24 h (N <sub>2</sub> )

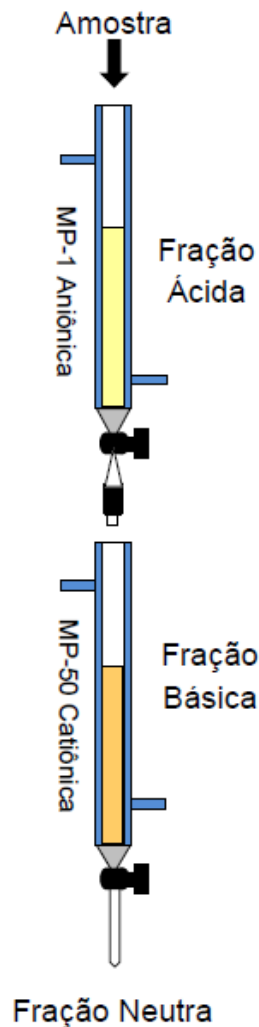
Fonte: Adaptado de GREEN et al., 1984.

**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 CO<sub>2</sub> 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 11 ilustra os modelos de colunas utilizadas no processo de separação.

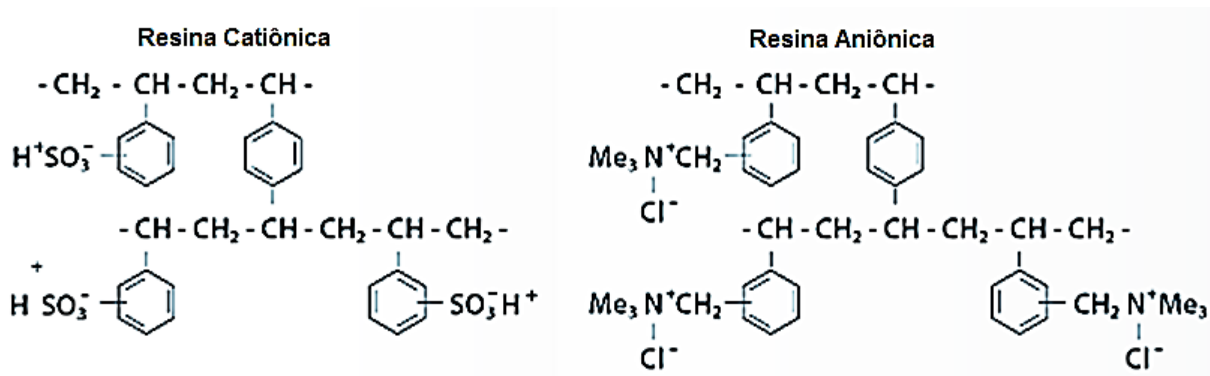
Figura 11- Colunas utilizadas no processo de separação.



Fonte: Autor.

Estas colunas são preenchidas com as resinas que são constituídas basicamente por poliestireno, que forma uma estrutura reticulada com o divinilbenzeno. Esta matriz polimérica permite também a fixação dos grupos funcionais ácido ou base, que neste caso, amina quaternária para a resina aniônica e ácido sulfônico para a resina catiônica, que são trocadores fortes. Como contra íon, a resina aniônica possui íons  $\text{Cl}^-$  e a resina catiônica íons  $\text{H}^+$ . A figura 12 mostra as estruturas de cada uma destas resinas.

Figura 12- Estruturas das resinas catiônica e aniônica.



Fonte: catálogo das resinas de troca iônica.

Desta forma, a resina carregada positivamente (aniônica) interage com os grupos negativos da amostra, ficando retidos nesta coluna. Assim, os compostos carregados positivamente e neutros passam para a próxima coluna, carregada negativamente (catiônica), onde ficam retidos os grupos positivos. Por fim, o que passar pelas duas colunas, sem carga positiva ou negativa são os compostos neutros.

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

- 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 ultrassônico para melhorar o empacotamento das mesmas;
- Condiționaram-se as colunas com 160 mL de ciclohexano mantendo-as aquecidas a  $40^\circ\text{C}$  com banho termostatizado e água recirculante até o final do fracionamento;
- 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**

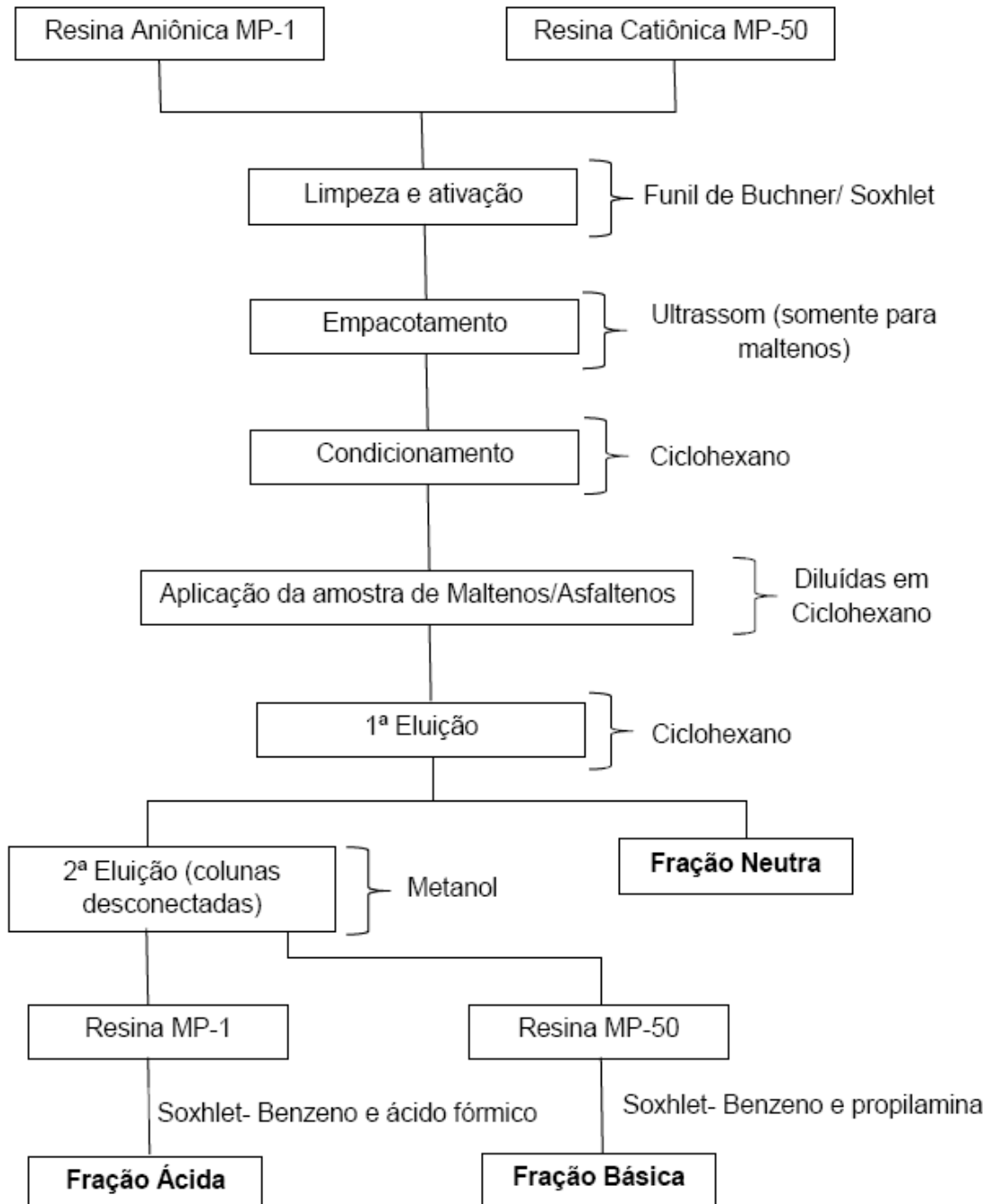
- a) Foram empacotadas separadamente as colunas com as resinas catiônica e aniônica com o auxílio de ciclohexano. As resinas já ativadas e armazenadas em frasco âmbar anteriormente foram adicionadas em pequenas quantidades com o auxílio de pipeta Pasteur.
- b) Condicionaram-se as colunas com 80 mL de 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 13 ilustra esquematicamente o processo de separação descrito anteriormente.

Figura 13- Esquema de fracionamento de maltenos e asfaltenos.



Fonte: Adaptado de DIAS, 2008.

### 3.4- MÉTODO DE LIMPEZA DO CAP PARA DETERMINAÇÃO DE HPAs E DERIVADOS

Após o fracionamento das amostras de CAP fez-se um estudo para a escolha da melhor fase estacionária que atendesse as necessidades deste trabalho, ou seja, a análise de HPAs e derivados por LCMS sem prejudicar o equipamento. Foram testadas fases estacionárias como aminopropil, C18, cianopropil e florisil, sendo aminopropil a fase estacionária com melhores resultados.

O procedimento otimizado e validado foi o seguinte:

- 5 mL da amostra redissolvida em tolueno teve o solvente evaporado em rota-evaporador;
- em seguida, o resíduo sólido foi redissolvido em 5 mL de acetona;
- filtrar em papel filtro;
- após foi diluído 1:1 (v/v) em Metanol grau HPLC, em balão de 10mL;
- dessa solução, uma alíquota de 3 mL foi amostrado em cartucho para extração em fase sólida, com fase estacionária de aminopropil, previamente condicionado com 5 mL de metanol e 3 mL de acetona;
- o manifold foi operado com pressão de 5 kpa e fluxo de 1,5 mL/min;
- após a amostragem, o conteúdo que passou pelo cartucho de SPE foi filtrado em filtro PTFE 25µm, retirado uma quantidade de 50µL e diluído 1:20 (v/v) em Metanol, sendo posteriormente injetado no LC-MS/MS.

### 3.5- MÉTODOS DE ANÁLISE POR LCMS (HPAs, OHPAs E NHPAs)

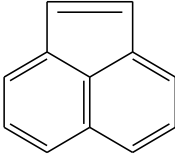
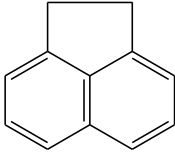
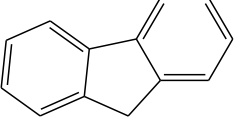
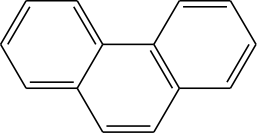
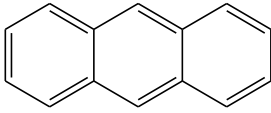
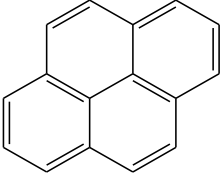
A metodologia para a determinação de HPAs, OHPAs e NHPAs utilizada neste trabalho foi desenvolvida por NASCIMENTO e colaboradores (2015) e aplicadas em amostras de CAP. A seguir, estão descritas as três metodologias:

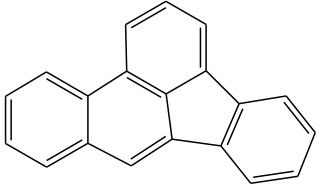
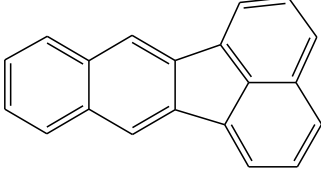
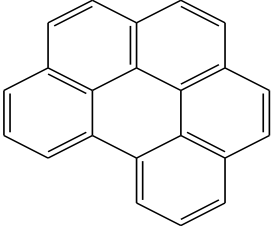
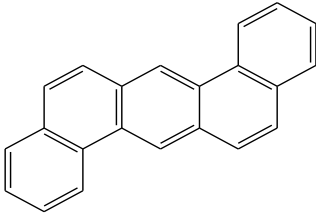
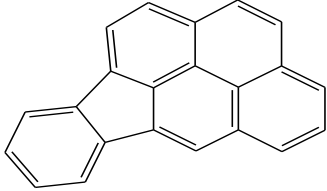
#### 3.5.1- Método para a determinação de HPAs

Este método utiliza o monitoramento seletivo de íons (SIM) para monitorar a massa do íon molecular.

A tabela 5 mostra os parâmetros do espectrômetro de massas, operando no modo positivo  $[M+H]^+$  e também os valores da energia do fragmentador para cada um dos 11 HPAs estudados.

Tabela 5- Parâmetros do espectrômetro de massas para os 11 NHPAs.

Nome	Estrutura	Fórmula Molecular	$[M+H]^+$	Energia do fragmentador (V)
Acenaftileno		$C_{12}H_8$	153.1	200
Acenafteno		$C_{12}H_{10}$	155.1	111
Fluoreno		$C_{13}H_{10}$	129.1	190
Fenantreno		$C_{14}H_{10}$	181.1	142
Antraceno		$C_{14}H_{10}$	179.1	132
Pireno		$C_{16}H_{10}$	203.1	128

Benzo(b)- fluoranteno		$C_{20}H_{12}$	253.1	143
Benzo(k)- fluoranteno		$C_{20}H_{12}$	253.1	128
Benzo(ghi)- pireno		$C_{22}H_{12}$	277.1	148
Dibenzo(a,h)- antraceno		$C_{22}H_{12}$	279.1	153
Indeno(1,2,3- cd)pireno		$C_{22}H_{12}$	277.1	168

Fonte: GOBO, 2013; NASCIMENTO et al., 2015.

Já para otimização da fonte APCI, as melhores condições estão listadas na tabela 6.

Tabela 6- Parâmetros otimizados para a fonte APCI para os HPAs.

<b>Parâmetros da fonte</b>	<b>Condição otimizada</b>
Temperatura de vaporização (°C)	250
Temperatura do Gás (°C)	300
Pressão do nebulizador (psi)	20
Fluxo de gás (L min <sup>-1</sup> )	8
Voltagem do capilar (V)	3000
Descarga da Corona (µA)	10

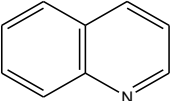
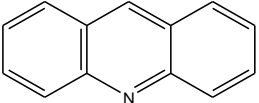
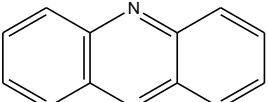
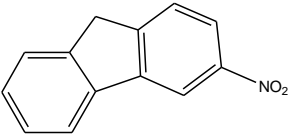
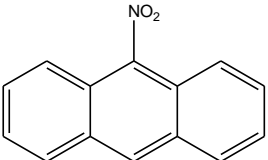
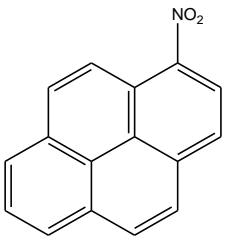
Fonte: GOBO, 2013; NASCIMENTO et al., 2015.

### 3.5.2- Método para a determinação de NHPAs

Este método utiliza o monitoramento seletivo de íons (SIM) para monitorar a massa do íon molecular.

A tabela 7 mostra os parâmetros do espectrômetro de massas, operando no modo positivo  $[M+H]^+$  e também os valores da energia do fragmentador para cada um dos 6 NHPAs estudados.

Tabela 7- Parâmetros do espectrômetro de massas para os 6 NHPAs.

Nome	Estrutura	Fórmula Molecular	[M+H] <sup>+</sup>	Energia do fragmentador (V)
Quinolina		C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	174.1	88
Acridina		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	224.1	75
Fenazina		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	212.1	98
2- nitrofluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	181.1	161
9- nitroantraceno		C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	180.1	176
1-nitropireno		C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	130.1	176

Fonte: GOBO, 2013.

Já para otimização da fonte APCI, as melhores condições estão listadas na tabela 8.

Tabela 8- Parâmetros otimizados para a fonte APCI para os NHPAs.

<b>Parâmetros da fonte</b>	<b>Condição otimizada</b>
Temperatura de vaporização (°C)	250
Temperatura do Gás (°C)	300
Pressão do nebulizador (psi)	20
Fluxo de gás (L min <sup>-1</sup> )	13
Voltagem do capilar (V)	3500
Descarga da Corona (µA)	10

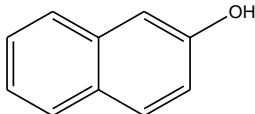
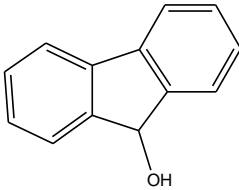
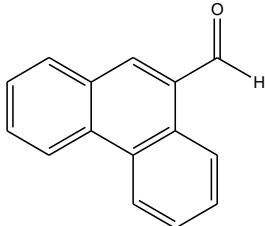
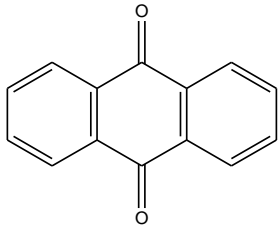
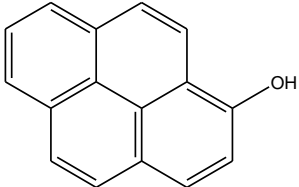
Fonte: GOBO, 2013.

### 3.5.2- Método para a determinação de OHPAs

Este método utiliza o monitoramento seletivo de reações (MRM) uma vez que os compostos apresentaram quebras significativas, com uma boa intensidade para os íons precursores e íons produtos.

A tabela 9 mostra os parâmetros do espectrômetro de massas, operando no modo positivo  $[M+H]^+$  e também os valores da energia do fragmentador e da energia da célula de colisão, além do íon precursor também foi necessário determinar a massa do íon produto para cada um dos 5 OHPAs estudados.

Tabela 9- Parâmetros do espectrômetro de massas para os 5 OHPAs.

Nome	Estrutura	Energia da célula de colisão CE (eV)	Energia do fragmentador (V)	Íon precursor [M+H] <sup>+</sup>	Íon produto
2-naftol (C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH)		18	91	145.1	127.1
2-hidroxi fluoreno (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O)		18	91	183.1	165.1
Fenatreno-9-carboxialdeido (C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O)		20	132	219.1	201.1
9,10-antraquinona (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )		20	107	209.1	153.1
1-hidroxipireno (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O)		10	96	207.1	179.1

Fonte: GOBO, 2013.



Já para otimização da fonte APCI, as melhores condições estão listadas na tabela 10.

Tabela 10- Parâmetros otimizados para a fonte APCI para os OHPAs.

Parâmetros da fonte	Condição otimizada
Temperatura de vaporização (°C)	250
Temperatura do Gás (°C)	250
Pressão do nebulizador (psi)	20
Fluxo de gás (L min <sup>-1</sup> )	13
Voltagem do capilar (V)	3000
Descarga da Corona (µA)	10

Fonte: GOBO, 2013.

### 3.6- DETERMINAÇÃO DE Ni E V POR ESPECTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

Para a determinação dos teores de Ni e V, foram analisadas as frações ácida, básica e neutra de maltenos e asfaltenos das 6 amostras de CAP virgem e 6 amostras envelhecidas (RTFOT + SUNTEST) em um total de 72 determinações.

As frações apresentavam-se diluídas em tolueno (60mL). Para as medidas no GFAAS, foi evaporado o solvente das mesmas e redissolvidas em diclorometano, sendo posteriormente diluídas novamente 20 vezes em metanol.

Além disso, para o teste de perda de voláteis no DEC, foi utilizada uma amostra bruta, sem fracionamento.

#### 3.6.1- Espectrometria de Absorção Atômica Forno de Grafite – GFAAS

As determinações de Níquel e Vanádio foram realizadas empregando-se Espectrometria de Absorção Atômica Forno de Grafite – GFAAS. O método, já otimizado por SANT'ANNA 2015, foi validado com algumas modificações.

Nas tabelas 11 e 12, estão descritas as condições otimizadas: programas de temperatura, comprimento de onda, fenda e corrente da lâmpada. O gás inerte

utilizado nas medidas foi o argônio ultrapuro e a correção de fundo foi realizada por corretor Zeemann.

Tabela 11- Descrição do programa de temperatura para determinação de Ni por GFAAS.

<b>Elemento</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>	<b>Fenda (nm)</b>	<b>Corrente da Lâmpada</b>	
Níquel	232,0 nm	0,2 nm	5,0 mA	
<b>Programa de Temperatura</b>				
<b>Etapa</b>	<b>T°C</b>	<b>Rampa (<math>^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>Aquecimento (s)</b>	<b>Tempo (s)</b>
Secagem	90	5	20	34,2
Secagem	105	3	20	25
Secagem	110	2	10	12,5
Pirólise	1300	250	10	14,8
Auto Zero	1300	0	6	6
Atomização	2600	FP	5	5,8
Limpeza	2700	500	4	4,2

Fonte: Autor.

Tabela 12- Descrição do programa de temperatura para determinação de V por GFAAS.

<b>Elemento</b>	<b>Comprimento de onda (<math>\lambda</math>)</b>	<b>Fenda (nm)</b>	<b>Corrente da Lâmpada</b>	
Vanádio	318,4 nm	0,8 nm	6,0 mA	
<b>Programa de Temperatura</b>				
<b>Etapa</b>	<b>T°C</b>	<b>Rampa (<math>^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	<b>Aquecimento (s)</b>	<b>Tempo (s)</b>
Secagem	90	5	20	34,2
Secagem	105	3	20	25
Secagem	110	2	10	12,5
Pirólise	1300	250	10	14,8
Auto Zero	1300	0	6	6
Atomização	2650	FP	5	5,9
Limpeza	2700	500	4	4,1

Fonte: Autor.

### 3.6.2- Preparo das soluções analíticas a partir dos padrões

O preparo das soluções padrão para Ni e V seguiram o mesmo procedimento. A partir de uma solução contendo 1 g/L do metal (Ni ou V), prepara-se uma solução intermediária de 10 mg/L e a partir desta solução intermediária foram preparadas as soluções de 100, 200 e 500 µg/L que serão usadas como padrões para as curvas de calibração nas medidas por GFAAS. Para ambos os metais, foram utilizadas curvas internas de calibração devido a complexidade da matriz. Como a amostra encontrava-se dissolvida em tolueno foi necessário evaporar o solvente e redissolver em diclorometano/ metanol (1:1), de forma que ficassem com polaridades semelhantes.

### 3.6.3- Otimização do método

O método de determinação de Ni e V foi avaliado de acordo com os seguintes parâmetros: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão (interdia e intradia) e exatidão.

#### 4.6.3.1- Linearidade

Foram testadas duas faixas de linearidade uma vez que o equipamento faz diluição automática. Sendo assim para testar uma faixa de 10-500 µg/L foi necessário testar as seguintes faixas: 5- 100 µg/L e 25-500 µg/L.

Para a faixa linear de 5-100 µg/L foi utilizada solução estoque de 100 µg/L e para a faixa de 25-500 µg/L foi utilizada solução estoque de 500 µg/L. Assim, foram construídas três curvas analíticas com 11 pontos para níquel e vanádio, em cada uma das faixas de concentração.

#### 4.6.3.2- Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos através do método do branco, onde o branco foi analisado 11 vezes e o desvio padrão do branco (SD) foi obtido e aplicado às fórmulas:  $LD = 3 \times SD/s$  e  $LQ = 10 \times SD/s$ . Sendo, o  $s$  a inclinação da curva de calibração.

#### 4.6.3.3- Precisão

A precisão intradia, também conhecida como repetitividade, precisão intracorrída ou intraensaio e foi realizada segundo a ICH (2005) e a ANVISA (2003)

através de nove determinações utilizando o primeiro, terceiro e quinto pontos da curva analítica (três níveis e três repetições de cada nível), no mesmo dia e foi expressa através do desvio padrão relativo.

A precisão intermediária foi realizada utilizando um ponto baixo, médio e alto da curva analítica (três repetições) em diferentes dias e foi expressa através do desvio padrão relativo.

#### 4.6.3.4- Exatidão

Para realizar a exatidão, como não tínhamos uma amostra em “branco”, primeiro foi medido a amostra sem adição de padrão e em seguida através da adição de três níveis de concentração na matriz. Sendo que a recuperação (R) ou fator de recuperação foi expresso em porcentagem.

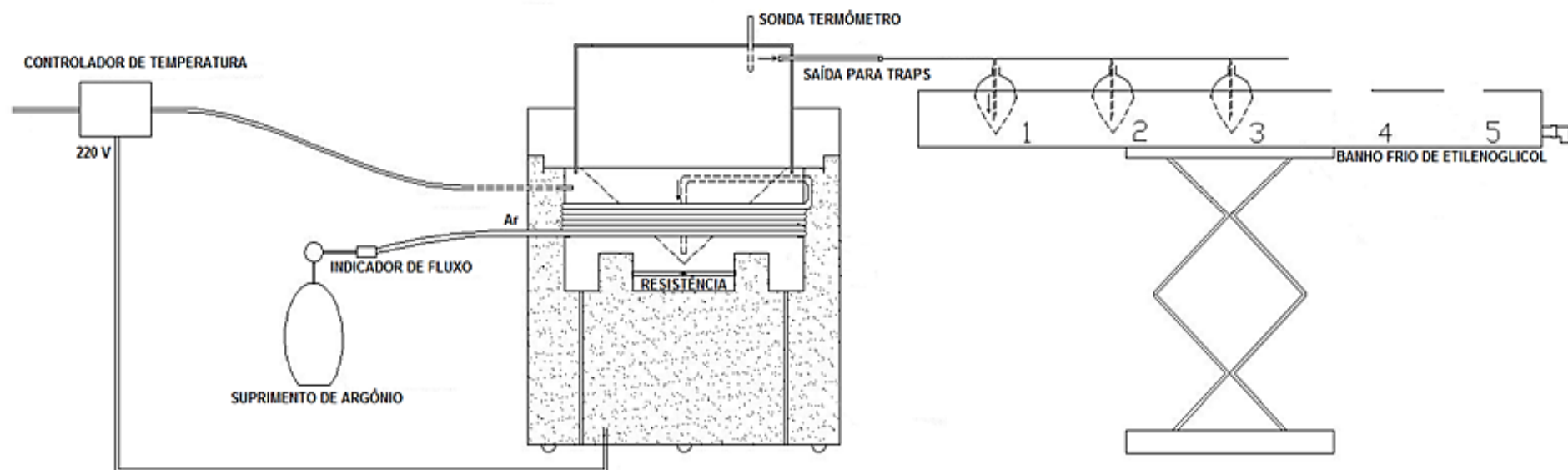
### 3.6.4- Adição de modificador

Foi testado o uso de modificador químico, uma vez que é reportado na literatura que compostos de Ni e V na forma de porfirinas são voláteis e instáveis a altas temperaturas (acima de 400°C). Desta forma, a fim de resolver o problema de perda de níquel e vanádio volátil foi investigado o uso de paládio como modificador químico. Primeiramente, a amostra foi medida sem adição de paládio, e posteriormente foram adicionadas quantidades crescentes do mesmo, de 5 e em 5µg, até a estabilização do sinal.

### 3.6.5- Utilização do DEC para extração de metais (Ni e V) voláteis

Neste estudo, foi utilizado para a realização das extrações de interesse o Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) desenvolvido por Ferraz (2015) representado na Figura 14.

Figura 14- Representação do Dispositivo de Extração e Coleta (DEC).



Fonte: Adaptado de FERRAZ, 2015.

O DEC foi utilizado para mostrar que os metais (Ni e V), quando na forma de porfirinas se perdem da amostra por volatilização. Foram utilizados três “traps” (do inglês armadilhas) para a coleta dos metais extraídos, uma vez que devidos a testes prévios, os mesmos eram encontrados no primeiro ou no máximo no segundo *trap*. Desta forma, foi utilizado padrões de níquel e vanádio na forma de porfirinas para comprovar a perda dos mesmos. Os seguintes padrões foram utilizados:

- ✓ 5,10,15,20,-TETRAFENIL-21H 23H-PORFIRINA NÍQUEL(II) (**NiTPP**)
- ✓ TETRAFENIL-21H 23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) (**VOTPP**)
- ✓ 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA NIQUEL(II) (**NiOEP**)
- ✓ 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) (**VOOEP**)

O procedimento consistiu em pesar aproximadamente 10g de CAP bruto e adicionar no DEC para o procedimento. A amostra foi então aquecida até atingir 150°C, com fluxo de argônio (0,40 L.min<sup>-1</sup>) borbulhando na mesma. Após atingir esta temperatura foram feitas extrações de 1 hora, primeiramente sem a adição dos padrões e posteriormente com a adição. Em um segundo momento, foram testados tempos de 2 e 3 horas de extração, apenas do CAP bruto, para observar a influência do tempo na extração destes metais.

Os vapores de Ni e V gerados foram coletados em *traps* conectados em série, contendo 50 mL de metanol cada. Os três *traps* definidos para coleta encontravam-se imersos em uma solução 1:1 de água:etilenoglicol refrigerada a -20°C. Para que não houvesse perdas significativas de Ni e V, fora do período de uma, duas e três horas estabelecido para a remoção, estabeleceu-se que até atingir a temperatura de trabalho fosse mantida uma vazão de argônio de 0,12 L.min<sup>-1</sup>. Assim, quando esta fosse atingida aumentar-se-ia a vazão para 0,40 L.min<sup>-1</sup>, que foi definida como a de trabalho, e esta se manteve constante durante o período de extração definido.

Ao término da extração, o sistema era desligado e desconectado. O metanol dos traps era recolhido e colocado em balão de 50 mL e seu volume completado com o mesmo solvente para posterior análise por FGAAS.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O CAP tem na pavimentação sua principal utilização, uma vez que proporciona a união dos agregados de forma a viabilizar o produto final que é a mistura asfáltica. (BERNUCCI et al., 2010; REBELO, SOUSA, ABREU, 2014) Desta forma, devido a importância do mesmo, torna-se necessário o conhecimento da sua composição, que muda de acordo com a origem, e do seu comportamento na utilização como pavimento, que depende diretamente da sua composição.

Quando se trata de amostras complexas, como é o caso do CAP a melhor forma de estudá-lo é dividindo-o em frações. Desta forma, para o estudo de HPAs e seus derivados, o CAP foi primeiramente fracionado em maltenos e asfaltenos utilizando ASTM D4124. Posteriormente, maltenos e asfaltenos, foram subdivididos em frações ácidas, básicas e neutras, de maneira a separar estes compostos por classes. (CARVALHO et al. 2015) Após o fracionamento, as amostras foram diluídas em tolueno possuindo um a coloração bem intensa devido a presença de grande quantidade de matéria orgânica de hidrocarbonetos.

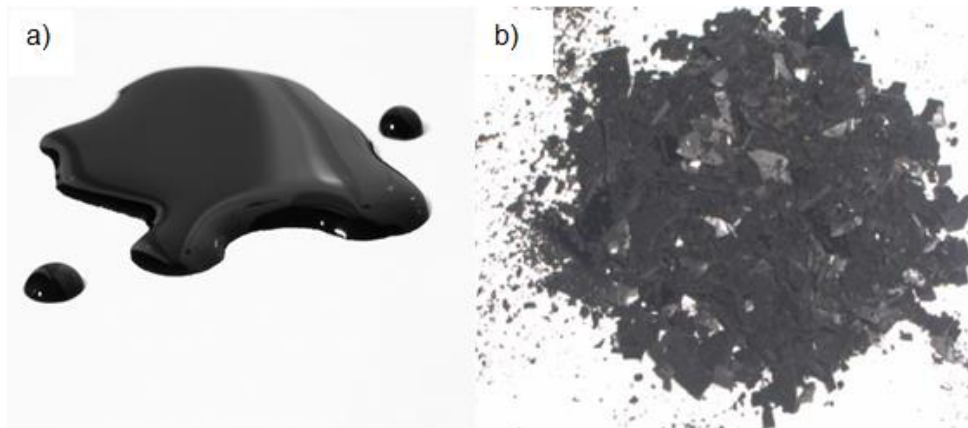
A partir do fracionamento das amostras, foi desenvolvido um método de limpeza para a análise de HPAs e derivados por LCMS, onde para avaliar a eficácia do método de limpeza foi utilizado a espectrofotometria de fluorescência molecular. Além disso, também foi investigado o comportamento de Ni e V e da perda destes compostos na forma de metaloporfirinas por GFAAS. Os procedimentos realizados, bem como as análises e discussões dos resultados, estão descritos a seguir.

### 4.1- FRACIONAMENTO DO CAP EM ASFALTENOS E MALTENOS

Primeiramente, os CAPs foram fracionados em maltenos e asfaltenos utilizando a ASTM D-4124 (método Corbert). Este método foi utilizado na separação do CAP em quatro frações: asfaltenos e maltenos (saturados, naftênicos aromáticos e polares aromáticos), sendo que os polares aromáticos também são denominados de resinas. Uma vez que 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.

A etapa seguinte consistiu na separação de maltenos e asfaltenos em frações ácida, básica e neutra, utilizando-se o método descrito por Green (Green et al., 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 CAP. Para as amostras de maltenos, foi utilizado o método proposto por Green (Green et al., 1984) com poucas alterações; já para asfaltenos, foram feitas mais alterações uma vez que o método proposto precisava ser adequado às características da amostra. Como se observa na figura 15, maltenos e asfaltenos possuem características bem distintas. Os maltenos possuem forma de uma “pasta”, bastante semelhantes ao CAP bruto; já os asfaltenos são sólidos quebradiços.

Figura 15- a) Maltenos, b) Asfaltenos.



Fonte: Adaptado de CLAUSSEN, 2013.

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. Todas as amostras foram separadas/fracionadas de acordo com estas metodologias e armazenadas em tolueno para a fase posterior do trabalho, a limpeza da amostra.

#### 4.2- LIMPEZA DA AMOSTRA DE CAP

O CAP por ser uma matriz muito complexa, impõe uma série de dificuldades para a limpeza da amostra a fim de viabilizar a análise qualitativa e quantitativa por LCMS de HPAs, OHPAs e NHPAs. Assim, o sucesso dos resultados passa diretamente por uma boa “limpeza” da amostra de forma a eliminar a matriz e manter os analitos para sua identificação e quantificação.

Para identificação e quantificação de HPAs e derivados, em um primeiro momento optou-se por uma diluição dessas amostras, filtração em filtro PTFE 0,22 $\mu$ m e injeção no LC-MS/MS. Entretanto, as amostras apresentavam um aspecto escuro e turvo e, à medida que as análises foram sendo feitas, foi observado um aumento na pressão da coluna cromatográfica. Isso deve-se provavelmente à presença de matéria orgânica remanescente, evidenciando a necessidade de uma “limpeza” mais eficiente da amostra. Além disso, também foi observado que era necessário uma melhor limpeza da fonte APCI.

Nesse cenário, buscou-se o desenvolvimento de uma metodologia de limpeza baseada na extração em fase sólida das amostras de CAP para a identificação e quantificação de HPAs e derivados nessas matrizes, a fim de não oferecer maiores danos ao sistema cromatográfico. Como a amostra estava dissolvida em tolueno, foi necessária a busca de um solvente orgânico para a redissolução da mesma de forma a solubilizar mais os analitos e menos ou muito pouco a matriz. Assim, foram testados três solventes: dimetilformamida, acetona e pirrolidona.

##### **4.2.1- Estudo de limpeza da amostra por espectrofotometria de fluorescência molecular**

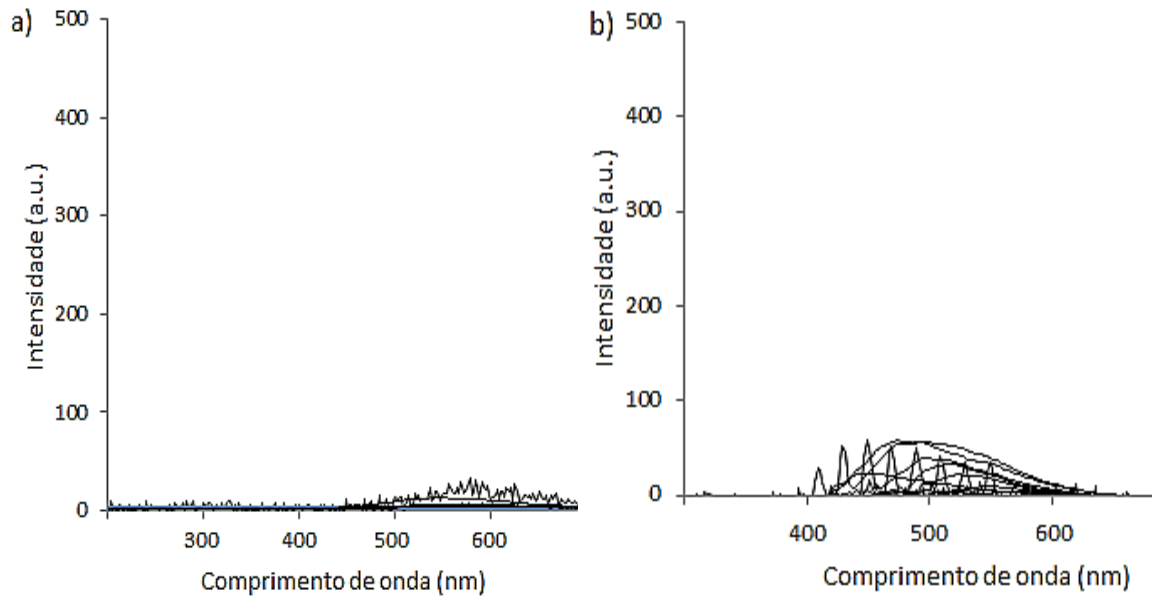
Para o monitoramento da eficiência da primeira etapa de limpeza, foi utilizada a espectrofotometria de fluorescência molecular. Primeiro, porque um possível excesso de matéria orgânica na amostra não ofereceria grandes riscos como em um

sistema cromatográfico de maior custo como o LC-MS; segundo, porque a maioria dos HPAs e derivados são fluorescentes, o que torna esta técnica bem interessante para este monitoramento. (HOLLER et al., 2009; SAKIARA et al., 2010)

Neste contexto, HOLLER 2009, afirma ainda que a fluorescência é uma ferramenta valiosa na identificação de derramamentos de petróleo e que a fonte de derramamento pode ser identificada por comparação do espectro de emissão de fluorescência de uma amostra do derramamento com uma da fonte suspeita. Este autor complementa ainda, que a estrutura dos hidrocarbonetos policíclicos presentes no petróleo torna essa identificação possível.

Desta forma, as amostras que foram diluídas em metanol e injetadas no sistema cromatográfico, foram testadas na fluorescência molecular a fim de observar se apresentavam sinal dos compostos estudados. Como mostra a figura 15, os maltenos não possuem nenhum sinal fluorescente e os asfaltenos possuem uma pequena intensidade de sinal. Isso provavelmente está associado à elevada carga de matéria orgânica presente na amostra, o que faz com que a matriz “esconda” os analitos impedindo o fenômeno de fluorescência dos mesmos. A complexidade da matriz e a maneira como esses compostos estão ligados é outra dificuldade na extração. Assim, um sistema de solvente aliado a um método de extração tem que ser eficientes frente a esses obstáculos. (CAVALCANTE et al., 2007; HELALEH et al., 2005; NETTO et al., 2000)

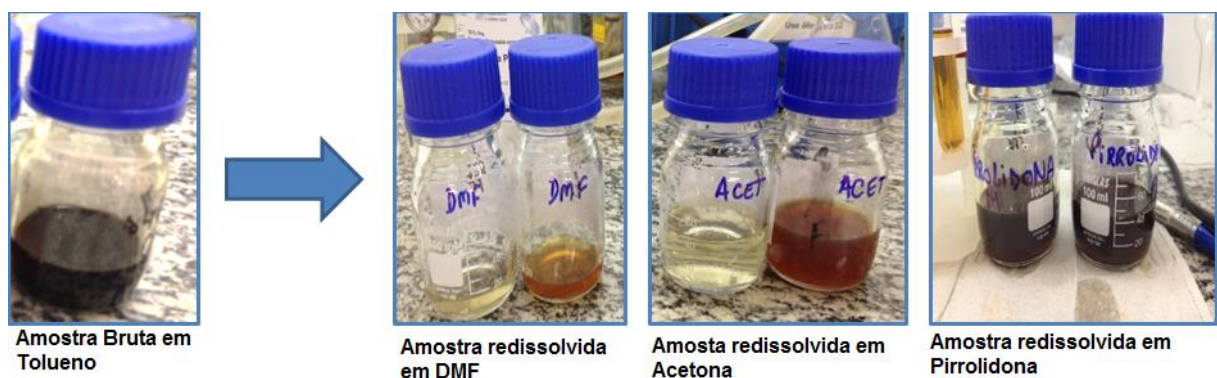
Figura 16- Espectro de fluorescência molecular de a) Maltenos e b) Asfaltenos sem o processo de limpeza.



Fonte: Autor.

Com a realização dos procedimentos de evaporação do solvente e redissolução em dimetilformamida (DMF), acetona e pirrolidona foi observado uma nítida melhora na coloração das mesmas. DMF foi o solvente que possibilitou a amostra mais limpa, com menos matéria orgânica, seguida de acetona e pirrolidona, como mostra a figura 17.

Figura 17- Amostra de CAP antes e após o processo de redissolução em DMF, Acetona e Pirrolidona.

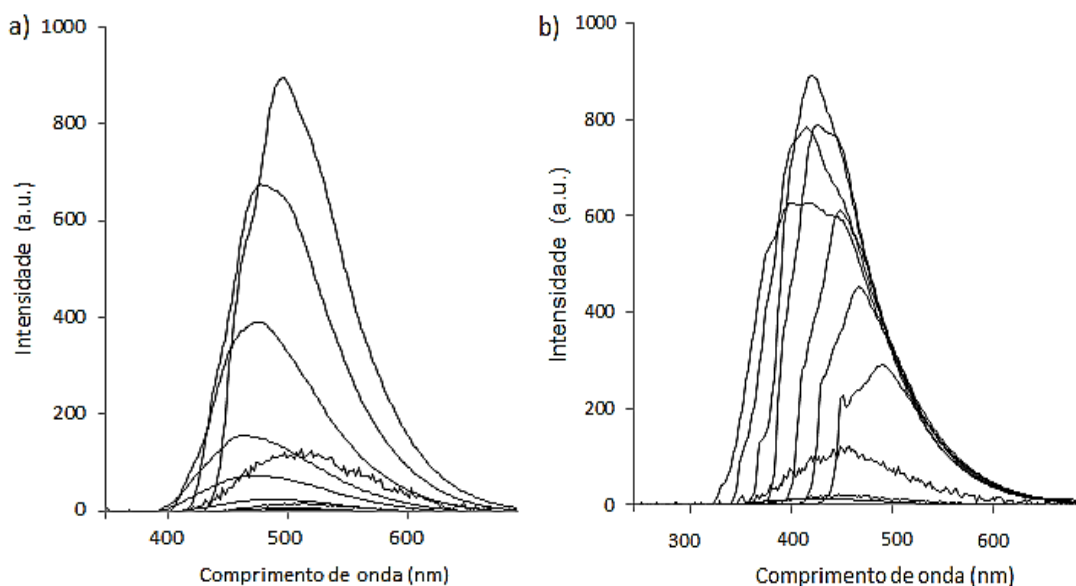


Fonte: Autor.

Além desta melhora de coloração, com a varredura destas amostras no espectrômetro de fluorescência molecular (figura 18) foi observada uma grande intensidade de sinal, tanto para maltenos quanto para asfaltenos, evidenciando uma

diminuição do efeito da matriz e possibilitando a liberação dos analitos para a excitação nesta técnica. Estes sinais foram atribuídos aos HPAs e derivados, por serem os compostos majoritariamente fluorescentes presentes no CAP. (CAVALCANTE et al., 2008; HELALEH et al., 2005; NETTO et al., 2000)

Figura 18- Espectro de fluorescência molecular de a) Maltenos e b) Asfaltenos após o processo de limpeza. Amostras redissolvidas em acetona e preparadas com SPE-NH<sub>2</sub>.



Fonte: Autor.

Apesar de o DMF apresentar melhor limpeza visual da amostra, para o prosseguimento do processo de limpeza, optou-se por utilizar a acetona como solvente de redissolução, uma vez que apresentou espectros de fluorescência com sinais mais intensos em relação ao DMF. Já a pirrolidona não foi muito eficiente na limpeza da amostra e não há relatos da utilização desse solvente com a fonte APCI para a ionização dos compostos por LC-MS/MS, sendo descartado seu uso.

#### 4.2.3- Estudo e validação do método de limpeza da amostra em SPE-NH<sub>2</sub> por UHPLC-MS/MS

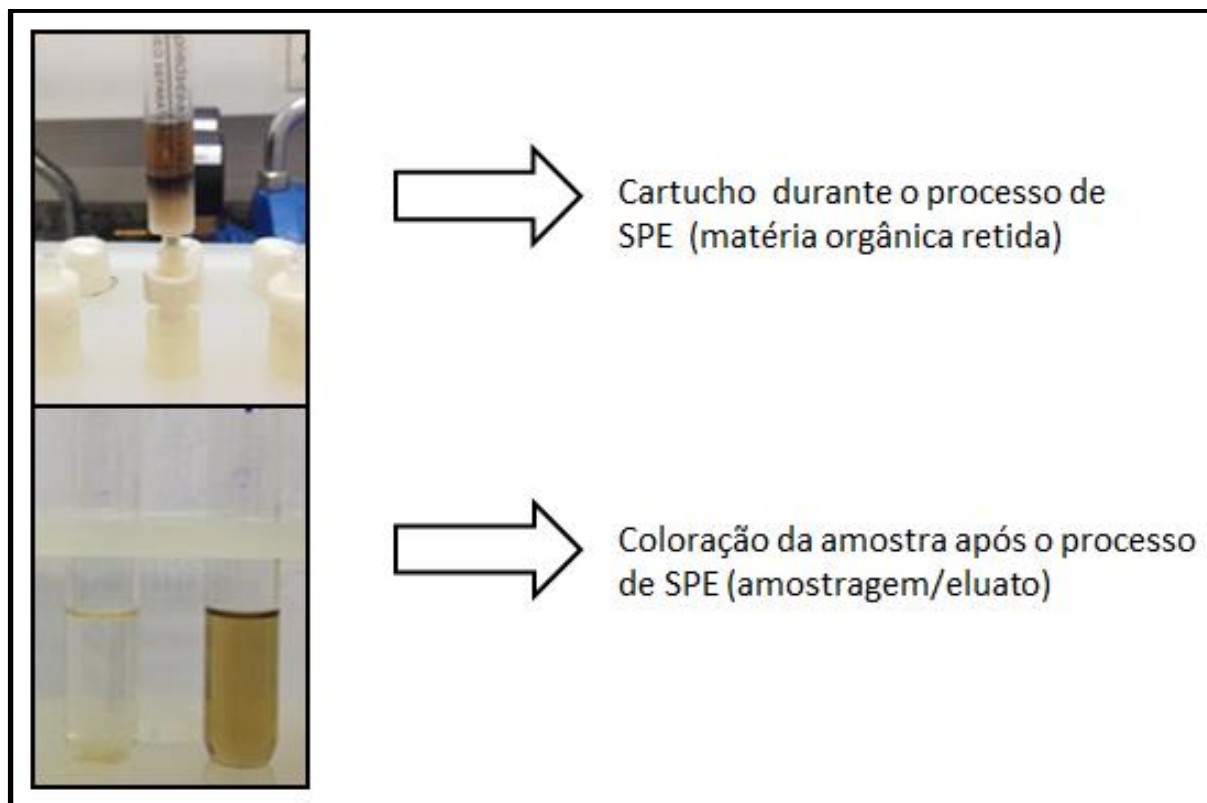
Após os resultados obtidos por fluorescência molecular, foram testados diferentes cartuchos de extração em fase sólida: C18, aminopropil, cianopropil e florisil. O cartucho de C18 foi testado para amostras redissolvidas apenas em DMF, por ser mais polar que a acetona. O florisil, por ser uma fase estacionária mais polar, foi utilizado com amostras redissolvidas apenas em acetona. E a aminopropil

e cianopropil, por serem de polaridade intermediária, foram testados em amostras com acetona e DMF.

Para avaliar estes procedimentos, não se tem uma amostra em branco, foi utilizada a fração neutra maltênica e asfaltênica da amostra 1 virgem, pois geralmente são as amostras mais “suja” visualmente dentre todas as frações, além de serem diferentes física e quimicamente. Assim, uma vez funcionando o SPE para estas amostras, este poderia ser aplicado a todas as outras. Desta forma, foi realizada a técnica de adição de padrão para validar o processo do SPE. Resumidamente, 5 mL das amostras redissolvidas em acetona e DMF foram aferidas a 10 mL com concentrações conhecidas dos padrões em metanol. A solução resultante foi submetida ao processo de SPE e o conteúdo de amostragem foi filtrado, diluído e injetado no LC-MS/MS para a avaliação da recuperação destes compostos.

Para a maioria dos cartuchos, com exceção do C18, os compostos encontravam-se predominantemente na amostragem, demonstrando uma maior afinidade dos analitos pelo solvente do que pela fase estacionária de aminopropil, cianopropil e fluorisil. Em relação ao cartucho C18, os analitos se distribuíram nas três etapas do SPE (amostragem, lavagem e eluição com metanol). Sendo assim, a distribuição destes analitos nas três fases não permitiu uma recuperação adequada, bem como a redissolução em DMF, descartando esse processo. Também foi observado que, após a amostragem, uma grande quantidade de matéria orgânica ficou retida nos cartuchos, como mostra a figura 19, e o conteúdo que passou apresentou aspecto límpido, coloração que varia de transparente até amarelo claro.

Figura 19- Aspecto do cartucho de SPE durante o processo de limpeza e coloração das amostras obtidas.



Fonte: autor.

Nas tabelas a seguir, estão os resultados para a recuperação dos analitos na etapa de amostragem com diferentes cartuchos. De acordo com os resultados apresentados, podemos observar que o cartucho de aminopropil com redissolução das amostras em acetona apresentou os melhores resultados de recuperação para os analitos em questão. Tanto aminopropil quanto cianopropil não apresentaram bons resultados com amostras redissolvidas em DMF, por isso estão apresentados apenas os resultados com redissolução em acetona que foram os melhores para estas fases estacionárias.

De acordo com os resultados mostrados para aminopropil, os HPAs (tabela 13) apresentaram uma variação na recuperação de 61,02 a 119,05% em maltenos e 71,63 a 108,70% em asfaltenos. Segundo a EPA (1996) e a E.C. (2016) os intervalos aceitáveis de recuperação para amostras de grande complexidade são geralmente entre 70 e 120%. Nos resultados obtidos, 4 HPAs ficaram abaixo de 70% de recuperação, o que seria aceitável de acordo com RIBANI *et al.* 2004, em amostras complexas onde esta faixa de aceitação seria entre 50 e 120%. Pode-se observar que os HPAs de menor peso molecular são os que apresentaram índice

recuperação, o que provavelmente se deve ao fato de serem um pouco voláteis ou até mesmo apresentaram uma maior interação com a fase estacionária, ficando retidos e sendo eluídos em um processo posterior.

Já os NHPAs (tabela 14) apresentaram uma variação de 83,47 a 110,93% em maltenos e 85,56 a 114,95% em asfaltenos. Os melhores resultados de recuperação em relação aos HPAs provavelmente se devem ao fato de serem mais polares, interagindo menos com a fase estacionária e passando direto para a amostragem (eluato). Do mesmo modo, os OHPAs (tabela 15) apresentaram uma variação de 84,04 a 95,60% em maltenos e 84,35 a 113,52% em asfaltenos. Assim como os NHPAs, apresentaram boas recuperações, pois também são mais polares que os HPAs, o que provavelmente diminua a interação desses compostos com a fase estacionária.

De acordo com estes resultados, podemos observar que a maioria dos HPAs e todos seus derivados apresentaram boa recuperação, o que credencia o método para a utilização em amostras de CAP. Ademais, foram obtidos bons resultados de desvio padrão para as medidas em triplicata, sendo que estes valores podem ser considerados como a precisão intermediária do método de limpeza com o cartucho SPE-NH<sub>2</sub>.

Tabela 13- Resultado de recuperação (%) dos padrões de HPAs em maltenos e asfaltenos na amostragem da etapa de limpeza com diferentes cartuchos de SPE.

HPA	SPE-NH <sub>2</sub> (Acetona)		SPE-CN (Acetona)		SPE- C <sub>18</sub> (DMF)		SPE-Fluorisil (Acetona)	
	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos
<b>Acenaftileno</b>	79,89 ± 1,06	86,52 ± 3,21	59,89 ± 1,76	16,11 ± 2,22	56,35 ± 2,17	66,12 ± 2,56	7,49 ± 2,98	6,03 ± 3,38
<b>Acenafteno</b>	69,84 ± 0,99	95,9 ± 2,01	45,84 ± 1,49	55,9 ± 1,56	69,84 ± 5,69	55,41 ± 3,44	11,13 ± 5,24	15,33 ± 2,64
<b>Fluoreno</b>	61,02 ± 1,23	78,96 ± 1,32	13,02 ± 1,66	68,96 ± 2,66	54,19 ± 3,04	48,45 ± 2,34	19,81 ± 1,01	9,43 ± 1,79
<b>Fenantreno</b>	85,76 ± 1,33	82,29 ± 3,45	65,76 ± 3,13	77,67 ± 2,23	56,36 ± 1,59	62,29 ± 1,35	34,31 ± 2,24	28,82 ± 2,44
<b>Antraceno</b>	85,51 ± 2,01	83,80 ± 1,04	125,51 ± 3,05	73,22 ± 1,44	5,54 ± 2,58	33,80 ± 2,14	29,32 ± 3,24	71,01 ± 5,76
<b>Pireno</b>	85,30 ± 0,87	74,27 ± 0,89	75,30 ± 1,78	44,27 ± 4,96	65,30 ± 0,97	14,27 ± 3,14	55,30 ± 2,09	54,27 ± 0,78
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	90,07 ± 3,02	88,78 ± 2,03	134,07 ± 3,91	68,45 ± 2,89	21,33 ± 4,03	15,22 ± 1,79	63,08 ± 6,45	82,78 ± 3,45
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	119,05 ± 1,78	99,08 ± 1,56	23,05 ± 1,28	117,23 ± 1,73	48,15 ± 1,23	39,88 ± 0,95	19,05 ± 1,44	69,12 ± 2,89
<b>Benzo(ghi)pireno</b>	70,85 ± 2,24	108,70 ± 1,17	50,03 ± 5,89	20,70 ± 1,57	14,85 ± 2,47	18,70 ± 3,12	59,85 ± 2,08	121,22 ± 5,31
<b>Dibenzo(ah)antraceno</b>	104,21 ± 3,94	80,64 ± 0,97	78,21 ± 2,76	17,64 ± 1,37	32,21 ± 1,54	17,99 ± 1,24	64,21 ± 3,42	71,13 ± 3,14
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	94,95 ± 1,02	71,63 ± 1,22	84,95 ± 1,62	71,63 ± 3,45	27,45 ± 1,57	31,32 ± 1,39	72,95 ± 2,34	51,34 ± 2,66

\*Desvio padrão relativo das medidas em triplicata (n=3)

Fonte: Autor.



Tabela 14- Resultado de recuperação (%) dos padrões de NHPAs em maltenos e asfaltenos na amostragem da etapa de limpeza com diferentes cartuchos de SPE.

NHPA	SPE-NH <sub>2</sub> (Acetona)		SPE-CN (Acetona)		SPE- C <sub>18</sub> (DMF)		SPE-Fluorisil (Acetona)	
	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos
<b>Fenazina</b>	85,27 ± 2,38	85,56 ± 3,45	39,89 ± 2,44	45,01 ± 3,32	54,22 ± 3,88	66,33 ± 3,46	67,12 ± 1,78	57,03 ± 3,28
<b>Acridina</b>	93,68 ± 3,39	111,33 ± 5,12	15,84 ± 3,27	15,29 ± 3,38	31,21 ± 4,17	55,18 ± 3,79	52,14 ± 3,03	65,3 ± 2,46
<b>Quinolina</b>	104,95 ± 1,34	114,95 ± 4,21	17,02 ± 2,79	66,17 ± 1,72	48,32 ± 3,86	79,45 ± 3,12	66,22 ± 1,97	19,63 ± 1,96
<b>2- Nitrofluoreno</b>	83,47 ± 2,21	97,21 ± 1,99	121,51 ± 5,13	23,13 ± 3,78	12,54 ± 1,56	9,83 ± 2,34	34,89 ± 3,78	45,14 ± 3,95
<b>9- Nitroantraceno</b>	87,90 ± 1,37	97,36 ± 6,01	65,34 ± 3,87	121,27 ± 5,96	32,21 ± 3,14	24,56 ± 5,34	16,45 ± 6,05	14,65 ± 1,87
<b>1- Nitropireno</b>	110,93 ± 2,98	108,91 ± 3,41	34,89 ± 4,41	61,45 ± 3,34	31,66 ± 4,23	18,98 ± 1,77	13,18 ± 1,45	32,78 ± 2,85

\*Desvio padrão relativo das medidas em triplicata (n=3)

Fonte: Autor.

Tabela 15- Resultado de recuperação (%) dos padrões de OHPAs em maltenos e asfaltenos na amostragem da etapa de limpeza com diferentes cartuchos de SPE.

OHPA	SPE-NH <sub>2</sub> (Acetona)		SPE-CN (Acetona)		SPE- C <sub>18</sub> (DMF)		SPE-Fluorisil (Acetona)	
	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos	Maltenos	Asfaltenos
<b>2- Naftol</b>	94,62 ± 3,48	103,68 ± 2,45	24,12 ± 2,89	15,01 ± 3,97	53,17 ± 4,76	56,84 ± 2,46	57,88 ± 3,21	44,51 ± 4,17
<b>2- Hidroxifluoreno</b>	86,43 ± 2,29	97,80 ± 3,77	45,13 ± 4,47	57,45 ± 4,19	11,18 ± 3,32	49,11 ± 4,15	29,32 ± 4,40	37,21 ± 5,41
<b>9-Fenantrenocarboxialdeído</b>	95,60 ± 1,78	113,52 ± 6,12	7,06 ± 2,59	46,22 ± 6,19	43,34 ± 1,86	9,22 ± 3,34	49,14 ± 5,98	10,28 ± 3,34
<b>9-10- Atraquinona</b>	95,20 ± 4,09	89,79 ± 5,04	119,34 ± 8,56	68,93 ± 3,13	26,33 ± 3,45	63,12 ± 6,17	88,14 ± 7,69	17,15 ± 3,89
<b>1- hidroxipireno</b>	84,04 ± 1,12	84,35 ± 1,67	75,56 ± 3,98	13,27 ± 3,67	8,21 ± 5,14	31,23 ± 5,42	14,03 ± 4,12	37,78 ± 6,19

\*Desvio padrão relativo das medidas em triplicata (n=3)

Fonte: Autor.

Com o SPE de aminopropil sendo o que apresentou melhor resultado, foi testado a repetibilidade (precisão inter dia) deste método, cujos valores são mostrados na tabela 16, onde os desvios de quantificação dos compostos realizados em 3 dias diferentes são expressos na forma de coeficiente de variância (CV). Analisando os resultados, podemos observar que o CV variou de 0,78% a 9,21% em HPAs, 1,21% a 6,32% em NHPAs e 1,03% a 5,65 em OHPAs. De acordo com a European Medicines Agency (EMA 2009) e ANVISA (2012), são aceitos coeficientes de variação de até 15%, ainda mais quando se trabalham com amostras complexas. Dessa maneira, os resultados obtidos encontram-se dentro dos limites aceitáveis para precisão.

Tabela 16- Repetibilidade (precisão inter dia) do método de limpeza para HPAs, NHPAs e OHPAs em maltenos e asfaltenos, utilizando SPE de aminopropil.

HPA	Repetibilidade (CV%)		NHPAs/OHPAs	Repetibilidade (CV%)	
	Maltenos	Asfaltenos		Maltenos	Asfaltenos
<b>Acenaftileno</b>	4,21	2,45	<b>Fenazina</b>	2,43	4,22
<b>Acenafteno</b>	2,76	7,28	<b>Acridina</b>	1,37	2,43
<b>Fluoreno</b>	3,42	6,54	<b>Quinolina</b>	2,67	3,09
<b>Fenantreno</b>	4,46	9,21	<b>2- Nitrofluoreno</b>	5,24	5,45
<b>Antraceno</b>	1,02	5,23	<b>9- Nitroantraceno</b>	2,51	2,44
<b>Pireno</b>	0,78	4,92	<b>1- Nitropireno</b>	1,21	6,32
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	5,13	3,28	<b>2- Naftol</b>	3,45	2,24
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	2,24	3,65	<b>2- Hidroxifluoreno</b>	2,56	5,65
<b>Benzo(ghi)pireno</b>	6,54	1,04	<b>9-Fenantrenocarboxialdeído</b>	1,48	3,41
<b>Dibenzo(ah)antraceno</b>	2,31	1,32	<b>9-10- Atraquinona</b>	3,45	1,03
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	1,34	4,38	<b>1- hidroxipireno</b>	5,42	1,78

\*Desvio padrão relativo das medidas em triplicata (n=3)

Fonte: Autor.

Após o processo de limpeza, foi observado uma diminuição no ruído dos cromatogramas, além de uma menor pressão na coluna cromatográfica possivelmente devido a uma diminuição da matéria orgânica presente nas mesmas. Essa limpeza da amostra ainda possibilitou uma diminuição na diluição em relação

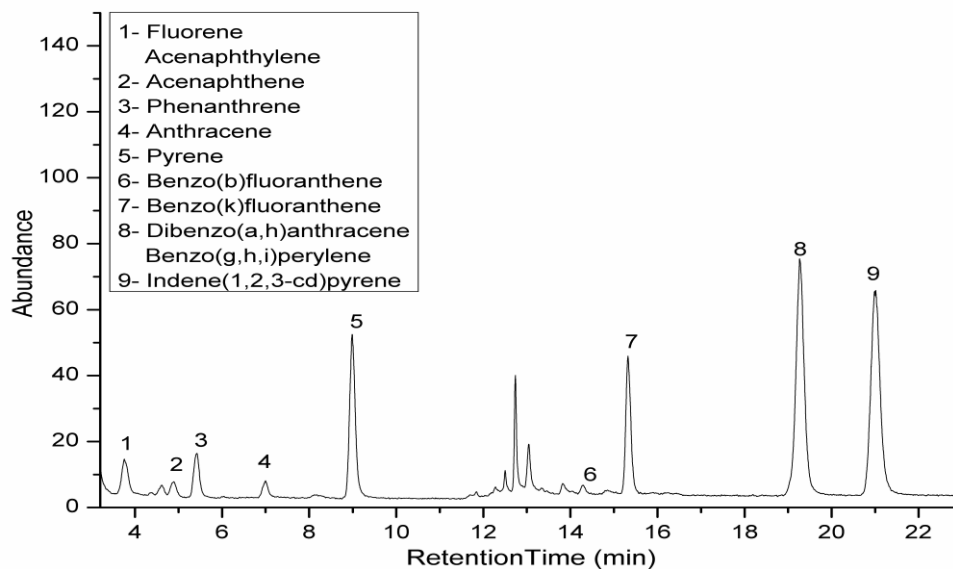
às amostras sem tratamento ou com o mínimo de tratamento para a análise. No início dos testes, as amostras eram diluídas 1:50 (v/v), sendo que depois do limpeza passaram a ser diluídas 1:20 (v/v) em metanol para a injeção no LC-MS/MS. Desenvolvido o método de limpeza, amostras virgens e envelhecidas, foram submetidas a esse tratamento para posterior identificação e quantificação destes compostos nas frações e subfrações.

#### 4.3- CARACTERIZAÇÃO DE HPAs, NHPAs E OHPAs NAS FRAÇÕES DE CAPs

Após o desenvolvimento do método de SPE, as frações ácida, básica e neutra oriundas de maltenos e asfaltenos de uma amostra virgem foram submetidas à limpeza por SPE e posteriormente injetadas no LC-MS/MS. Ao todo, foram 11 HPAs caracterizados nas frações ácida, básica e neutra.

As figuras a seguir representam os cromatogramas desses analitos na fração neutra de maltenos da amostra virgem. No caso dos HPAs (figura 20) pode-se observar que ocorre 2 co-eluições, uma entre o fluoreno e o acenafteno e outra entre o dibenzo (a,h) antraceno e o benzo (g,h,i)pireno. Os picos que co-eluem possuem o mesmo tempo de retenção, porém razão massa carga ( $m/z$ ) diferente. Como o analisador está operando no modo SIM, este consegue eliminar a interferência de um composto na detecção do outro, pois os valores de  $m/z$  monitorados são selecionados para representar o composto alvo. Assim o espectrômetro de massas detecta uma  $m/z$  por vez. (GOBO, 2013; GROSS, 2011)

Figura 20- Cromatograma de separação de HPAs, amostra 1 fração neutra de maltenos virgem.

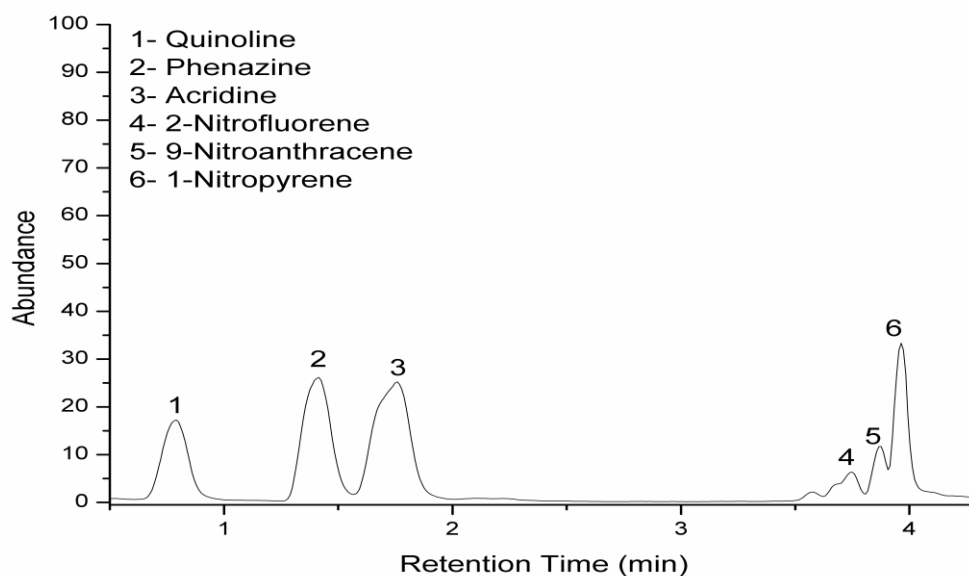


Fonte: Autor.

Assim como nos HPAs, 6 NHPAs e 5 OHPAs foram caracterizados nas frações ácida, básica e neutra de maltenos e asfaltenos de uma amostra virgem e uma envelhecida. Estas duas classes, derivadas dos HPAs, serão discutidas juntamente por apresentarem comportamentos semelhantes entre si e distintos dos seus precursores, os HPAs.

Em relação aos NHPAs (figura 21) é possível observar uma baixa resolução entre os picos 2 (Fenazina) e 3 (Acridina) e os picos 4 (2-Nitrofluoreno), 5 (9-Nitroantraceno) e 6 (1-Nitropireno). Esta baixa resolução é contornada pelo espectrômetro de massas da mesma forma com que as co-eluições dos HPAs, pois a fenazina possui  $m/z$  diferente da acridina, assim como o 2-nitrofluoreno, o 9-nitroantraceno e o 1 nitropireno possuem  $m/z$  diferentes entre si. Com o analisador operando no modo SIM, este consegue eliminar a interferência de um composto na detecção do outro. (GOBO, 2013; GROSS, 2011)

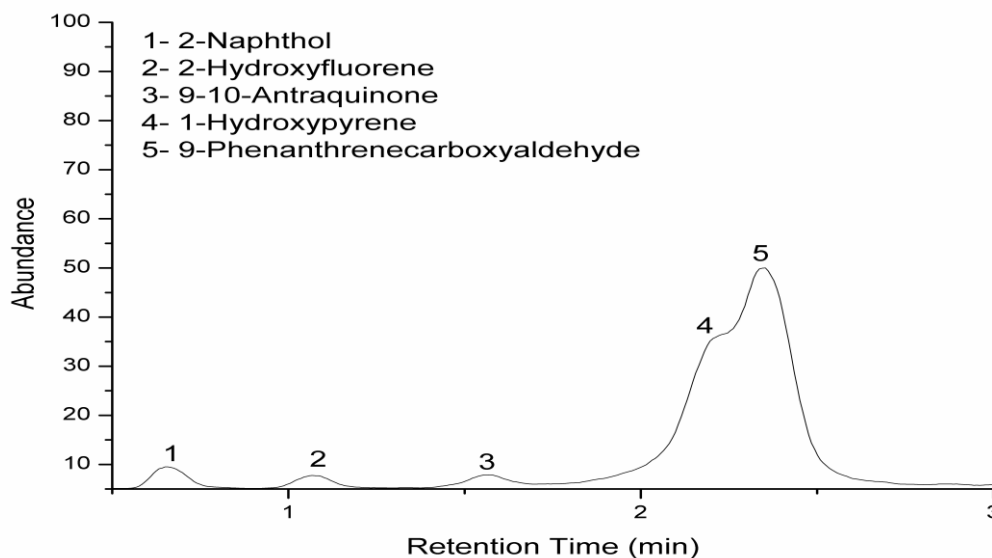
Figura 21- Cromatograma de separação de NHPAs, amostra 1 fração neutra de maltenos virgem.



Fonte: Autor.

Com os OHPAs (figura 22) também é observada baixa resolução entre os picos 4 (1-hidroxipireno) e 5 (9-fenantrenocarboxialdeído). No entanto o espectrômetro de massas corrige esta interferência de maneira análoga aos NHPAs. Neste caso o analisador está operando no modo MRM, e está monitorando a massa do íon precursor e íon produto de cada composto. Desta forma ele distingue o sinal de cada analito, pois o 1- hidroxipireno possui íon precursor e íon produto diferente do 9-fenantrenocarboxialdeído. Neste modo de operação, compostos de mesma massa podem co-eluir no mesmo pico desde que seus íons produto possuam razão massa/carga diferentes. (GOBO, 2013; GROSS, 2011)

Figura 22- Cromatograma de separação de OHPAs, amostra 1 fração neutra de maltenos virgem.



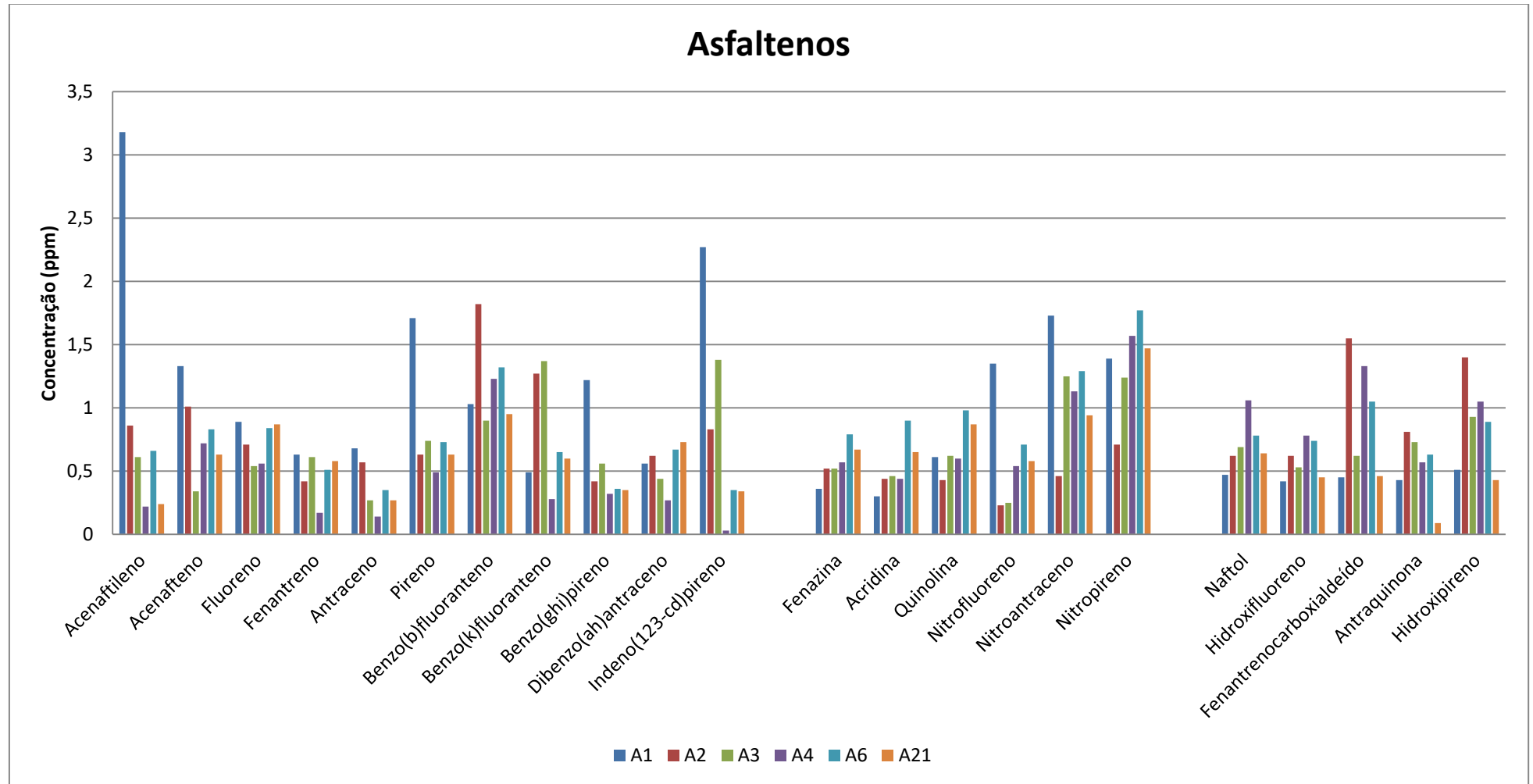
Fonte: Autor.

Com a metodologia testada, foi feita a caracterização desses compostos (HPAs, NHPAs e OHPAs) nas duas frações majoritárias, maltenos e asfaltenos, que estão apresentados nas figuras 23 e 24.

Na figura 23, que mostra a distribuição total dos HPAs e derivados na fração asfáltica, pode-se observar que nas 6 amostras estudadas alguns HPAs e derivados estão presentes em grande quantidade em relação aos outros determinados. Por exemplo, na amostra A1, há uma grande concentração dos HPAs acenaftileno, pireno e indeno (1,2,3-cd)pireno. Além disso, a amostra A2 apresenta quantidades significativas de acenafteno, benzo (b) fluoranteno e benzo (k) fluorantenos, sendo que os demais HPAs, apresentam-se em quantidades equivalentes nestas amostras e nas demais estudadas.

Ainda nos asfaltenos, em relação aos NHPAs, é observado uma maior concentração de nitroantraceno e nitropireno nas 6 amostras em relação aos outros compostos dessa classe. E os OHPAs, no geral, apresentam quantidades equilibradas de compostos nas amostras, com destaque para fenantrenocarboxialdeído e hidroxipireno na amostra A2 e naftol, fenantrenocarboxialdeído e hidroxipireno na amostra A4.

Figura 23- Caracterização total de asfaltenos, nas amostras virgens, com relação à presença de HPAs, NHPAs e OHPAs nas 6 amostras estudadas.





Na figura 24, que mostra a distribuição dos HPAs e derivados na fração maltênica, pode-se observar que nas 6 amostras estudadas, os HPAs estão em maior quantidade do que na fração asfáltica, o que já era esperado devido a características de afinidade em relação à polaridade que eles possuem. A fração maltênica é a fração mais apolar do CAP. Sendo assim, os HPAs por serem mais apolares têm a preferência de se concentrar mais nessa fração (SIDDIQUI, ALI, 1999a).

Além disso, pode-se observar que a amostra A1 possui quase todos os HPAs em quantidade superior aos encontrados nas demais amostras, que por sua vez possuem quantidades equivalentes dos compostos desta classe nas outras amostras em estudo.

Ainda nos maltenos, em relação aos NHPAs e OHPAs, não é observado compostos em quantidades bem superiores em relação aos outros de sua classe. O que se observa aqui é que estes compostos estão em quantidade menor nos maltenos do que nos asfaltenos, o que já era esperado, uma vez que estas classes são mais polares que seus precursores, apresentando assim uma afinidade ligeiramente superior para a fração asfáltica. (SIDDIQUI, ALI, 1999b; ZHANG, YU, HAN, 2011)

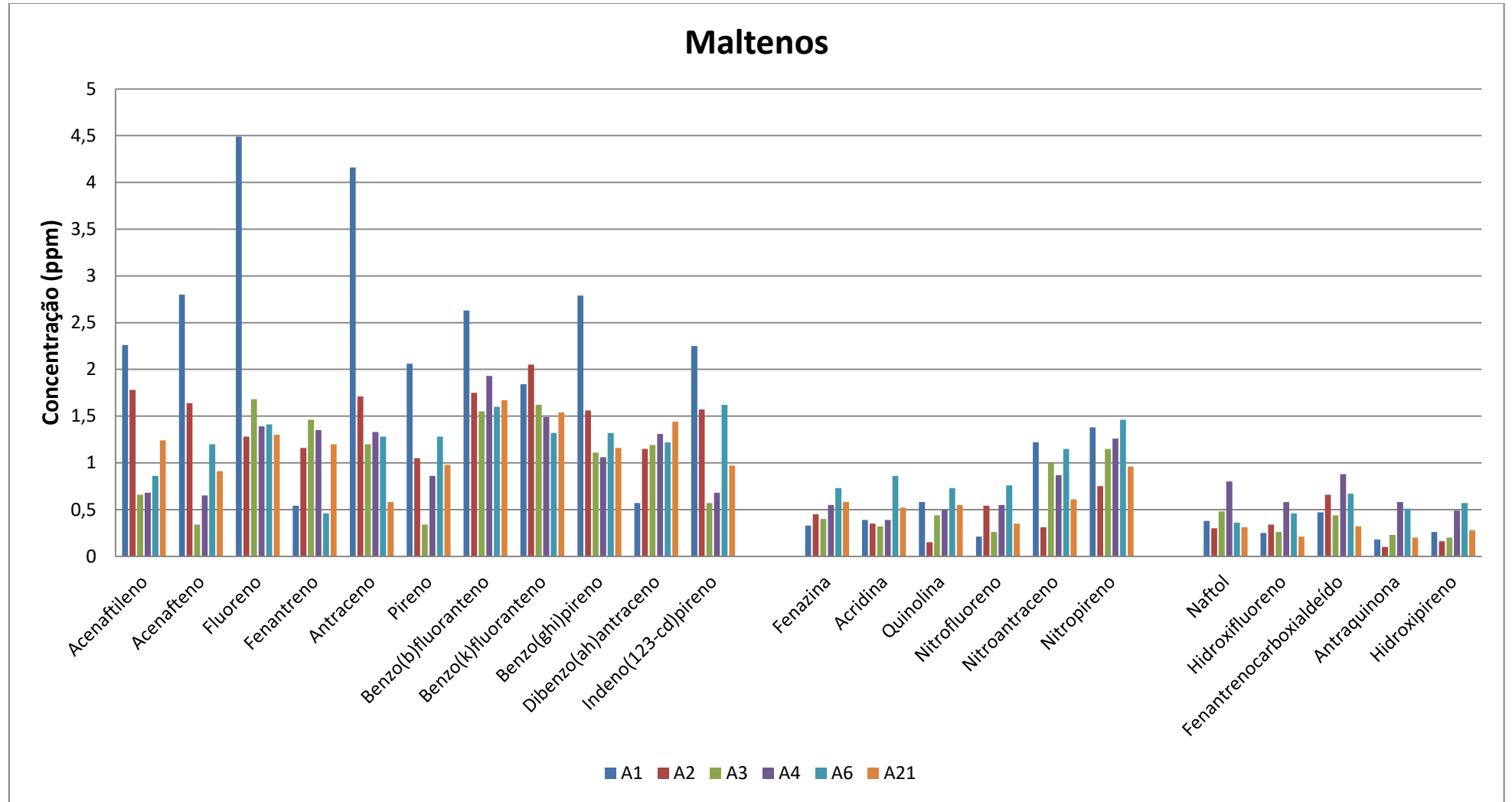
Em relação a concentração destes compostos nas frações ácidas, básicas e neutras, é observado que os HPAs estão presentes em maior quantidade na fração neutra, tanto de maltenos como de asfaltenos. O que de certa forma é justificável levando em consideração as características desses compostos. Por possuírem anéis aromáticos em suas estruturas e não apresentarem heteroátomos, são compostos mais estáveis e menos suscetíveis às mudanças do meio em que se encontram. (BARROSO, 2010; CARVALHO et al., 2015)

Já os NHPAs e OHPAs, encontram-se distribuídos em maior quantidade nas frações ácidas e básicas de maltenos e asfaltenos, do que nas frações neutras. Diferentemente dos HPAs, estes compostos possuem heteroátomos em sua estrutura, além dos anéis aromáticos. Essa característica faz com que sejam menos estáveis e mais suscetíveis às mudanças do meio que se encontram. (MICHALICA, DAUCIK, ZANZOTTO, 2008, ZHANG, YU, HAN, 2011)

De posse destas informações, no próximo capítulo serão estudados o comportamento destas classes de compostos em relação ao envelhecimento

RTFOT/SUNTEST, utilizando as frações onde estão mais concentrados e apresentaram uma maior transformação em relação a amostra virgem, apontando os possíveis marcadores e principais responsáveis por estas mudanças.

Figura 24- Caracterização total de maltenos, nas amostras virgens, em relação à presença de HPAs, NHPAs e OHPAs nas 6 amostras estudadas.



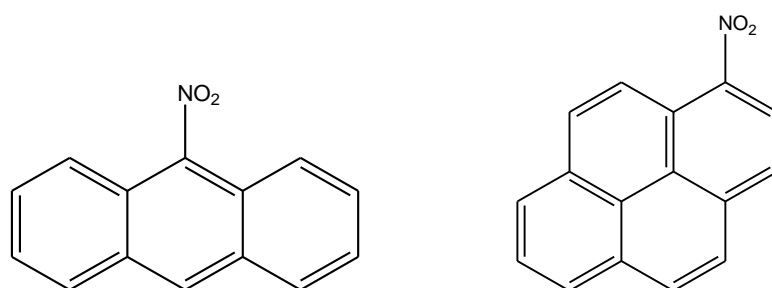
#### 4.4- TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO HPAs E DERIVADOS COM O ENVELHECIMENTO DO CAP

Durante o envelhecimento do CAP, ocorrem transformações em seus compostos que culminam em um produto com características diferentes devido às condições a que foi submetido como, por exemplo, a oxidação. Essas mudanças vêm sendo estudadas, mas devido à complexidade da amostra há ainda muitas lacunas a serem preenchidas de maneira a aprofundar cada vez mais o conhecimento sobre o CAP. (BRAGAGNOLO, 2003; CARVALHO et al., 2015; DAUCIK, P.; ZANZOTTO, L, 2008; ZHANG, YU, HAN, 2011)

Como falado no capítulo anterior, os HPAs e derivados apresentam “preferências” de se concentrar mais em uma fração em relação à outra. Sendo assim, neste capítulo serão estudadas as frações que mostraram uma maior concentração e variação destes compostos com o processo RTFOT/SUNTEST que, por consequência, são as que mais alteram as características do CAP.

Além disso, como pode-se observar na figura 25, que estes compostos apresentam na sua estrutura o grupo funcional nitro (-NO<sub>2</sub>). Essa funcionalidade, pode ser um fator determinante para acelerar o processo de oxidação, uma vez que com excessão do nitrofluoreno, os outros compostos desta classe apresentam apenas nitrogênio na sua estrutura.

Figura 25- Nitroantraceno (esquerda) e Nitropireno (direita).



Fonte: Adaptado de PubChem substance.

Essa característica faz com que estes compostos sejam menos estáveis e mais suscetíveis às mudanças do meio que se encontram. As transformações destes compostos durante o processo RFTOT/SUNTEST provavelmente estão associadas a reações como a oxidação, já citada, condensações, aglomerações e quebra de

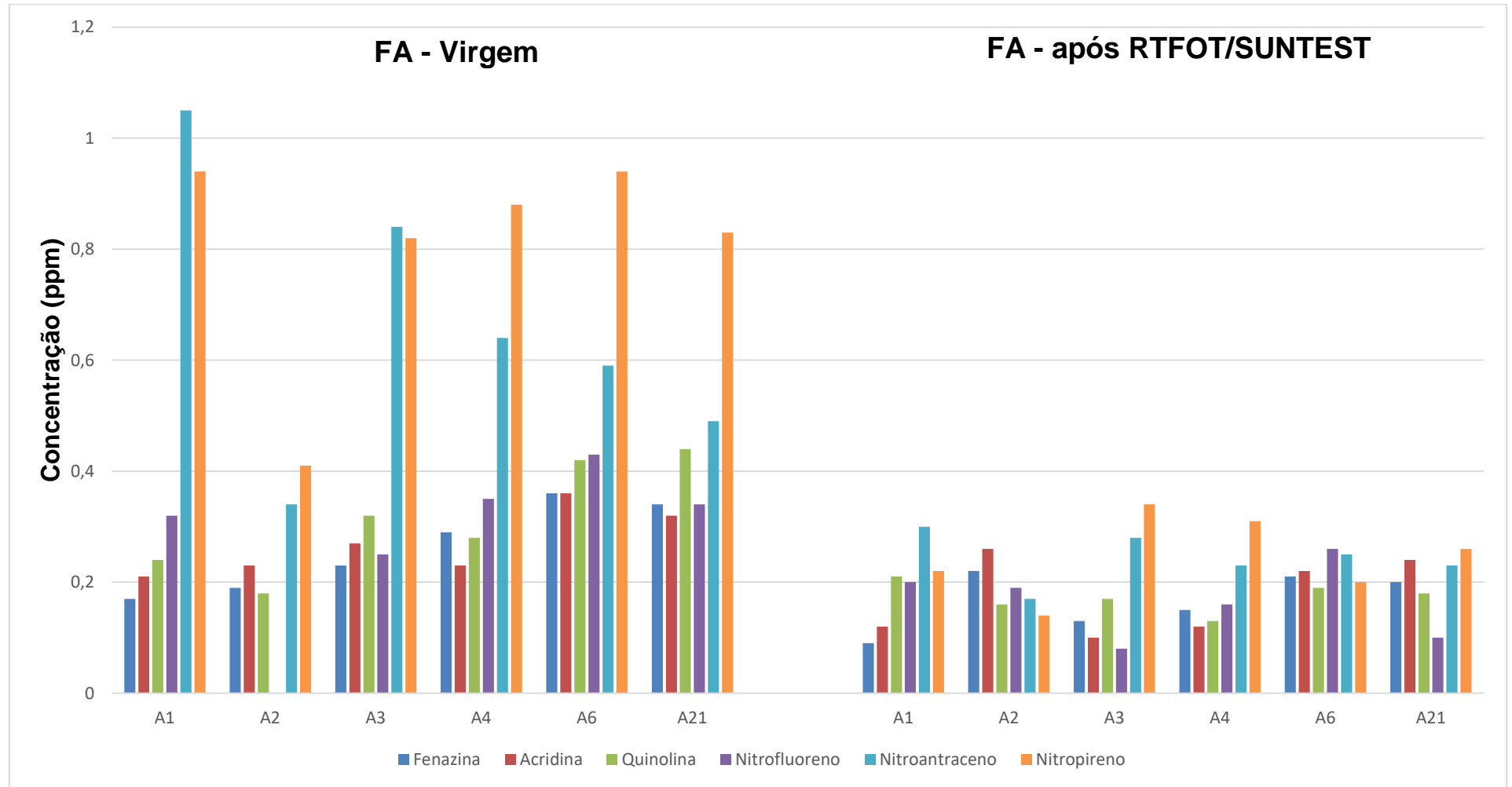
ligações, dando origem a novos compostos diferentes destes estudados. (BRAGAGNOLO, 2003; CARVALHO et al., 2015; MICHALICA, DAUCIK, ZANZOTTO, 2008; ZHANG, YU, HAN, 2011)

Já nas frações ácidas e básicas de maltenos, os NHPAs, também apresentam este comportamento, mas em concentrações um pouco menores, apresentando menor impacto no envelhecimento da amostra. Já nas frações neutras de maltenos e asfaltenos, apresentam-se em menor quantidade ainda, produzindo efeitos bem menos relevantes do que nas frações ácidas e básicas.

Com os resultados do fracionamento, observou-se que os NHPAs e os OHPAs estão mais concentrados nos asfaltenos, tanto nas amostras virgens como nas envelhecidas, o que pode ser explicado pelo fato de os asfaltenos constituírem a fração mais polar do CAP. Já os maltenos representam a fração mais apolar. (SIDDIQUI, ALI, 1999b; ZHANG, YU, HAN, 2011) Também foi observado que essas características são mais evidentes nas amostras virgens, ou seja, amostras que ainda não passaram pelo processo de envelhecimento. As amostras envelhecidas representam o fim do processo, ou seja, as mudanças e reações já aconteceram e os resultados destas amostras mostram uma distribuição mais uniforme dos compostos, nas frações, em relação as virgens. (CARVALHO et al., 2015)

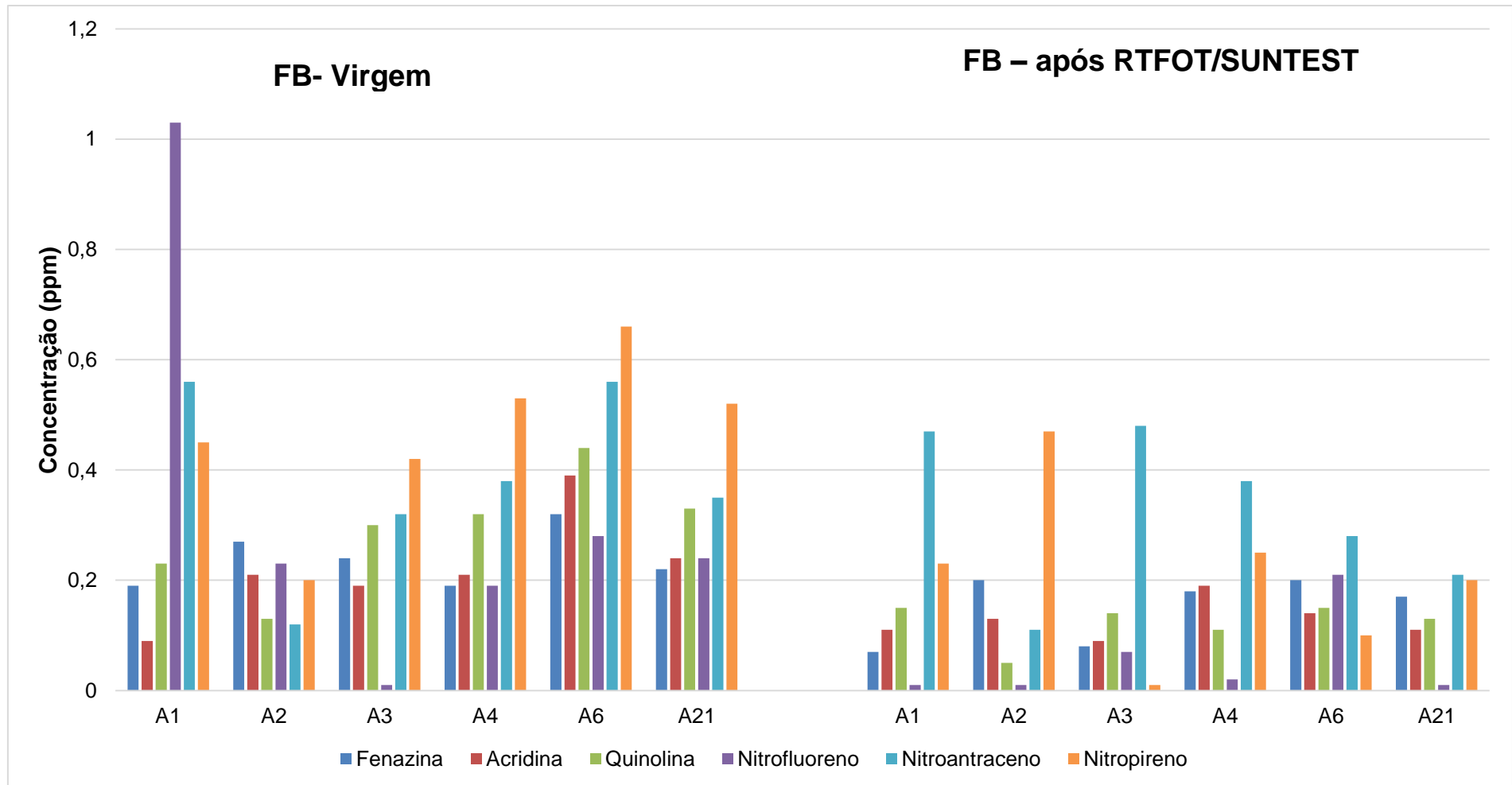
Desta forma, as figuras 26 e 27 mostram as concentrações dos NHPAs nas frações ácidas e básicas de asfaltenos em CAP virgem e envelhecido, que são as frações onde estes compostos estão mais concentrados e apresentaram variação mais significativa. Pode-se observar, que tanto na fração ácida, como na fração básica, houve uma diminuição destes compostos com o processo de envelhecimento. Na fração ácida, dois compostos apresentaram concentrações bem superiores em relação aos outros de sua classe no CAP virgem, e com o processo de envelhecimento tiveram significativa redução. Estes compostos, nitroantraceno e nitropireno, podem ser considerados marcadores dessa classe de compostos no CAP, uma vez que podem ser os principais compostos que se transformam no processo de envelhecimento.

Figura 26- Variação de NHPAs na fração ácida de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: autor.

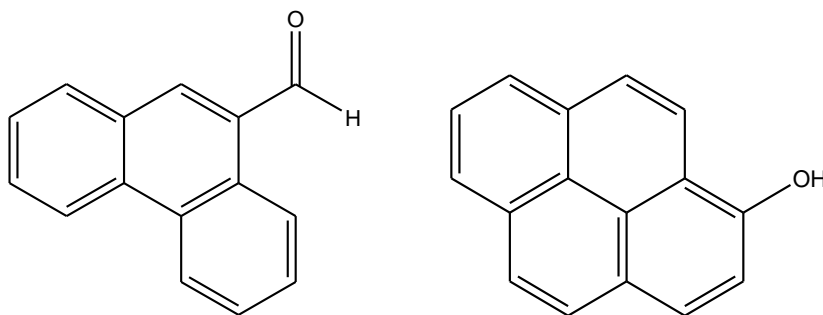
Figura 27- Variação de NHPAs na fração básica de asfaltos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: autor.

Estes compostos, fenantrenocarboxialdeído e hidroxipireno (figura 28) assim como nos NHPAs, podem ser considerados marcadores desta classe, podendo ser os principais compostos que se transformam no processo de envelhecimento. Assim como os NHPAs, os OHPAs tem uma afinidade maior pelas frações ácidas e básicas de asfaltenos.

Figura 28- Fenantrenocarboxialdeído (esquerda) e hidroxipireno (direita).



Fonte: PubChem substance.

Como mostram as figuras 29 e 30, pode-se observar, que tanto na fração ácida, como na fração básica, houve uma diminuição destes compostos com o processo de envelhecimento. Na fração ácida, dois compostos apresentaram concentrações maiores em relação aos outros de sua classe no CAP virgem, e com o processo de envelhecimento tiveram significativa diminuição.

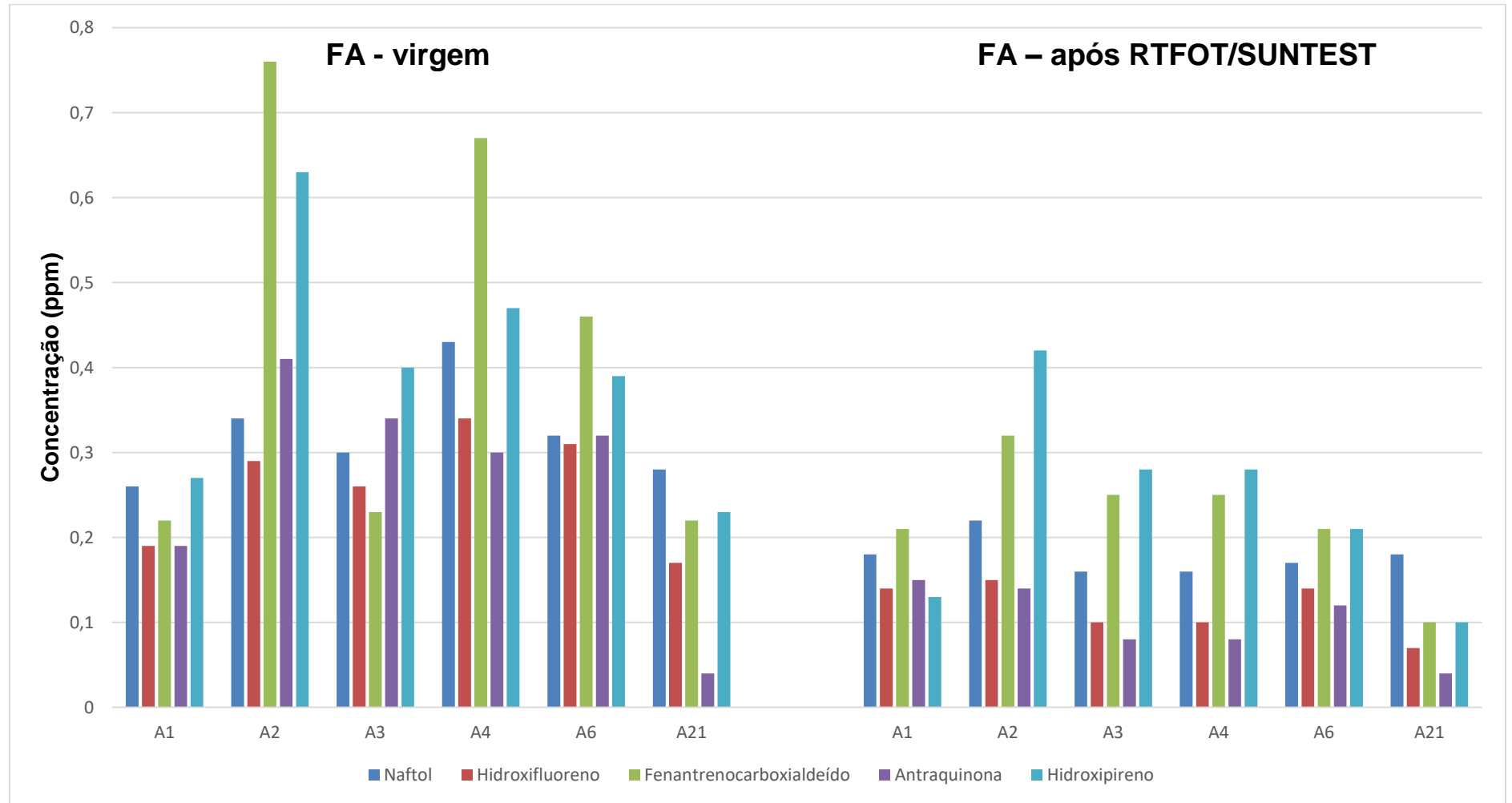
Os OHPAs, também possuem heteroátomos em sua estrutura, como oxigênio e nitrogênio, além das cadeias carbônicas e anéis aromáticos. Essa característica, também propicia a eles uma estabilidade menor e os torna mais suscetíveis as mudanças do meio que se encontram. As transformações dos OHPAs durante o processo RFTOT/SUNTEST provavelmente está associada a reações como condensação, oxidação e quebra de ligações, desalquilação, dando origem a novos compostos diferentes destes estudados, assim como nos NHPAs. (BRAGAGNOLO, 2003; CARVALHO et al., 2015; MICHALICA, DAUCIK, ZANZOTTO, 2008; ZHANG, YU, HAN, 2011)

Da mesma forma que os NHPAs, mas com uma diferença maior, os OHPAs estão em menor quantidade nas frações ácidas e básicas de maltenos. Contudo, o comportamento também é semelhante, ou seja, diminuem com o processo de



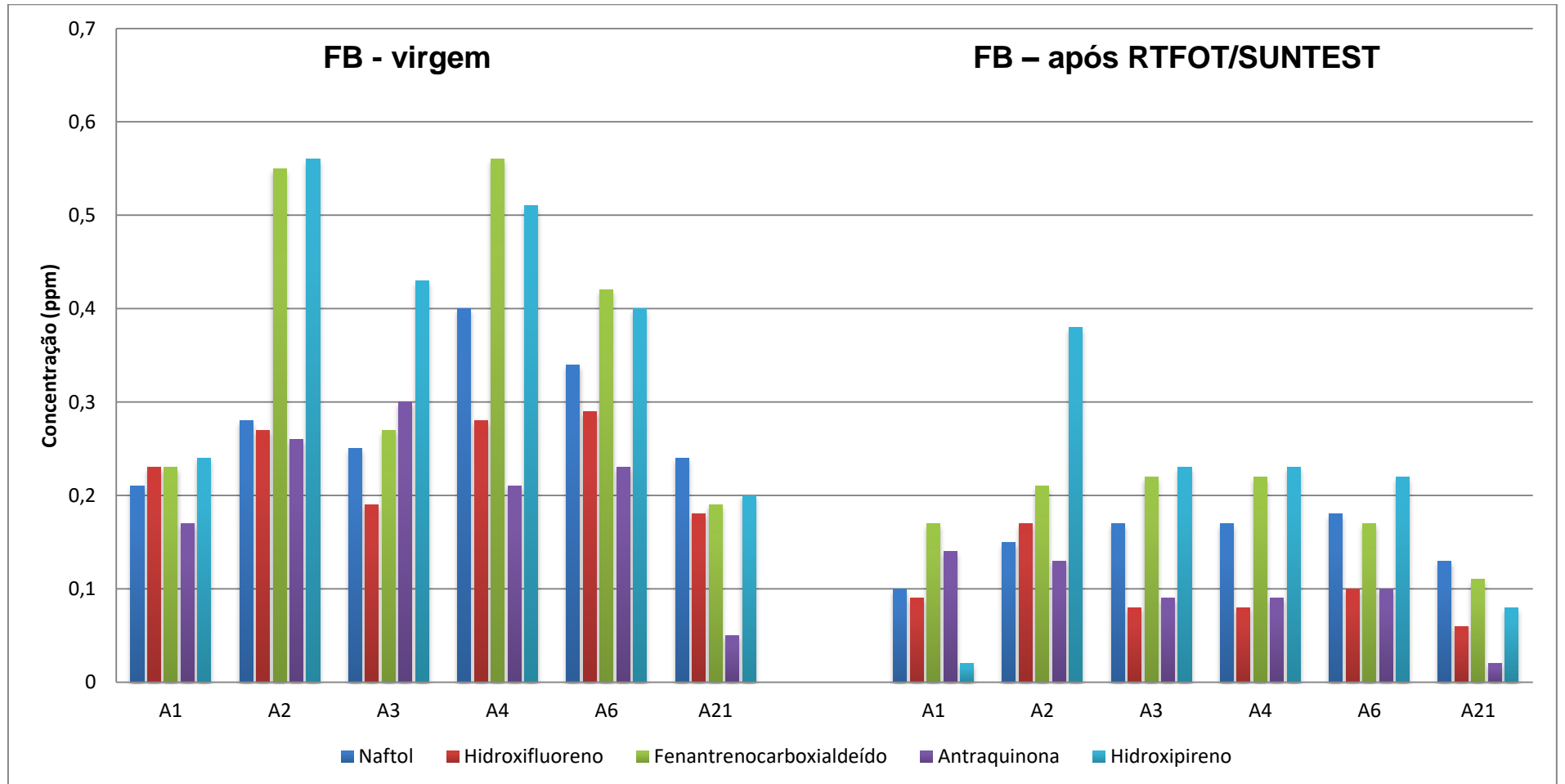
envelhecimento, representando menor impacto do que na fração asfáltica. Nas frações neutras de maltenos e asfaltenos, apresentam-se em menor quantidade, produzindo efeitos bem menos significativos do que nas frações ácidas e básicas.

Figura 29- Variação de OHPAs na fração ácida de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: autor.

Figura 30- Variação de OHPAs na fração básica de asfaltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: autor.

Em relação aos HPAs, eles estão presentes em quantidade nas frações neutras de maltenos e asfaltenos, sendo principalmente encontrados na fração maltênica, o que de certa forma é justificável levando em consideração as características desses compostos, mais apolares do que os seus derivados, NHPAs e OHPAs. Por possuírem anéis aromáticos em suas estruturas e não apresentarem heteroátomos, são compostos mais estáveis e menos suscetíveis às mudanças do meio em que se encontram. (BARROSO, 2010; CARVALHO et al., 2015; SIDDIQUI, ALI, 1999a)

A figura 31 mostra o comportamento destes compostos na fração neutra maltênica com o processo de envelhecimento. Pode-se observar que ocorre uma diminuição desses compostos com o processo RTFOT/SUNTEST. Como mostra a figura, as amostras A1 e A2 possuem mais HPAs que as outras, além de apresentar maiores perdas dos mesmos comparadas com as outras; ou seja, foram as amostras mais modificadas em relação a estes compostos.

Além disso, esta redução provavelmente está associada a reações que ocorrem durante o processo de envelhecimento, como condensação e quebra de ligações, dando origem a novos compostos diferentes desses estudados. Além disso, ainda há a possibilidade da perda por volatilização, principalmente dos compostos de menor peso molecular. (BRAGAGNOLO, 2003; CARVALHO et al., 2015, MICHALICA, P.; DAUCIK, P.; ZANZOTTO, L, 2008; ZHANG, YU, HAN, 2011)

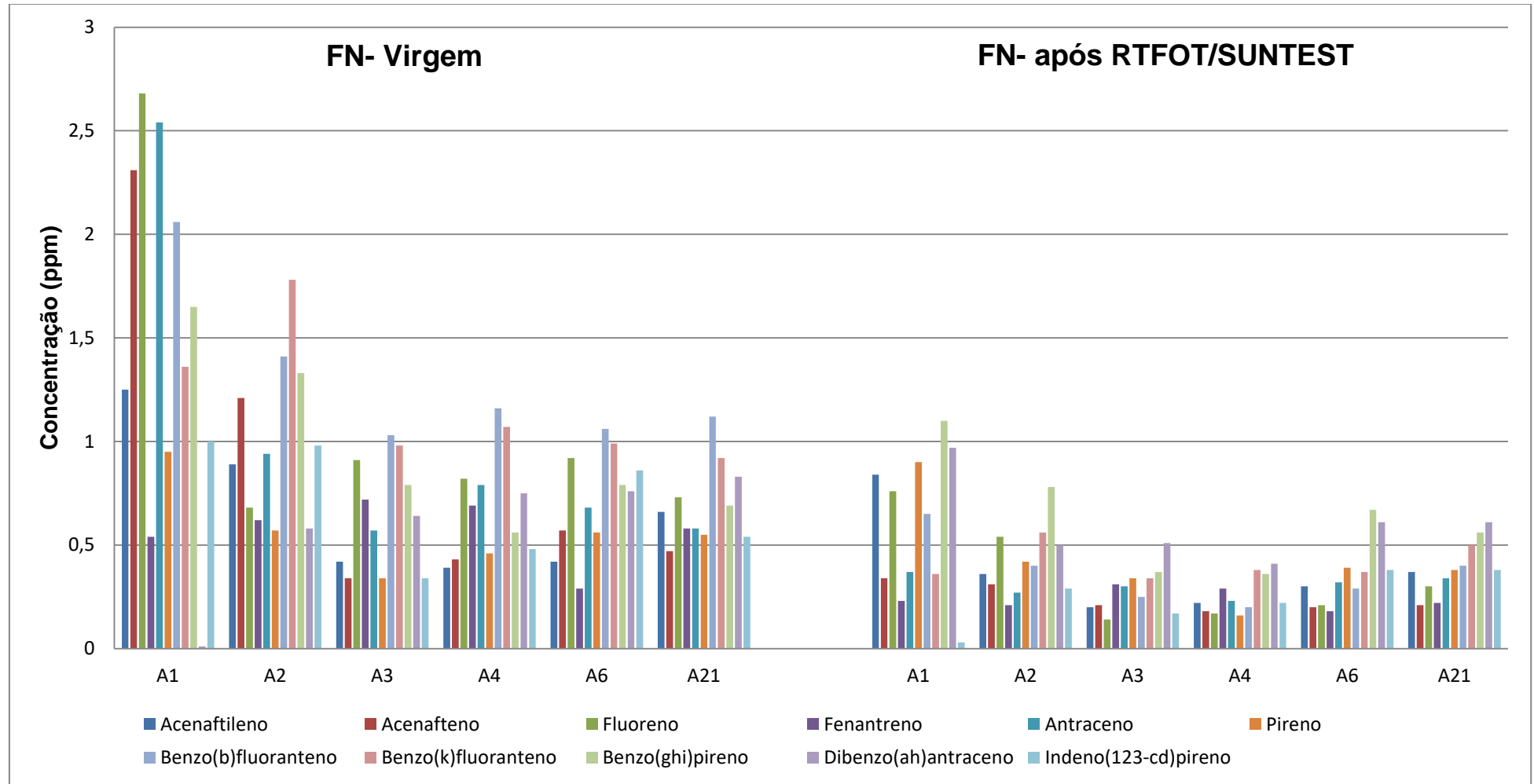
BRAGAGNOLO, 2003 diz ainda que a exposição de HPAs a radiação e o seu monitoramento através da fluorescência molecular mostra que ocorre perda ou transformação de alguns deles. Deste modo, quando ocorre a reação dos HPAs com o oxigênio singlete ou uma dimerização, reduz-se a fluorescência, inferindo que alguns componentes fluorescentes são muito mais reativos e por isso são preferencialmente destruídos. Complementa ainda, dizendo que isso mostra que alguns desses constituintes estão sendo preferencialmente transformados e que ocorre um aumento de componentes fluorescentes na fração pesada de amostras irradiadas, como consequência da volatilização de componentes fluorescentes mais leves, como por exemplo, mono e di-aromáticos.

Além das reações já citadas que explicam as transformações no processo de envelhecimento, também ocorre uma migração dessas estruturas nas frações; ou seja, amostras que antes faziam parte das frações maltênicas passam a fazer parte

das frações asfálticas. Isso ocorre devido às reações já citadas, que na transformação e formação de novos compostos, maiores e de maior polaridade, proporcionam essa transição. Ademais, já é sabido que com o processo de envelhecimento vai ocorrendo uma diminuição de maltenos e um aumento de asfaltenos, ocorrendo um enrijecimento da amostra. (SIDDIQUI, ALI, 1999b; ZHANG, YU, HAN, 2011)

Por fim, na fração asfáltica há um maior equilíbrio entre HPAs, OHPAs e NHPAs, ou seja, por ser mais polar esta fração possui menos HPAs e mais derivados. Já a fração maltênica, apresenta mais HPAs do que os NHPAs e OHPAs somados. Outro fator relevante é que os HPAs da fração neutra sofrem maior transformação em maltenos, o que de certa forma já era esperado uma vez que além de estarem em quantidade significativamente superior na FN maltênica do que na FN asfáltica, é na fração maltênica que estão os de menor peso molecular, que se perdem por volatilidade, um processo a mais em relação aos já citados acima. (SIDDIQUI, ALI, 1999a)

Figura 31- Variação de HPAs na fração neutra de maltenos antes e após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: autor.

#### 4.5- CARACTERIZAÇÃO DE Ni E V NAS FRAÇÕES DE CAP

##### 4.5.1- Validação de método para determinação de Ni e V em frações de CAP

###### Linearidade do Método

As soluções analíticas para linearidade do método foram preparadas conforme descrito no item 3.6.2. Foram realizadas três medidas de cada ponto da curva e as absorvâncias obtidas foram analisadas e geraram as seguintes equações da reta para cada composto. Faixa linear, equações da reta e r encontram-se na tabela 17.

Tabela 17- faixa linear, equação da reta e r para determinação de Ni e V.

Metais	Faixa Linear ( $\mu\text{g/L}$ )	Equação da reta	r
Ni	5-100	$y = 0,0062x + 0,0264$	0,9985
	25-500	$y = 0,0034x + 0,2558$	0,9966
V	5-100	$y = 0,0006x + 0,0026$	0,9969
	25-500	$y = 0,0007x + 0,0059$	0,9994

Fonte: Autor.

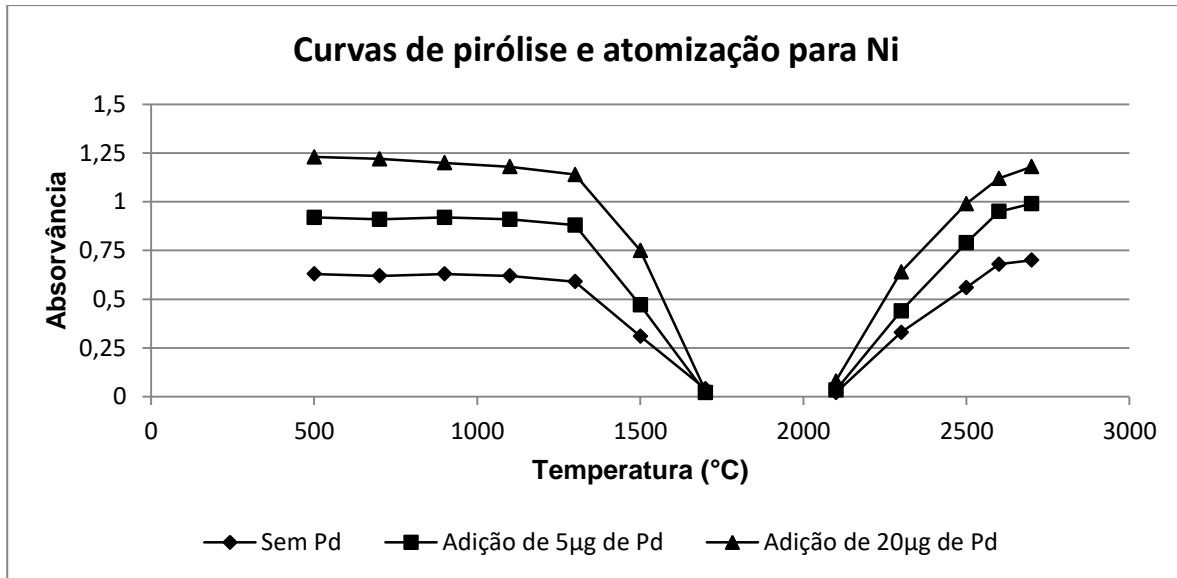
De acordo com a tabela 17 pode-se verificar que o intervalo de trabalho escolhido guarda excelente relação linear com o sinal analítico, denotado pelos valores do coeficiente de correlação próximos de 1.

###### Curvas de pirólise e atomização

As curvas de pirólise e atomização foram realizadas para Ni e V com uso de modificador, otimizado no item 3.5.6. Para Ni, foi realizado sem Pd, com 5  $\mu\text{g}$ , e adição de 20  $\mu\text{g}$  que foi a condição ideal de análise. Para o V, foi realizado o teste sem Pd, com 5  $\mu\text{g}$ , e adição de 30  $\mu\text{g}$  que foi a condição ideal otimizada para este

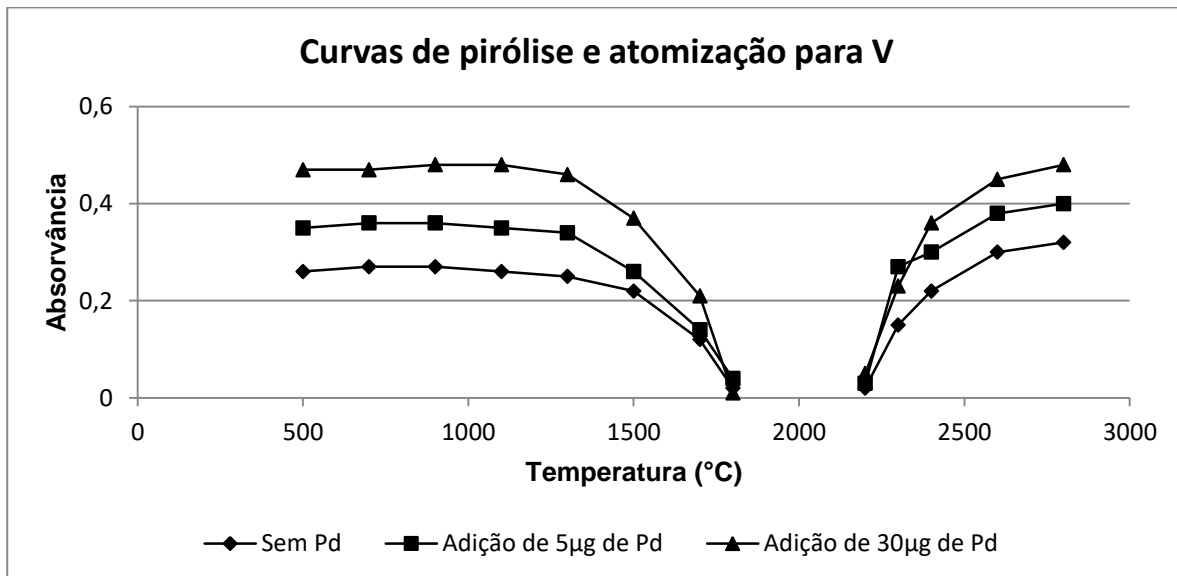
analito. As figuras 32 e 33 mostram as curvas de pirólise e atomização para Ni e V sem modificador e com as quantidades já citadas.

Figura 32- Curvas de pirólise e atomização para Ni.



Fonte: autor.

Figura 33- Curvas de pirólise e atomização para V.



Fonte: autor.



### Limite de detecção e quantificação

O LD representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada e o LQ a menor concentração da substância em exame que pode ser quantificada. Os limites de detecção e quantificação foram fornecidos automaticamente pelo equipamento, sendo listados na tabela 18. Após estes procedimentos, foi escolhida como faixa de trabalho 10 a 200 µg/L.

Tabela 18- LD e LQ para determinação de Ni e V.

Metais	Faixa Linear (µg.L <sup>-1</sup> )	LD (µg.L <sup>-1</sup> )	LQ (µg.L <sup>-1</sup> )
Ni	(5-100)	0,2095	0,6350
	(25-500)	0,5141	1,5579
V	(5-100)	2,9133	8,8283
	(25-500)	2,4971	7,5671

Fonte: Autor.

### Precisão

A precisão representa o grau de concordância entre os resultados de análises individuais quando o método é aplicado diversas vezes em uma mesma amostra homogênea, em idênticas condições de teste. Pode ser medida através da repetitividade (precisão intra-dia), da precisão intermediária (precisão inter-dia) e da reprodutibilidade.

A repetitividade é efetuada através de várias análises, nas mesmas condições, em curto intervalo de tempo. A precisão intermediária expressa o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como dias, analistas ou equipamentos diferentes. A reprodutibilidade se refere ao uso do procedimento analítico em laboratórios diferentes, como parte de um estudo comparativo.

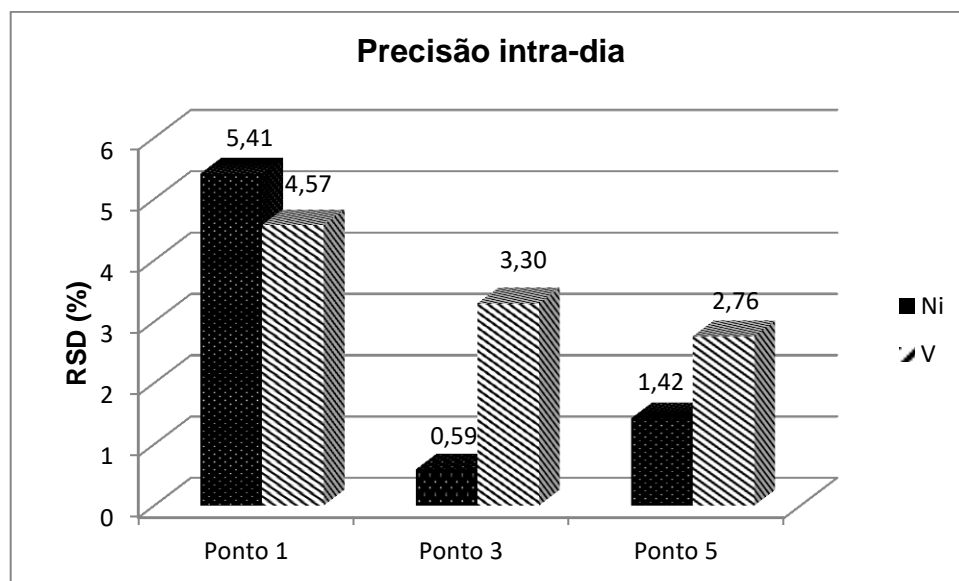
Podemos expressar a precisão através do coeficiente de variação percentual (CV%) ou desvio padrão relativo (RSD), e pode ser avaliada através de testes estatísticos como o Teste *F*.

Para o método validado neste trabalho a precisão intra-dia foi determinada a partir de 3 determinações em um mesmo dia, já a precisão intermediária (inter-dia) foi realizada a partir das análises em três dias diferentes.

### a) Precisão Intra-dia

A precisão foi determinada conforme descrito no item 3.6.3.3. Os resultados obtidos foram expressos através do desvio padrão relativo (RSD) e encontram-se na figura 34.

Figura 34- Precisão intra-dia para determinação de Ni e V em relação à absorvância.



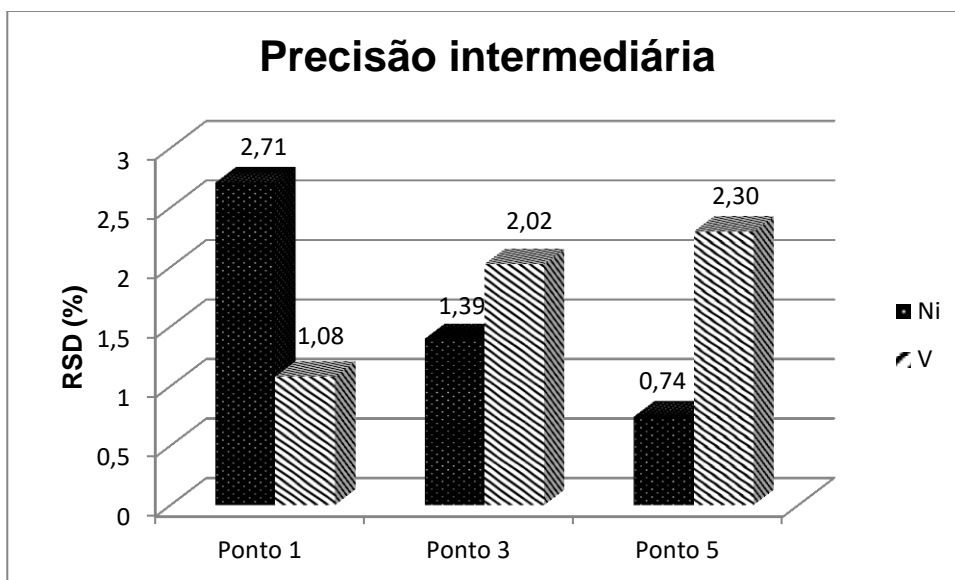
Fonte: Autor.

Conforme WOOD (1999), quando a faixa de concentração é de  $\mu\text{g/L}$ , são aceitos coeficientes de variação de até 45 %. Dessa maneira, os resultados obtidos encontram-se dentro dos limites aceitáveis para precisão, uma vez que a variação ficou entre 0,59 % e 5,41 % para níquel e 2,76 % e 4,57 % para vanádio.

### b) Precisão intermediária

A precisão intermediária foi realizada conforme descrito no item 3.6.3.3. Os resultados foram expressos através do coeficiente de variação e encontram-se na figura 35. Nenhum dos resultados ultrapassou os limites citados pela literatura consultada, conforme WOOD (1999), mostrando que estão em conformidade com o referenciado, onde níquel apresenta RSD que varia de 0,74% a 2,71% e V 1,08% a 2,30%.

Figura 35- Precisão intermediária para determinação de Ni e V em relação à absorvância.



Fonte: Autor.

### Exatidão

Representa a proximidade dos resultados obtidos pelo método com os valores aceitos como referência. A exatidão pode ser expressa como percentual de resposta obtido através de ensaio de uma quantidade da substância de pureza conhecida SQR (substância química de referência) incorporada em um meio de composição definida. Pode ser determinada através do teste de recuperação, em que quantidades conhecidas da substância química de referência são adicionadas a amostra, e então recuperadas.

Como não se tinha disponível uma amostra em branco, a exatidão foi determinada através da medida da amostra sem padrão, em seguida da amostra com a adição de padrão. A percentagem de recuperação (R%) foi calculada pela expressão:

$$R\% = [(CAP_A - CAP_{NA}) / CAP_{SQR}] \cdot 100$$

Onde:

$CAP_A$  = concentração de Ni ou V encontrado na amostra de CAP adicionada de SQR.

$CAP_{NA}$  = concentração de Ni ou V encontrada na amostra de CAP não adicionada de SQR.

$CAP_{SQR}$  = concentração de SQR adicionada à amostra.

Para o teste de recuperação foram preparadas as amostras da seguinte maneira: em um balão de 10mL adicionou-se 0,5mL de amostra de CAP diluindo-se em metanol até a marca, fez-se a medida de níquel e vanádio em triplicata. Em seguida, foram feitas três adições (10 µg/L, 50 µg/L e 150 µg/L) fazendo-se as medidas em triplicata e finalmente calculando a recuperação. Sendo que a exatidão foi realizada para as duas frações majoritárias do CAP (maltenos e asfaltenos), por serem química e fisicamente diferentes. A tabela 19 mostra os resultados do teste de exatidão.

Tabela 19- Recuperação das adições da exatidão de Ni e V.

Amostras		Recuperação (%) Adição 1	Recuperação (%) Adição 2	Recuperação (%) Adição 3
Asfaltenos	Ni	102,61 (±2,20)	108,23 (±4,46)	104,97 (±4,46)
	V	106,34 (±4,29)	98,16 (±1,50)	98,46 (±0,68)
Maltenos	Ni	97,30 (±2,34)	104,78 (±0,68)	101,19 (±1,13)
	V	103,6 (±2,49)	102,06 (±2,52)	95,24 (±1,25)

\*Desvio padrão relativo das medidas em triplicata (n=3)

Fonte: Autor.

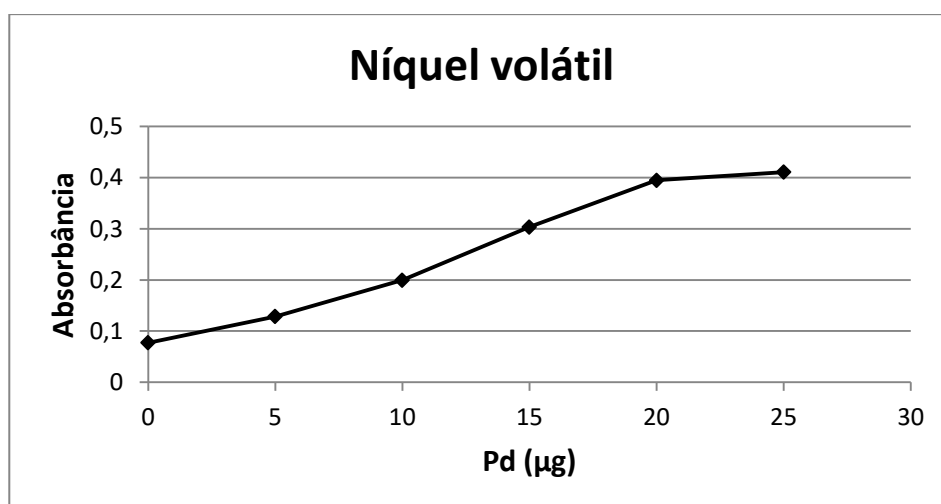
### Uso de modificador químico na atomização

Como descrito no item 3.6.4, foi testado o uso de modificador,  $Pd(NO_3)_2$ , devido a possibilidade de perda de alguns compostos a temperaturas acima de 400°C. Esse comportamento se deve a presença de frações de complexos porfirínicos, que são compostos heteronucleares orgânicos. As porfirinas são volatilizadas em temperaturas relativamente baixas, em torno de 400°C. Para este método, esta temperatura não satisfaz a expectativa da determinação das frações totais de Ni e V em amostras complexas sem interferência, como é o caso do CAP, que necessita de elevadas temperaturas de pirólise para a eliminação da matriz. LEPRI e colaboradores (2006) e VALE e colaboradores (2004) já avaliaram o

comportamento das frações porfirínicas de Ni e V, mostrando que em temperatura superior a 400 °C há a redução da intensidade do sinal analítico devido a perdas por volatilização dos analitos ligados a frações porfirínicas, tanto para o Ni como para o V. Sendo que uma alternativa para corrigir este problema é a utilização de Pd como modificador químico, que estabiliza essas frações voláteis e possibilita a determinação das concentrações totais dos analitos.

A figura 36, mostra as medidas realizadas sem paládio e com adições de 5 em 5µg até estabilizar o sinal. Como se pode observar, figura 36, a partir de 20µg não ocorre variação significativa de sinal, sendo esta quantidade escolhida para a realização das medidas.

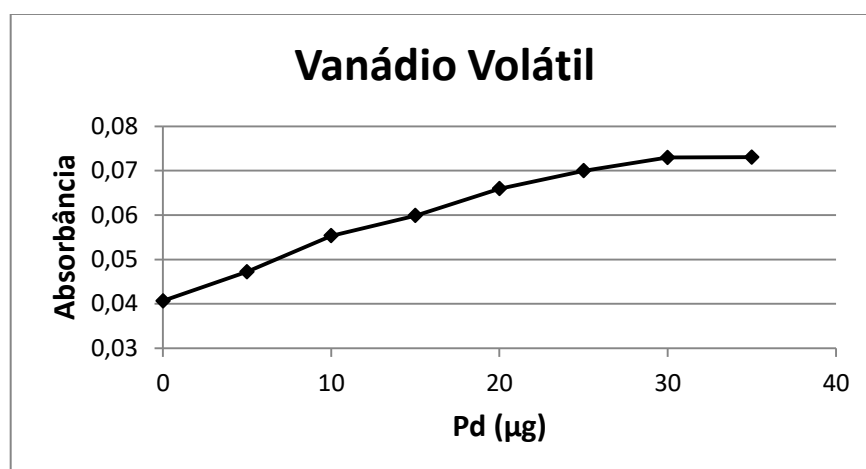
Figura 36- Uso de paládio para compensar a perda de Ni volátil.



Fonte: Autor.

Assim como para o Ni, foram realizadas as determinações de V sem paládio e com adições crescentes do mesmo. A figura 37 mostra que após a adição de 30µg não ocorre variação significativa do sinal, sendo esta quantidade escolhida para a realização das medidas.

Figura 37- Uso de paládio para compensar a perda de V volátil.



Fonte: Autor.

Tanto no Ni quanto no V, o aumento do sinal na presença do modificador está relacionado com a estabilidade térmica de espécies organometálicas voláteis desses elementos presentes no óleo cru (AMORIM et al., 2007).

#### 4.5.2- Especificação química de Ni e V por GFAAS

Primeiramente foram determinados Ni e V nas frações maltênicas e asfaltênicas de 23 amostras virgens de CAP. Estas determinações foram importantes no sentido de conhecer como estão distribuídos estes metais nas duas frações majoritárias do CAP e conseqüentemente obter mais informações, como por exemplo, formação e processo de maturação.

De acordo com estudos prévios realizados por BARWISE (1990), a razão existente entre as concentrações de V e Ni oferecem informações importantes sobre a origem do petróleo e neste caso dos CAPs em estudo. Posteriormente GALARRAGA e colaboradores (2008), fizeram estudos enquadrando os petróleos em três grupos, de acordo com sua provável origem. De acordo com o autor, óleo cru com razões V/Ni menores que 1,9 sugerem origem de material orgânico terrestre. As razões de V/Ni entre 1,9 e 3,0 indicam que se trata de amostras provenientes de material orgânico de origem mista - continental e predominante marinho. As razões V/Ni superiores a 3 e concentrações de Ni menores que 90 ppm, sugerem que o óleo tenha sido proveniente de material orgânico marinho de fontes

como rocha de calcário e xisto carbonáceo. Já amostras com valores de V/Ni superiores a 3,0 e que apresentam concentrações de Ni superiores a 90 ppm, são possivelmente, provenientes de fontes como rochas carbonáceas depositadas em ambientes marinhos.

Desta forma, aplicou-se estes estudos para as amostras de CAP estudadas nesta pesquisa e os resultados podem ser observados na tabela 20. Pode-se perceber, que os resultados das amostras se distribuem nos três grupos classificados pelo autor, onde indicam a possível origem das mesmas.

Além disso, podemos observar que a concentração total de Ni no CAP bruto varia de 25,52 ppm na A15 até 190,84 ppm na amostra A18. Em relação ao V, a variação vai de 11,06 ppm na amostra A18 até 214,06 ppm na amostra A11. Pelos valores apresentados, a amostra A18 é a que possui maior concentração de V e menor de Ni, além de ter a menor relação V/Ni, sendo classificada como de origem orgânico terrestre. Já a amostra A10 é a que possui a maior relação V/Ni, sendo classificada como material oriundas de rochas carbonáceas marinhas.

Tabela 20- Concentração de Níquel e Vanádio para 23 amostras de CAP e a razão entre as concentrações de V/Ni com sua indicação de origem e formação geológica.

Amostras	Asfaltenos		Maltenos		Razão V/Ni	Indicação da Origem e formação Geológica
	V (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)		
A1	62	50,22	65,96	36,11	1,48	Material Orgânico Terrestre
A2	54,27	64,33	69,89	54,14	1,04	Material Orgânico Terrestre
A3	74,78	54,37	66,63	48,65	1,37	Material Orgânico Terrestre
A4	58,11	57,36	69,5	49,1	1,20	Material Orgânico Terrestre
A5	145,18	55,53	10,55	10,68	2,35	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A6	72,44	55,73	58,53	53,92	1,19	Material Orgânico Terrestre
A7	173,79	66,72	6,63	12,62	2,27	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A8	41,63	54,41	2,85	19,37	0,43	Material Orgânico Terrestre
A9	129,49	57,08	12,34	16,88	2,52	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A10	175,67	65,42	10,62	5,42	8,14	Rochas Carbonáceas Marinho
A11	192,67	21,38	21,39	14,94	5,89	Rochas Carbonáceas Marinho

A12	35,65	23,54	8,04	9,67	1,32	Material Orgânico Terrestre
A13	25,84	24,56	9,81	10,73	1,01	Material Orgânico Terrestre
A14	153,25	42,03	13,56	7,34	3,38	Rochas Carbonáceas Marinho
A15	24,16	17,92	20,15	7,60	2,79	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A16	17,17	32,08	11,59	14,50	0,62	Material Orgânico Terrestre
A17	37,54	32,39	9,70	12,54	1,05	Material Orgânico Terrestre
A18	8,25	170,17	2,81	20,67	0,06	Material Orgânico Terrestre
A19	64,48	27,16	13,90	6,06	2,36	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A20	49,76	17,26	18,53	9,87	2,52	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A21	71,43	58,12	63,89	50,6	1,24	Material Orgânico Terrestre
A22	46,43	20,40	28,34	5,61	2,92	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A23	129,50	25,12	12,53	3,21	5,01	Rochas Carbonáceas Marinho

Fonte: Autor.

Além da origem de formação, o teor de Ni e V ainda pode indicar a região de onde o petróleo é proveniente. DRUON, MONDON, TOUZÉ, 2000 e LÓPEZ, MÓNACO, 2004, plotaram um gráfico de Ni versus V (em ppm) em relação ao teor em asfaltenos, onde observaram que em cada região do mundo o petróleo possui quantidades diferentes de Ni e V, possibilitando utilizar estes dados como ferramenta de identificação de origem de extração.

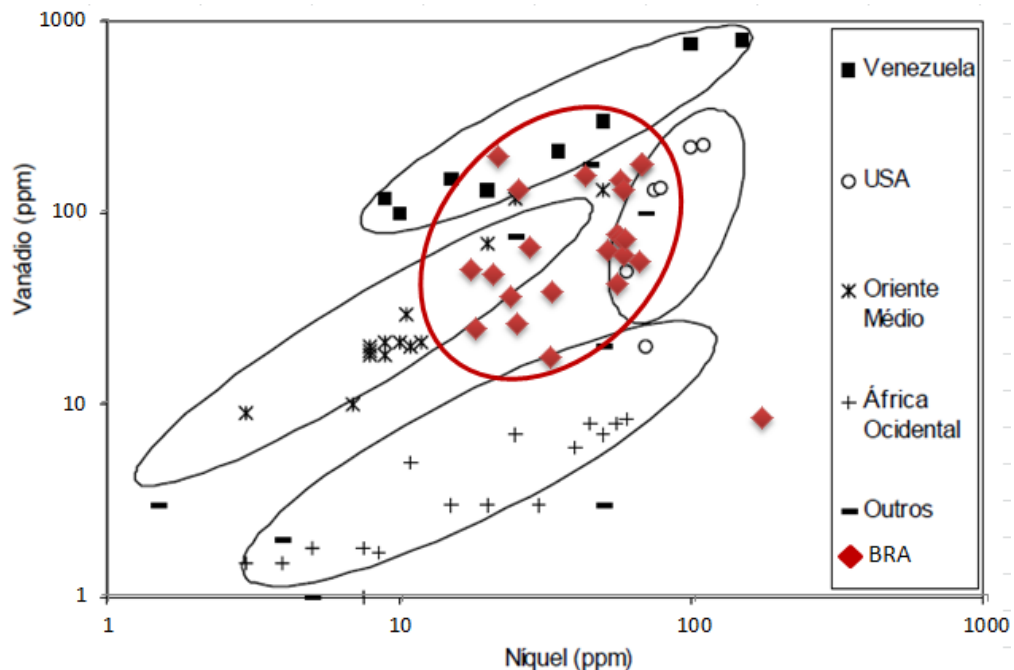
Sendo assim, de acordo com os resultados anteriormente apresentados para Ni e V, mostrados na tabela 20, foram inseridas no gráfico as 23 amostras estudadas de acordo com o teor de asfaltenos destes compostos para se ter um indicativo de origem. Na figura 38, no círculo em vermelho, podemos observar que o petróleo que originou estes CAPs tem características semelhantes ao do oriente médio, venezuelano e americano. Também pode acontecer que estes CAPs podem ter sido originados de uma mistura de óleos brutos de diferentes locais. Estes resultados estão de acordo com outro estudo desenvolvido por SILVA 2005 com CAPs brasileiros, onde foram encontrados teores muito próximos aos apresentados aqui. No entanto, os resultados apresentados neste estudo mostram teores de V e Ni e



suas razões para um grande número de amostras e produzidas em diferentes refinarias brasileiras.

Como observado, os ligantes estudados apresentam razões V/Ni bastantes distintas entre si, o que muito provavelmente ateste o uso de petróleo de outros locais do mundo para a produção do ligante asfáltico.

Figura 38- Classificação do ligante brasileiro de acordo do teor de Ni e V em asfaltenos (média das 23 amostras virgens) em relação a ligantes de outros locais.



Fonte: Autor.

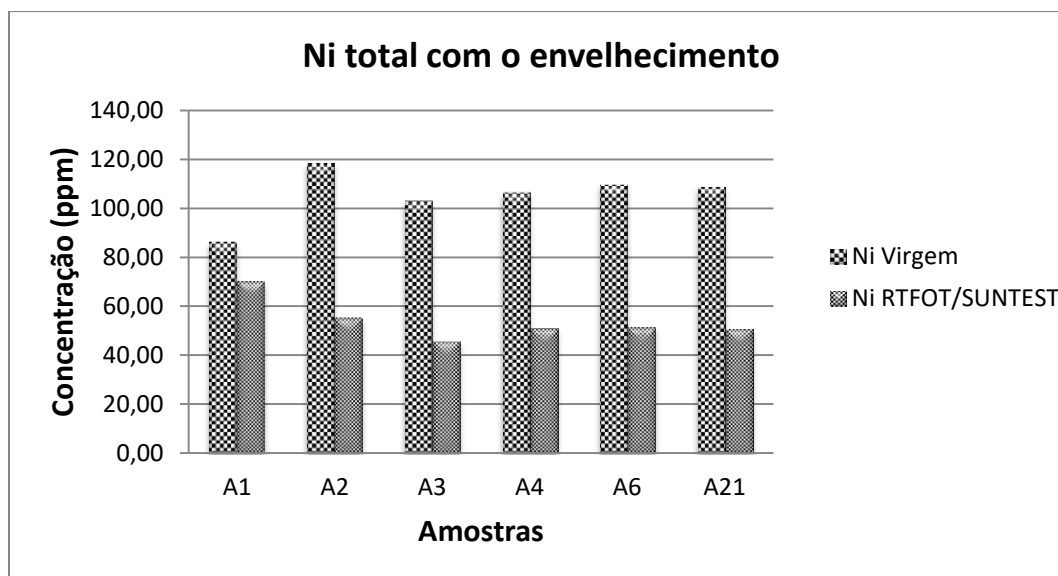
#### 4.6- TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO Ni E V COM O ENVELHECIMENTO DO CAP

##### 4.6.1- Ni e V nas amostras e suas frações virgens e envelhecidas (RTFOT/SUNTEST)

Após este estudo prévio de 23 amostras virgens, foram selecionadas 6 amostras (A1, A2, A3, A4, A6 e A21) para serem submetidas ao envelhecimento do tipo RTFOT/SUNTEST com o objetivo de estudar o comportamento químico de Ni e V nas amostras e suas respectivas frações, com esse tipo de envelhecimento.

A figura 39, mostra a variação de Ni após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST, nas 6 amostras selecionadas. Pode-se observar que em todas as amostras ocorre uma perda deste metal, sendo que a amostra A2 apresenta a maior perda e a amostra A1 a menor.

Figura 39- Ni total com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: Autor.

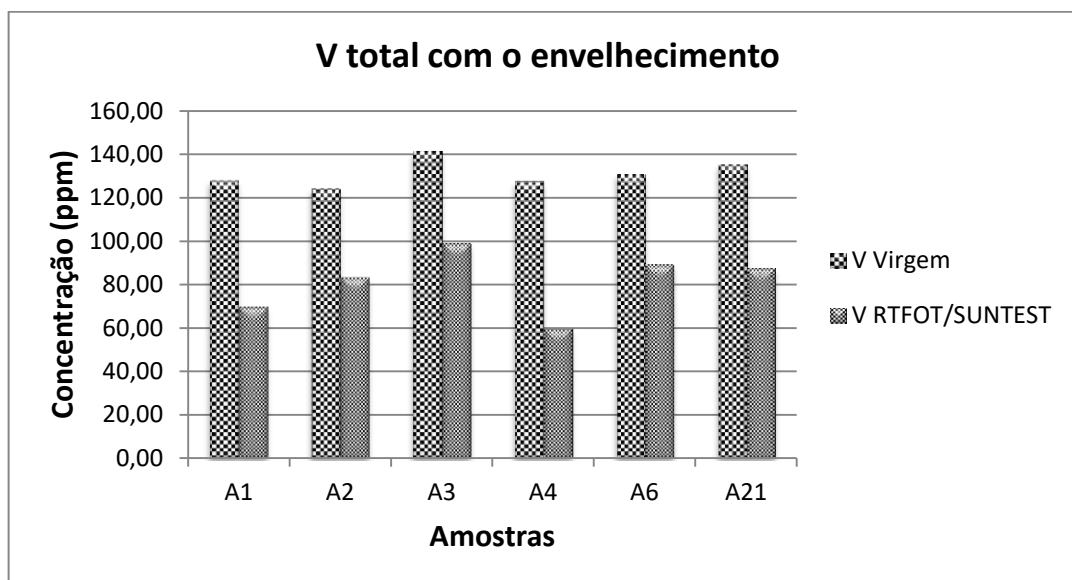
Em relação ao V, figura 40, também é observado perda do metal em todas as amostras. Esta perda é maior na amostra A4 e menor nas amostras A2 e A6. Esta diminuição, tanto de Ni como de V, já era esperada, uma vez que estudos já foram realizados mostrando esse comportamento. YAHMADA, HONDA, 1978, afirma que estes elementos possuem um papel catalítico nas reações de associação molecular envolvidas no envelhecimento do CAP. GLITA 1988, confirmou em seus estudos que os compostos de vanádio se comportam como agentes foto-catalisadores e de agregação molecular. Por possuírem uma geometria plana, estes complexos podem se inserir entre outras moléculas ou ainda se fixar através de ligações V=O.

Além disso, GLITA 1988, ainda observou que o vanádio está presente na fração de maior peso molecular, os asfaltenos, sendo que isso provavelmente se deve a uma migração das resinas (fração mais polar dos maltenos) para a fração asfáltica. Outros estudos mostram ainda que quando Ni e V estão juntamente com enxofre, possuem papel importante durante o tratamento térmico. BOURRAT,

OBERLIN, ESCALIER, 1987, afirmam que na presença de V e S, em temperaturas superiores a 1450°C, ocorre quebra de ligações organometálicas, formando ao final apenas V, que participa como catalisador das reações seguintes.

LÓPEZ, MÓNACO, 2004 investigaram a presença destes elementos na subdivisão da fração maltênica do CAP, ou seja, saturados aromáticos e resinas. Neste estudo foi observado que o Ni está presente em todas as frações e que o V está presente apenas nos aromáticos e resinas, frações mais polares dos maltenos.

Figura 40- V total com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST.

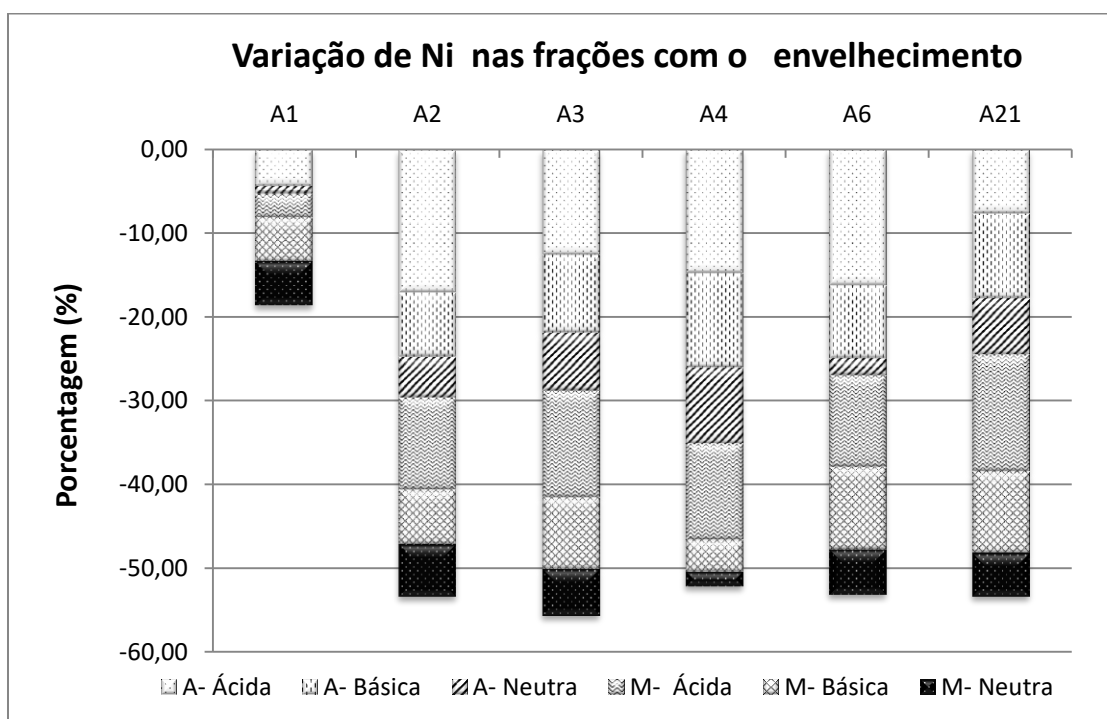


Fonte: Autor.

Entretanto, o que ainda é muito pouco conhecido, são como estas perdas estão distribuídas nas frações ácidas, básicas e neutras dos CAPs separados por cromatografia de troca iônica em meio não-aquoso (NIELC). Desta forma, além da especiação de Ni e V total no CAP bruto virgem e envelhecido, também foi feito o estudo destes metais nas frações ácidas, básicas e neutras de maltenos e asfaltenos em relação ao processo de envelhecimento RTFOT/SUNTEST. Estas frações são constituídas por compostos aromáticos sulfurados, nitrogenados e oxigenados formando ácidos e bases de Lewis. (GREEN, 1993) Na figura 41, podemos observar a variação de Ni com o envelhecimento para as 6 amostras estudadas. Como mostra a figura 41, a maior diminuição de Ni foi nas frações ácidas

de asfaltenos e maltenos. Em seguida, a maior diminuição se deu nas frações básicas e por fim nas frações neutras. Somando-se a isso, houve um equilíbrio na perda deste metal nas duas frações majoritárias, maltenos e asfaltenos, onde as amostras A2, A3 e A4 tiveram maiores perdas em asfaltenos. As amostras A1 e A21 tiveram maiores decréscimos nos maltenos e na A6 houve um equilíbrio entre as duas frações.

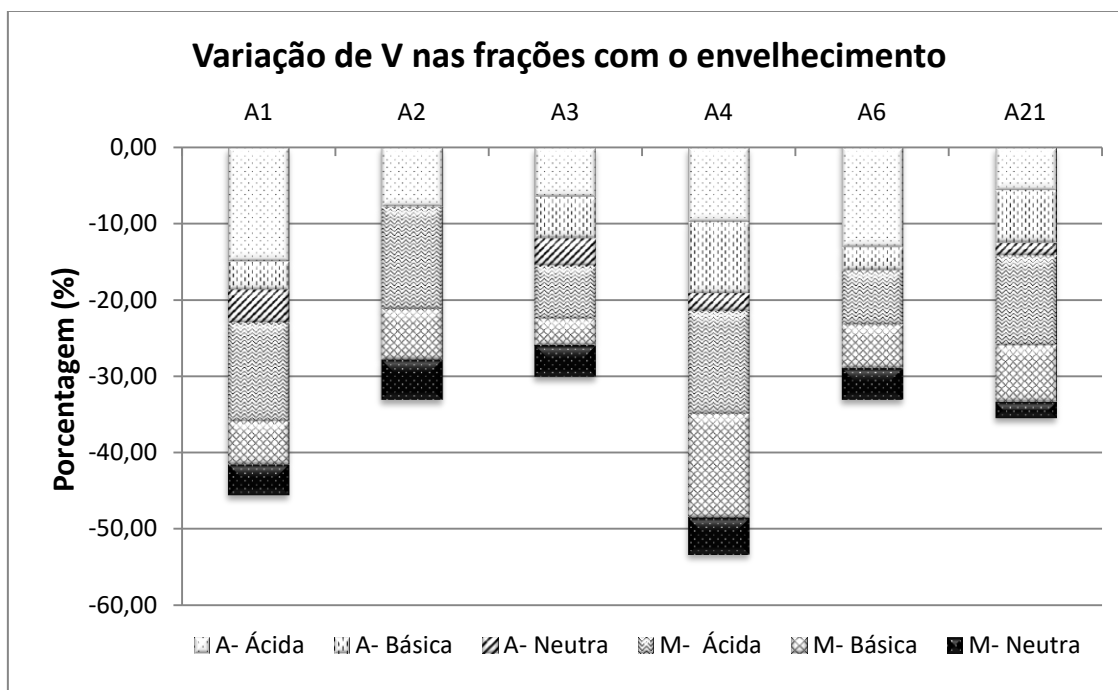
Figura 41- Variação de Ni nas frações de CAP com o envelhecimento.



Fonte: Autor.

Com relação às perdas de V, observando a figura 42 para as 6 amostras estudadas, podemos constatar que, assim como no estudo de Ni, as maiores perdas de V foram nas frações ácidas de asfaltenos e maltenos. Em seguida, a maior diminuição se deu nas frações básicas e por fim nas frações neutras. Diferentemente do Ni, aqui não teve equilíbrio na perda de V nas duas frações majoritárias, maltenos e asfaltenos. As amostras A2, A4, A6 e A21 tiveram maiores perdas em frações maltênicas, já amostras A1 e A3 apresentaram um equilíbrio no decréscimo entre as duas frações.

Figura 42- Variação de V nas frações de CAP com o envelhecimento.



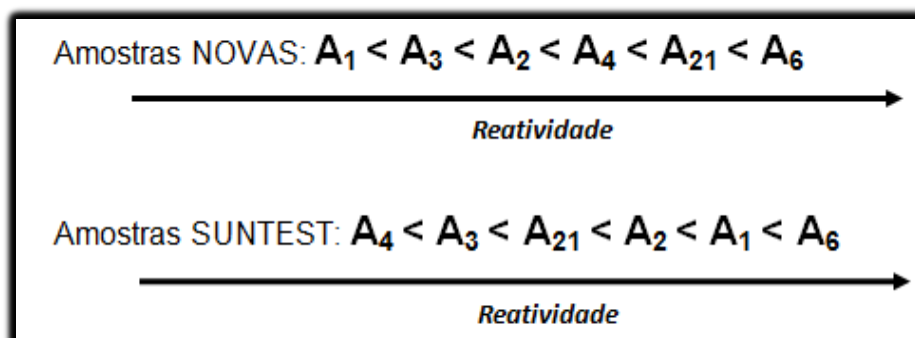
Fonte: Autor.

Podemos observar, que tanto Ni quanto V, as perdas se dão em maior quantidade nas frações ácidas e básicas, ou seja, frações carregadas positiva e negativamente. Estas frações são as mais reativas do CAP, e por consequência as mais propensas a sofrer alterações químicas que podem culminar na sua perda.

Além de Ni e V, o enxofre é outro heteroátomo que tem uma grande influência no desempenho do CAP, sendo estudado por diversos pesquisadores. (AL-DOBOUNI, SALIH, AL-LAYLA, 2008; CARVALHO et al., 2015; DIAS, 2008; GREEN, 1993; LEWAN, 1998; SIDDIQUI, ALI, 1999b; SULYOK et al., 2001; ZHANG, YU, WU, 2010; ZHANG, YU, HAN, 2011; ZUCHINI, 2005) CARVALHO e colaboradores (2015) estudaram o comportamento dos compostos sulfurados nestas mesmas frações do CAP, na forma de enxofre total. Assim como Ni e V, o enxofre está diretamente envolvido nos processos de oxidação do CAP que levam ao envelhecimento. No referente estudo, os pesquisadores descobriram que os compostos sulfurados estão presentes em maior quantidade nas frações ácidas e básicas, mesmo comportamento apresentado neste trabalho por compostos de Ni e V.

Deste modo, propuseram um índice de reatividade, ou seja, um cálculo que leva em consideração a soma de enxofre total nas frações ácidas e básicas dividido pelo enxofre total na fração neutra. Com os resultados, sugeriram uma classificação onde a amostra que possuía o maior valor era a mais suscetível ao envelhecimento, construindo assim uma ordem de reatividade que está apresentada na figura 43.

Figura 43- Ordem de reatividade de amostras virgens e envelhecidas em relação ao teor de enxofre total.



Fonte: CARVALHO et al. (2015)

Neste trabalho, foi feito o mesmo cálculo de maneira a fazer uma analogia entre os metais aqui estudados e os compostos sulfurados. Os resultados para Ni e V total e os respectivos valores de reatividade estão representados nas tabelas 21, 22, 23 e 24 sendo abaixo de cada uma a ordem de reatividade em ordem crescente.

Tabela 21- Teor de Ni nas frações de amostras virgens e índice de reatividade (Ir).

<b>VIRGEM (Ni)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>21</b>
FA e FB	65,18	93,05	78,13	81,76	90,51	84,20
FN	21,15	25,41	24,99	24,69	19,12	24,51
Ir	3,08	3,66	3,13	3,31	4,73	3,44

Fonte: autor.

Índice de reatividade Ni (Virgem):  $A_1 < A_3 < A_4 < A_{21} < A_2 < A_6$

Tabela 22- Teor de Ni nas frações de amostras RTFOT/SUNTEST e índice de reatividade (Ir).

<b>SUNTEST (Ni)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>21</b>
FA e FB	54,37	43,10	33,70	37,85	40,49	39,16
FN	15,88	12,24	12,13	13,17	10,96	11,65
Ir	3,42	3,52	2,78	2,87	3,69	3,36

Fonte: autor.

Índice de reatividade Ni (SUNTEST): **A3<A4<A21<A1<A2<A6**

Tabela 23- Teor de V nas frações de amostras virgens e índice de reatividade (Ir).

<b>VIRGEM (V)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>21</b>
FA e FB	101,58	99,01	104,40	102,94	107,21	110,37
FN	26,39	25,15	37,02	24,68	23,76	24,95
Ir	3,85	3,94	2,82	4,17	4,51	4,42

Fonte: autor.

Índice de reatividade V (Virgem): **A3<A1<A2<A4<A21<A6**

Tabela 24- Teor de V nas frações de amostras RTFOT/SUNTEST e índice de reatividade (Ir).

<b>SUNTEST (V)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>21</b>
FA e FB	54,08	64,54	72,71	44,13	69,32	67,59
FN	15,59	18,71	26,14	15,47	19,91	19,75
Ir	3,47	3,45	2,78	2,85	3,48	3,42

Fonte: autor.

Índice de reatividade V (SUNTEST): **A3<A4<A21<A2<A1<A6**

Podemos observar, que tanto Ni quanto V possuem uma ordem de reatividade muito semelhante quando observamos apenas a classificação nas amostras virgens. A amostra A6 se mostra a mais suscetível ao envelhecimento, ao passo que as amostras A1 e A3 são as que apresentaram menor reatividade.

Em relação a esta classificação no processo RTFOT/SUNTEST, muda um pouco esta ordem. Segundo CARVALHO e colaboradores (2015), a reatividade das amostras depois de ocorrido o envelhecimento deve apresentar diferenças em relação às amostras virgens, pelo fato de o processo depender do tipo de reação ocorrida e dos grupos funcionais alterados no processo de decomposição. 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 virgens; ou seja, antes de sua alteração por processos oxidativos que já refletem o fim do processo.

Os resultados aqui apresentados mostram que estes heteroátomos tem um papel fundamental no processo de envelhecimento. As amostras em que aparecem em maior quantidade são as mais propensas ao processo oxidativo. Além disso, o teor de Ni e V pode estar diretamente relacionado ao teor de enxofre no CAP, uma vez que esta classificação mostrou que as amostras que apresentaram maior relação de compostos ácidos e básicos de enxofre em relação a fração neutra, também apresentaram maior relação de compostos ácidos e básicos de Ni e V em relação a fração neutra.

Vale ressaltar que já existem alguns estudos em relação à estabilidade de alguns derivados do petróleo como gasolina automotiva, querosene de avião, óleo diesel e óleo lubrificantes, mas para CAPs não há especificado um ensaio único que seja de avaliar a sua capacidade de resistir à oxidação. (FARAH, 2012 *apud* CRAVO, 2016) Pesquisas vêm sendo feitas no sentido de desenvolver ou adaptar metodologias para a classificação de CAPs em relação à estabilidade a oxidação, com sugestões que podem complementar a classificação sugerida neste trabalho. A seguir, são relatados trabalhos relevantes em relação a este estudo.

CRAVO 2016 avaliou a estabilidade a oxidação de ligantes asfálticos através de bomba rotatória, que é uma adaptação do Método ASTM D2272 - 2014 (RPVOT – *Rotating Pressure Vessel Oxidation Test*) aplicado para avaliar a estabilidade à oxidação em óleos lubrificantes industriais. Neste método, onde a amostra é colocada e um frasco com oxigênio sob condições controladas de temperatura e



pressão, é avaliado o tempo em que a amostra é capaz de resistir antes de começar o consumo de oxigênio para as reações de oxidação e a pressão comecem a cair. O monitoramento é feito através de curvas de pressão *versus* tempo. A autora aplicou em amostras puras e aditivadas com antioxidantes e constatou que este método pode ser uma alternativa para ranquear amostras em relação à susceptibilidade ao envelhecimento, com alguns ajustes para aperfeiçoar o método.

Z Aidullin e colaboradores (2013) entendem que os asfaltenos podem ser divididos em classes mais reativas e menos reativas. Isso vai depender de como as moléculas estão organizadas: se estão na forma de anéis aromáticos policondensados, são mais reativas, e se estão na forma de compostos policíclicos unidos por cadeias alifáticas flexíveis, são menos reativas. Além disso, Freitag e Verkoczy (2005) avaliaram a reatividade de frações do SARA de forma isolada e com todas as frações juntas e concluíram que durante o processo oxidativo a fração dos saturados é mais reativa quando se encontra isolada, e praticamente neutra quando incluída ao grupo. Com esta observação, os autores inferiram que a presença das frações aromáticas e das resinas inibiu a oxidação da fração saturada.

Como falado anteriormente, estes estudos podem complementar a classificação sugerida nesse trabalho, uma vez que os autores citados trabalham com classes de compostos ou mesmo com o CAP bruto, sendo alguns com adição de antioxidantes. Essas investigações são muito importantes no sentido de se desenvolver um método que avalie de forma mais rápida o perfil oxidativo da amostra sem incluir ensaios prévios de envelhecimento como, por exemplo, RTFOT e PAV, que consomem muito tempo, amostra e necessitam de outros ensaios para então, avaliar o grau de envelhecimento do ligante.

Além da perda de Ni e V por esses processos já citados, ainda a perda por volatilização que se dá na forma de compostos organometálicos de Ni e V também conhecidos como metaloporfirinas ou porfirinas voláteis que serão discutidas no próximo tópico. (Damin et al., 2005)

#### **4.6.2- Perdas de metaloporfirinas de Ni e V no CAP com o envelhecimento**

Níquel e vanádio ocorrem em óleo cru como porfirinas e não-porfirinas que tem origem na formação do mesmo, através de plantas clorofiladas, quando ocorre a substituição do  $Mg^{+2}$  pelo metal, na interface sedimento-água. (Amorim et al., 2007;

DUYCK et al., 2007) A maior parte dos complexos porfirínicos contidos no petróleo apresentam como átomo central o V, seguido do Ni. Outros metais, que aparecem em menor quantidade são Al, Fe, Na, Ca e Mg. Suas concentrações oferecem informações sobre a origem do óleo, sendo transportada proporcionalmente através dos processos de refino do óleo cru, mesmo em concentrações reduzidas. (LÓPEZ, MÓNACO, 2004)

Há registro de mais de 50 classes de porfirinas derivadas do petróleo (SCHAEFFER et al., 1993), sendo os principais compostos identificados são a Deoxofiloeritroetioporfirina (DPEP) e a Etioporfirina (Etio). De maneira geral, as porfirinas fornecem características físico-químicas diferentes daquelas apresentadas pelos seus óxidos correspondentes aos metais a elas complexados, que se apresentam em forma de complexos não-porfirínicos (DITTERT et al., 2010; SILVA et al., 2007; LEPRI, 2006). Por exemplo, as porfirinas de Ni e V exibem volatilidade muito superior em comparação com os óxidos de Ni e V.

Sendo assim, foram testados 4 padrões de metaloporfirinas, dois de Ni e dois de V, utilizando o Dispositivo de Extração e Coleta (DEC) para mostrar como estes compostos se comportam quando submetidos a condições de temperatura, como descrito no item 3.6.5. A tabela 25 mostra os resultados destas medidas realizados por FGAAS. Primeiramente, o CAP foi testado sem adição de metaloporfirinas e em sequência foi adicionado 100 µg/L de cada metaloporfirinas, previamente preparadas em metanol, que também foi utilizado como solução absorvedora nos Traps. Os resultados mostram que nas condições utilizadas, foram obtidas boas recuperações pela complexidade da amostra em estudo.

Tabela 25- Recuperação de padrões de metaloporfirinas adicionadas ao CAP e extraídos através do DEC em solução de metanol.

Metais	Concentração no CAP	Adição de NiTPP <sup>a</sup> (100 µg/L)	Adição de NiOEP <sup>b</sup> (100 µg/L)	Recuperação (%) (NiTPP/ NiOEP)
Ni	24,2 µg/L	110,6 µg/L	118,2 µg/L	88,69 / 95,16
		Adição de VOTPP <sup>c</sup> (100 µg/L)	Adição de VOOEP <sup>d</sup> (100 µg/L)	Recuperação (%) (VOTPP /VOOEP)
V	28,8 µg/L	102,1 µg/L	108,48 µg/L	79,27 / 84,22

<sup>a</sup>NiTPP: 5,10,15,20,-TETRAFENIL-21H 23H-PORFIRINA NÍQUEL(II); <sup>b</sup>NiOEP: 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA NIQUEL(II); <sup>c</sup>VOTPP: TETRAFENIL-21H 23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV) <sup>d</sup>VOOEP: 2,3,7,8,12,13,17,18-OCTAETIL-21H,23H-PORFIRINA ÓXIDO DE VANÁDIO (IV)

Fonte: Autor.

Desta forma, após mostrar a perda de metaloporfirinas de Ni e V no CAP, foi feito um estudo comparando a perda de Ni e V total de uma amostra de CAP (amostra A2) após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST com a perda de Ni e V voláteis através de ensaios no DEC, realizados em tempos de 1, 2 e 3 horas a uma temperatura constante de 150°C. Os resultados estão apresentados na tabela 26.

Tabela 26- Perda de Ni e V com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST comparado com a perda de voláteis pelo DEC.

Metais	CAP submetido			Perda voláteis DEC <sup>b</sup> (%)		
	Virgem (ppm)	RTFOT/SUNTEST <sup>a</sup> (ppm)	Perda (%)	1h	2h	3h
Ni	118,47	55,34	53,28	18,33	25,53	27,64
V	124,6	83,25	32,94	20,81	31,01	32,86

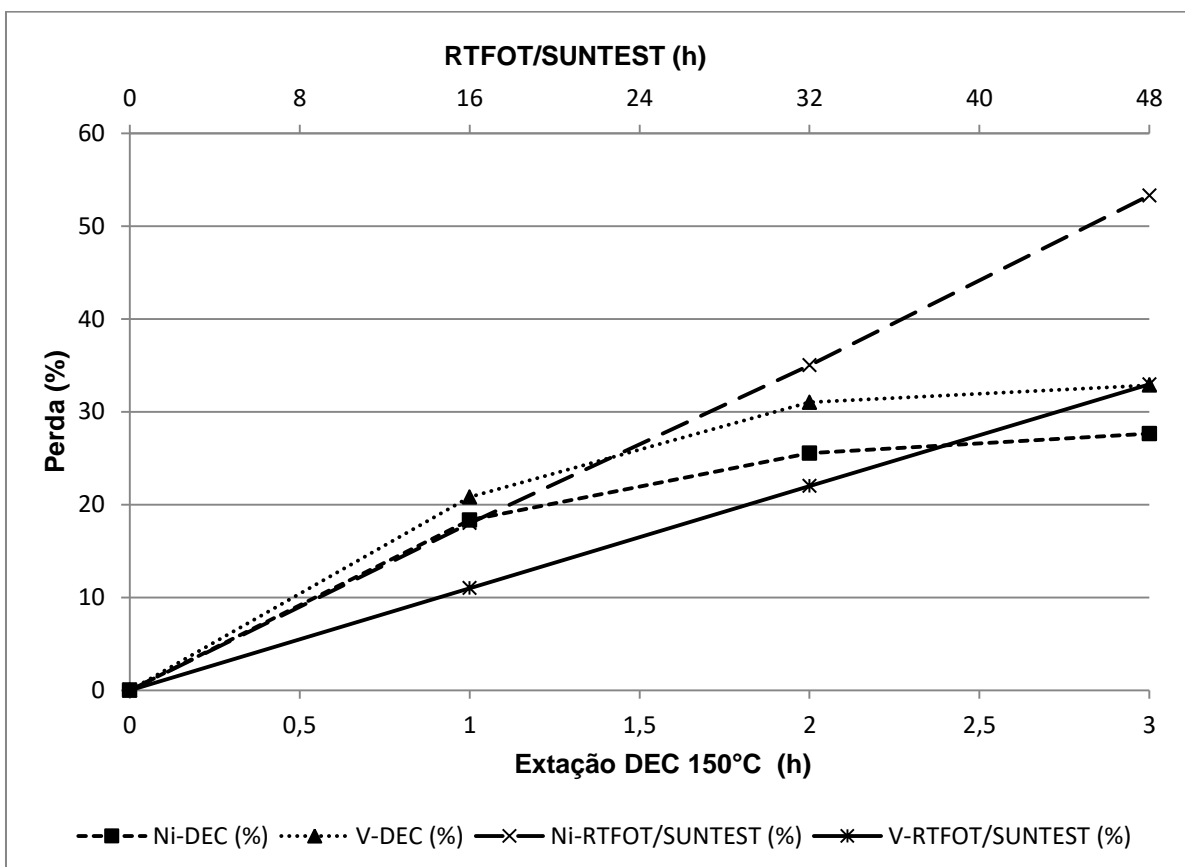
<sup>a</sup>O processo RTFOT/SUNTEST realizado a uma temperatura de 60°C por 48h;

<sup>b</sup>Processo no DEC realizado à 150°C por 1, 2 e 3h.

Fonte: Autor.

Como mostra a tabela 26, a amostra de CAP apresentou uma perda de 53,28% de Ni total e 32,94% de V total com o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. Concomitante a isso, a extração de voláteis utilizando o DEC mostrou que na primeira hora, houve uma perda de 18,33% de Ni volátil e 20,81% de vanádio volátil. Nas horas seguintes, estas perdas foram aumentando exponencialmente, até atingir um patamar estável em 3 horas, onde se pode inferir que o máximo de voláteis já tinham sido extraídos. A figura 44 mostra esse comportamento juntamente com a perda dos metais pelo envelhecimento RTFOT/SUNTEST.

Figura 44- Perda de Ni e V voláteis utilizando DEC comparada com a perda de Ni e V totais pelo envelhecimento RTFOT/SUNTEST em relação ao tempo.



Fonte: Autor.

Pode-se observar, que nas condições dos métodos aplicados e nesta amostra em questão, apenas metade do níquel perdido foi na forma de compostos voláteis. Em contrapartida, praticamente todo o vanádio perdido, foi na forma volátil.

Estes resultados apresentados estão de acordo com alguns estudos já realizados anteriormente, que mostram perdas significativas de metaloporfirinas. LEPRI 2005, em seus estudos, mostrou que até 50% de níquel e vanádio presentes no óleo cru eram perdidos na forma de porfirinas voláteis de baixo peso molecular, em temperaturas acima de 400°C. MARQUÉZ e colaboradores (1999) conseguiram separar porfirinas de níquel a temperaturas de 80 a 240°C. Já FISH e colaboradores reportaram que os metais estão ligados a porfirinas no óleo cru numa faixa que varia de 40 a 80%. Além disso, LEE, MARUYA, (1999), concluiu em seus estudos que há mais V porfirinas do que Ni porfirinas no petróleo.

Além disso, a diferença de perda desses compostos por processos térmicos e radiação pode ser justificada. CRAVO 2016 constatou em seus estudos que o envelhecimento por radiação UV-VIS segue mecanismos químicos diferentes do envelhecimento somente por calor. A interação dos compostos poliaromáticos presentes no CAP com a radiação UV-VIS promove reações químicas que não estão presentes no envelhecimento térmico. Estes resultados de perdas foram obtidos apenas do teste de uma amostra, sendo necessário aplicar em mais amostras para se ter uma tendência de comportamento.

#### 4.7- REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO ENVELHECIMENTO DO CAP

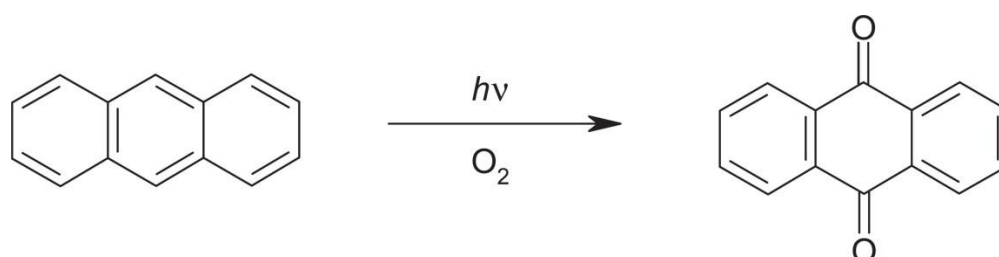
As mudanças que ocorrem no CAP com os processos de envelhecimento, estão diretamente relacionadas com as transformações químicas que acontecem na sua estrutura coloidal. No entanto, os mecanismos das reações que ali ocorrem são pouco conhecidos e podem ser a peça chave para compreender esses fenômenos.

Durante o envelhecimento, sabe-se que a oxidação é o principal mecanismo de transformação da amostra. No entanto, outras reações como aglomeração/condensação, quebra de ligações e desalquilação ocorrem na estrutura do ligante. (BRAGAGNOLO, 2003; CARVALHO et al., 2015; MICHALICA, DAUCIK, ZANZOTTO, 2008; ZHANG, YU, HAN, 2011) Os principais catalisadores para esses processos são o oxigênio, a temperatura e a luz, que combinados com a pressão do tráfego e as outras intempéries ao qual o CAP está exposto tornam possíveis todas essas transformações químicas que culminam no envelhecimento do CAP. As mudanças que se pode perceber fisicamente (rachaduras, enrijecimento,

deformação, perda de voláteis) estão diretamente relacionadas com as mudanças imperceptíveis a olho nu.

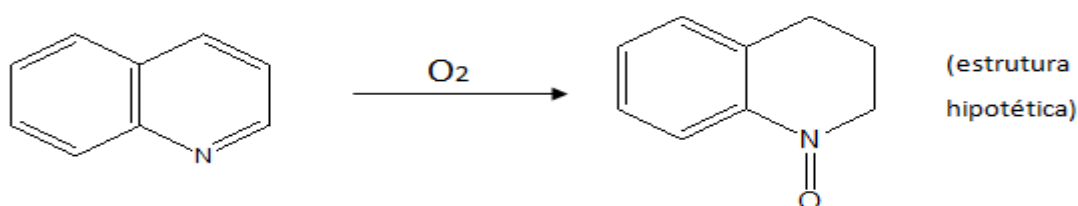
A figura 45 mostra uma possível reação de oxidação que pode acontecer durante o processo de envelhecimento do CAP. Nesta reação, ocorre a foto-oxidação do antraceno, ou seja, a influência de oxigênio e luz solar que leva a formação da 9,10- Antraquinona. Neste trabalho, a diminuição da concentração de antraceno após o envelhecimento observado em asfaltenos e maltenos corrobora esse mecanismo de oxidação em compostos aromáticos de pequeno peso molecular. Além disso, os HPAs de menor peso molecular reagem entre si e com outras moléculas na amostra formando HPAs de maior peso molecular e compostos com heteroátomos, como é o caso dos NHPAs e OHPAs. De acordo com PETERSEN 2009, os principais grupos funcionais ou compostos formados na oxidação são as cetonas, sulfóxidos e ácidos carboxílicos. (PITTS et al.,1985; BARRETO, ALBUQUERQUE, NETTO, 2007).

Figura 45- Foto-oxidação de antraceno (HPA) formando 9,10-Antraquinona (OHPA).



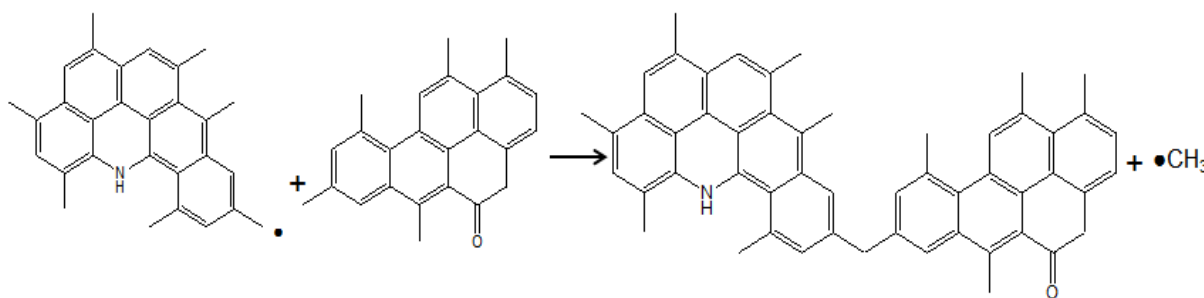
Fonte: adaptado de SOUSA, E. T.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B., 2016.

Além da oxidação de aromáticos observada, compostos nitrogenados também podem se oxidar com a formação de grupos funcionais N=O, hipótese suportada pela diminuição observada para alguns NHPAs nas frações ácidas e básicas (mais polares) nos ligantes estudados. A diminuição de quinolina, acridina e fenazina após o envelhecimento observada em nossos estudos pode estar associada a este tipo de reação:



Outra importante reação que acontece no CAP é a condensação, figura 46, que durante o envelhecimento do CAP vai formando compostos cada vez maiores e com características mais polares. Desta forma, vai ocorrendo uma migração dentro da amostra, de forma que compostos aromáticos migram para compostos aromáticos naftênicos, e estes passam para a fração dos asfaltenos. Este aumento de estruturas maiores faz com que ocorra o enrijecimento ou “ressecamento” do CAP, aumentando a polaridade, tornando-o mais quebradiço e envelhecendo a amostra como um todo.

Figura 46- Possível reação de condensação que ocorre com o envelhecimento do CAP.

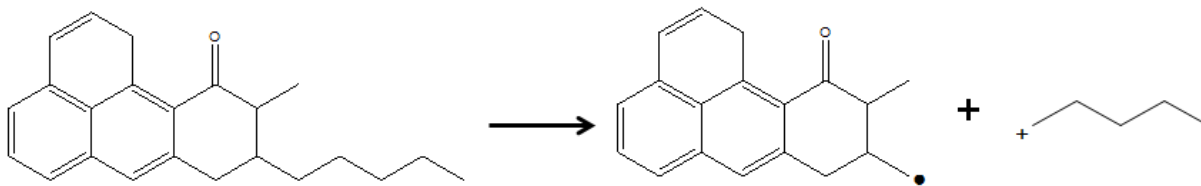


Fonte: autor.

A grande variação de NHPAs observada em maior grau em asfaltenos e em menor grau em maltenos pode estar associada também a este tipo de reação, onde compostos nitrogenados associam-se a outros HPAs para formarem estruturas mais complexas. Neste trabalho, a expressiva diminuição de alguns NHPAs após o envelhecimento pode estar associada a este tipo de reação, uma vez que o átomo de nitrogênio já se encontra em estado de oxidação superior. Sendo assim, sua diminuição significativa em asfaltenos e maltenos pode estar associada a reações de condensações a partir dos elétrons disponíveis no grupo funcional  $\text{NO}_2$ , como observado para Nitroantraceno e Nitropireno.

Entretanto, também ocorre quebra de ligações devido às condições a que a amostra é submetida. Reação de desalquilação, figura 47, também é comum de ocorrer no CAP durante o processo de envelhecimento. Estas quebras, possivelmente são de estruturas pequenas, que após o rompimento se unem a outra estrutura ou mesmo se perdem por volatilização. A estrutura maior, possivelmente reage com outra estrutura para se “estabilizar” na amostra.

Figura 47- Possível reação de desalquilação que ocorre com o envelhecimento do CAP.



Fonte: autor.

Além das reações de oxidação e condensação postuladas a partir da diminuição expressiva de alguns compostos marcadores da classe dos HPAs, reações de volatilização também podem estar associadas à transformação observada nos HPAs estudados. Além da volatilização parcial de HPAs, metaloporfirinas de Ni e V são significativamente transformadas após o envelhecimento do CAP, boa parte delas por processos de volatilização. Nesse trabalho, esses mecanismos de reação foram estudados a partir de 4 porfirinas selecionadas de Ni e V após o aquecimento controlado em dispositivo de extração e coleta (DEC) desenvolvido no grupo de pesquisa.

As reações até aqui mostradas, são um pequeno exemplo do que ocorre nas transformações do CAP durante o envelhecimento. MICHALICA 2008, diz que existe uma relação definida entre as propriedades químicas e reológicas (físicas) dos CAPs; No entanto, é muito complexo devido às ações simultâneas de várias propriedades materiais. De acordo com o autor, as propriedades químicas dos compostos presentes nos asfaltos, como sua estrutura química, polaridade, peso molecular e sua interação mútua, são mais importantes para o comportamento geral do asfalto do que apenas a quantidade de compostos. Diz ainda que o conteúdo de asfaltenos não pode ser usado como um indicador geral da viscosidade do CAP ao comparar dois asfaltos diferentes. Os pesos moleculares e especialmente as polaridades dos compostos presentes no asfalto e sua capacidade de interagir mutuamente desempenham os papéis mais importantes no comportamento físico do CAP.

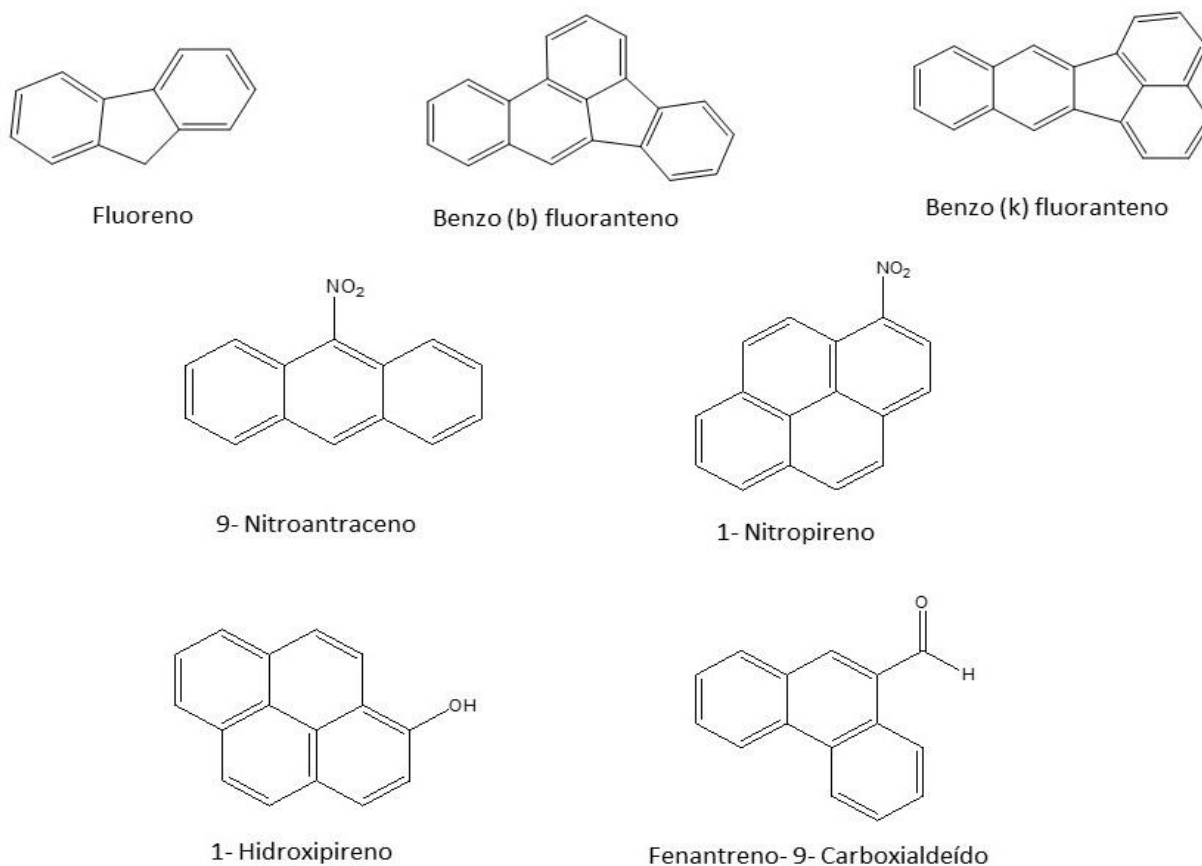


Isso está de acordo com o índice de reatividade mostrado no item 4.6.1, que leva em consideração as frações consideradas polares, ou seja, carregadas positiva e negativamente, uma vez que um maior teor de asfaltenos não torna a amostra necessariamente mais reativa ou mais suscetível ao envelhecimento. Desta forma, o que tem uma influência positiva sobre susceptibilidade do CAP ao envelhecimento é um caráter químico mais adequado (maior resistência à oxidação) de heteroátomos, ou seja, uma taxa de mudança mais lenta de suas propriedades reológicas.

Para uma melhor compreensão das reações observadas no envelhecimento do CAP sob ação da radiação ultravioleta (SUNTEST), uma análise mais apropriada das transformações químicas observadas aqui poderia classificar os marcadores químicos enquanto produtos de partida para diferentes rotas de reações químicas. Essa abordagem torna-se mais realista, uma vez que os produtos gerados por estes compostos de pequeno peso molecular são desconhecidos e de difícil caracterização nos ligantes.

A figura 48 apresenta as estruturas químicas mais reativas observadas neste trabalho após envelhecimento de 6 ligantes por RTFOT/SUNTEST. Por reatividade entende-se aqui as moléculas que mais sofreram transformação em termos quantitativos após o envelhecimento, tomando como ponto de partida sua concentração inicial nas amostras em mg/kg medidas por LC-MS/MS.

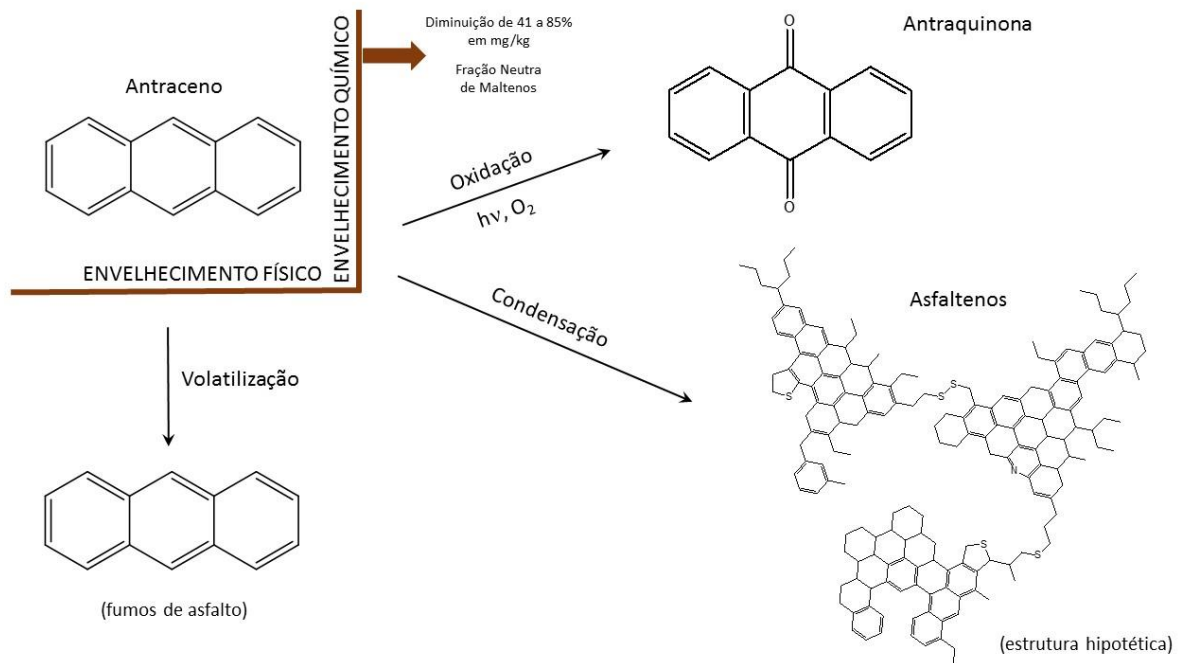
Figura 48- Estruturas de HPAs mais reativas encontradas nos 6 ligantes estudados neste trabalho submetidos ao envelhecimento RTFOT/SUNTEST.



Fonte: autor

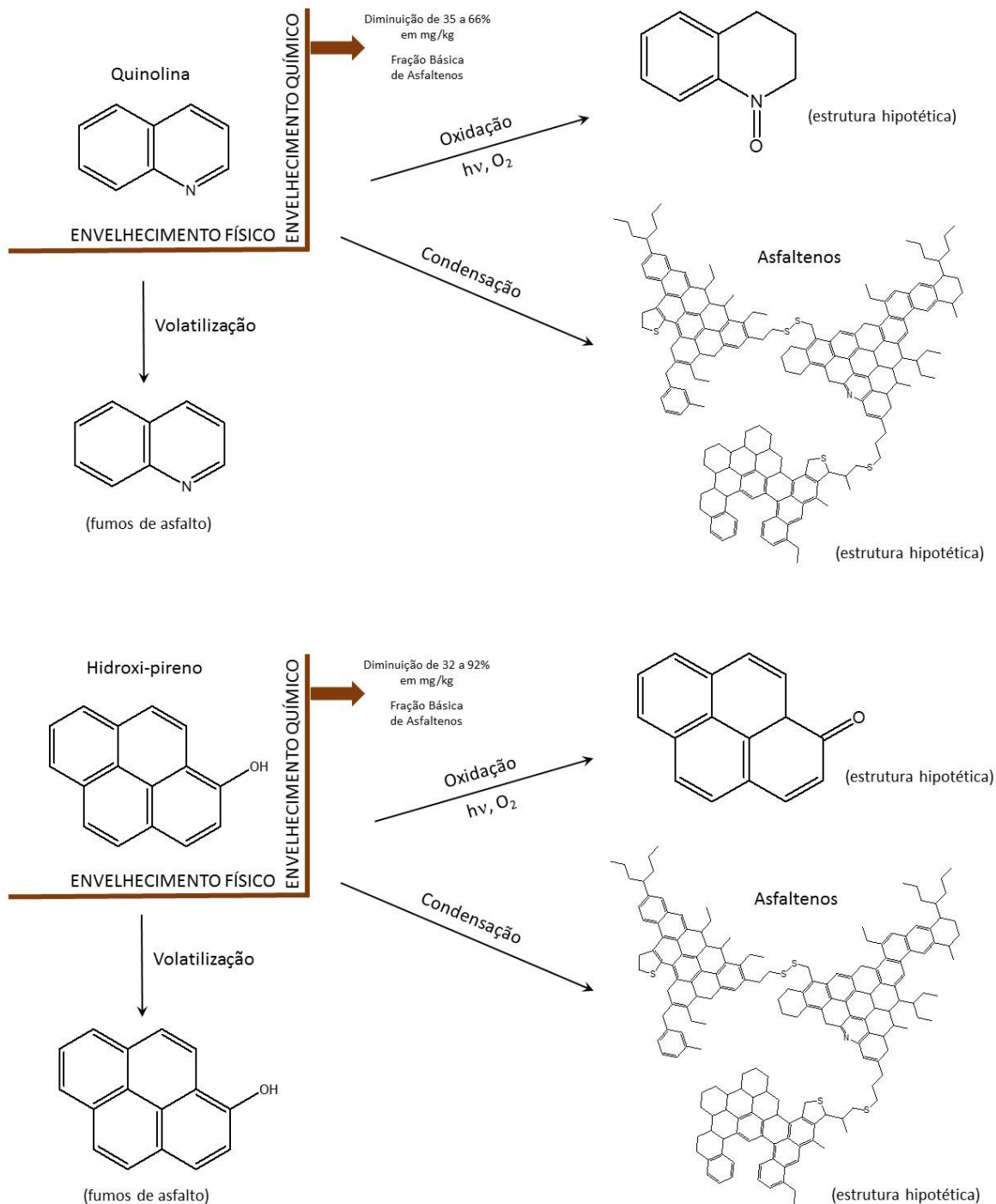
Por fim, as figuras que seguem mostram um panorama das reações prováveis a partir dos marcadores observados e que se alteraram de maneira mais significativa nos 6 ligantes estudados. Cabe salientar que as rotas sugeridas a partir dos produtos de partida medidos aqui são apenas as observadas em todos os ligantes estudados, nas frações mais reativas.

Figura 49- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores de HPAs estudados neste trabalho.



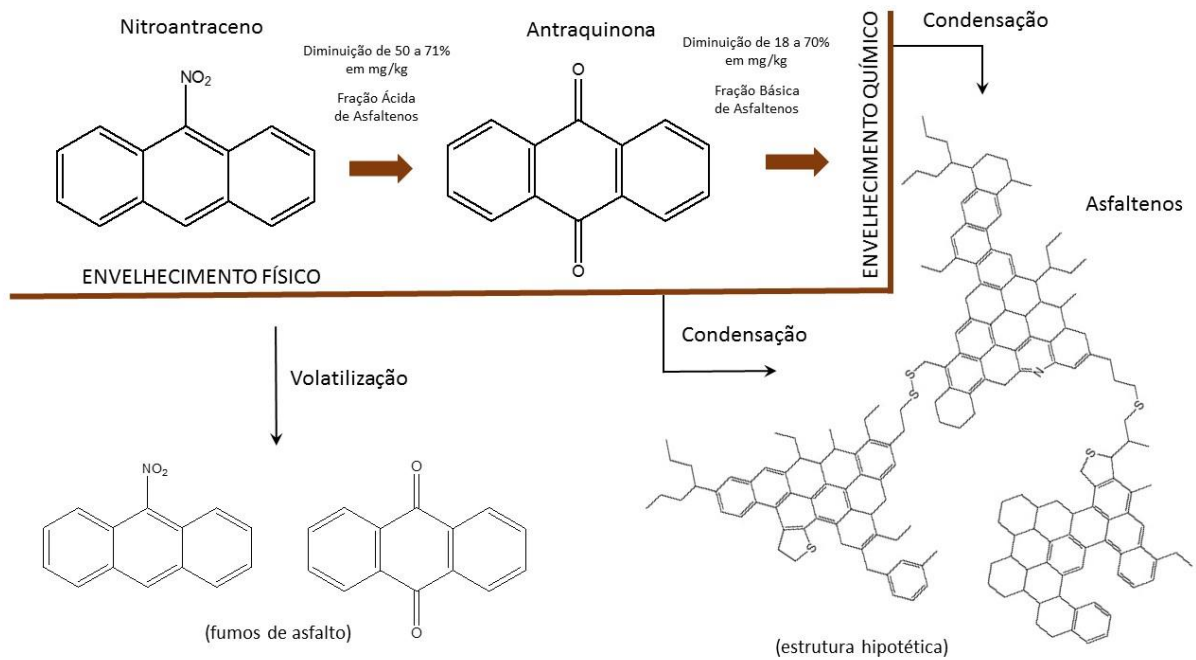
Fonte: autor.

Figura 50- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores de NHPAs e OHPAs estudados neste trabalho.



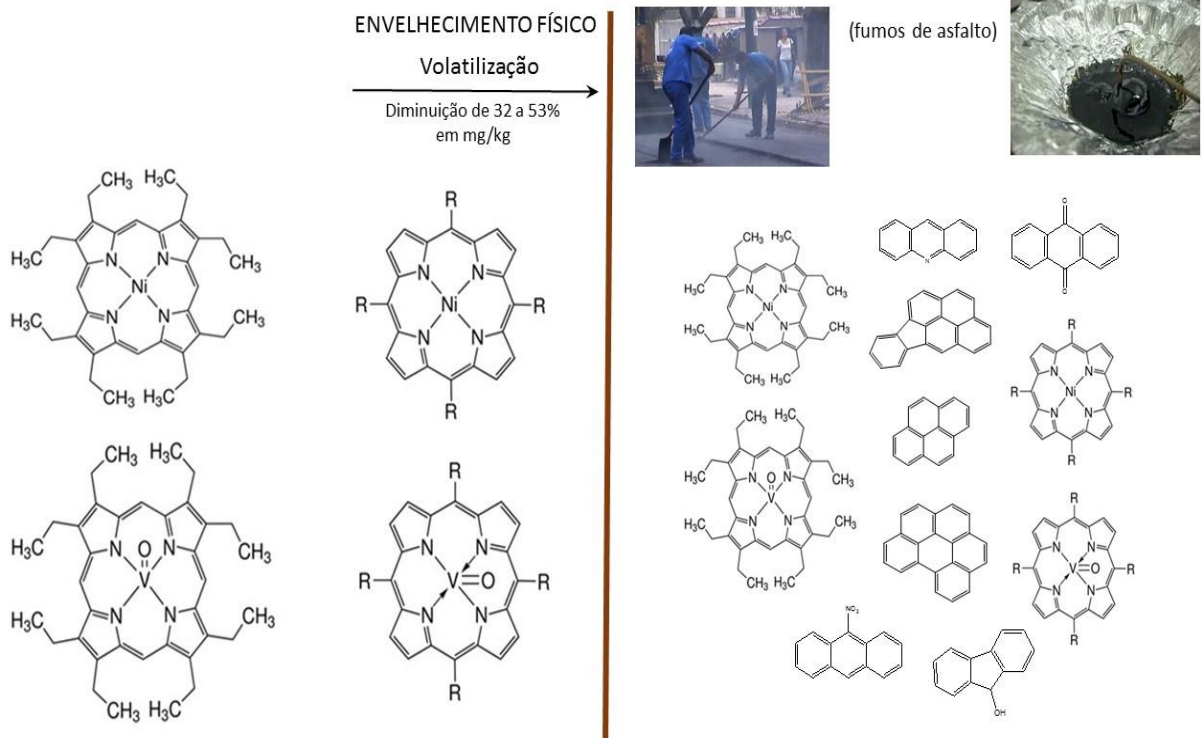
Fonte: autor.

Figura 51- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores oxidados de NHPAs e OHPAs estudados neste trabalho.



Fonte: autor.

Figura 52- Reações químicas que ocorrem com o envelhecimento do CAP envolvendo os principais marcadores metaloporfíricos estudados neste trabalho.



Fonte: autor.

## 5. CONCLUSÃO

O CAP é uma matriz de alta complexidade, em que sua composição tem influência direta de sua origem. Os resultados apresentados e discutidos neste trabalho são importantes no sentido de aprofundar ainda mais o conhecimento da especiação química de HPAs, NHPAs e OHPAs no CAP. Esse conhecimento proporciona um entendimento cada vez maior do comportamento do CAP frente às diversas situações as quais é submetido. Dentre elas, pode-se citar o envelhecimento RTFOT/SUNTEST que é estudado neste trabalho.

As amostras estudadas foram divididas em 6 frações cada uma, que proporcionou um melhor entendimento frente a essas modificações, uma vez que em amostras complexas a melhor maneira de estudá-las é dividindo-as em frações e subfrações. Contudo, o principal desafio deste trabalho foi a limpeza da amostra, que demandou exaustivos testes até encontrar uma condição que favorecesse as três classes estudadas. O excesso de matéria orgânica foi o principal empecilho, uma vez que seria bastante prejudicial para o sistema cromatográfico e tornaria inviáveis as medidas com as técnicas propostas.

Dentre as fases estacionárias estudadas, os melhores resultados foram obtidos com aminopropil (-NH<sub>2</sub>). Além disso, vários solventes também foram testados, sendo que metanol e acetona foram os que apresentaram melhores resultados para o procedimento. Este SPE proporcionou a limpeza da amostra, a eliminação da matriz e por consequência a liberação do analito para as medidas realizadas.

Com os processos de fracionamento e limpeza desenvolvidos, os resultados das medidas mostraram que nas amostras virgens, os HPAs estão mais concentrados nas FNs de maltenos e asfaltenos. Já os NHPAs e OHPAs, estão presentes em maior quantidade nas FAs e FBs, tanto de maltenos como asfaltenos. Com o envelhecimento, ocorre uma distribuição uniforme de HPAs, NHPAs e OHPAs desses compostos nas três frações, onde dependendo da fração nem foram detectados. Também é observado que com envelhecimento ocorre uma diminuição desses compostos, que provavelmente se deve as diversas reações (condensação,

aglomeração, oxidação,...) que acontecem durante as transformações, levando a formação de outros compostos ou até mesmo perdendo-os por volatilização.

Neste trabalho, também foi estudado o comportamento de compostos de Ni e V totais e voláteis. Os resultados mostraram que os compostos de vanádio estão em maiores quantidades no CAP e que com o processo RTFOT/SUNTEST ocorre uma diminuição deste e dos compostos de Ni, que podem ser explicadas por processos similares de perda dos HPAs e derivados. Também foi observado, que estes compostos estão mais concentrados na fração asfáltica, o que pode ser explicado pela característica mais polar dessa fração. Essa polaridade também justifica a preferência por estarem presentes em maiores quantidades nas frações ácidas e básicas, ou seja, frações com cargas positivas e negativas. E é nestas frações carregadas, que ocorrem as maiores transformações de destes compostos, levando a maiores perdas em relação a suas estruturas na forma neutra (sem carga), fração neutra.

Além do mais, foi observado que estes compostos possuem uma relação direta com compostos sulfurados, que são os compostos que mais se oxidam no CAP. Em uma analogia com um trabalho anterior sobre estudo de compostos sulfurados com o envelhecimento, utilizando as mesmas amostras, foi constatado que as amostras que apresentavam maior teor de compostos sulfurados nas frações ácidas e básicas em relação à fração neutra, também apresentavam maior teor de compostos metálicos. Ou seja, as amostras que se apresentaram mais suscetíveis ao processo RTFOT/SUNTEST quanto ao teor de enxofre, também se apresentaram mais suscetíveis quanto ao teor de Ni e V.

Além disso, foi investigada a perda de Ni e V na forma de metaloporfirinas (compostos voláteis), para isto, foi comparado um processo térmico (DEC) com o processo RTFOT/SUNTEST. Primeiramente foi mostrado que as metaloporfirinas se perdem por volatilização utilizando padrões no DEC. Em um segundo momento foi comparado esta perda em uma amostra com a perda pelo processo RTFOT/SUNTEST. Foi observado então, que nas condições dos métodos aplicados e nesta amostra em questão, apenas metade do níquel perdido foi na forma de compostos voláteis. Em contrapartida, praticamente todo o vanádio perdido, foi na forma volátil.

Finalmente, este estudo proporcionou uma alternativa eficaz no preparo da amostra de CAP para posterior avaliação de comportamento de HPAs, NHPAs e

OHPAs frente as mais diversas modificações, além de um melhor entendimento da especiação que ocorre, nestes, e em compostos de Ni e V no CAP com o processo RTFOT/SUNTEST. Esta compreensão é importante no sentido de melhorar cada vez mais a qualidade do produto final, através das contribuições que estes compostos têm nas modificações do CAP, além de serem importantes por influenciar diretamente a saúde ocupacional dos trabalhadores envolvidos e a qualidade do meio ambiente, pela toxicidade que a eles é atribuída.

## **6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, seguem algumas sugestões:

- aplicar as mesmas técnicas para HPAs e derivados em amostras envelhecidas RTFOT + PAV;
- realizar ensaios com as classes SARA comparando com a cromatografia de permeação em gel (GPC);
- aplicar o estudo de Ni e V totais em amostras envelhecidas por RTFOT + PAV;
- fazer um estudo mais aprofundado da classe de porfirinas;
- aplicar a comparação de perda de voláteis e perda por RTFOT + SUNTEST a mais amostras, para se ter um panorama destas perdas;



## 7. 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**, v. 26, p. 1347-1353, 2008.

ARDREY, R., **Liquid Chromatography - Mass Spectrometry: An introduction**, West Sussex John Wiley & Sons Ltd, 2003.

AREY, J., et al., "Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NOx episode in the Los Angeles basin", **Atmospheric Environment**, Vol. 21, No. 6, p. 1437 – 1444, 1987.

AMAIS, R. S. et al. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146-150, 2010.

AMORIM, A. C. et al. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, p. 349-359, 2007.

ANKLEY, G. T. et al. Effects of light intensity on the phototoxicity of fluoranthene to a benthic macroinvertebrate. **Environmental science & technology**, v. 29, n. 11, p. 2828-2833, 1995.

ASTM D2272. "Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel". *American Society for Testing Material*. 2014.

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

ASTM D6521-08. **Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV).**

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

BARRETO, R.P.; ALBUQUERQUE, F.C.; NETTO, A.D.P., "Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography–mass spectrometry", **Journal of Chromatography A**, Niterói, No 1163, p. 219 – 227, 2007.

BARROSO, H. S. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2010.

BARWISE, A. J. G. Role of Nickel and Vanadium in Petroleum Classification. **Energy e Fuels**, v. 4 (6), p. 647-652, 1990.

BERNUCCI, L. B. et al. **Pavimentação Asfáltica**. Formação Básica para Engenheiros. Rio de Janeiro, 2010;

BINET, S. et al. Bitumen Fumes: Review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. **The Science of the Total Environment.**, v. 300, p.37– 49, 2002.

BOS, S. J.; VAN LEEUWEN, S. M.; KARST, U. From fundamentals to applications: Recent developments in atmospheric pressure photoionization mass spectrometry **Anal Bioanal. Chem**; 384, 85; 2006.

BOSCO, G. L.. The development of LC-MS – the marriage of the bird and the fish. **Trends in Analytical Chemistry**, nº 8, p 781 – 794, 2010.

BOURRAT, X.; OBERLIN, A.; ESCALIER, J. C. Sulphur behaviour during asphalt heat-treatment. **Fuel**, v. 66, n. 4, p. 542-550, 1987.

BRAGAGNOLO, G. M. Intemperismo Fotoquímico do Petróleo Colombiano. Londrina, 2003.

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

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

CAUMMETTE, G, et al. Element speciation analysis of petroleum and related materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 263-276, 2009.

CAVALCANTE, R. M., et al., “Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais”, **Química Nova**, Vol. 3, p. 560 – 564, 2007.

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

CHEN, G.; WHITE, P.A. The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. **Mutation Research**. 567, p. 155-225, 2004.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, 2008.

COLLINS, C.; et al.. Fundamentos de Cromatografia, 1ª edição, Unicamp, 2006.

CRAVO, M. C. C. Efeitos do Envelhecimento Térmico e Fotoquímico em Ligantes Asfálticos, Mástique e Matriz de Agregados Finos. **Tese de doutorado**, Instituto

alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE). UFRJ, 2016.

DAMIN, I. C. F. et al. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 12, p. 1332-1336, 2005.

DE LUCA, G. et al. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1223 – 1232, 2005.

DELGADO-SABORIT, J. M.; STARK, C.; HARRISON, R. M. Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards. **Environment International**, n° 37, p 383 – 392, 2011.

DELHOMME, O.; MILLET, M.; HERKES, P. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Talanta**, n°74, p 703 – 710, 2008.

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.

DITTERT, I, et al.. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 590-595, 2010.

D'ARCHIVIO, A. A.; FANELLI, M.; MAZZEO, P.; Ruggieri, F.; *Talanta*. 71, 25, 2007.

DRUON, M.; MONDON, V.; TOUZÉ, P. Introduction de produits organiques en spectrométrie ICP-AES par simple mise en émulsion. Application au dosage de Ni et V dans les bitumes. **Bulletin des laboratoires des Ponts et chaussées**, n. 225, 2000.

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

FARAH, M. A. *"Petróleo e os Seus Derivados - Definição, Constituição, Aplicação, Especificações e Características de Qualidade"*. Rio de Janeiro: LTC. 2012.

FARIA, L. J. S. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2004.

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. **Chromatographic – Mass Spectrometry Food Analysis for Trace Determination of Pesticide Residues**, Editora Elsevier, Amsterdam, v. XLIII, Capítulo 8, 2005.

FERRAZ, L. M. R. Desenvolvimento de dispositivo para extração e coleta de fumos de asfalto e aplicação na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2012. 135 f. **Tese (Doutorado em Química)**-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015.

FILIPPIS, P.; GIAVARINI, C.; SANTARELLI, M.L. Sulphur-extended asphalt: reaction kinetics of H<sub>2</sub>S evolution. **Fuel**, v. 77, n. 5, p. 459-463, 1998.

FREITAG, N. P., & VERKOCZY, B. "Low Temperature Oxidation of Oils in Terms of SARA Fraction: Why Simple Reactions Models don't Work". **Journal of Canadian Petroleum Technology**, 44 (3), 54-61. 2005.

GALARRAGA, F. et al. V/Ni ratio as a parameter in palaeo environmental characterization of nonmature médium-crude oils form several Latin American basis. **J. Pet. Science and engineering** v. 61, p. 9-14, 2008.

GFRENER, M.; SERSCHEN, M., LANKMAYR, E. Optimized extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil samples. **J. Biochem. Biophys. Methods**. 53, 203–216. 2002.

GLITA, S. Contribution à l'étude physico-chimique des bitumes. **Tese de Doutorado**. Thèse de doctorat a la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université du Havre. 1988.

GOBO, L. A.. Determinação Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados utilizando cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2013.

GREEN, J.B. et al. 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.

GROSS, J.H.. Mass Spectrometry. 2ª edição, Springer, 2011.

GUARÇONI, D. S.; Petróleo – Refino e Fracionamento Químico do Asfalto; DNER – Diretoria de Desenvolvimento Tecnológico; Rio de Janeiro – RJ, 1996.

HARRIS, D. C.. Análise Química Quantitativa, 8ª edição, LTC editora, 2012.

HELALEH, Murad IH et al. Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1083, n. 1, p. 153-160, 2005.

HERBERT, C. G.; JOHNSTONE, R. A. W. **Mass Spectrometry Basics**. Boca Raton: CRC Press, 2003.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6th. Porto Alegre, BR: Bookman, 2009.

HUBERT, A. et al. High Extraction Efficiency for POPs in Real Contaminated Soil Samples Using Accelerated Solvent Extraction. **Anal. Chem.** 72, 1294-1300. 2000.

HUTZLER, C.; LUCH, A.; FILSER, J.G. Analysis of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in complex environmental mixtures by LC-APPI-MS/MS. **Analytica Chimica Acta**, Munich, n°702, p 218 – 224, 2011.

International Agency for Research on Cancer (IARC). Some traditional herbal medicines, naphthalene and styrene. In: **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**., vol. 82. France: International Agency for Research on Cancer Published, 590p, 2002.

KARSPRZAC, K. S.; SUNDERMAN, F. W. Jr.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality, toxicity and carcinogenesis, **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, 42, 35-56, 2002.

KHALILI, N. R.; SCHEFFN, P.A; HOLSEN, T.M. PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines, Highway Tunnels, and Wood Combustions Emissions. *Atmos. Environ.* 29, 533-542. 1995.

KICINSKI, H. G.; KETTRUP, A. Trace enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS diode-array and fluorescence detection. **Chromatographia**, vol 28., August, 1989.

KOBETICOVA, K.; et al..Toxicity of four nitrogen-heterocyclic polyaromatic hydrocarbons (NPAHs) to soil organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n°71, p 650 – 660, 2008.

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

KUO, C. T.; CHEN, H. W.; LIN, S. T. Trace determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons using liquid chromatography with on-line electrochemical reduction and fluorescence detection. **Analytica Chimica Acta**, Taiwan, n° 482, p 219 – 228, 2003.

LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. 2<sup>a</sup>. ed. University of Oulu, Finland: The Royal Society of Chemistry, 2004.

LANÇAS, F. M.; *Extração em Fase Sólida (SPE)*, RiMa: São Carlos, 2004.

LEE, R. F.; MARUYA, K. A. Fate and effect of emulsions produced after oil spills in estuaries. **Final Report NOAA/UNH Coastal Response Research Center, NOAA, Agreement**, n. 03-688, 2005.

LEPRI, F. G. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de óleo cru. **Dissertação de mestrado**. 2005.

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

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

LIU, C. et al. Step by step modeling for the thermal reactivities and chemical compositions of vacuum residues and their SFEF asphalts. **Fuel Processing Technology**, v. 59, p. 51-67, 1999.

LOPES, W. A; ANDRADE, J.B. Fonte, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n.5, p. 497 – 516, 1996.

LÓPEZ, L.; MÓNACO, S. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. **Fuel**, v. 83, n. 3, p. 365-374, 2004.

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 do Ceará**, 2004.

MACDONALD, R.W; HARNER; T.T.; FYFE, J., Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. **Science of the Total Environment**, 342, 5– 86. 2005.

MÁRQUEZ, N.; YSAMBERTT, F.; DE LA CRUZ, C. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. **Analytica chimica acta**, v. 395, n. 3, p. 343-349, 1999.

MICHALICA, P.; DAUCIK, P.; ZANZOTTO, L. Monitoring of compositional changes occurring during the oxidative aging of two selected asphalts from different sources. **Pet. Coal**, v. 50, p. 1-10, 2008.

MORALES, M. G., PARTAL, P., NAVARRO, F. J. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. **Fuel**., v. 83, p.31-38. 2004.

MURAKAMI, M.; NAKAJIMA, F.; FURUMAI H. Size- and Density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. **Chemosphere.**, v. 61, p. 783–791, 2005.

NASCIMENTO, P.C. et al.; Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions in asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. **Journal of Separation Science.** Vol 38 n° 13; july, 2015.

NETTO, A. D. P.; et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, Niterói, n° 23, p 765 – 773, 2000.

NIESSEN, W. M. A. **Liquid Chromatography-Mass Spectrometry**, 3. ed. Leiden: Taylor e Francis, 2006.

NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health). **Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Asphalt.** DHHS (NIOSH) Publication n. 2011-110, 2000.

NÚÑEZ, O., MOYANO, E., GALCERAN, M. T., **Trends in Analytical Chemistry**, v.24, n.7, p.683-703, 2005.

OLIVEIRA, E.C.; Caracterização de compostos nitrogenados em resíduo de petróleo e xisto. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

PAGE, G.C. et al. Asphalt binder hardening. *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists.* v. 54. p.140-167. 1985.

PAYNE, J.R; CLAYTON, J.R.; KIRSTEIN, B.E., Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. **Spill Science & Technology Bulletin.** 8-2, 201–221, 2003.

PAYZANT, J. D.; MOJELSKY, T. W.; STRAUZ, O. P., **Energy Fuels.** v.3. p.449-454. 1989.

PEREIRA, J. S. F. et al. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 554-558, 2009.

PETERSEN, J. C. Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation - Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. *Transportation Research Circular E-C140, Transportation Research.* 2009.

PETERSEN, J. C., HANSBERGER, P. M., & ROBERTSON, R. E. Factors Affecting the Kinetics and Mechanism of Asphalt Oxidation and the Relative Effects of Oxidation Products on Age Hardening. *American Chemical Society of Fuel Chemistry Preprints*, 41, 1232-1244. 1996.

PITTS, J.N. et al., "Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions", **Atmospheric Environment**, Vol. 19, No 10, pp. 1601 – 1608, 1985.

PLAZA-BOLAÑOS, P.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. **Journal of Chromatography A**, Almeria, nº1217, p 6303 – 6326, 2010.

POPPI, N.R. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Outras Substâncias Orgânicas na Combustão de Madeira para Produção de Carvão e em Particulado Atmosférico da Cidade de Campo Grande – MS. **Tese de Doutorado**. IQ/UNESP, Araraquara-SP. 242 p, 2000.

QUDDUS, M.A.; SARWAR, S.N.; KHAN, F. The chemical composition of catalytic air blown asphalt. **Fuel**, v. 74, n. 5, p. 684-689, 1995.

RAHMAN, G. M. M. et al. A. Speciation of Mercury in Crude Oil Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry. **spectroscopy**, v. 25, 2010.

REBELO, L.M.; SOUSA, J.S.; ABREU, A.S. Aging of asphaltic binders investigated with atomic force microscopy. **Fuel**, v. 117, p. 15-25, 2014.

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

RIBANI, M. et al. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, F.A.L. Aplicação de Métodos de Análise Multivariada no Estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química, IQ/UNICAMP, Campinas, SP. 174 p. 2001.

RISSATO, S. R. et al.; *Quim. Nova*, 27, 739. **2004**.

SAKIARA, K. A. et al. Otimização e validação de uma metodologia analítica para determinação de 1-hidroxipireno em urina de cortadores de cana-de-açúcar. **Ecletica química**, v. 35, n. 4, p. 113-119, 2010.

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

SCHREINER, C. Review of mechanistic studies relevant potential carcinogenicity of asphalts. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Meadowbrook, nº 59, p 270 – 284, 2011.

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 asphalt. **Fuel**, v. 78, p. 1005-1015, 1999b.

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

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

SKOOG, D. A.; et al. **Princípios de análise instrumental**, 6a edição, Bookman, 2009.

SOIN, A. V. et al. Sample Preparation in the Determination of Metals in Oil and Petroleum Products by ICP MS. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, p. 571-576, 2010.

SOUSA, E. T.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Sources, formation, reactivity and determination of quinones in the atmosphere. **Química Nova**, v. 39, n. 4, p. 486-495, 2016.

SOUZA, R. M. Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traço em amostras oleosas e pastosas por ICP-OES e ICP-MS. **Tese de doutorado**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007a.

SOUZA, R. M. et al. Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation. **Microchemical Journal**, v. 87, p. 99-103, 2007b.

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

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.

TOLEDO, M.; LANÇAS, F. M.; CARRILHO, E.. Solid-Phase Extraction of Nitro-PAH from Aquatic Samples and its Separation by Reverse-Phase Capillary Liquid Chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, n°5, p 1004 – 1010, 2007.

VALE, M.G.R. et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. 77,p. 131-140, 2004.

VASCONCELLOS, C.P. et al., "Determinação dos Hidrocarbonetos Saturados e Policíclicos Aromáticos Presentes no Material Particulado da Atmosfera Amazônica", **Química Nova**, No 21, pp. 385 – 393, 1998.

WALGRAEVE, C. et al., "Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence", **Atmospheric Environment**, Ghent, No 44, pp 1831 – 1846, 2010.

WANG, Z.; et al.. Correlations between physicochemical properties of PAHs and their distribution in soil, moss and reindeer dung at Ny-Ålesund of the Arctic. **Environmental Pollution**, n° 157, p 3132 – 3136, 2009.

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

WHO – World Health Organization. Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. **Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**, 1998. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/polyaromahydrocarbons.pdf)>. Acesso em: 20 junho de 2017.

WOOD, Roger. How to validate analytical methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 9, p. 624-632, 1999.

YAHMADA Y. HONDA H. Influence of organic sulfur compounds and metals on mesophase formation. **Carbon**, v. 16, n. 6, p. 445-452, 1978.

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

YOSHIMURA, K., WAKI, H., OHASHI, S. *Talanta*, 23, 449. 1976.

YU, H., "Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity", **Journal of Environmental Science and Health C**, Vol. 20, p. 149 – 183, 2002.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489 – 515, 2002.

ZAIDULLIN, I. M., PETROVA, L. M., YAKUBOV, M. R., & BORISOV, D. N. (2013). "Variation of the Composition of Asphaltenes in the Course of Bitumen Aging in the Presence of Antioxidants". **Technology of Polimeric System and Compositions**, 86 (7), 1137-1142.

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

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, p. 129-137. 2011.

ZHAO, Z., QUAN, W.; TIAN, D., The relationship between PAH in ambient air and lhydroxypyrene in human urine. J. **Environmental Science Health**. A27, 1949-1966. 1992a.

ZHAO, Z.; QUAN, W.; TIAN, D., Experiments on the effects on the 1-hydroxypyrene level in human urine as an indicator of exposure to PAH. **Environmental Science & Technology**. 113, p. 197-207. 1992b.

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.