

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

Géssica Domingos da Silveira

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS COMO
MARCADORES DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM
MATRIZES ASFÁLTICAS**

Santa Maria, RS, Brasil
2018

Géssica Domingos da Silveira

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS COMO
MARCADORES DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM MATRIZES
ASFÁLTICAS BRASILEIRAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito para obtenção do título de **Doutora em Química**

Orientador: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

Santa Maria, RS, Brasil
2018

Silveira, Géssica Domingos
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS COMO
MARCADORES DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM MATRIZES
ASFÁLTICAS / Géssica Domingos Silveira.- 2018.
203 p.; 30 cm

Orientador: Leandro Machado de Carvalho
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2018

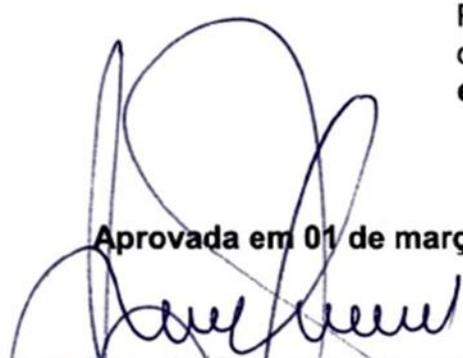
1. Asfalto; Envelhecimento 2. Polimerização;
Politiofenos. 3. Extração em fase sólida. 4.
Micropartículas imobilizadas. 5. Fotoionização de
Organosulfurados. I. Machado de Carvalho, Leandro II.
Título.

Géssica Domingos da Silveira

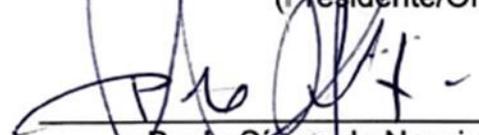
**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS COMO
MARCADORES DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM MATRIZES
ASFÁLTICAS BRASILEIRAS**

Tese de doutorado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação
em Química, da Universidade
Federal de Santa Maria (UFSM,
RS), como requisito para
obtenção do título de **Doutora
em Química**

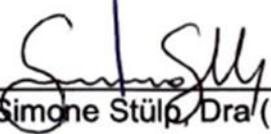
Aprovada em 01 de março de 2018:



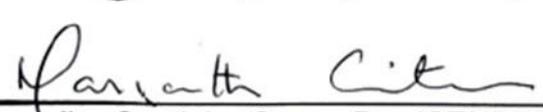
Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)



Simone Stülz, Dra (UNIVATES)



Margareth Carvalho Coutinho Cravo, Dra (CENPES/PETROBRAS)



Eduardo Jorge Pilau, Dr. (UEM)

Santa Maria, RS, Brasil
2018

DEDICATÓRIA

*A minha família e amigos,
em especial aos meus pais João e Tereza
e meu irmão Pedro Afonso.*

AGRADECIMENTOS

A realização dessa tese de doutorado contou com o auxílio, a parceria, a compreensão e a dedicação de várias pessoas das quais seria imprescindível agradecer.

- A Deus, ao Universo, a Força Maior. Porque ainda que estejamos fazendo ciência, a fé é necessária. Acreditar em si mesmo, acreditar nas pessoas, acreditar nas decisões dentro e fora do laboratório, exige fé em alguma coisa. E pela minha fé eu cheguei aqui.

- Aos meus pais e meu irmão, por absolutamente tudo que fizeram por mim. Não existem palavras que possam expressar minha gratidão a vocês. Antes de todo mundo, vocês acreditaram, sonharam e desejaram meu sucesso. Vocês são minha base, meu pilar de sustentação. Eu amo muito vocês, Muito obrigada!

- Ao meu orientador, Prof Leandro Carvalho, pelos 9 anos de parceria, amizade e ciência. Por todos os puxões de orelha e palavras de incentivo. Pelas oportunidades de crescimento pessoal e profissional. Por ter acreditado e “investido” em mim. Eu me senti livre para pensar e desenvolver, e acho que aprendi. MUITO OBRIGADA!

- Douglas Donaduzzi, meu namorado, companheiro e amigo. Por toda a paciência e compreensão ao longo de todos esses anos. Tornaste meu caminho mais doce, mais leve, mais alegre e com mais amor. Faltariam páginas para descrever a tua importância nesse trabalho. Obrigada por suportar os bastidores de tudo isso ao meu lado. Eu te amo.

- Aos meus amigos e amigas, muito obrigada. Obrigada pela compreensão nas vezes em que precisei dizer “hoje não posso, tenho que trabalhar”. Por todos os momentos de risos infundáveis e histórias divertidas que compartilhamos. Seria impossível citar todos os nomes aqui, mas em especial, Ana Paula, Mariele, Luciana, Monique e Gabriela, minhas eternas Lulus. Amizade que nasceu nos corredores do LACHEM e que levaremos para toda a vida. Amo vocês.

- A minha amiga e colega Larissa Muller, Obrigada por dividir comigo exatamente as mesmas dores, por todas as trocas de ensinamentos sobre a vida, sobre quem somos e quem queremos ser. Evoluímos juntas ao longo desses 9 anos e seguiremos evoluindo. Te amo e obrigada pela honra de conviver, aprender e crescer contigo!

- A Anelise Schaurich, pela amizade linda que cultivamos, por todas as trocas de conhecimento e momento incríveis que compartilhamos. Sou muito abençoada por tê-la na minha vida. Um ser humano ímpar. Te amo, Obrigada por tudo sempre!

- Aos colegas do LACHEM, pelos momentos compartilhados ao longo de todos esses anos, pelos cafés, jantas, cervejas e mates. Tudo que fica são boas lembranças de um tempo de amadurecimento e autoconhecimento.

- Aos colegas colaboradores dos trabalhos científicos produzidos ao longo desses 4 anos de doutorado. Em especial, Henrique Faccin, por todo o desenvolvimento e as discussões que fizemos em parceria no artigo da separação. Esse artigo, sem dúvidas, foi o que impulsionou os outros que vieram depois dele, e sem tua ajuda não teria sido possível. A Ray e a Chrys, por terem trabalhado arduamente nas separações do asfalto e também na eletroquímica. A Noemí, pelas análises de microscopia dos asfaltos. A Pati, pela ajuda na limpeza e caracterização das amostras. Valeu galera!

- Ao professor Antônio Doménech-Carbó, por ter me recebido de portas abertas na Universidade de Valência. Por ter me ensinado tanta coisa em tão pouco tempo, pelas estórias de histórias e eletroquímica... um ser humano maravilhoso que será fonte de inspiração profissional. Muchas Gracias y adelante siempre.

- Ao profe Paulo Nascimento, pelas aulas inspiradoras de analítica, pelo bom exemplo de profissional e pessoa, pelos conselhos e conversa fora! Muito obrigada.

- A Carolina Galarza e Francesca de Turi, por dividirem o sonho espanhol comigo, pelas muitas experiências vividas. (e a todos os outros amigos que deixei no velho mundo.. OBRIGADA! Gracias mi gente!)

- A Universidade Federal de Santa Maria e ao LACHEM, pelo acolhimento ao longo desses 10 anos e pelas instalações físicas que sempre atenderam muito bem as necessidades, bem como ao Programa de Pós-Graduação em Química, em especial ao secretário Ademir, por sempre resolver as “buchas” e pendências.

- Ao CNPQ e CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado no país e no exterior, pelo incentivo a pesquisa científica no Brasil.

- Ao CENPES/PETROBRAS, pelo fornecimento das amostras e principalmente pelo financiamento da pesquisa. Muito obrigada.

- Aos professores avaliadores desse trabalho, Prof Paulo, Prof Eduardo, Profa Simone e Margareth Cravo. Desde já, agradeço o aceite em participar da avaliação desse trabalho.

*[...] tiempo para entender, para jugar, para querer
Tiempo para aprender, para pensar, para saber*

*Un beso dura lo que dura un beso
Un sueño dura lo que dura un sueño [...]
El tiempo sopla cuando sopla el viento
El tiempo ladra cuando ladra el perro
El tiempo ríe si tú estás riendo
Curioso elemento el tiempo*

Tiempo
Jarabe de Palo

RESUMO

DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS COMO MARCADORES DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM MATRIZES ASFÁLTICAS BRASILEIRAS

AUTORA: Géssica Domingos da Silveira
ORIENTADOR: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

O envolvimento de espécies organosulfuradas nos processos de envelhecimento de matrizes asfálticas brasileiras foi estudado utilizando metodologias analíticas como, a cromatografia de ultra alta eficiência com fotoionização atmosférica e detecção por espectrometria de massas (UHPLC-APPI-MS/MS), voltametria de pulso diferencial (DPV) em meio não aquoso e voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP). Um grupo modelo de compostos organosulfurados foi elencado como marcadores para avaliar a distribuição e as mudanças ocorridas durante a incidência forçada de radiação UV e elevadas temperaturas e pressão pelos métodos RTFOT/SUNTEST e RTFOT/PAV, respectivamente no asfalto. O método de ionização (APPI) apresentou diversas vantagens como a não utilização de dopante, diminuindo a possibilidade de interferência de compostos como os HPAs na determinação dos compostos organosulfurados. O método ainda demonstrou um efeito de matriz aceitável, variando de 70.58 a 118.18 %, dada a complexidade da matriz de asfalto. Foram alcançados bons resultados na validação do método e os limites de quantificação e detecção mais baixos foram observados para sulfóxidos e sulfonas, o que foi explicado pelos diferentes mecanismos de ionização observados entre as classes. O monitoramento eletroquímico das amostras por DPV em meio não aquoso previamente a caracterização cromatográfica, demonstrou a necessidade de limpeza das matrizes de asfalto para a determinação dos compostos sulfurados. Os resultados de otimização do método de clean up demonstraram que uma redissolução das amostras em acetona seguida de extração em fase sólida com fase estacionária de aminopropil proporciona bons resultados de recuperação (62.07 a 114.85 %). Ademais, o comportamento eletroquímico dos compostos organosulfurados em estado sólido permitiu a avaliação dessas espécies nos processos de envelhecimento de matrizes asfálticas por VIMP. Os resultados demonstraram que além da oxidação, os compostos sulfurados, principalmente tiofenos e sulfetos, estão envolvidos em mecanismos de polimerização durante o envelhecimento. A determinação de compostos marcadores como tiantreno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno, dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido por UHPLC-MS/MS nas diferentes frações estudadas corroboraram com os resultados obtidos por VIMP, o que permitiu o estabelecimento de possíveis rotas reacionais para esses marcadores durante os diferentes processos de envelhecimento. As amostras de CAP brasileiro ainda demonstraram a presença de dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido em teores significativos mesmo antes de submetidas aos processos de envelhecimento forçado.

Palavras-chave: Asfalto. Envelhecimento. Extração em fase sólida. Fotoionização. Organosulfurados. Polimerização. Polítiofenos. Micropartículas imobilizadas.

ABSTRACT

DETERMINATION OF ORGANOSULFUR COMPOUNDS AS CHEMICAL MARKERS OF AGING PROCESSES IN BRAZILIAN ASPHALT CEMENTS

AUTHOR: Géssica Domingos da Silveira
ADVISOR: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

The involvement of organosulfur species in the aging processes of Brazilian asphalt cements was studied using analytical methodologies such as ultra high performance liquid chromatography with atmospheric pressure photoionization and detection by tandem mass spectrometry (UHPLC-APPI-MS / MS), differential pulse voltammetry (DPV) in non-aqueous medium and immobilized microparticle voltammetry (VIMP). A model group of organosulfur compounds was listed as markers to evaluate the distribution and changes occurring during the forced incidence of UV radiation and high temperatures and pressure by RTFOT / SUNTEST and RTFOT / PAV, respectively on asphalt. The ionization method (APPI) presented several advantages such as the non-use of dopant, which reduce the possibility of interference of matrix compounds like PAHs in the determination of the sulfur compounds. The method still showed an acceptable matrix effect, ranging from 70.58 to 118.18%, regarding the complexity of the asphalt matrix. Good results were obtained in the validation of the method and the lower quantification and detection limits were observed for sulfoxides and sulfones, which was explained by the different ionization mechanisms observed between classes. The electrochemical monitoring of the samples by DPV in non-aqueous medium prior to the chromatographic characterization demonstrated the necessity of cleaning the asphalt matrices for the determination of the markers compounds. The optimization results of the clean-up method demonstrated that a redissolution of the samples in acetone followed by solid phase extraction with stationary phase of aminopropyl gives good recovery results (62.07 to 114.85%). In addition, the electrochemical behavior of the solid-state organosulfur compounds allowed the evaluation of these species in the aging processes of asphaltic matrices by VIMP. The results demonstrated that in addition to oxidation, sulfur compounds, mainly thiophenes and sulfides, are involved in polymerization mechanisms during aging. The determination of organosulfur markers such as thianthrene, 4,6-dimethyl dibenzothiophene, 4-methyl dibenzothiophene, dimethyl sulfoxide and dodecyl sulfoxide by UHPLC-APPI-MS/MS in the different fractions studied corroborated with the results obtained by VIMP. This allowed the establishment of possible reactions routes for these markers during the different aging processes. The Brazilian asphalt samples also demonstrated the presence of dimethyl sulfoxide and dodecyl sulfoxide in significant contents even before submitted to the processes of forced aging.

Key words: Asphalt. Aging. Solid phase extraction. Photoionization. Organosulfur compounds. Polimerization. Polythiophenes. Immobilized microparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Obtenção do cimento asfáltico de petróleo a partir da destilação do óleo cru.....	23
Figura 2 - Molécula hipotética presente no asfalto.	24
Figura 3 - Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel.	26
Figura 4 - Representação hipotética da macroestrutura de asfaltenos.	27
Figura 5 - Observação de um betume tipo GEL por AFM.	28
Figura 6 - Esquema da separação do asfalto pelo método SARA, segundo Corbett (1961).	31
Figura 7 - Cromatograma de uma amostra de asfalto e suas frações (a) por Cromatografia com permeação em gel. Eluição das moléculas por tamanho (b).	34
Figura 8 - Diagrama para o isolamento de sulfetos e tiofenos do óleo cru.	36
Figura 9 - Ilustração das colunas contendo resinas de troca iônica para a separação de compostos de enxofre utilizadas por Green e colaboradores (1984).	38
Figura 10 - Efeito do envelhecimento no espectro de infravermelho de amostras de asfalto.	39
Figura 11 - Resumo esquemático das estratégias analíticas para o estudo dos CAPs.	41
Figura 12 - – Estufa de filme rotativo para teste RTFOT.	44
Figura 13 - – Equipamento e representação esquemática do método PAV.	45
Figura 14 - – Equipamento SUNTEST CPS+ utilizado para a simulação da incidência solar.	46
Figura 15- Representação hipotética do mecanismo associado a dissociação e isomerização de moléculas de asfalto durante o envelhecimento.	52
Figura 16 – Possível representação dos tipos de reações que ocorrem em uma molécula hipotética do asfalto com o envelhecimento forçado.	53
Figura 17- Sequência de reações para a oxidação do dihidroantraceno durante o envelhecimento a curto prazo.	56
Figura 18- Principais rotas para o mecanismo de oxidação do asfalto a curto e longo prazo.	57
Figura 19- Oxidação do difenil sulfeto em carvão de origem petrolífera.	59
Figura 20 -Dados da análise elementar de asfaltos virgens e oxidados.	60
Figura 21- Compostos sulfurados presentes no óleo cru de petróleo.	61
Figura 22- Comparação dos espectros de compostos modelos de enxofre e amostras virgens e envelhecidas de asfalto americano.	63
Figura 23- Esquema da fonte de ionização APPI PhotoMate.	68
Figura 24- Esquema de um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo.	69
Figura 25 – Célula eletroquímica envolvendo três eletrodos utilizada na voltametria.	71
Figura 26- Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.	72
Figura 27- Voltamograma de onda quadrada obtido na determinação de compostos de enxofre em gasolina.	73
Figura 28- Aplicação do pulso na voltametria de pulso diferencial.	74
Figura 29- Voltamograma cíclico de 4 mM de dibenzotiofeno em acetonitrila + 0,2 M n-Bu ₄ NPF ₆ em eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) a 100 mV.s ⁻¹ (curva A), eletrólito suporte (curva B) e 4 mM de antraceno como padrão de reação envolvendo um elétron.	75
Figura 30- Desenho esquemático de uma célula de três eletrodos utilizada na VIMP.	77
Figura 31- Desenho esquemático do sistema eletródico de três fases.	78
Figura 32- Esquema ilustrativo do procedimento de limpeza da amostra.	80
Figura 33- Resumo ilustrativo da tese.	82
Figura 34 - Estrutura e massa molecular dos compostos organosulfurados utilizados como modelo.	84
4.2.1 Separação de compostos saturados/aromáticos, tiofenos e sulfetos.	86
Figura 35- Fluxograma etapa 2: oxidação de sulfetos a sulfonas.	87
Figura 36- Fluxograma etapa 1: oxidação de sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutilamônio.	87
Figura 37- Fluxograma etapa 3: redução da fração sulfonas a compostos tiofênicos.	88
Figura 38- Fluxograma etapa 4: redução de sulfóxidos a sulfetos alifáticos.	88
Figura 39- Fluxograma de separação do asfalto em maltenos e asfaltenos de acordo com a ASTM D 4124 e CLAUSSEN, 2013.	89
Figura 40- Imagem do equipamento UHPLC-APPI-MS/MS utilizado.	90
Figura 41- Limpeza das amostras de CAP com SPE-NH ₂ para a determinação de compostos sulfurados.	94
Figura 42- Mecanismo de formação do íon precursor M ⁺ . para tiofenos e sulfetos aromáticos, a exemplo do dibenzotiofeno.	101

Figura 43 - Formação do íon molecular $[M + H]^+$ para sulfonas e sulfóxidos, a exemplo do metil fenil sulfóxido.	102
Figura 44 - Intesidade do sinal de ionização em relação a utilização de tolueno como dopante. DpTSOA - Di - p - toluil sulfona; DSO - Dimetil sulfóxido; DoSO - Dodecil sulfóxido; BuSO - Butil sulfóxido; BSOA - Benzil sulfona; MFSO - Metil Fenil sulfóxido; TIAF - Tianafteno; 3MBT - 3 - metil benzotiofeno; DBT - Dibenzotiofeno; TIAN - Tiantreno; 4MDBT - 4 - metil dibenzotiofeno; B(a)N[2,3d]T - Benzo (a) nafto [2,3-d] tiofeno; 4,6 DDBT - 4,6 dimetil dibenzotiofeno; DFS - Difenil sulfeto.	103
Figura 45- Otimização do fluxo do gás de secagem na fonte APPI	105
Figura 46- Otimização da pressão do nebulizador na fonte APPI.	106
Figura 47- Otimização da pressão do nebulizador na fonte APPI.	107
Figura 48- Otimização da voltagem do capilar (kV).	108
Figura 49 Cromatograma de íons total (TIC) (a) e cromatogramas extraídos (modo SRM) (b) da separação dos 14 compostos organosulfurados pelo método de RP-UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido. Fase móvel: Água (A) e Metanol (B) seguindo com fluxo de 0.8 mL min ⁻¹ seguindo o programa de gradiente: 34% B (0 - 0.8 min); 45 - 86% B (0.8 - 6.4 min); 86 -100% B (6.4 - 6.6 min); e 100% B (6.6 - 10 min). Parâmetros da fonte: fluxo do gás 9 L min ⁻¹ , pressão do nebulizer 20 psi, voltagem do capilar 2 kV, temperatura do gás 300 °C e temperatura do vaporizer 350 °C.	111
Figura 50- Cromatograma de ion total e cromatogramas extraídos no modo SRM para a amostra 5 (Fração asfalteno após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST. As condições do método são dadas na Fig. 49.....	122
Figura 51- Comportamento eletroquímico dos compostos organosulfurados por voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso. Amplitude de pulso + 50 mV (anódico) e - 50 mV (catódico); velocidade de varredura 50 mV.s ⁻¹ . Eletrodo de trabalho: HMDE, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo auxiliar: Fio de carbono. Eletrólito suporte NaClO ₄ 0,01 M em ACN.....	126
Figura 52- Voltamograma obtido para as amostras de cimento asfáltico de petróleo redissolvidas em tolueno. Os parâmetros do método utilizado são descritos na Figura 51.....	127
Figura 53 - Esquema ilustrativo do desenvolvimento do método de limpeza das amostras de asfalto	129
Figura 54- Voltamograma de pulso diferencial em meio não aquoso das amostras redissolvidas em tolueno, DMF, pirrolidona e acetona. Os parâmetros do método são fornecidos na Figura 51.	130
Figura 55 - Voltamogramas ilustrando a atribuição do sinal eletroquímico do padrão à amostra.....	131
Figura 56- Gráfico da otimização do volume de amostragem para o método de clean up utilizando SPE-NH-2.....	135
Figura 57 - Voltametria cíclica (A) e de onda quadrada (B) do eletrodo de grafite modificado com hexil sulfeto versus Ag/AgCl em eletrólito aquosos de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ . (A) Voltametria cíclica, potencial inicial 0.0 V no sentido positivo até +1.85 V e no sentido negativo até -1.65 V. Velocidades de varredura de 50 mV.s ⁻¹ . (B) Voltametria de onda quadrada, Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.	139
Figura 58- Voltametria cíclica (A) e de onda quadrada (B) do eletrodo de grafite modificado com butil disulfeto versus Ag/AgCl em eletrólito aquosos de H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ . Parâmetros dos métodos na Figura 56.	141
Figura 59- Voltamograma de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com micropátulas de metil fenil sulfóxido. Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.	144
Figura 60 - Voltamograma de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com micropátulas de benzil sulfona após experimentos de eletrólise a -1.25 V durante 300s. Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz....	145
Figura 61 - Voltamograma de onda quadrada sobrepostos obtidos para os compostos DBZ: dibenzotiofeno, 2 FT: 2 - fenil tiofeno, 4MDBZ: 4- metil dibenzotiofeno, 46 DMDBZ: 4,6 - dimetil dibenzotiofeno, TIAF: tianafteno. Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.	147
Figura 62- Voltamograma de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com micropartículas de dibenzotiofeno sob variações de frequência. Outros parâmetros são dados na Figura 60.	148
Figura 63- - Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite modificado com micropartículas de 3 - fenil tiofeno vs Ag/AgCl e imerso em eletrólito aquoso H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ . Potencial indiciado em 0 V no sentido positivo. Velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	149
Figura 64- Imagens de SEM do eletrodo de grafite com micropartículas imobilizadas de 3 - fenil tiofeno (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise a +1.75 V durante 300s.	152

Figura 65– Imagens de SEM do eletrodo de grafite com micropartículas imobilizadas de benzil sulfona (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise a -1.25 V durante 300s	152
Figura 66– Região entre 800 e 1200 cm^{-1} do espectro de ATR-FTIR do eletrodo de grafite contendo micropartículas de 3 – fenil tiofeno imobilizadas (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise.....	154
Figura 67– Região entre 1310 e 1370 cm^{-1} do espectro de ATR-FTIR do eletrodo de grafite contendo micropartículas de 3 – fenil tiofeno imobilizadas (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise.....	155
Figura 68 - Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras virgens a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5 imerso em H_2SO_4 0,10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Potencial inicial de varredura -0.45 V, incremento de 4 mV, amplitude do pulso de onda quadrada 25 mV e frequência 5 Hz. Linha preta: varredura inicial no sentido positivo; Linha vermelha: segunda varredura no sentido positivo.....	157
Figura 69– Voltamogramas cíclicos do eletrodo de grafite modificado com dibenzil sulfeto. Velocidade de varredura de 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	158
Figura 70– Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras envelhecidas pelo método PAV a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5. Outros parâmetros do método são dados na Figura 68.	161
Figura 71– Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras envelhecidas pelo método SUNTEST a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5. Outros parâmetros do método são dados na Figura 67.....	162
Figura 72 - Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras envelhecidas pelo método SUNTEST a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5. Outros parâmetros do método são dados na Figura 68.....	163
Figura 73 – Voltamograma cíclico das amostras A2 e A3 demonstrando a ausência e a presença de politiofenos, respectivamente.....	164
Figura 74 – Voltamograma de onda quadrada de uma amostra de asfalto com varredura no sentido positivo dos potenciais começando por a) -0.6 V e b) -0.45 V.	166
Figura 75– Teor quantificado em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de asfalto dos compostos organosulfurados nas frações aromáticos saturados, sulfetos alifáticos e tiofenos das amostras virgens.	169
Figura 76 – Teor quantificado em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de asfalto dos compostos organosulfurados nas frações aromáticos saturados, sulfetos alifáticos e tiofenos das amostras submetidas ao método RTFOT/PAV.	171
Figura 77 – Esquema hipotético para a formação de tiofenos e sulfetos durante o envelhecimento do tipo PAV. Os compostos formados ainda podem ser oxidados ao sulfóxido e a sulfona correspondentes.....	173
Figura 78 – Teor quantificado em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de asfalto dos compostos organosulfurados nas frações aromáticos saturados, sulfetos alifáticos e tiofenos das amostras submetidas ao método RTFOT/SUNTEST.....	176
Figura 79– Esquema hipotético para os processos observados após envelhecimento do tipo SUNTEST.....	178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais parâmetros físico-químicos dos CAPs brasileiros estudados nesse trabalho. ...	85
Tabela 2- Monitoramento Seletivo de Reações (SRM) – Parâmetros otimizados para cada organosulfurado.....	108
Tabela 3- Parâmetros de validação do método proposto LC-APPI-MS/MS.	114
Tabela 4 Avaliação do efeito de matriz (%) na determinação de 14 compostos organosulfurados por LC-APPI-MS/MS.....	116
Tabela 5 - Aplicação do método de LC-MS/MS na caracterização de 5 amostras de CAP virgem e envelhecidas pelo método SUNTEST.....	119
Tabela 6- Composição dos eletrólitos suporte testados para a voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso.	124
Tabela 7- Recuperação dos compostos organosulfurados (%) na amostragem do Clean up com SPE	133
Tabela 8 - Parâmetros de validação do método de limpeza SPE-NH ₂	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APCI	Ionização Química a pressão atmosférica
APPI	Fotoionização a pressão atmosférica, do inglês Atmospheric pressure photoionization
ACN	Acetonitrila
ANP	Agência Nacional do petróleo
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobrás
DPV	Voltametria de pulso diferencial, do inglês <i>differential pulse voltammetry</i>
DMF	Dimetilformamida
ESI	Ionização por eletrospray, do inglês Electrospray ionization
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
GC	Cromatografia gasosa, do inglês Gas chromatography
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
GPC	Cromatografia com permeação em gel, do inglês Gel permeation chromatography
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
LC-MS/MS	Cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MRM	Monitoramento de reações múltiplas
MPR	Material padrão de referência,
PAV	<i>Pressure aging vessel</i>
PASH	Heterocíclcos poliaromáticos de enxofre
PIGE	Eletrodo de grafite impregnado com parafina
RSD	Desvio padrão relativo
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
SPE	Extração em fase sólida
SWV	Voltametria de onda quadrada, do inglês <i>Square wave voltammetry</i>
UV	Ultravioleta
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra alta eficiência
VIMP	Voltametria de micropartículas imobilizadas, do inglês <i>Voltammetry of immobilized microparticles</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.1.1 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)	22
3.1.1 Composição química dos CAPs	23
3.2 ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA O ESTUDO DOS CAPs	29
3.2.1 Método de Corbett, ASTM D 4124-01 e SARA	30
3.2.2 Método da permeação em gel (GPC)	32
3.2.3 Métodos de fracionamento do CAP para a especificação de enxofre	34
3.2.5 Espectroscopia de infravermelho como técnica instrumental na análise dos CAPs	38
3.3 PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO E PERFORMANCE DOS CAPS	42
3.3.1 Estufa de filme fino rotativo para envelhecimento de curto prazo	43
3.3.2 Vaso de pressão para envelhecimento a longo prazo	44
3.3.3 Envelhecimento por incidência de radiação UV	45
3.3.4 Performance dos CAPs	46
3.4 MECANISMOS ASSOCIADOS AO ENVELHECIMENTO E À COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CAPS	51
3.5 COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS	59
3.6 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS NA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS	63
3.6.1 Métodos cromatográficos	63
3.6.2 Métodos Eletroquímicos	70
3.7 TRATAMENTO DE MATRIZES COMPLEXAS E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS	78
4 MATERIAL E MÉTODOS	82
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	82
4.2 AMOSTRAS DE CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO	85
4.2.1 Separação de compostos saturados/aromáticos, tiofenos e sulfetos	86
4.2.2 Separação em asfaltenos e maltenos	89
4.3 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIAS ANALÍTICAS	90
4.3.1 Cromatografia Líquida de Ultra Alta eficiência (UHPLC) e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (APPI-MS/MS)	90
4.3.2 Efeito de matriz e avaliação de possíveis interferentes	91
4.3.3 Validação do método cromatográfico	92
4.3.3 Clean up das amostras utilizando extração em fase sólida de aminopropil	93

4.3.4 Voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso	95
4.3.5 Voltametria de micropartículas imobilizadas	95
4.3.6 Metodologias auxiliares para caracterização dos produtos gerados eletroquimicamente	97
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	99
5.1 OTIMIZAÇÃO DA IONIZAÇÃO E DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS POR APPI-MS/MS	100
5.2 OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS POR UHPLC-APPI-MS/MS.....	109
5.2.1 Avaliação do efeito de matriz e possíveis interferentes utilizando a APPI ...	115
5.2.2 Aplicação do método UHLC-APPI-MS/MS na caracterização de organosulfurados nas frações asfaltenos e maltenos de asfaltos brasileiros.....	117
5.3 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL EM MEIO NÃO AQUOSO PARA O MONITORAMENTO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS	124
5.4 ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ASFALTO UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE): ESCOLHA DE ADSORVENTES E PROCEDIMENTO DE VALIDAÇÃO.....	132
5.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS EM ESTADO SÓLIDO.....	138
5.5.1 Caracterização dos produtos dos processos de oxidação/redução.....	151
5.6 ESTUDO DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM MATRIZES ASFÁLTICAS POR VOLTAMETRIA DE MICROPARTÍCULAS IMOBILIZADAS.....	156
5.6.1 VIMP das amostras de CAP virgens.....	156
5.6.2 VIMP das amostras de CAP envelhecidas.....	159
5.7 CARACTERIZAÇÃO DE MARCADORES ORGANOSULFURADOS E SUAS TRANSFORMAÇÕES DURANTE OS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO NO ASFALTO.....	167
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	180
REFERÊNCIAS	184
APÊNDICES	194
APÊNDICE A	194
APÊNDICE B	195
APÊNDICE C	196
APÊNDICE D	197
APÊNDICE E	198
APÊNDICE F.....	199
APÊNDICE G	200
APÊNDICE H	201

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é um material betuminoso altamente complexo originado de forma natural ou da destilação do óleo cru de petróleo (LI et al., 2014), podendo conter em sua composição heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de metais como níquel e vanádio (BERNUCCI et al., 2010). O asfalto é um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados pelo homem, sendo a aplicação como ligante na pavimentação, um dos usos mais importantes desse material (PETERSEN, 2009; BERNUCCI et al., 2010).

Durante o tempo de vida dos pavimentos, os ligantes asfálticos sofrem diversos processos de envelhecimento associados as variações de temperatura, presença de oxigênio, radiação UV e umidade (REBELO; SOUSA; ABREU, 2014). Esses processos de envelhecimento podem levar a mudanças químicas na composição do asfalto e conseqüentemente alterações físicas que prejudicam a performance e certos parâmetros reológicos importantes do pavimento (PETERSEN, 2009; QIN et al., 2014). Dentre os processos de envelhecimento, a oxidação é o mais significativo e envolve principalmente as espécies sulfuradas presentes no ligante asfáltico (CARVALHO et al., 2015). As mudanças na composição química associadas a presença de compostos sulfurados, normalmente envolve a determinação de enxofre total em diferentes frações do asfalto (CARVALHO et al., 2016).

O enxofre é o heteroátomo mais abundante na matriz asfáltica podendo variar o seu teor entre 1 a 3% em amostras de asfaltos brasileiros (CARVALHO et al., 2015). O grande impacto da presença de espécies sulfuradas no asfalto tem sido relacionado a oxidação de sulfetos a espécies oxidadas de enxofre (GREEN; YU; PEARSON, 1993), podendo ocasionar um aumento na fração asfáltica, tornando o asfalto enrijecido e com uma menor durabilidade na pavimentação (QIN et al., 2014; CARVALHO et al., 2015). No entanto, outras reações de mesma magnitude que a oxidação podem ocasionar transformações nos compostos organosulfurados, sendo necessária a caracterização dessas espécies nas diferentes frações a fim de se obter uma melhor compreensão de tais mudanças.

Nesse contexto, o desenvolvimento e a utilização de metodologias que sejam capazes de determinar esses compostos nas matrizes asfálticas é bastante importante do ponto de vista analítico. Além disso, é necessário levar em

consideração a complexidade da matriz de asfalto e a presença de interferentes que tornam a especiação de compostos sulfurados um desafio, uma vez que a utilização de técnicas analíticas exige uma matriz com menos matéria orgânica, livre de interferentes e sem perda dos analitos de interesse.

Dentre as ferramentas analíticas disponíveis na literatura, os métodos cromatográficos são os preferidos para a identificação e caracterização de compostos organosulfurados em matrizes complexas derivadas do petróleo (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006; NIZIO; M^cGINITIE; HARYNUK, 2012). A cromatografia à gás acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) é uma técnica poderosa para a caracterização de compostos voláteis de enxofre. No entanto, essa técnica tem demonstrado algumas limitações na determinação de organosulfurados em petróleo principalmente devido a interferência causada por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (HEGAZI; ANDERSSON, 2007 (a); RUDZINSKI; RAY, 2005). Assim, a cromatografia líquida pode contornar esse problema e ser utilizada como técnica alternativa permitindo a determinação de compostos sulfurados menos voláteis nessas matrizes (RUDZINSKI; RAY 2005).

Além disso, os métodos eletroquímicos envolvendo a voltametria de pulso diferencial (DPV) em meio não-aquoso e a voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP) são bastante sensíveis e promissores na análise de compostos orgânicos em matrizes complexas (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2013). A DPV foi amplamente utilizada para a determinação de compostos sulfurados em matrizes de petróleo (DRUSHEL; MILLER, 1957), e, portanto, pode ser uma ferramenta interessante no monitoramento eletroquímico dessas espécies em matrizes asfálticas. Ademais, o comportamento eletroquímico em estado sólido de compostos organosulfurados utilizando VIMP pode fornecer informações importantes e estabelecer critérios eletroquímicos para a avaliação de amostras de CAP em estado sólido. A utilização dessa metodologia para esse fim não foi ainda relatada na literatura.

Dessa forma, a combinação de metodologias de separação e eletroquímicas para a identificação de compostos sulfurados como marcadores das mudanças químicas e físicas do asfalto, pode ser de grande utilidade fornecendo informações importantes sobre os processos de envelhecimento associados a essas espécies no asfalto. A caracterização dessas espécies pode significar o passo inicial para a melhoria do desempenho do asfalto nas diversas aplicações.

Dentro dessa problemática é possível elencar algumas perguntas de caráter científico a serem respondidas ao final dessa tese de doutorado:

1) Quais as condições cromatográficas para a determinação de compostos organosulfurados por Cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas do tipo tandem (UHPLC-MS/MS)?

2) Como a matriz de asfalto de petróleo afeta a determinação desses compostos por UHPLC-MS/MS?

3) Qual o método apropriado para limpeza e preparo da amostra para determinações analíticas em asfalto?

4) Como a voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso pode auxiliar no monitoramento dos compostos organosulfurados nas matrizes asfálticas?

5) Como o comportamento eletroquímico dos compostos organosulfurados em estado sólido representa as amostras de asfalto utilizando a voltametria de micropartículas imobilizadas?

6) Quais os principais compostos de enxofre marcadores dos processos de envelhecimento das matrizes asfálticas brasileiras?

7) Que transformações ocorrem na distribuição e especiação dos compostos organosulfurados com o envelhecimento da matriz sob ação da radiação UV e elevadas temperaturas e pressão?

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A complexidade da matriz de asfalto tem como consequência a necessidade de um estudo aprofundado de sua composição, a fim de se entender as principais transformações associadas aos processos de envelhecimento aos quais essa matriz é submetida ao longo de sua vida útil. Tendo em vista os aspectos relacionados às mudanças químicas e físicas do asfalto, esse trabalho tem como objetivo geral a compreensão do envolvimento de espécies organosulfuradas nesses processos, bem como a determinação de possíveis marcadores químicos (tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas). Para isso, técnicas analíticas como, a cromatografia e a voltametria devem ser utilizadas na caracterização das espécies majoritárias na matriz e para compreensão dos processos reacionais envolvendo essas espécies no cimento asfáltico de petróleo. Ademais, levando em consideração a infinidade de compostos organosulfurados presentes no asfalto, a utilização de compostos sintéticos disponíveis comercialmente (compostos modelo) é objetivada, visando uma forma mais realista para a interpretação dos fenômenos qualitativos e quantitativos no asfalto.

2.1.1 Objetivos Específicos

I) Desenvolver e validar um método de separação utilizando Cromatografia Líquida de ultra alta eficiência com detecção por espectrometria de massas do tipo tandem (UHPLC-MS/MS) para a determinação de 16 organosulfurados (compostos modelo) em matrizes asfálticas.

II) Avaliar o efeito de matriz na determinação desses analitos e os possíveis interferentes presentes no asfalto.

III) Desenvolver e aplicar um método de preparo e limpeza da amostra para a determinação dos compostos organosulfurados nas matrizes asfálticas, visando a diminuição da matéria orgânica na matriz, através do monitoramento eletroquímico das amostras por voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso.

IV) Aplicar o método de limpeza e de caracterização (UHPLC-MS/MS) em amostras de asfalto brasileiro virgens e envelhecidas por três diferentes métodos de envelhecimento forçado (PAV, RTFOT e SUNTEST).

V) Avaliar a distribuição dos compostos modelo nas diferentes frações do cimento asfáltico de petróleo e as mudanças nessa distribuição após o envelhecimento.

VI) Avaliar o comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre (tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas) e das amostras de asfalto em estado sólido por voltametria de micropartículas imobilizadas (VIMP) utilizando eletrodo de grafite impregnado com parafina (PIGE).

VII) Avaliar a relação entre a presença dos compostos sulfurados (como marcadores químicos) nas matrizes brasileiras e os processos de envelhecimento estudados a fim de se compreender os mecanismos envolvidos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)

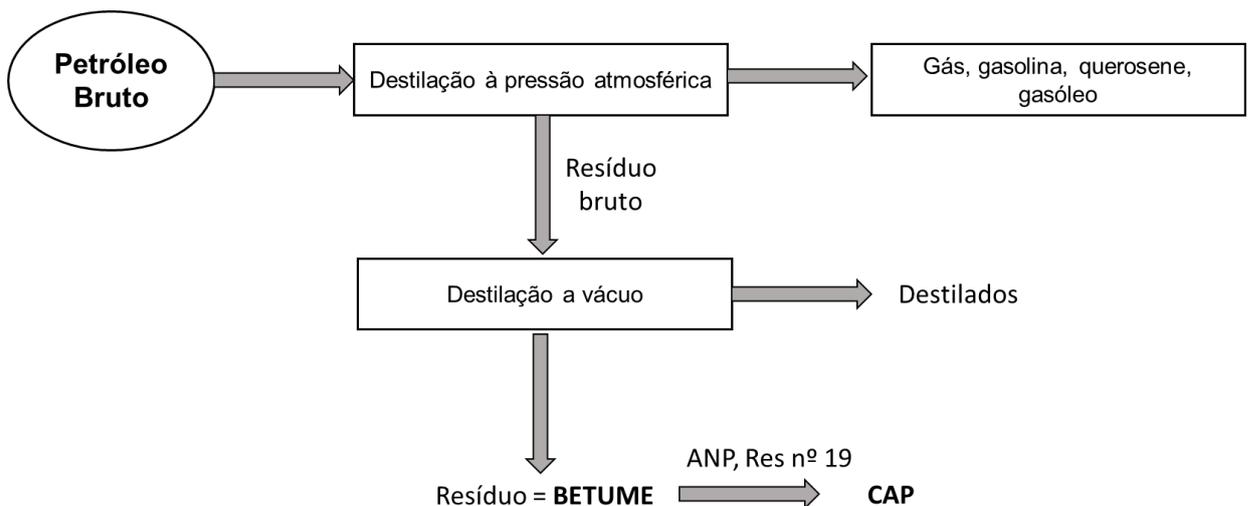
O asfalto é denominado uma mistura de hidrocarbonetos derivados do petróleo de forma natural, por desasfaltação ou por destilação, cujo componente principal é o betume (PETERSEN, 2009). Na maioria dos países, o asfalto tem sido amplamente utilizado como ligante na pavimentação, sendo que no Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico (BERNUCCI et al., 2010). Algumas das razões que justificam o uso intenso do asfalto como ligante na pavimentação é a forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável. Além disso, um dos problemas mais comuns que reduz a vida útil dos pavimentos é a perda de aderência devido a infiltração de água entre os agregados e o ligante (REBELO; SOUSA; ABREU, 2014). Dessa forma, a utilização do asfalto como ligante na pavimentação contorna esse problema, uma vez que é impermeável e resistente à ação da maioria dos ácidos, bases e sais (BERNUCCI et al., 2010).

Na literatura é possível encontrar as terminologias “asfalto” e “betume” para se referir ao ligante asfáltico. No entanto, quando o asfalto se enquadra em uma determinada classificação particular, emitida pela Agência Nacional do Petróleo, que em geral baseia-se em propriedades físicas que pretendem assegurar o bom desempenho do material, ele passa a ser denominado *cimento asfáltico de petróleo* (CAP) (BERNUCCI et al., 2010). Durante muito tempo, o cimento asfáltico foi encontrado de forma “natural” em muitos lugares do mundo, sendo proveniente de “lagos” formados a partir de depósitos de petróleo que migraram para a superfície e após muitos processos naturais de perda e volatilização resultaram em um material betuminoso (REDELIUS; SOENEN, 2015). Contudo, somente após o início da produção do cimento asfáltico a partir da destilação do óleo cru de petróleo (início do século XX), é que o asfalto se tornou amplamente utilizado na pavimentação, paralelamente ao aumento da necessidade de rodovias em boas condições e o crescimento do uso de carros (REBELO; SOUSA; ABREU, 2014).

No Brasil, as refinarias de petróleo produtoras de asfalto obtêm esse produto através de destilação sob pressão atmosférica e a vácuo. Na destilação sob pressão

atmosférica são separadas as frações mais leves, como o GLP, nafta, querosene e gasóleo, das mais pesadas. Posteriormente, as frações mais pesadas são submetidas à destilação a vácuo e o resíduo dessa destilação, se enquadrado nas especificações da Agência Nacional de Petróleo (ANP), passa a ser classificado como CAP (ANP, 2005; CRAVO, 2016). O esquema da Figura 1 apresenta de maneira geral e resumida a obtenção do asfalto ou betume.

Figura 1 - Obtenção do cimento asfáltico de petróleo a partir da destilação do óleo cru.



Fonte: (Adaptado de EL BEZE, 2008)

Dependendo das condições de uso e das propriedades procuradas, o betume pode ser usado puro ou combinado com outros componentes. Existem também betumes fluidizados (adição de solventes), betumes fluxados (mistura de betume e óleos de carvão e derivados de petróleo) e betumes modificados por adição de polímeros (EL BEZE, 2008).

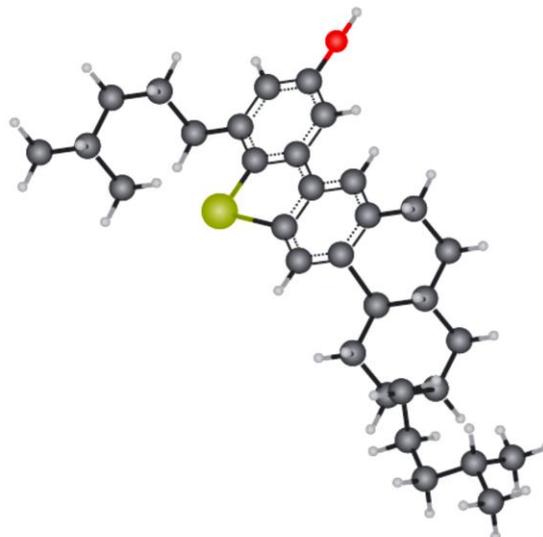
3.1.1 Composição química dos CAPs

O asfalto apresenta-se como um material sólido, de coloração preta e com características viscoeláticas, sendo que acima de 100°C pode apresentar-se em estado líquido (EL BEZE, 2008; CRAVO, 2016). A composição química dos CAPs é bastante complexa e cerca de 5 a 10% de sua constituição é formada por heteroátomos (BERNUCCI et al., 2010), tais como N, O e S e alguns metais como, Ni, V e Fe (REDELIUS; SOENEN, 2015).

As propriedades físicas e químicas, bem como a performance do pavimento asfáltico estão diretamente ligadas à composição da matriz. Os fatores mais importantes para entender a relação entre a química do asfalto e suas propriedades físicas são as interações moleculares. Muitos trabalhos têm sido publicados para identificar a forte associação de grupos funcionais polares no asfalto e a caracterização das forças de associação dessas moléculas, que estão presentes de forma natural na composição do asfalto ou são formadas por reações de oxidação (PETERSEN, 2009; REDELIUS; SOENEN, 2015).

De maneira geral, o asfalto é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de estruturas químicas complexas contendo diferentes unidades como, ramificações saturadas e insaturadas, anéis naftênicos saturados e insaturados, anéis aromáticos condensados, além de heteroátomos, como já citados anteriormente (EL BEZE, 2008; CRAVO, 2016). Dessa forma, a composição do asfalto inclui milhões de moléculas orgânicas de diferente polaridade e peso molecular. As propriedades físicas, químicas e mecânicas são governadas, em parte, pelo balanço de espécies polares e não polares, e espécies de alto e baixo peso molecular (LI; GREENFIELD, 2014). A figura 2 exemplifica uma molécula hipotética presente no betume. O tamanho é grande o suficiente para apresentar um ponto de ebulição acima do destilado mais pesado, e contém enxofre em uma estrutura tiofênica, o qual é a estrutura mais comum para o enxofre baseado em moléculas heterocíclicas (na representação, átomo de coloração amarela) (REDELIUS; SOENEN, 2015).

Figura 2 - Molécula hipotética presente no asfalto.



Fonte: (Adaptado de REDELIUS e SOENEN, 2015)

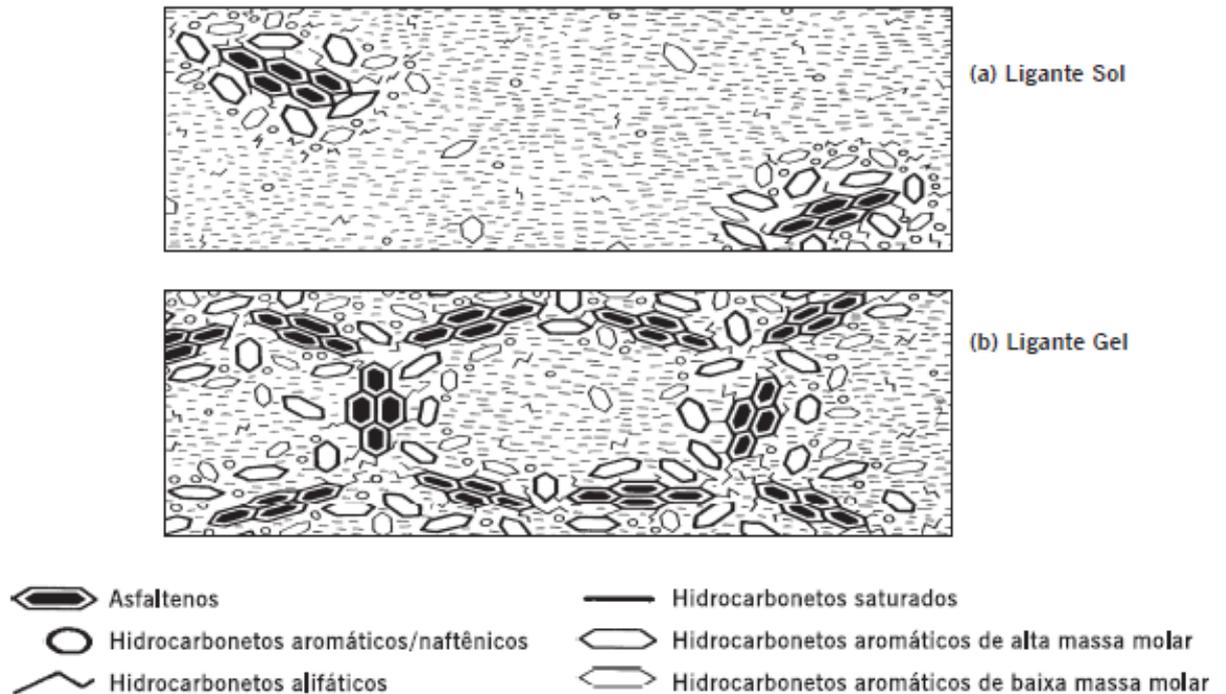
Existem diferentes tipos de interações moleculares, mas para o propósito do betume, o qual consiste predominantemente de hidrocarbonetos apolares, as interações dispersivas de London são dominantes (ISRAELACHVIL, 2011 *apud* REDELIUS; SOENEN, 2015). Em uma menor proporção, as interações polares e ligações de hidrogênio também podem ocorrer entre as moléculas do asfalto (MICHALICA et al., 2008).

Segundo Yen, Ederman e Pollack (1961), o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos em óleos saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem como agentes peptizantes. Os saturados e aromáticos são genericamente chamados de maltenos, e as resinas são como micelas. Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal. Um coloide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância (LEITE, 1999). A razão entre os asfaltenos e os outros componentes tem um efeito significativo nas propriedades viscoelásticas dos betumes. Essa definição ainda é aceita, sendo os asfaltenos a fração mais complexa e com elevada polaridade, contribuindo fortemente para a viscosidade do asfalto (LI; GREENFIELD, 2014; REDELIUS, 2004).

Os asfaltenos são aglomerados de compostos polares ou polarizáveis formados por associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas, sendo sólidos amorfos pretos ou marrons (LEITE, 1999; READ; HUNTER, 2003). As resinas são solúveis em n-heptano, sendo compostos de hidrogênio e carbono com pequena proporção de oxigênio, enxofre e nitrogênio. As proporções de resinas e asfaltenos governam o comportamento como solução (Sol) ou gelatina (Gel) do CAP (BERNUCCI et al., 2010). Em presença de quantidades suficiente de resina e aromáticos, os asfaltenos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligantes do tipo Sol. Porém, se as frações não estão bem balanceadas, há formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos que resultam em ligantes de comportamento do tipo Gel. Em outras palavras, a estrutura tipo SOL é uma suspensão diluída de asfaltenos num ambiente altamente estruturado pelas resinas. Neste caso, não há interação entre os asfaltenos e a estrutura apresenta características de um líquido Newtoniano. Esta estrutura ocorre na fase maltênica do ligante rica em aromáticos quando a concentração e a massa molar dos asfaltenos são baixas (EL BEZE, 2008; CRAVO, 2016). O comportamento não-newtoniano é originado da estrutura GEL devido a

ampla interconexão das micelas de asfaltenos (LESUEUR, 2009). A figura 3 apresenta uma representação do ligante asfáltico comportando-se como Sol (a) e Gel (b).

Figura 3 - Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel.



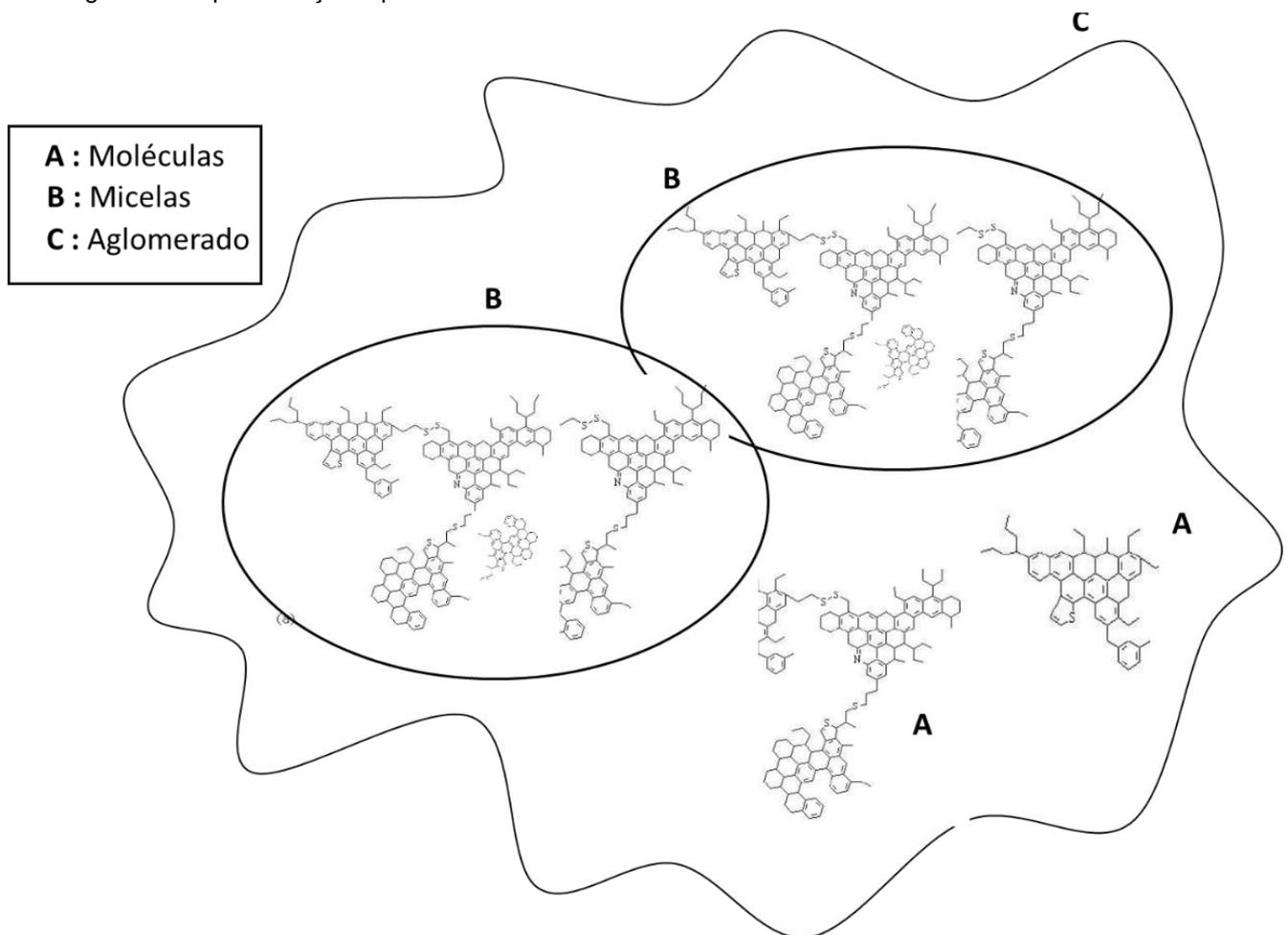
Fonte: (Adaptado de BERNUCCI, et al. 2010)

O modelo estrutural de Yen, Ederman e Pollack (1961) não está limitado à formação de micelas, também admite a possibilidade de criar estruturas de complexos formados pela associação de várias micelas que são verdadeiros aglomerados. A formação destes aglomerados está ligada a interações intermoleculares e a coesão do conjunto das micelas é assegurada pelas interações entre elétrons π das áreas de anéis aromáticos condensados (EL BEZE, 2008; CRAVO, 2016). Uma representação hipotética desses aglomerados é mostrada na Figura 4.

Para estimar o comportamento SOL-GEL dos ligantes asfálticos, Gaestel e colaboradores desenvolveram um índice de instabilidade coloidal (I_c) calculado a partir da razão entre a soma do teor de asfaltenos e saturados pelo teor de resinas e aromáticos. Esse índice geralmente varia de 0,5 a 2,7, sendo que um asfalto com $I_c > 1,2$ apresenta um caráter do tipo GEL e um asfalto com típico caráter SOL normalmente apresenta $I_c < 0,7$ (LESUEUR, 2009). Além disso, observações da

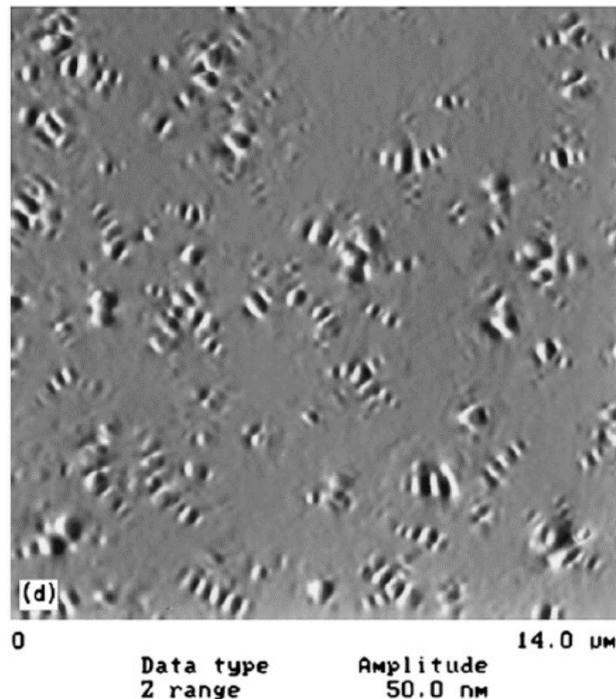
estrutura do betume podem ser investigadas por Microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*), Microscopia de varredura eletrônica (SEM, do inglês *scanning electron microscopy*) ou por Microscopia de varredura confocal a laser (CLSM, do inglês *confocal laser-scanning microscopy*) (LESUEUR, 2009). A Figura 5 apresenta a observação da estrutura de um betume do tipo gel por AFM onde são notadas as estruturas, conforme observado no modelo da Figura 4.

Figura 4 - Representação hipotética da macroestrutura de asfaltenos.



Fonte: (Autor: Adaptado de YEN, 1972 apud El BEZE, 2008.)

Figura 5 - Observação de um betume tipo GEL por AFM.



Fonte: (Adaptado de Lesueur, 2009)

Esse modelo estrutural tem sido contestado pelo SHRP (*Strategic Highway Research Program*), onde por meio de técnicas de análise de infravermelho e cromatografia de troca iônica, foi identificado a presença de substâncias anfóteras, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos. Dessa forma, o modelo estrutural do programa SHRP não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não polares (BERNUCCI et al., 2010). Além disso, o programa SHRP propõe que as forças intra e intermoleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Com o aumento da temperatura, ou ação de forças cisalhantes, ocorre destruição destas interações e consequente redução da elasticidade e aumento de suas características viscosas (CRAVO, 2016; SILVA, 2005).

3.2 ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA O ESTUDO DOS CAPs

A diversidade de moléculas presentes no asfalto torna a determinação exata da sua composição química uma tarefa extremamente complexa do ponto de vista analítico. Alguns autores assumem que apenas conhecendo a composição química do asfalto, se é capaz de prever a performance dessa matriz como um material de construção, bem como suas especificações como um “bom” asfalto (REDELIUS; SOENEN, 2015). Assim, para a caracterização dos constituintes do asfalto, é necessária uma abordagem reducionista, fracionando o asfalto em famílias de acordo com diferentes estratégias analíticas. A base dos métodos de separação do asfalto em frações é a utilização de uma propriedade fundamental dos sistemas coloidais, que é a destruição de sua estabilidade pela eliminação da camada de proteção das micelas, o que faz com que elas se associem e precipitem pela ação da gravidade (CRAVO, 2016). Uma vez separada a fase micelar (asfaltenos) e a fase intermicelar (maltenos), esta fica solúvel no solvente usado, sendo então fracionada em subgrupos por diferença de reatividade química ou por cromatografia (SANT’ANA, 2015).

O princípio por trás da investigação da composição química é a relação da composição com os parâmetros de performance do ligante. Os métodos empregados podem ser convenientemente agrupados em algumas categorias como, (i) fracionamento por precipitação, (ii) fracionamento por destilação, (iii) separação por técnicas cromatográficas, (iv) análise química usando técnicas espectrométricas (infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética, fluorescência de raios-X, emissão e ativação neutrônica), titrimetria, técnicas gravimétricas e análises elementares; e (v) análise de peso molecular por espectrometria de massas, osmometria de pressão de vapor e cromatografia de exclusão por tamanho (SPEIGHT, 2015). As técnicas analíticas como espectroscopia UV, infravermelho, ressonância magnética nuclear ou espectrometria de massas fornecem informações substanciais sobre a composição química dos asfaltos. A maioria dos asfaltos fornecem espectros mais ou menos idênticos e nenhuma correlação entre as propriedades físicas e algum grupo funcional em particular é fornecida com as técnicas acima. A única técnica que tem sido frequentemente utilizada para isso é o infravermelho (IV), o qual permite a identificação de carbonilas e sulfóxidos formados durante o envelhecimento (REDELIUS; SOENEN, 2015).

Abaixo, são revisados os métodos clássicos de fracionamento do CAP levando em consideração aspectos como solubilidade, carga, polaridade e tamanho das moléculas.

3.2.1 Método de Corbett, ASTM D 4124-01 e SARA

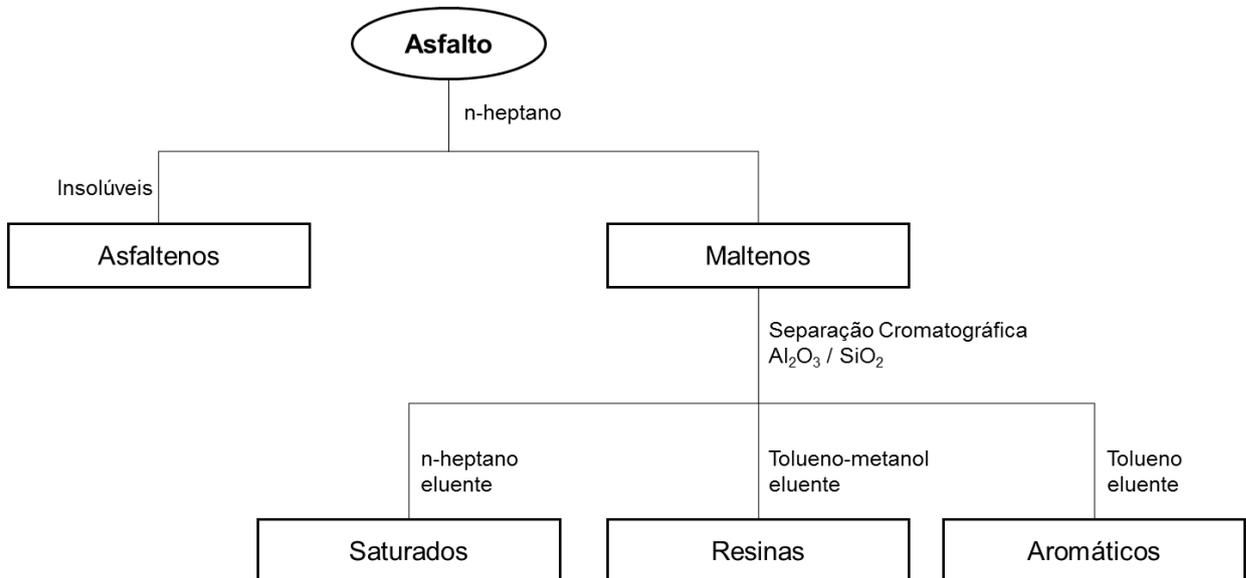
A funcionalidade das moléculas no asfalto permite uma classificação em diferentes classes que variam em polaridade, aromaticidade, saturação e tamanho. Classes específicas como asfaltenos, aromáticos polares, naftenos aromáticos e saturados, podem ser fisicamente separados através de adsorção e desorção seletiva pelo método de Corbett, 1969. Essa metodologia é a mais clássica utilizada para o fracionamento do asfalto. Para o desenvolvimento desse método, o autor utilizou asfaltos venezuelanos a fim de avaliar a distribuição dos componentes genéricos dessa matriz. Após a separação das frações, é utilizado um método densimétrico para caracterizar quimicamente cada componente e para dar suporte a essa classificação genérica (CORBETT, 1969).

Esse método foi atualizado e normalizado pela ASTM D 4124-01, onde os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano, e os outros constituintes, englobados na designação de maltenos, são solúveis no n-heptano e separados por cromatografia de adsorção (BERNUCCI, et al.2010). De acordo com a ASTM, os nafteno-aromáticos são designados como o material adsorvido na alumina F-20 calcinada na presença de n-heptano e eluída com tolueno. A fração polar-aromáticos é o material eluído da alumina, após a remoção dos saturados e dos nafteno-aromáticos, usando tolueno e tricloroacetileno como eluentes. Já a fração saturados é o material que, na percolação em n-heptano não é adsorvido na alumina F-20 calcinada, nas condições especificadas (ASTM D 4124, 2001). Esse método de fracionamento do CAP também é conhecido na Europa como método SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos).

No fracionamento SARA e ASTM D 4124 a separação de asfaltenos por n-heptano é seguida de adsorção dos maltenos em alumina e subsequente desorção com solventes de polaridade crescente, separando-os em saturados, nafteno-aromáticos e polar-aromáticos (ASHOORI, et al., 2017; SANT'ANA, 2015), conforme

demonstrado no esquema da Figura 6. No trabalho original de Corbett (1969), a eluição das frações era realizada com benzeno, no entanto devido a toxicidade desse solvente ele tem sido substituído por tolueno.

Figura 6 - Esquema da separação do asfalto pelo método SARA, segundo Corbett (1961).



Fonte: (Adaptado de SILVA, 2005.)

Claussen (2013), adaptou o método da ASTM D 4124 para fracionamento de CAP brasileiro apenas em asfaltenos e maltenos, não prosseguindo a separação dos maltenos em saturados, aromáticos e resinas. Com a separação do asfalto nessas duas frações, foi possível a avaliação do enxofre total e a distribuição desse heteroátomo após processos de envelhecimento nas diferentes frações (CARVALHO et al., 2015).

Diversas variações podem ser encontradas na literatura para a separação do asfalto em asfaltenos e maltenos, como por exemplo o método de Schweyer e Traxler, método da sílica Gel e método de Rostler e Sternberg (1949) (SANT'ANA, 2015). Nesse último método, ainda é possível obter moléculas nitrogenadas, acidafinas I e II e hidrocarbonetos saturados ou parafinas a partir da separação da fração maltênica.

El beze (2008) utilizou o método de IATROSCAN que consiste em um método de cromatografia de camada fina (TLC) com detecção por ionização em chama (FID) para a determinação das frações SARA. O princípio do método de IATROSCAN consiste em colocar uma pequena quantidade de amostra em uma coluna limpa e ativada de sílica ou alumina. As camadas finas são eluídas utilizando diferentes

solventes como fase móvel como por exemplo: heptano, tolueno/n-heptano e metanol/diclorometano (KARLSEN; LARTER, 1991; WAN; WATERS; WOLEVER, 1992). Esses solventes são utilizados para eluir primeiro os saturados, depois aromáticos e resinas. A fração mais polar (asfaltenos) fica retida na coluna. A ideia da utilização desses métodos de fracionamento é sempre a mesma: avaliar a evolução das proporções das diferentes frações e caracterizar as mudanças ocasionadas após os processos de envelhecimento. No entanto, o método de IATROSCAN apresenta algumas desvantagens como, fatores de respostas variáveis para a fração polar, quantidades relativamente altas de compostos polares retidos na coluna e agrupamento de compostos aromáticos que acabam se comportando como resinas durante a separação (MASSON; PRICE; COLLINS, 2001).

Recentemente, um método de separação automatizada baseada na solubilidade de asfaltenos foi desenvolvido por Schabron e Rovani (2010). Ainda que o método não envolva cromatografia, os autores utilizam um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) para obtenção das frações. Após uma injeção de 2 mg do óleo cru, os asfaltenos precipitam em uma coluna empacotada de politetrafluoroetileno (PTFE) em um excesso de heptano. Os asfaltenos são seletivamente dissolvidos com solventes mais polares. Usando o determinador de asfaltenos (*asphaltene determinator*, AD) acoplado ao HPLC, os maltenos são então separados nas frações SAR fornecendo um sistema inteiramente automático para a separação SAR-AD (SHABRON; ROVANI; SANDERSON, 2010). Após o desenvolvimento do método utilizando óleo cru, os autores aplicaram à caracterização de asfaltos (BOYSEN; SCHABRON, 2013)

3.2.2 Método da permeação em gel (GPC)

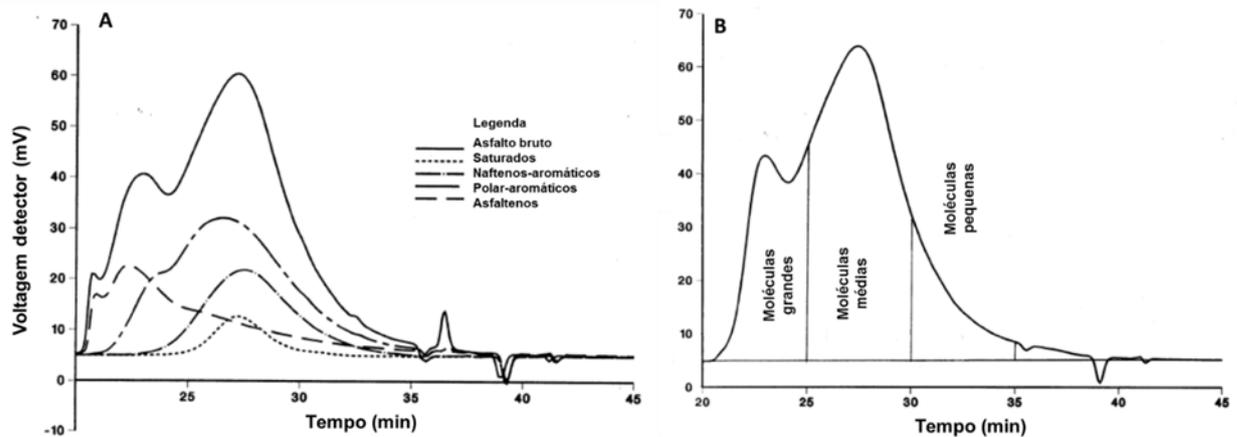
O fracionamento do asfalto utilizando cromatografia com permeação em gel (GPC) foi desenvolvido pela primeira vez por Altgelt, 1965. Nesse trabalho, o autor avaliou as curvas de eluição de três cimentos e suas frações asfálticas e maltênicas. O formato das curvas e a determinação dos pesos moleculares nas frações eluídas demonstraram um fracionamento bastante eficiente com variações na distribuição do peso molecular dos diferentes asfaltos. Além disso, Altgelt (1965) coloca que o fracionamento dos asfaltos por precipitação com solventes é menos efetivo do que a

GPC, quando sobrepostos as curvas das frações de asfaltenos e maltenos de um asfalto.

Da mesma forma, Glover e colaboradores (1987) desenvolveram uma metodologia utilizando cromatografia com permeação em gel para separar por tamanho os constituintes do CAP diluídos em solvente. Em relação aos métodos de GPC prévios a esse, os autores relacionaram o desempenho do asfalto com os resultados da cromatografia de exclusão por tamanho levando em consideração as associações e aglomerações das moléculas através da utilização de um asfalto padrão, uma vez que a associação é uma característica dos asfaltos que estão relacionadas ao desempenho (GLOVER et al., 1987).

O método foi regulamentado pela ASTM D 3953 e apresenta como fundamento geral a separação dos constituintes através do tamanho molecular, onde moléculas menores são retidas por mais tempo no interior do gel entrando no meio poroso da coluna; as moléculas maiores não conseguem entrar nos poros e são liberadas, possibilitando a separação (SANT'ANA, 2015). A análise é feita por comparação dos cromatogramas, como mostrado na Figura 7. Na figura 7a, é possível observar o cromatograma para o asfalto bruto e para as diferentes frações obtidas previamente pelo método de Corbett (1969). A figura 7b demonstra as moléculas separadas por tamanho. O método pode avaliar a evolução do envelhecimento do asfalto, pois comparativamente acompanha o crescimento das moléculas. Ademais, as frações obtidas por GPC podem ser correlacionadas com parâmetros reológicos dos CAPs, uma vez que durante o envelhecimento ocorre uma condensação de moléculas do asfalto que resultam em um aumento no tamanho das moléculas (REDELIUS; SOENEN, 2015).

Figura 7 - Cromatograma de uma amostra de asfalto e suas frações (a) por Cromatografia com permeação em gel. Eluição das moléculas por tamanho (b).



Fonte: (Adaptado de GLOVER e colaboradores, 1987)

3.2.3 Métodos de fracionamento do CAP para a especificação de enxofre

Um aprofundamento na compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de envelhecimento das matrizes asfálticas, exige uma caracterização mais específica de compostos que estejam vinculados diretamente a esses processos. Os métodos de fracionamento do tipo SARA, não fornecem mais informações além das que já se encontram no senso comum entre os pesquisadores da química do asfalto. Dessa forma, a investigação do envolvimento de espécies heteroatômicas e suas transformações associadas às mudanças no CAP parece preencher lacunas em relação a essa temática.

Dentre os heteroátomos presentes nas moléculas de asfalto, o enxofre está diretamente ligado aos processos de oxidação, como já mencionado anteriormente. Nesse contexto, alguns autores como Payzant, Mojelsky e Strausz (1989) e Green e colaboradores (1993) desenvolveram metodologias para o fracionamento do CAP a fim de se estudar as transformações químicas envolvendo classes específicas de compostos de enxofre, como tiofenos, sulfetos e sulfóxidos. O princípio dessas metodologias é descrito a seguir.

- Método de oxirredução/adsorção de Payzant

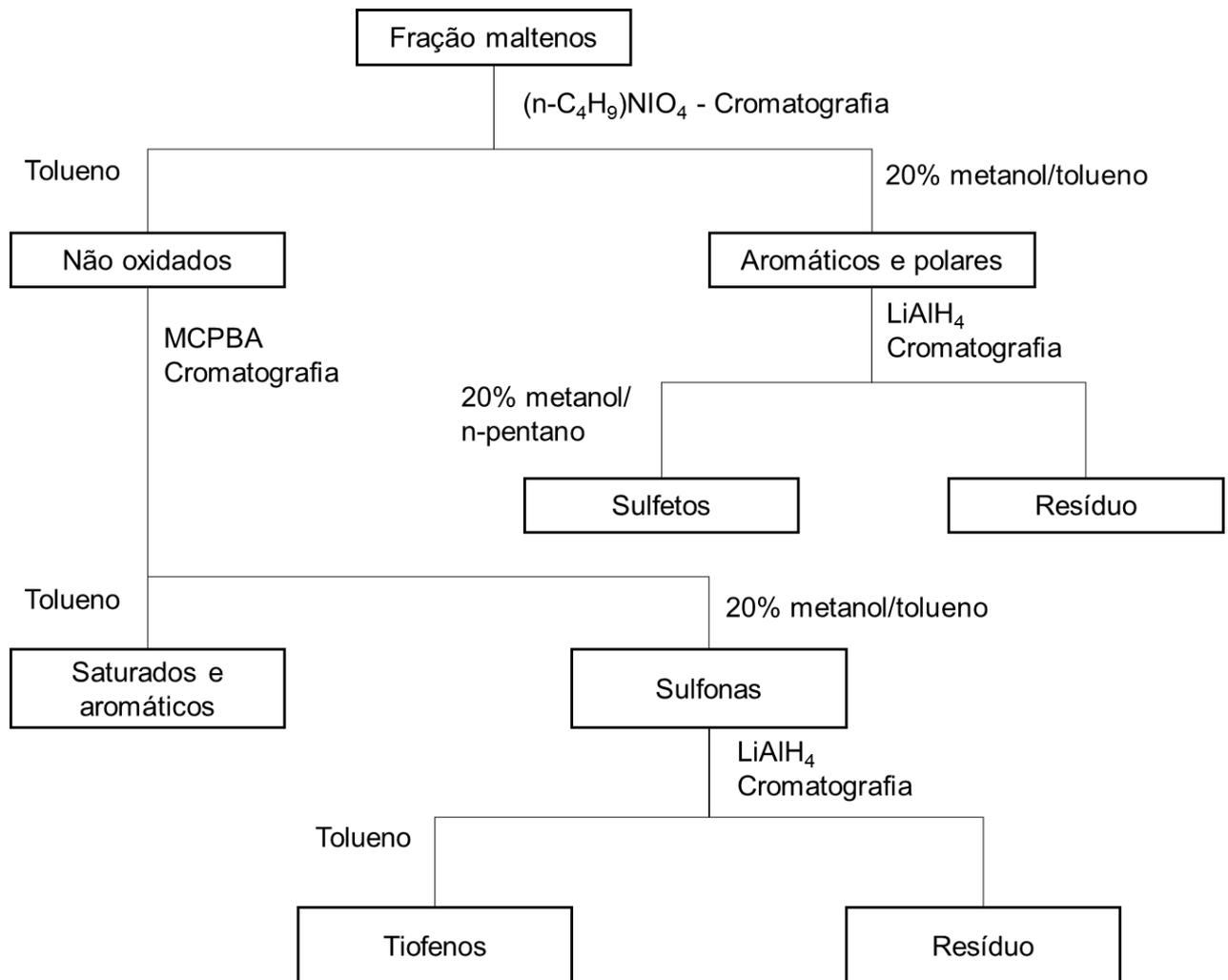
Para caracterizar a distribuição por número de carbono e estrutura dos vários sulfetos e tiofenos presentes no asfalto, é necessário isolar esses analitos da matriz.

Payzant, Mojelsky e Strausz (1989) descreveram uma metodologia para isolar esses compostos baseado na habilidade de oxidar seletivamente o átomo de enxofre no sulfeto ou tiofeno.

Em um primeiro momento o asfalto é refluxado com periodato de tetrabutílamônio, metanol e tolueno e a fase orgânica é adicionada a uma coluna de sílica gel para separação dos compostos polares e sulfóxidos e compostos não oxidados. A fração de polares e sulfóxidos sofre redução com hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) para a obtenção dos sulfetos alifáticos através de separação em coluna cromatográfica contendo sílica gel. A fração dos compostos não oxidados é tratada com ácido m-cloroperbenzoico (MCPBA) e adicionada a coluna cromatográfica para a separação das fases aromáticos e saturados e sulfonas. Nessa etapa ocorre a oxidação dos tiofenos a sulfonas para o isolamento desses compostos e posterior redução da fração sulfonas com hidreto de alumínio e lítio para reestabelecer os compostos tiofênicos. O método foi aplicado para a fração maltênica do óleo cru do mediterrâneo na Espanha e está resumido no esquema da Figura 8.

Recentemente, esse método foi adaptado para a especiação de enxofre em asfaltos brasileiros submetidos a processos de envelhecimento a curto e longo prazo. O enxofre total das frações isoladas foi determinado utilizando a ASTM D 1552. Os resultados demonstram uma diminuição do enxofre da fração tiofênica seguida de um aumento no percentual da fração sulfetos alifáticos e aromáticos saturados após os métodos RTFOT e RTFOT/PAV (CARVALHO et al., 2016).

Figura 8 - Diagrama para o isolamento de sulfetos e tiofenos do óleo cru.



Fonte: (Adaptado de PAYZANT, MOJELSKY e STRAUZ, 1989.).

- Método do Green

Outro método de isolamento de compostos de enxofre baseia-se na cromatografia líquida de troca-iônica em meio não aquoso (NIELC, do inglês *Nonaqueous Ion Exchange liquid chromatography*) e foi desenvolvido por Green e colaboradores (1984) para o fracionamento de asfaltos venezuelanos. Esse método relaciona a obtenção das frações com a polaridade das resinas de troca iônica utilizadas e consequente separação dos compostos de enxofre.

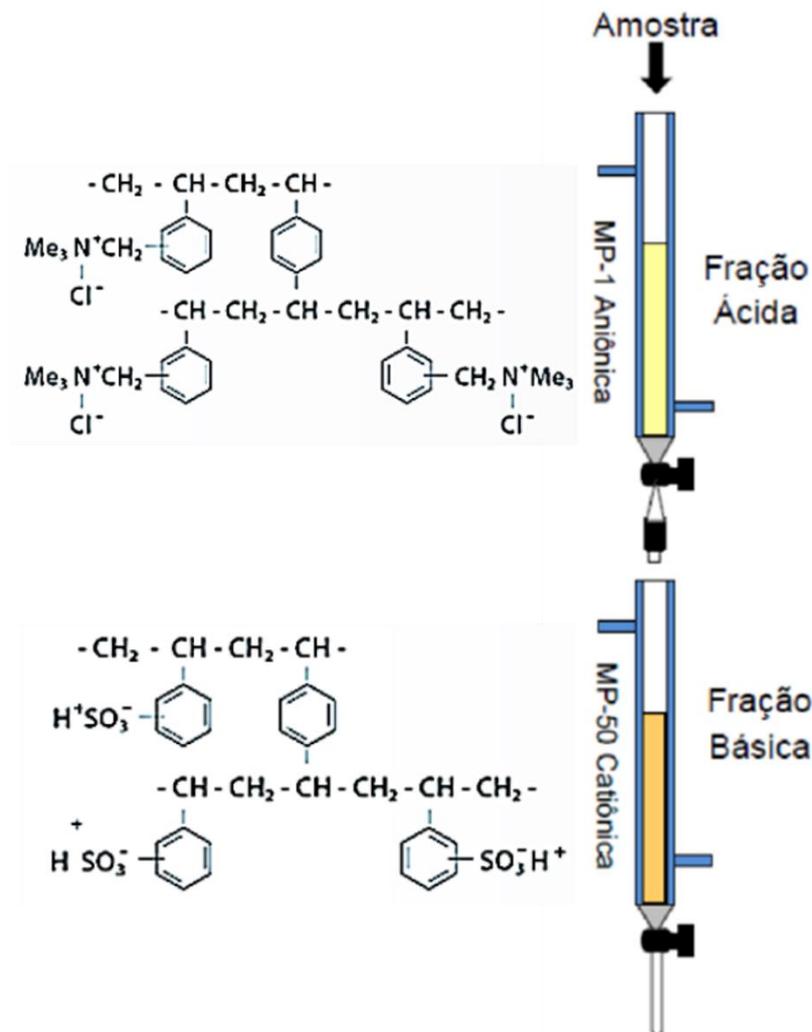
Em um primeiro momento a amostra é introduzida em uma coluna contendo uma resina do tipo MP-1 aniônica onde os compostos ácidos ficam retidos, como por

exemplo sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos, tiofenos, mercaptanas e ácidos sulfônicos. O conteúdo que passa através da coluna é então inserido em uma segunda coluna contendo uma resina do tipo MP-50 catiônica para a obtenção da fração básica que pode conter sulfóxidos, sulfetos alifáticos e aromáticos e tiofenos. O conteúdo que passa por essa coluna e não interage com as resinas é considerada a fração neutra. O esquema ilustrativo do método é mostrado na Figura 9.

O método de Green e colaboradores (1984) associado a separação das frações maltenos e asfaltenos foi aplicado por Carvalho e colaboradores (2015) a asfaltos brasileiros para a avaliação da distribuição do enxofre total nas diferentes frações. Os resultados demonstraram que a fração asfáltica de asfaltos brasileiros apresentam um elevado teor de compostos polares atribuídos ao caráter ácido e básico de espécies de enxofre. Além disso, o envelhecimento das amostras levou a um aumento do enxofre total das frações mais reativas (ácida e básica), sendo possível o desenvolvimento de um índice de reatividade para os asfaltos brasileiros, a fim de classificar as amostras quanto a susceptibilidade ao envelhecimento. No entanto, os autores demonstram que um elevado teor de enxofre total nas frações não implica necessariamente em um maior índice de reatividade ou susceptibilidade ao envelhecimento (CARVALHO, et al., 2015).

Da mesma forma, Claussen (2017) adaptou a metodologia proposta por Green e colaboradores (1984) para a determinação de HPAs e seus derivados (nitrogenados e oxigenados) e metais (Ni e V) nas respectivas frações de CAP brasileiro virgem e envelhecido por LC-MS/MS.

Figura 9 - Ilustração das colunas contendo resinas de troca iônica para a separação de compostos de enxofre utilizadas por Green e colaboradores (1984).



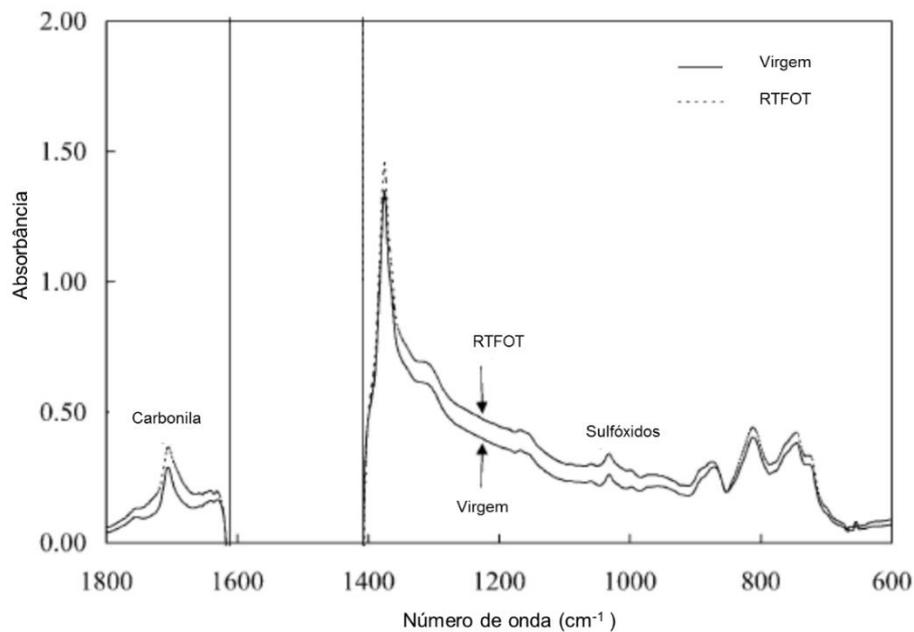
Fonte: (Adaptado de CLAUSSEN, 2013 e SANT'ANA, 2015.)

3.2.5 Espectroscopia de infravermelho como técnica instrumental na análise dos CAPs

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared*) tem sido aliada às técnicas de fracionamento para caracterização química de ligantes asfálticos (GREEN; YU; PEARSON, 1993; GUERN et al., 2010; LU; ISACSSON, 2002; ZHANG et al., 2011). O uso da FTIR permite o estudo dos efeitos do envelhecimento através das mudanças observadas no espectro resultante das matrizes asfálticas. Esse estudo é centrado principalmente na caracterização das bandas das funções carbonila e sulfóxidos (GUERN et al., 2010).

A carbonila fornece um pico de absorção nos espectros de IV na região entre 1750 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C=O. Já o grupamento sulfóxido apresenta uma banda de absorção em torno de 1040 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações S=O. Um espectro de infravermelho típico da caracterização química de asfaltos é mostrado na Figura 10.

Figura 10 - Efeito do envelhecimento no espectro de infravermelho de amostras de asfalto.



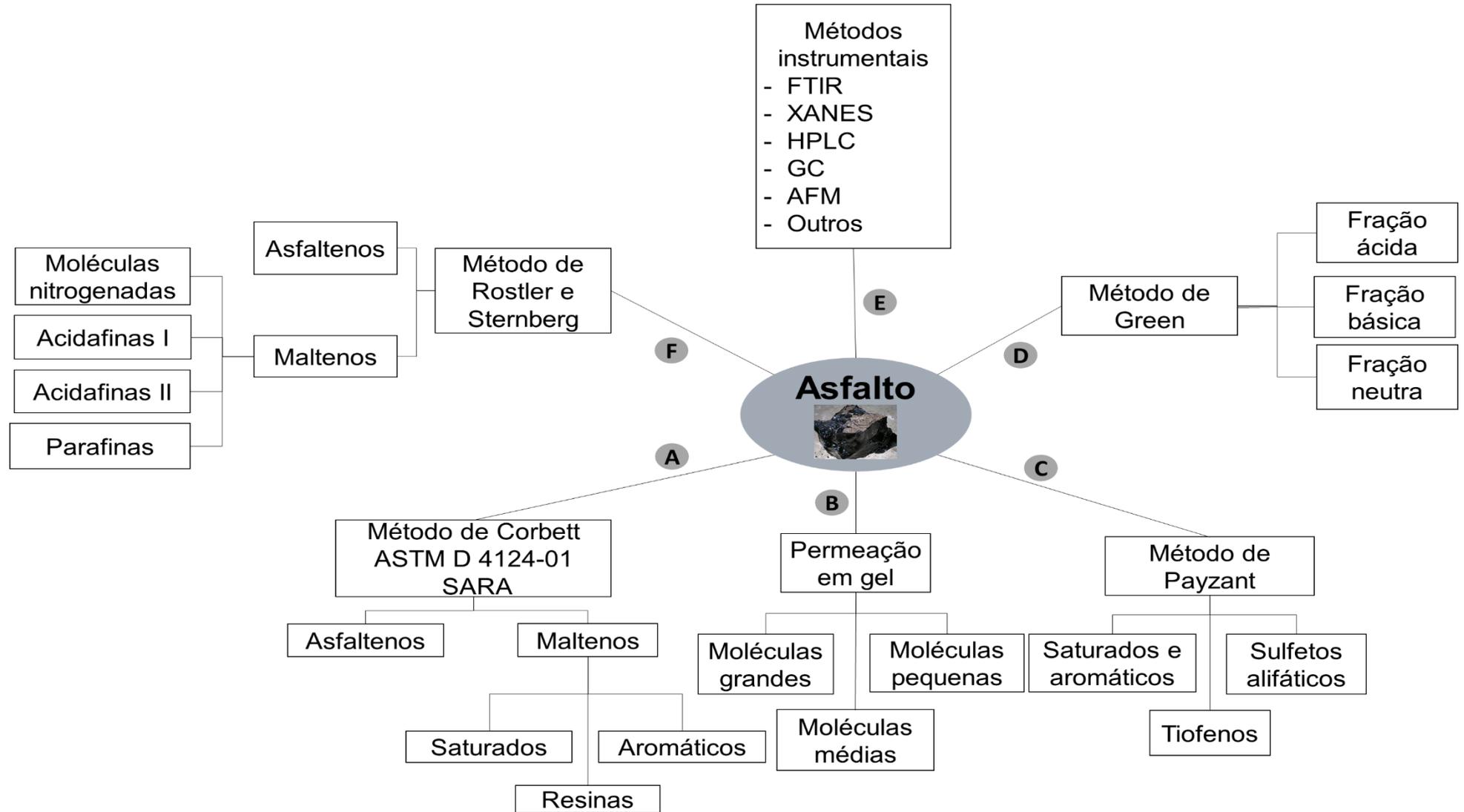
Fonte: (Adaptado de LU e IACSSON, 2002.)

Ademais, é possível calcular um índice de envelhecimento baseado nas bandas de absorção da carbonila e dos sulfóxidos envolvendo a razão entre as áreas específicas do espectro, a fim de se evidenciar o grau de oxidação dos ligantes. Em relação a carbonila, é considerada a área entre 1720 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} em relação a área entre 1325 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} , atribuída à deformação de grupos CH_2 e CH_3 de cadeias hidrocarbônicas. Para o índice baseado nos sulfóxidos utiliza-se a área entre 1020 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} pela mesma área das cadeias hidrocarbônicas. Em teoria, quanto maior o índice, maior o grau de oxidação da fração (LAMONTAGNE et al., 2001).

De maneira geral, os métodos de fracionamento dos CAPs podem ser utilizados de forma combinada para aumentar a obtenção de informações analíticas acerca de

sua composição. O esquema da Figura 11 apresenta de forma resumida os métodos de fracionamento. Por exemplo, as frações obtidas no método em A, podem ser utilizadas em D a fim de se avaliar o teor de compostos sulfurados ácidos, básicos e neutros nas respectivas frações. Além disso, todas as frações obtidas em A, B, C, D e F podem ser avaliadas pelos métodos instrumentais em E, e assim sucessivamente. A ideia desses métodos é ampliar a possibilidade da obtenção de informações analíticas sobre a composição dos CAPs e conseqüentemente aplicar na compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de envelhecimento dessas matrizes.

Figura 11 - Resumo esquemático das estratégias analíticas para o estudo dos CAPs.



Fonte: (Autor)

3.3 PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO E PERFORMANCE DOS CAPS

Entende-se como envelhecimento, os fenômenos associados a reações químicas que comprometem progressivamente as propriedades físicas e mecânicas do CAP. Esses fenômenos são relacionados basicamente com a composição do asfalto, que sofrem alterações desde sua fabricação na refinaria até os intemperismos ao qual fica submetido no decorrer de sua vida útil como pavimento (REBELO et al., 2014). Além disso, um agravamento desses processos ocorre sob altas temperaturas no verão, radiação UV, tráfego intenso, excesso de carga dos veículos e teor de vazios após a compactação do pavimento (SANT'ANA, 2015; LUCENA, 2005).

Segundo El Beze (2008), a elevação da temperatura pode acelerar a difusão do oxigênio fornecendo parte da energia de ativação necessária para as reações de oxidação. Dessa forma, a taxa de oxidação varia de forma direta e exponencial com a temperatura (EL BEZE, 2008). Além disso, asfaltos submetidos a radiação UV demonstram alterações na composição química, pois a radiação possui energia suficiente para produzir ionização atômica ou a formação de radicais livres. Os radicais livres são altamente reativos e promovem uma quebra de ligações que podem gerar rompimento de moléculas ou formação de novos compostos químicos (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014).

A presença de heteroátomos como enxofre, nitrogênio, níquel, vanádio e ferro está diretamente relacionada aos processos de envelhecimento dos CAPs, uma vez que a incorporação de oxigênio na matriz asfáltica é mais rápida quando esses elementos estão presentes, pois os heteroátomos podem conduzir às associações inter e intramoleculares envolvendo pontes de hidrogênio (PETERSEN, 2009). Além disso, um dos problemas mais comuns que reduz a vida útil do pavimento é a perda de adesão do asfalto devido a infiltração de água entre o agregado e o ligante (REBELO et al., 2014).

Três principais mecanismos podem estar associados ao envelhecimento dos ligantes asfálticos: (i) oxidação – durante a aplicação e utilização do ligante como pavimento; (ii) endurecimento estérico; (iii) volatilização de componentes leves (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2014). O processo oxidativo altera de maneira significativa o estado da dispersão dos componentes asfálticos, levando a uma conversão dos componentes apolares para as frações polares, como aquelas que contêm grupamentos de funções químicas oxigenadas nas moléculas do ligante

(PETERSEN, 2009). Já o endurecimento estérico ou 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 as quais o asfalto é submetido nos diferentes processos como, usinagem, aplicação e pavimentação (CLAUSSEN, 2017; WHITEOAK, 1990).

O entendimento dos mecanismos de oxidação do asfalto e os efeitos em suas propriedades físicas e químicas é importante, pois a oxidação é responsável pelo enrijecimento irreversível do asfalto, levando a mudanças nas propriedades reológicas como ponto de cisalhamento e viscosidade. Ademais, essas mudanças nas propriedades estão diretamente ligadas a composição química dos asfaltos e influenciam na durabilidade e performance dos pavimentos (PETERSEN; HARNSBERGER, 1998).

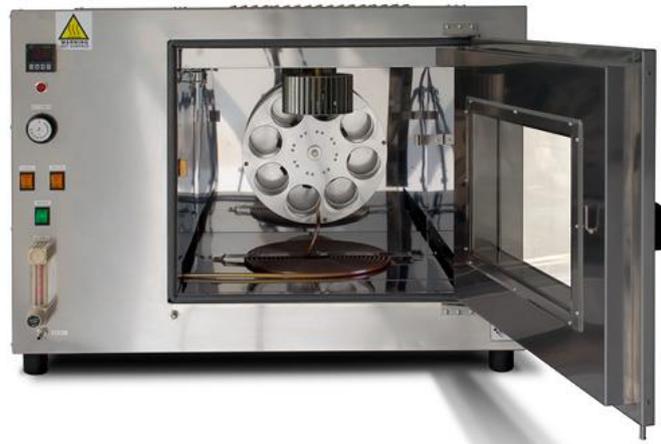
Para tentar prever os danos ocasionados pelo envelhecimento, alguns métodos laboratoriais buscam simular esses processos a curto e longo prazo [MATROFINI, 2000] e avaliar como as propriedades físicas variam de acordo com os diferentes testes de envelhecimento.

3.3.1 Estufa de filme fino rotativo para envelhecimento de curto prazo

O teste de estufa de filme fino rotativo, do inglês *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT), simula o envelhecimento do ligante asfáltico durante o processo de usinagem a quente que ocorre durante sua aplicação. Esse teste é regulamentado pela AASHTO T 240 e ASTM D 2872 – 12, sendo aceito e utilizado pelas normas brasileiras, europeias e americanas.

De maneira geral, as amostras de asfalto são pesadas e adicionadas a cilindros de vidros que são colocados em um suporte rotativo dentro de uma estufa, conforme mostrado na Figura 12. Com a rotação e o aquecimento à 163°C durante 85 min, na presença de um fluxo de ar de 4000 mL/min, as amostras sofrem a simulação do envelhecimento durante a usinagem a quente e logo após a aplicação do ligante no pavimento (ASTM D 2872-12; CRAVO, 2016).

Figura 12 - – Estufa de filme rotativo para teste RTFOT.



Fonte: (LIN-TECH, 2018)

O resíduo do RTFOT é usado para simular as condições do ligante logo após a usinagem. 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 (MICHALICA et al., 2008; SANT'ANA 2015).

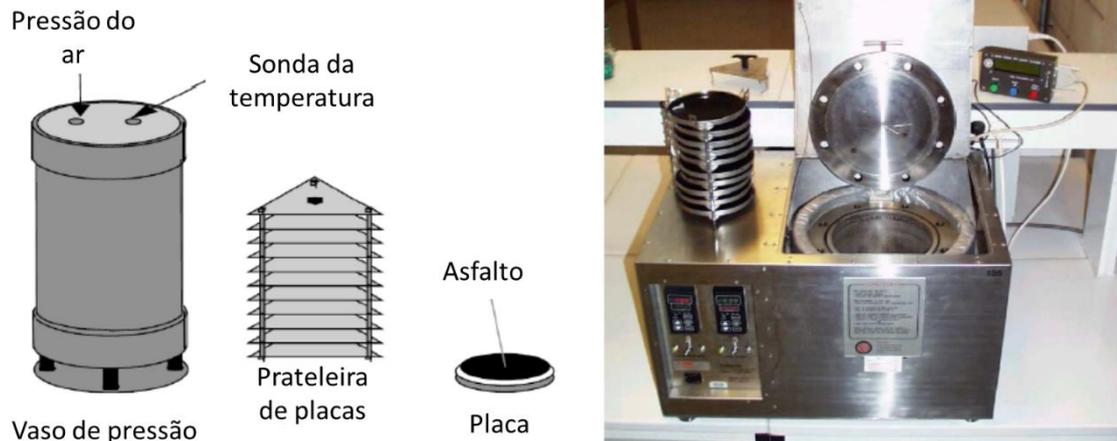
3.3.2 Vaso de pressão para envelhecimento a longo prazo

Para simular o envelhecimento do ligante asfáltico *in situ*, ou seja, durante a sua utilização como pavimento, o programa de pesquisa *Strategic Highway Research Program* (SHRP) desenvolveu o vaso de pressão, do inglês *Pressure aging vessel* (PAV), o qual é regulamentado pela ASTM 6521. O PAV é realizado após o ensaio de RTFOT sendo esse processo de envelhecimento conhecido como “envelhecimento clássico” (MICHALICA et al., 2008). Um ligante asfáltico submetido ao envelhecimento clássico deve apresentar as mesmas características de um ligante asfáltico com 5 a 7 anos de uso, dependendo da sua composição, do tipo de agregado e da maneira como este foi aplicado no pavimento (EL BEZE, 2008; MIGLIORI; CORTÉ, 1998).

Nesse ensaio, as amostras são colocadas em placas rasas de aço inox e envelhecidas por 20 h com 2,1 MPa de pressão. A temperatura varia entre 90 a 100°C dependendo do CAP e após o envelhecimento, a amostra é aquecida por 15 min a

163°C e colocada em uma estufa a vácuo para desaerar. O esquema do ensaio PAV é mostrado na Figura 13.

Figura 13 - – Equipamento e representação esquemática do método PAV.



Fonte: (Adaptado de EL BEZE, 2008.)

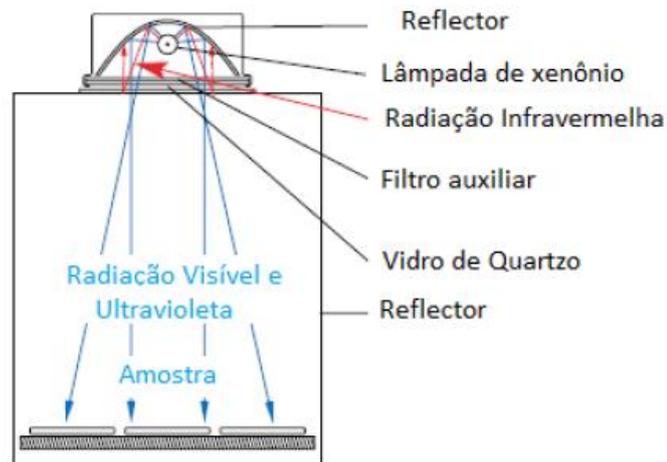
Tanto o método RTFOT quanto o PAV, têm sido utilizados para simular o envelhecimento tanto do CAP puro como com misturas de polímeros, compostos antioxidantes, aplicação de materiais recicláveis ou resíduos de produção e novos materiais, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e reológicas, como ponto de amolecimento, viscosidade, penetração e resistência ao envelhecimento.

3.3.3 Envelhecimento por incidência de radiação UV

Além dessas condições de usinagem e utilização, a radiação UV do sol é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico, principalmente em países tropicais (CARVALHO et al., 2015). Na busca por um ensaio de envelhecimento que simule a exposição do ligante a essas condições, Yamaguchi, Sasaki e Nichizaki (2005) estudaram os efeitos solares na degradação do ligante em função de diferentes espessuras do filme submetido a radiação num equipamento denominado SUNTEST, que simula radiação solar através de uma lâmpada de xenônio e filtro especial. O ensaio é realizado após a aplicação do RTFOT.

Nesse ensaio, a lâmpada de xenônio é utilizada como simulador solar possuindo uma intensidade de radiação de 70 mW/cm^2 , que corresponde a 52% da constante solar de irradiação. Assim, 120 h no simulador solar corresponderia a aproximadamente 62 h de exposição ao sol nas condições da constante solar: intensidade da luz ao meio-dia, nos limites do equador e sem nuvens. Esse valor convertido em horas por dia corresponderia a 5,73 h/dia perfazendo um total de 11 dias de verão. Além disso, durante 120 h de irradiação no simulador são geradas condições suficientes para uma análise comparativa entre o ligante exposto e o não exposto à radiação ultravioleta, além daquele que sofreu degradação térmica somente (CRAVO, 2016). O equipamento utilizado para esse ensaio é mostrado no esquema da Figura 14.

Figura 14 - – Equipamento SUNTEST CPS+ utilizado para a simulação da incidência solar.



Fonte: (Adaptado de CRAVO, 2016).

3.3.4 Performance dos CAPs

Com a aplicação dos testes de envelhecimento forçado é possível investigar as mudanças reológicas que ocorrem após o envelhecimento, bem como as mudanças na caracterização química de determinadas espécies presentes nas matrizes de cimento asfáltico de petróleo. Essas mudanças estão associadas ao desempenho do ligante asfáltico durante a sua utilização como pavimento.

Para verificar o desempenho do CAP, alguns parâmetros físico-químicos e reológicos são utilizados como, penetração (PEN 25°C, 100g, 5s), ponto de amolecimento (PA), ductilidade, viscosidade rotacional a 135°C, cisalhamento dinâmico a temperaturas altas e intermediárias ($|G^*|/\text{sen}\delta$ (kPa) e $|G^*|. \text{sen}\delta$ (MPa), respectivamente), fluência e relaxação sob carregamento em tensão múltipla – MSCR; J_{nr} (kPa⁻¹) e flexão em viga a baixas temperaturas; módulo de rigidez de fluência – S (MPa) e coeficiente de relaxação – m (BERNUCCI et al., 2010; CRAVO, 2016; ZHANG, et al. 2018) .

3.3.4.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físicas do asfalto como, ductilidade, ponto de amolecimento, penetração e viscosidade (ZHANG et al., 2018) estão associadas a temperatura e o modelo estrutural do ligante como uma dispersão de moléculas polares em um meio não polar ajuda a entender seu efeito nos ligantes asfálticos. Ou seja, em temperaturas muito baixas, as moléculas apresentam dificuldade de se mover e em consequência ocorre uma elevação da viscosidade. À medida que a temperatura aumenta, algumas moléculas começam a se mover promovendo uma diminuição da viscosidade. Na primeira situação, o ligante se comporta quase como um sólido, e na segunda como um líquido. Dessa forma, todo ensaio realizado para medir as propriedades físicas dos ligantes asfálticos possuem temperatura controlada (BERNUCCI et al., 2010).

A penetração dos ligantes asfálticos é medida em décimos de mm (dmm) que uma agulha padrão (de massa padronizada) penetra em uma amostra de asfalto, durante 5 s e à temperatura de 25 °C. O grau de penetração fornece a denominação do CAP como, por exemplo CAP 30/45, 50/70, 85/100 ou 150/200. No Brasil, normalmente se utiliza o CAP 50/70 para pavimentação (SANT'ANA, 2015; LEITE, 1999). Além disso, a penetração quantifica a força da estruturação do CAP na faixa de temperatura onde o ligante é quase sólido. Em termos energéticos, a penetração mede a diferença entre o trabalho isotérmico máximo possível do ensaio pela queda livre da agulha sem atrito e a resistência oferecida pela força da estruturação do cimento asfáltico.

Os ensaios de viscosidade medem a consistência do cimento asfáltico por resistência ao escoamento. A relação entre a tensão de cisalhamento aplicada (τ) e a

velocidade de deformação ($\Delta\gamma/\Delta t$) é chamada de coeficiente de viscosidade ou apenas viscosidade (η). O equipamento que faz a avaliação dessa propriedade chama-se viscosímetro de placas paralelas, no qual se pode variar τ e, conseqüentemente $\Delta\gamma/\Delta t$ (BERNUCCI et al., 2010). Além do uso na especificação do asfalto, a medida da viscosidade do ligante tem grande importância na determinação da consistência adequada que ele deve apresentar quando misturado aos agregados para proporcionar uma perfeita cobertura dos mesmos e quando de sua aplicação no campo. Os dados de viscosidade geralmente funcionam como uma janela pela qual outras características do asfalto podem ser observadas. Baseado na natureza coloidal do asfalto, a diferença na viscosidade de asfaltos virgens e envelhecidos tem sido explicada pela diferença na peptização de asfaltenos. Além disso, o aumento na viscosidade tem sido acompanhado de um aumento no teor de asfaltenos em asfaltos árabes, além de uma tendência também no aumento de compostos carboxílicos e sulfóxidos (SIDDIQUI; ALI, 1999a; CHRISTENSEN; LINDBERG; DORRANCE, 1984).

O ponto de amolecimento do CAP mede a temperatura onde todos os CAPs têm mesmo grau de desestruturação pela aplicação de um trabalho padrão (SANT'ANA, 2015). Em outras palavras, o ponto de amolecimento é uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. Algumas vezes, esse ensaio é também referenciado como ensaio do anel e bola.

As propriedades físicas do asfalto podem sofrer significativas mudanças com o envelhecimento forçado do ligante asfáltico. Kim e Burati (1993) observaram um aumento na viscosidade e na rigidez de asfaltos americanos após os processos de envelhecimento. As mudanças físicas também refletiram na distribuição das moléculas caracterizadas por GPC. O asfalto de maior grau de penetração (AC 30) demonstrou um maior percentual de moléculas grandes quando comparado a asfaltos de menor penetração (AC 10 e AC 20). Além disso, os autores observaram uma correlação entre o aumento da viscosidade e um aumento no percentual de moléculas grandes (KIM; BURATI, 1993).

Recentemente, utilizando asfaltos extraídos da pavimentação em serviço e asfaltos envelhecidos em laboratório, Lin e colaboradores (2016) demonstraram que a taxa de viscosidade pode ser utilizada como um indicador para prever o envelhecimento dos ligantes asfálticos em laboratório e em serviço. A penetração e a ductilidade diminuem com o aumento do tempo de envelhecimento e o ponto de

amolecimento apresenta tendências de contraste. Para três diferentes amostras, o grau de penetração diminui significativamente após 20h de envelhecimento do tipo PAV e um ligeiro decréscimo com o aumento do tempo do envelhecimento. A ductilidade apresentou as mesmas tendências. Dessa forma, é difícil observar as mudanças ocasionadas pelo envelhecimento utilizando a penetração e a ductilidade. Por isso esses parâmetros não foram utilizados pelos autores para prever o envelhecimento. Além disso, os autores fornecem um método para determinar o tempo de manutenção preventiva ideal para o pavimento asfáltico envelhecido em serviço (LIN et al., 2016).

As propriedades físicas também apresentam mudanças significativas em asfaltos modificados com misturas de antioxidantes. A penetração e a ductilidade do asfalto modificado são menores que os valores observados para o asfalto original, enquanto que o ponto de amolecimento e a viscosidade do asfalto modificado são maiores que o asfalto original. Isso significa que a utilização de antioxidantes pode melhorar as propriedades do asfalto em elevadas temperaturas. Da mesma forma, a utilização de absorventes de radiação UV pode melhorar as propriedades do asfalto em baixas temperaturas (CONG et al., 2012).

Ademais, as propriedades físicas juntamente com as propriedades reológicas e caracterização química, podem ser utilizadas para a especificação de asfaltos modificados e avaliação do envelhecimento desses materiais.

3.3.4.2 Propriedades reológicas

A reologia estuda como a matéria se deforma quando submetida a esforços externos, ou seja, descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões (deformação conduzida a uma taxa de cisalhamento) (SCHRAMM, 2006). Nos últimos anos, a reologia tem sido extensivamente utilizada para classificar e avaliar ligantes betuminosos de acordo com suas propriedades de performance. A avaliação dessas propriedades tem produzido uma maior compreensão do comportamento do asfalto quando submetido a diferentes condições térmicas e mecânicas, como observado durante sua utilização como material de construção e pavimento (MASTROFINI; SCARSELLA, 2000).

Como parâmetros de cisalhamento dinâmico primordiais, o módulo de cisalhamento complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) são os principais parâmetros avaliados. O módulo de cisalhamento indica a resistência total do ligante asfáltico à deformação, ou seja, é definido como a proporção do esforço máximo de cisalhamento para tensão máxima fornecendo uma medida da resistência total à deformação. O ângulo de fase é o deslocamento de fase entre o estresse aplicado e as respostas de deformação durante o teste, ou seja, é uma medida do balanço viscoelástico do comportamento do ligante asfáltico. Ambos parâmetros são medidos utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) (CONG et al., 2012; ZHANG et al., 2018). Quando se tem um módulo complexo grande (G^*) e um ângulo de fase pequeno (δ) observa-se uma maior rigidez e resposta elástica do material (LUCENA, 2005).

Uma curva mestra do ligante asfáltico pode ser obtida utilizando a variação do módulo complexo do asfalto e do ângulo de fase em função de diferentes frequências e temperaturas (LIN, et al., 2016). A interpretação da curva mestra inclui modelos analíticos para a descrição dos parâmetros reológicos e as alterações de uma amostra. Esses modelos são utilizados principalmente por engenheiros na caracterização reológica de materiais. Um dos modelos mais utilizados na literatura é o Christensen-Anderson model (CAM). Qin e colaboradores (2014) propuseram um método para prever as propriedades reológicas de asfaltos não modificados em utilização sob diferentes condições de serviço ou em diferentes profundidades do pavimento. A predição é baseada na relação entre as propriedades químicas-reológicas e o modelo CAM utilizando parâmetros da curva mestre (QIN et al., 2014).

Segundo Hao e colaboradores (2017), o ângulo de fase (δ) é mais sensível a composição química (quantidade de enxofre, polímeros e ligante base) do que o módulo complexo (G^*). Além disso, o δ reflete fortemente as diferenças entre as respostas reológicas de asfaltos modificados sob diferentes condições de envelhecimento (HAO, et al., 2017).

Ademais, o módulo complexo é formado por dois componentes, o G' chamado de módulo de armazenamento, e o G'' chamado de módulo de perda. O G' está associado a uma tensão aplicada a amostra em fase com a deformação resultante, ou seja, está associado ao comportamento elástico observado em cada ciclo do ensaio. Já o G'' está associado a uma tensão fora de fase com a deformação resultante, que representa a contribuição viscosa ou dissipação de energia (LUCENA, 2005; SANT'ANA 2015). A dependência de G' e G'' com a temperatura de ligantes

asfálticos modificados foi determinada por Cong e colaboradores (2012). Para todos os asfaltos estudados o módulo elástico é maior que o módulo viscoso na faixa de temperatura testada pelos autores. A modificação dos asfaltos com agentes antioxidantes mostra uma performance viscoelástica linear quando comparado ao ligante asfáltico original (CONG et al., 2012).

Parâmetros como módulo de rigidez de fluência – S (Mpa) e coeficiente de relaxação – m também são muitas vezes avaliados através da utilização de um reômetro de fluência em viga (BBR, do inglês *Bending Beam Rheometer*) (LEITE, 1999). Quanto menor o valor da rigidez (S), maior será a resistência ao trincamento, por isso se limita o valor máximo para S . Conforme o coeficiente de relaxação diminui, há um alívio das tensões térmicas na mistura asfáltica, sendo esse o motivo de se ter um valor mínimo requerido para (m) (BERNUCCI et al., 2010).

O ensaio com o reômetro de fluência em viga é apropriado para a previsão do comportamento a baixas temperaturas tanto para ligantes puros quanto para modificados. Zhang e colaboradores (2018) demonstraram, por exemplo, que uma mistura de 6% de pó termocrômico pode melhorar o craquelamento do asfalto a baixas temperaturas através da análise do valor da rigidez (S) e do coeficiente de relaxação (m) (ZHANG et al., 2018). Os autores também demonstraram que a utilização desse material para a modificação do asfalto aumenta a estabilidade térmica do ligante pelo aumento do ponto de amolecimento, viscosidade e G^* , enquanto que a penetração, ductilidade e δ , diminuem. Esse efeito é ainda mais acentuado com o aumento da concentração do pó termocrômico adicionada ao asfalto.

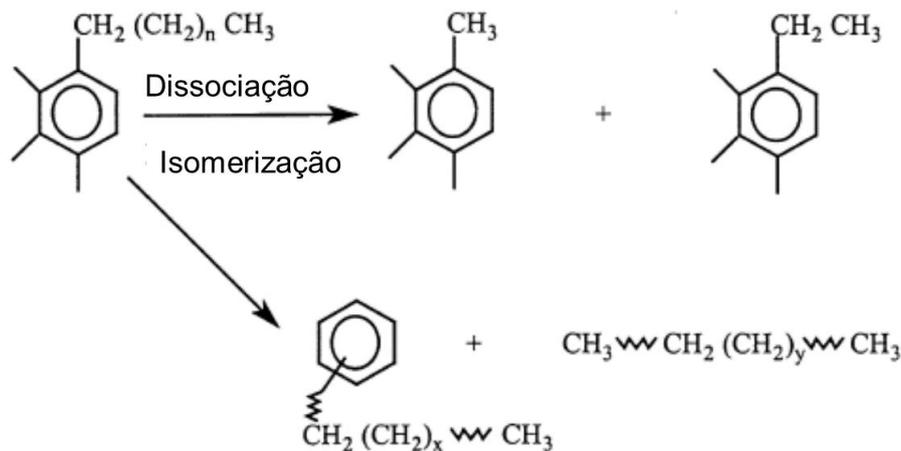
3.4 MECANISMOS ASSOCIADOS AO ENVELHECIMENTO E À COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CAPS

Siddiqui e Ali (1999a) demonstraram que o envelhecimento do tipo PAV causa uma oxidação mais severa que o RTFOT em amostras de asfaltos árabe e que diversos mecanismos reacionais podem estar associados às mudanças observadas nas propriedades físicas e reológicas das matrizes asfálticas. Essa oxidação foi monitorada através da espectroscopia de infravermelho onde as áreas relativas aos grupos carboxílicos e sulfóxidos apresentaram um aumento na fração asfáltica após o envelhecimento. As mudanças na composição normalmente são originadas de mudanças na química dos grupos funcionais e conseqüentemente nas propriedades

reológicas do asfalto. Além disso, os resultados dos autores supracitados demonstraram que a viscosidade se relaciona linearmente com o conteúdo de asfaltenos em amostras envelhecidas, mas não com amostras virgens. Isso indica que os asfaltenos naturalmente presentes no asfalto podem não ser responsáveis pelos valores de viscosidade. Assim, os autores concluíram que durante os processos de envelhecimento, as transformações químicas são, de fato, responsáveis pelo aumento da viscosidade.

Em um segundo trabalho, Siddiqui e Ali (1999b) estudaram essas transformações com o auxílio de técnicas analíticas como, a ressonância magnética nuclear de H^1 e C^{13} e a cromatografia com permeação em gel. Através do fracionamento das amostras árabes pelo método Corbett (1969) e posterior análise da composição química. Os autores observaram uma possível dissociação, isomerização e fragmentação como reações predominantes durante o envelhecimento das frações de asfaltenos, conforme demonstrado na Figura 15.

Figura 15– Representação hipotética do mecanismo associado a dissociação e isomerização de moléculas de asfalto durante o envelhecimento.



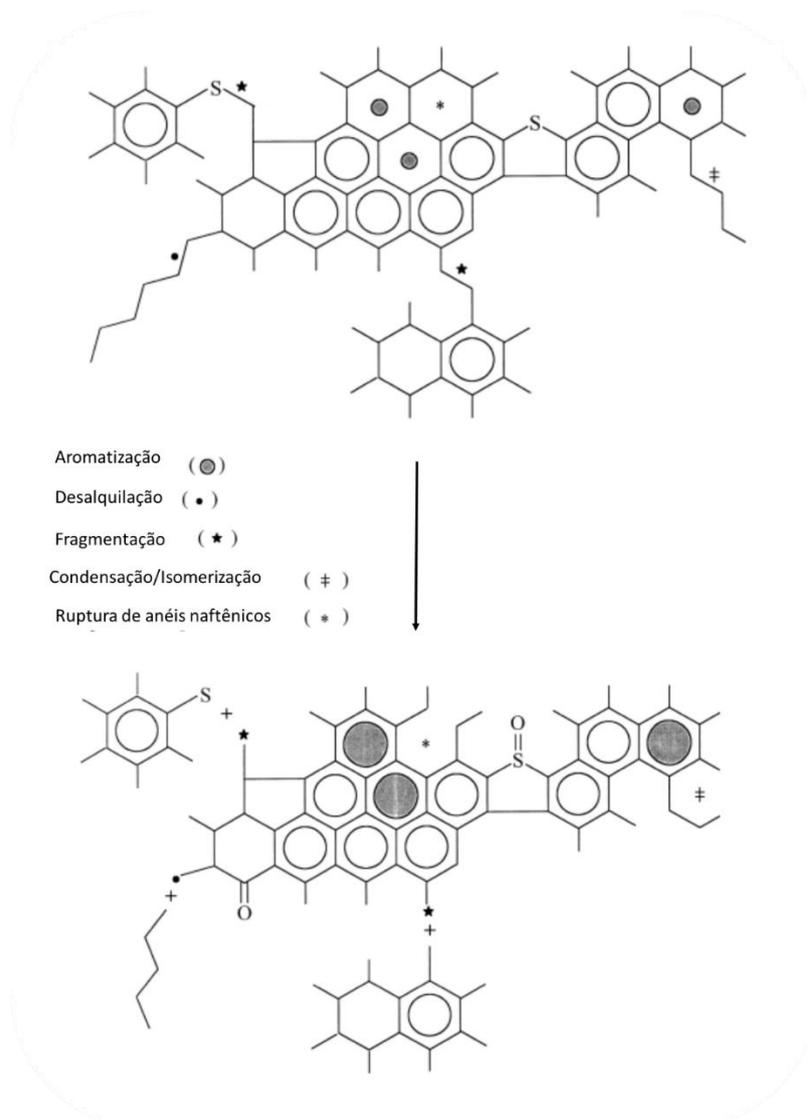
Fonte: (Adaptado de SIDDQUI e ALI, 1999b.)

As mudanças nas propriedades físico-químicas e reológicas do asfalto conduzem a alteração do tempo de vida útil do pavimento. Essas mudanças são provocadas por mecanismos de reações que ocorrem com as moléculas do asfalto alterando sua estrutura e composição química (PETERSEN, 2009), como já mencionado nessa revisão. O processo de envelhecimento em um pavimento asfáltico pode ser prejudicial quando ocorre excessiva rigidez, podendo agravar a propagação

de trincas térmicas e por fadiga. Por outro lado, o envelhecimento pode ser benéfico quando o processo oxidativo enrijece uma mistura adequadamente prevenindo contra a deformação permanente do revestimento asfáltico do pavimento (CRAVO, 2016).

A interação das moléculas do asfalto com agentes externos como luz, elevação da temperatura, umidade e o oxigênio pode desencadear reações como oxidação (PETERSEN; GLASER 2011), volatilização (ROBERTS et al., 1996), polimerização, tixotropia e sinerese (MORAES, 2014). Além disso, aromatização, fragmentação, desalquilação, condensação e rupturas de anéis naftênicos podem ser observados por mudanças na caracterização química através das técnicas de RMN H^1 e C^{13} , conforme demonstrado na Figura 16 (SIDDIQUI; ALI, 1999b).

Figura 16 – Possível representação dos tipos de reações que ocorrem em uma molécula hipotética do asfalto com o envelhecimento forçado.



Fonte: (Adaptado de SIDDIQUI e ALI, 1999b.)

Além dessas reações, observa-se também a oxidação do enxofre no anel tiofênico para formação do sulfóxido correspondente e a oxidação do carbono benzílico para formação da carboxila. A formação desses grupamentos altera a polaridade e conseqüentemente a viscosidade do asfalto (SIDDIQUI; ALI, 1999a).

A volatilização é a evaporação das frações mais leves dos ligantes e ocorre principalmente em função da temperatura acima do ponto de ebulição dos compostos mais leves (aproximadamente 150 °C) (CRAVO, 2016). Já a polimerização é a combinação de moléculas menores para formar compostos de maior massa molar. Essa combinação leva a um progressivo endurecimento do ligante asfáltico, no entanto em baixas temperaturas é considerada lenta devido à viscosidade do material (MORAES, 2014).

A tixotropia é uma propriedade de um fluido não-Newtoniano que apresenta uma alteração em sua viscosidade dependente do tempo, ou seja, é designação dada para o fenômeno no qual o material de estrutura coloidal muda seu estado de GEL para SOL ou SOL para GEL. Ainda sobre a estrutura coloidal do ligante asfáltico, a sinérese é o fenômeno de separação dos líquidos menos viscosos dos mais viscosos da estrutura coloidal. A perda de líquido enrijece o asfalto e é causada pela contração ou rearranjo da estrutura do ligante asfáltico devido a suas mudanças físicas e químicas (CRAVO, 2016).

Esses mecanismos podem ocorrer em duas etapas distintas no processo de envelhecimento: 1) durante a usinagem, aplicação e compactação (curto prazo) e 2) durante a vida útil do pavimento (longo prazo), conforme demonstrado e simulado pelos métodos de envelhecimento forçado RTFOT e PAV, respectivamente. Envelhecimentos significativos ocorrem a curto prazo quando o ligante asfáltico é submetido a altas temperaturas durante a usinagem, podendo ocorrer processos de volatilização e oxidação. Já na etapa do desempenho durante a vida útil do pavimento, o seu enrijecimento ocorre principalmente devido ao processo oxidativo (CRAVO, 2016). A oxidação é tida como a reação do ligante com o oxigênio e a taxa de reação depende da composição do material e da temperatura. Além disso, segundo Petersen (2009), a oxidação é a maior responsável pelo endurecimento irreversível do asfalto.

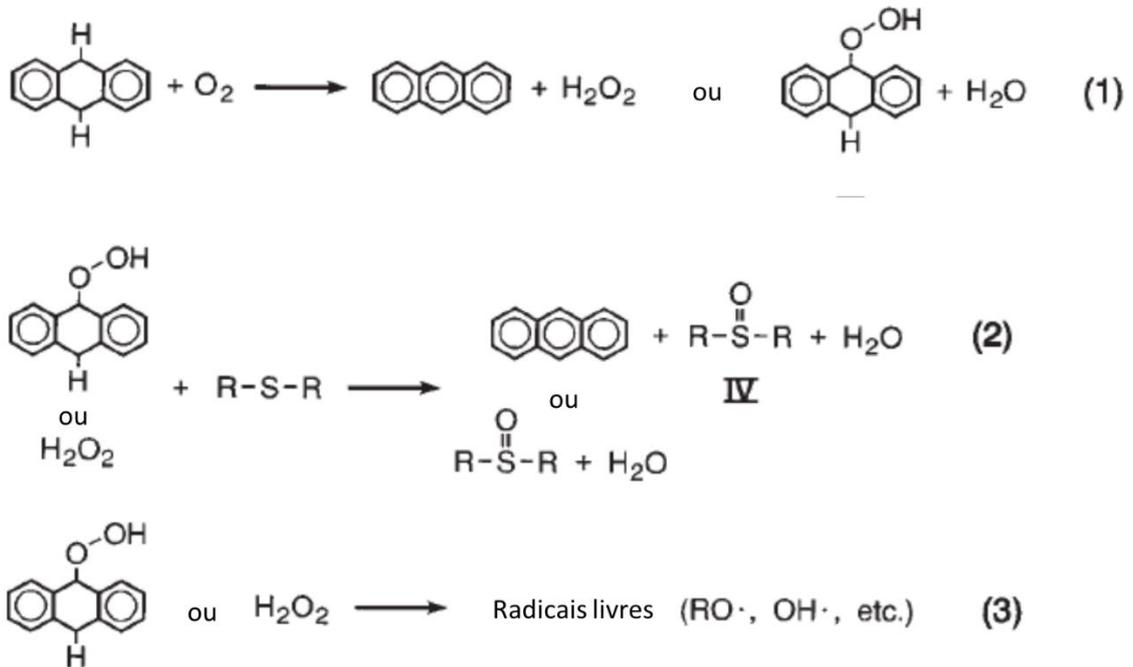
Como observado por Siddiqui e Ali (1999a), os principais produtos da oxidação são as cetonas e os sulfóxidos. De acordo com Petersen e Glaser (2011), o grupo

funcional cetona, maior componente da absorção na região carbonílica do IR, é formado primeiramente pela oxidação de carbonos benzílicos em cadeias laterais ligados a sistemas aromáticos altamente condensados. Esses compostos estão amplamente presentes na fração polar-aromáticos obtida pelo método de Corbett e SARA. A formação dos grupamentos cetônicos tem sido identificada como o fator responsável pela formação de asfaltenos durante a oxidação, e o teor de asfaltenos, como já mencionado, tem sido responsável pelo aumento da viscosidade de matrizes asfálticas (PETERSEN; HARNSBERGER, 1998; PETERSEN, 2009; SIDDIQUI; ALI, 1999a). A formação da cetona, em si, não é inteiramente responsável pelo enrijecimento do asfalto. Entretanto, sua formação muda a polaridade e conseqüentemente a solubilidade dos componentes de anel aromático condensados levando a aglomeração de tais componentes, tornando-se parte da fração asfáltica (PETERSEN; GLOSER, 2011).

Os grupamentos sulfóxidos identificados por espectroscopia de infravermelho durante o envelhecimento de matrizes asfálticas são o segundo produto principal da oxidação, e se originam principalmente da oxidação do enxofre de anéis tiofênicos e sulfetos presentes no asfalto. Esse mecanismo de oxidação é bastante acentuado em ligantes asfálticos com elevado teor de enxofre (PETERSEN; HARNSBERGER, 1998).

Segundo Mill e colaboradores (1992), três diferentes mecanismos podem ser propostos para a oxidação do asfalto: oxidação por radicais livres, fotooxidação e oxidação molecular. Os dois primeiros envolvem a participação de radicais livres. A oxidação por radicais livres pode ser inibida pela utilização de antioxidantes, enquanto que a oxidação molecular requer a remoção de oxigênio ou de compostos reativos contendo oxigênio (MILL et al., 1992). Dessa forma, Petersen e Harnsberger (1998) propuseram reações químicas durante o envelhecimento através da utilização do diidroantraceno como modelo, para uma oxidação em etapa rápida (Figura 17).

Figura 17– Sequência de reações para a oxidação do dihidroantraceno durante o envelhecimento a curto prazo.



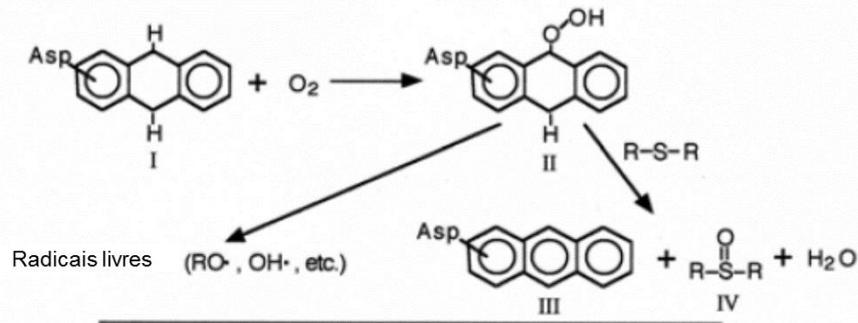
Fonte: (Adaptado de PETERSEN e HARNSBERGER, 1998)

Mais tarde, uma oxidação a longo prazo foi proposta envolvendo a formação de álcoois, cetonas e grupamentos sulfóxidos (PETERSEN; GLOSER, 2011), conforme observado na Figura 18.

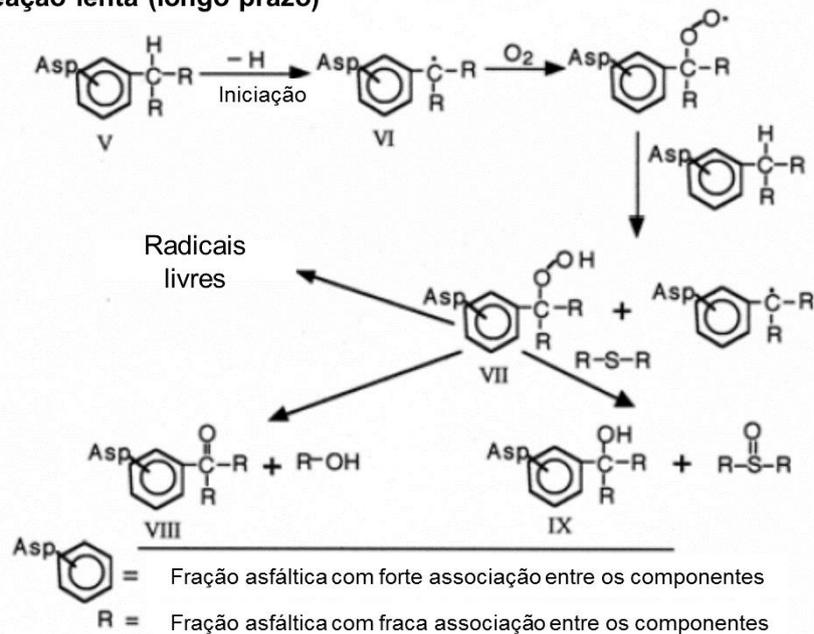
A análise dos efeitos dos produtos da oxidação na viscosidade suporta fortemente os mecanismos reacionais propostos, os quais predizem que grupamentos cetônicos e sulfóxidos são formados durante as reações de envelhecimento a longo prazo a partir do mesmo precursor hidroperóxido. Assim, quando sulfetos sequestram os hidroperóxidos antes deles decomporem para formar cetonas, grupos alcoólicos são produzidos. Os efeitos da formação dos sulfóxidos nas propriedades físicas têm recebido pouca atenção (PETERSEN; GLASER, 2011), no entanto alguns compostos presentes no asfalto podem catalisar a formação de sulfóxidos tornando esse componente importante na determinação das propriedades físicas e reológicas do CAP.

Figura 18– Principais rotas para o mecanismo de oxidação do asfalto a curto e longo prazo.

Reação rápida (curto prazo)



Reação lenta (longo prazo)



Fonte: (Adaptado de PETERSEN e GLOSER, 2011.)

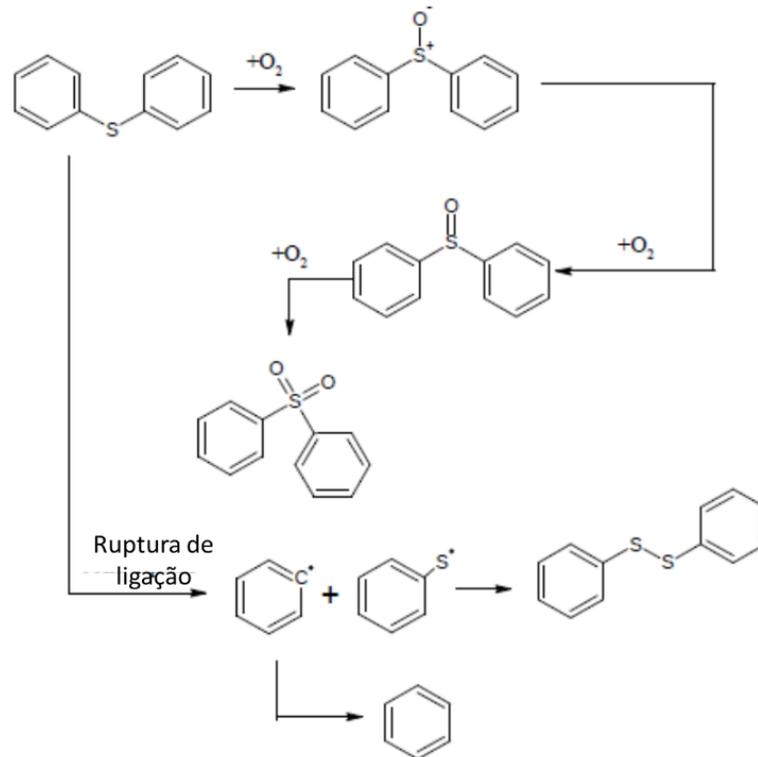
Mill e colaboradores (1992) utilizaram alquilsulfeto como composto modelo para a formação de sulfóxidos durante o envelhecimento de matrizes asfálticas e notaram que o envelhecimento oxidativo converte apenas alguns sulfetos em sulfóxidos. Enquanto as medidas de FTIR são quantificadas levando em consideração a presença de sulfóxidos, somente o aumento do sinal não quantifica a extensão absoluta de espécies de enxofre que participam dos processos de envelhecimento. Dessa forma, mudanças nas concentrações de outros grupos funcionais de enxofre, além de

sulfóxidos devem ser igualmente investigados (GREENFIEL et al., 2015; CARVALHO et al., 2015).

Zhang e colaboradores (2015) utilizaram dois compostos organosulfurados como modelo para avaliar o mecanismo de oxidação do enxofre a baixas temperaturas. Os resultados mostraram que entre 30° e 80° C, a interação entre o difenil sulfeto e o oxigênio ocorre principalmente por adsorção física. Acima de 80 °C ocorre adsorção química e o início da reação de oxidação. Os autores estabeleceram que a principal reação em baixas temperaturas é a geração de difenil sulfóxido a partir de difenil sulfeto, e então o sulfóxido pode ser oxidado a difenil sulfona. Além disso, uma pequena quantidade de radicais livres pode ser gerada no processo. Os autores ainda sugerem que a forma majoritária de compostos organosulfurados em carvão de origem petrolífera são os tiofenos e sulfonas. O mecanismo de oxidação proposto é mostrado na Figura 19.

Além disso, a ruptura de ligações em compostos sulfurados também foi proposta por Carvalho e colaboradores (2016), onde a ruptura de anéis tiofênicos poderia ocorrer durante processos de envelhecimento forçado. A quebra dessa ligação levaria a uma conversão desses compostos para as frações saturados/aromáticos e sulfetos policíclicos alifáticos.

Figura 19– Oxidação do difenil sulfeto em carvão de origem petrolífera.

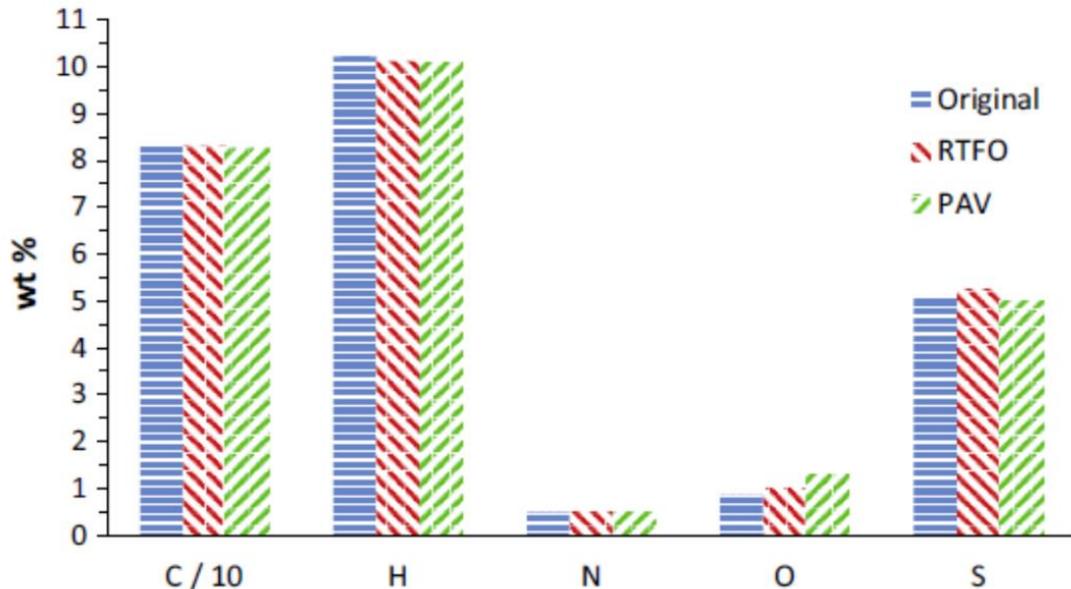


Fonte: (Adaptado de ZHANG et al., 2015)

3.5 COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS

O enxofre é o heteroátomo mais abundante no petróleo, sendo que boa parte dos compostos sulfurados se encontram quimicamente ligados enquanto que o enxofre elementar e sulfeto de hidrogênio representam uma porção mínima nessas matrizes (HEGAZI; ANDERSSON, 2007a). A figura 20 apresenta a distribuição elementar de asfaltos americanos (GREENFIELD et al., 2015), sendo o enxofre o terceiro elemento mais abundante.

Figura 20 –Dados da análise elemental de asfaltos virgens e oxidados.

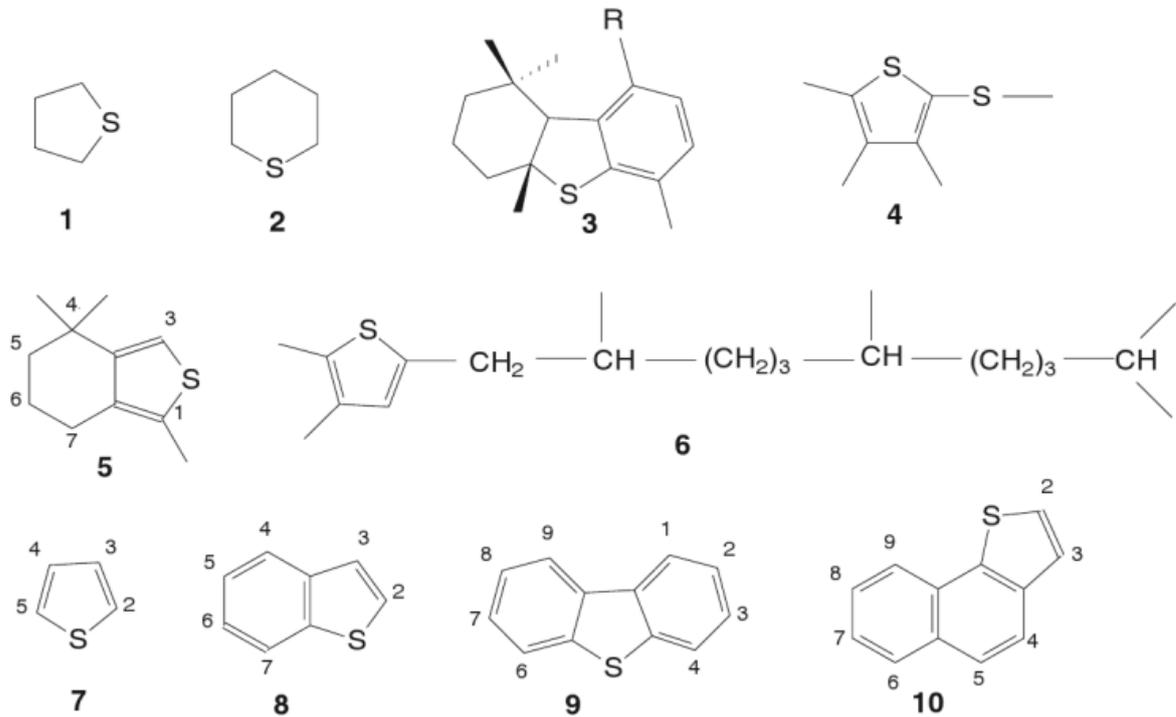


Fonte: (Adaptado de GREENFIELD et al., 2015)

Os compostos de enxofre podem ser encontrados no óleo cru na forma de tiois alifáticos, mono e disulfetos, alquil fenil sulfetos, além de estruturas aromáticas, especialmente tiofenos e benzotiofenos (PAYZANT; MOJELSKY; STRAUSZ, 1989; GREEN; YU; PEARSON, 1993; HEGAZI; ANDERSSON, 2007a). O conteúdo de espécies sulfuradas em produtos destilados, como o asfalto, varia não apenas com a fonte do petróleo, mas também com as condições de refino e usinagem (GREEN; YU; PEARSON, 1993).

Os compostos de enxofre são componentes indesejáveis pela indústria do petróleo (THOMSON; GREEN; McWILLIAMS, 1997), uma vez que esses compostos estão envolvidos nos processos de corrosão de equipamentos, na diminuição da estabilidade de combustíveis (PURCELL et al., 2007) e ainda podem ser considerados poluentes ambientais (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006). Assim, é essencial caracterizar os compostos de enxofre no óleo cru de petróleo e seus derivados (HEGAZI; ANDERSON, 2007b). A Figura 21 exemplifica alguns compostos já encontrados e identificados no óleo cru do petróleo (HEGAZI; ANDERSSON, 2007a).

Figura 21- Compostos sulfurados presentes no óleo cru de petróleo.



Fonte: (Adaptado de HEGAZI; ANDERSSON, 2007 (a))

O grande problema associado a presença desses compostos nas matrizes asfálticas encontra-se no envolvimento dessas espécies nos processos de envelhecimento (CARVALHO et al., 2015; GREEN; YU; PEARSON, 1993), como mencionado no capítulo anterior. Sabe-se que a oxidação é um dos principais processos de envelhecimento de matrizes asfálticas, e os compostos de enxofre podem ser considerados precursores dessas reações (PETERSEN; HARNSBERGER, 1998), uma vez que os sulfetos e tiofenos, presentes nessas matrizes, podem se oxidar a sulfóxidos e sulfonas (GREEN; YU; PEARSON, 1993). Ademais, essas espécies caracterizam a fração mais polar do asfalto e, conseqüentemente, levam a um aumento na reatividade proporcionando alterações nas propriedades físico-químicas e reológicas do cimento asfáltico de petróleo (CARVALHO et al., 2015).

O teor de enxofre em matrizes asfálticas pode estar relacionado a diversos processos. Em asfaltos modificados por polímeros, por exemplo, o grau de elasticidade é dependente da quantidade de enxofre presente: quanto maior o teor de enxofre, maior a elasticidade do asfalto modificado com polímero. Isso sugere que o

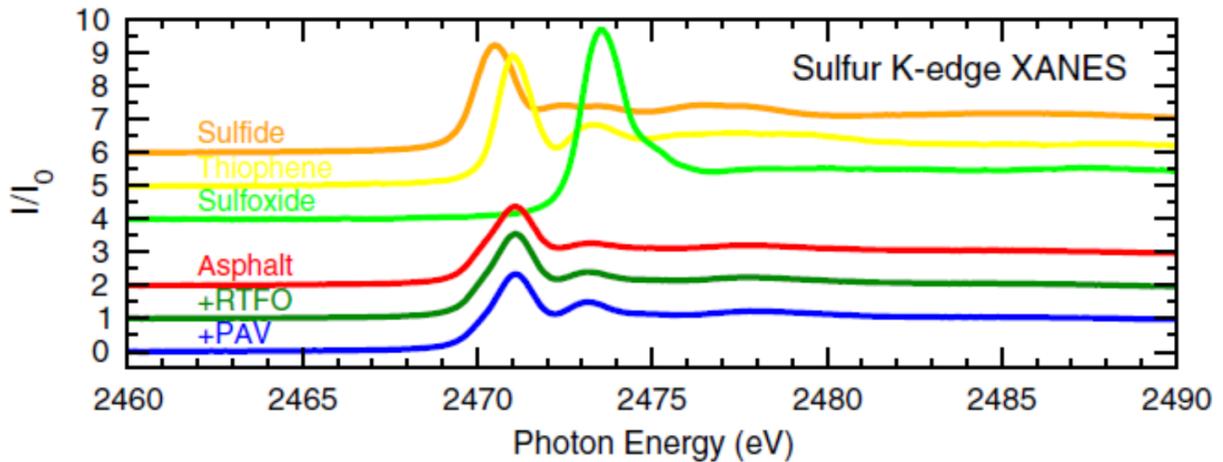
enxofre aumenta a compatibilidade entre o polímero e o asfalto através de ligações cruzadas nas cadeias de polímeros (HAO et al., 2017).

Em matrizes asfálticas brasileiras, o teor de enxofre total tem variado de 1,8 a 3,4%, sendo que após os processos de envelhecimento forçado foi observado um aumento desse teor nas frações asfálticas, demonstrando o envolvimento das espécies sulfuradas nos mecanismos de envelhecimento dessas matrizes (CARVALHO et al., 2015). Além disso, Carvalho e colaboradores (2016) demonstraram a participação de compostos sulfurados nos processos de envelhecimento através da avaliação do enxofre total nas frações obtidas pelo método de Payzant (1989). Foi observado uma diminuição de enxofre nas frações tiofênicas seguida de um aumento nas frações aromáticos/saturados e sulfetos alifáticos. Os autores propuseram que parte das mudanças químicas observadas após processos de envelhecimento do tipo RTFOT e PAV em amostras brasileiras, deve-se a conversão de tiofenos presentes na fração asfáltica, uma vez que o teor de enxofre na fração maltênica mostrou-se relativamente estável após o envelhecimento (CARVALHO et al., 2016).

A especificação de enxofre em asfaltos virgens e após os processos de envelhecimento demonstram que compostos tiofênicos são dominantes (62 a 67% do enxofre total em asfaltos americanos), segundo Greenfield e colaboradores (2015) após espectroscopia XANES para caracterização de enxofre em amostras de asfalto. A abundância de tiofenos tem sido comumente observada em asfaltenos, sendo que em frações similares, Green e colaboradores (1993) encontraram 62% do enxofre total na forma de tiofenos em amostras.

Os resultados de XANES demonstraram o efeito direto do envelhecimento nas espécies sulfuradas, sendo a abundância de sulfóxidos menor em amostras virgens, rapidamente maior em amostras após tratamento RTFOT e ainda maior em amostras após o envelhecimento PAV, como pode ser observado na Figura 22.

Figura 22– Comparação dos espectros de compostos modelos de enxofre e amostras virgens e envelhecidas de asfalto americano.



Fonte: (Adaptado de GREENFIELD et al., 2015)

Outro resultado interessante obtido por Greenfield e colaboradores (2015) é que mais sulfetos permanecem inertes a oxidação do que são convertidos em sulfóxidos, e o teor de tiofenos parece aumentar após os processos de envelhecimento. Esses resultados demonstram a complexidade da química dos compostos sulfurados envolvidos nos processos de envelhecimento de matrizes asfálticas, sendo necessária uma investigação mais a fundo dessas mudanças. Além disso, tendo em vista a abundância desses analitos em amostras de asfalto, a determinação de compostos organosulfurados pode ser utilizada para elencar marcadores dos processos de envelhecimento auxiliando no entendimento dos mecanismos associados a esses processos.

3.6 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS E CROMATOGRÁFICOS NA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS

3.6.1 Métodos cromatográficos

O interesse na identificação e caracterização de compostos organosulfurados tem aumentado nos últimos anos, uma vez que esses compostos estão presentes no óleo cru de petróleo e conseqüentemente nos produtos derivados, como o asfalto (GREEN; YU; PEARSON, 1993). Nesse contexto, a determinação desses componentes no cimento asfáltico de petróleo é de suma importância do ponto de vista científico e tecnológico, tendo em vista que os compostos de enxofre são considerados agentes

precursores das reações de oxidação do asfalto (CARVALHO et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2015).

Alguns compostos organosulfurados são derivados dos HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e possuem características similares a estes, tais como as propriedades físico-químicas que podem dificultar a separação cromatográfica dessas duas classes (ANDERSSON, 2001; ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006). Dentre os compostos de enxofre presentes no petróleo, os policíclicos heterocíclicos aromáticos são os mais investigados, mas possivelmente alguns sulfetos e tiofenos podem vir a ser compostos marcadores em potencial, em amostras derivadas de petróleo (HEGAZI; ANDERSSON, 2007 (a); HEGAZI; ANDERSSON, 2007 (b)).

Dentre as ferramentas analíticas disponíveis na literatura, os métodos cromatográficos são os preferidos para a identificação e caracterização de compostos organosulfurados em matrizes complexas como os derivados de petróleo (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ, 2006; NIZIO; M^cGINITIE; HAYNUK, 2012). Mais recentemente, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente tem sido utilizada na especiação de compostos de enxofre em petróleo (NIZIO; M^cGINITIE; HAYNUK, 2012). No entanto, alguns compostos voláteis podem ser caracterizados apenas de forma semi-quantitativa (AVILA et al., 2014).

De maneira geral, a cromatografia é um método largamente utilizado para a separação, identificação e determinação dos componentes químicos em misturas complexas. Nenhum outro método de separação é tão poderoso e de aplicação tão generalizada como a cromatografia (SKOOG et al., 2015). Nessa técnica físico-química de separação, os componentes de uma mistura são distribuídos por duas fases (uma fixa, chamada de fase estacionária, e outra fase móvel que pode ser um gás ou um líquido) 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).

Existem diversos tipos de cromatografia baseados na interação do soluto com a fase estacionária como, cromatografia de adsorção, cromatografia de partição, cromatografia de troca iônica, cromatografia de exclusão molecular e cromatografia por afinidade (HARRIS, 2015). Muitas dessas técnicas já foram utilizadas como estratégias analíticas para o estudo de ligantes asfálticos, como mencionado nos capítulos anteriores (*vide supra*). No entanto, aqui as técnicas de cromatografia a gás e cromatografia a líquido (adsorção) são identificadas como sendo as mais utilizadas

para a separação e identificação de compostos organosulfurados específicos em misturas complexas, como os asfaltos.

Embora a cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas seja uma poderosa ferramenta para a caracterização de componentes voláteis, essa técnica tem demonstrado algumas limitações na determinação de compostos sulfurados em matrizes derivadas de petróleo, principalmente devido a interferência causada pelos HPAs (HEGAZI; ANDERSSON, 2007 (b); RUDZINSKI; RAY, 2005). A cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas pode superar esses problemas de interferência e permitir a análise de compostos sulfurados menos voláteis (RUDZINSKI; RAY, 2005).

Dentre os sistemas de detecção disponíveis para cromatografia líquida, a espectrometria de massas tem recebido atenção na identificação e confirmação de muitos organosulfurados, apesar da dificuldade de ionização. A espectrometria de massas inicia pela ionização dos átomos ou moléculas, previamente separadas pela cromatografia, seguido pela escolha e posterior detecção dos íons de acordo com suas razões massa/carga (m/z). As componentes-chaves nesse processo são as fontes de íons (para gerar os íons) e o analisador de massas para escolhê-los (SKOOG et al., 2015). As principais fontes de ionização utilizadas no acoplamento entre a cromatografia líquida e o espectrômetro de massas são a ionização por electrospray (ESI), ionização química a pressão atmosférica (APCI) (HARRIS, 2015) e mais recentemente a fotoionização a pressão atmosférica (APPI) (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009).

Rudzinski, Zhang e Luo (2003; 2004) reportaram um método de cromatografia líquida usando uma variação de coordenação na ionspray, na qual o Pd (II) em metanol foi introduzido na fonte ESI de um espectrômetro de massas do tipo *ion trap* para a determinação dos compostos dibenzotiofeno, tiantreno e 4,6 – dimetil dibenzotiofeno, entre outros, no óleo cru de petróleo. Ademais, Rudzinski e Ray (2005) desenvolveram um método de cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas com ionização química a pressão atmosférica (APCI-MS), com adição pós coluna de tropílio previamente a ionização para determinar com sensibilidade compostos organosulfurados de 3 e 4 anéis em petróleo Árabe.

Os compostos organosulfurados são difíceis de ionizar por ESI e APCI, pois essas fontes fornecem uma ionização branda e os compostos policíclicos de enxofre (PASHs) não se submetem aos mecanismos normais de ionização, sendo necessária

a derivatização desses compostos para serem ionizados por essas fontes. A fotoionização a pressão atmosférica (APPI) é um método mais recente de ionização e é capaz de ionizar as moléculas que são menos favorecidas nos mecanismos de ionização das fontes de ESI e APCI (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009). Purcell e colaboradores (2007) compararam as fontes ESI e APPI na ionização de compostos sulfurados para análise de óleo cru por transformada de Fourier com espectrômetro de massas (FTICR-MS), e constataram que a APPI produz mais íons e é mais adequada para ionizar os analitos sem derivatização química. Nesse contexto, a cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas com fotoionização a pressão atmosférica parece ser uma ferramenta analítica promissora para a determinação de compostos organosulfurados em matrizes asfálticas.

3.6.1.1 Cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada a um espectrômetro de massas com fotoionização a pressão atmosférica (UHPLC-APPI-MS/MS)

Durante o desenvolvimento da cromatografia líquida, foi reconhecido que uma diminuição significativa das alturas de pratos teóricos poderia ser obtida se o tamanho das partículas do material de empacotamento das colunas pudesse ser reduzido. A diminuição da altura dos pratos teóricos implica em um aumento de resolução nos picos cromatográficos, ou seja, melhor separação dos componentes de uma mistura através da diminuição da largura das bandas. No final dos anos de 1960, se desenvolveu a tecnologia para produzir e utilizar materiais de empacotamento com diâmetros de partículas tão pequenos como 3 a 10 μm . A utilização de partículas mais pequenas exigiu o desenvolvimento de equipamentos que pudessem fornecer pressões de bombeamento mais elevadas, uma vez que a diminuição do tamanho de partícula implica em uma elevação da pressão. Dessa forma, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) passou a ser utilizada combinando uma fase estacionária a uma fase móvel sob elevadas pressões (7 a 40 Mpa) para forçar a passagem do solvente através da coluna contendo partículas de fase estacionária bastante pequenas (SKOOG et al., 2015).

No entanto, a busca por resolução e diminuição dos tempos de corrida não pararam por aí. Em 2004, tornaram-se disponíveis equipamentos comerciais que podiam utilizar tamanho de partículas ainda menores (1,5 e 2 μm) em pressões de até

100 Mpa. A cromatografia líquida com a utilização de partículas menores que 3 μm e sob elevadas pressões passou a ser chamada de cromatografia líquida de ultra alta eficiência (CLUE ou UHPLC, do inglês *ultra high performance liquid chromatography*) e foi patenteada pela Waters Corporation® (HARRIS, 2015).

O acoplamento de um cromatógrafo de ultra alta eficiência a um detector por espectrometria de massas é uma poderosa ferramenta de quantificação que tem sido utilizada para a determinação dos mais diversos analitos em matrizes biológicas, ambientais, forense e industriais (FACCIN et al., 2017; GROSS, 2004). Esse acoplamento exigiu o desenvolvimento de interfaces e novas fontes de ionização (GROSS, 2004), uma vez que o espectrômetro de massas opera sob alto vácuo e a cromatografia líquida sob elevadas pressões (HARRIS, 2015).

A detecção por 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 no processo são a fonte de íons e o analisador de massa. A escolha da fonte de ionização depende das propriedades das amostras, tais como massa molecular e polaridade (GROSS, 2004).

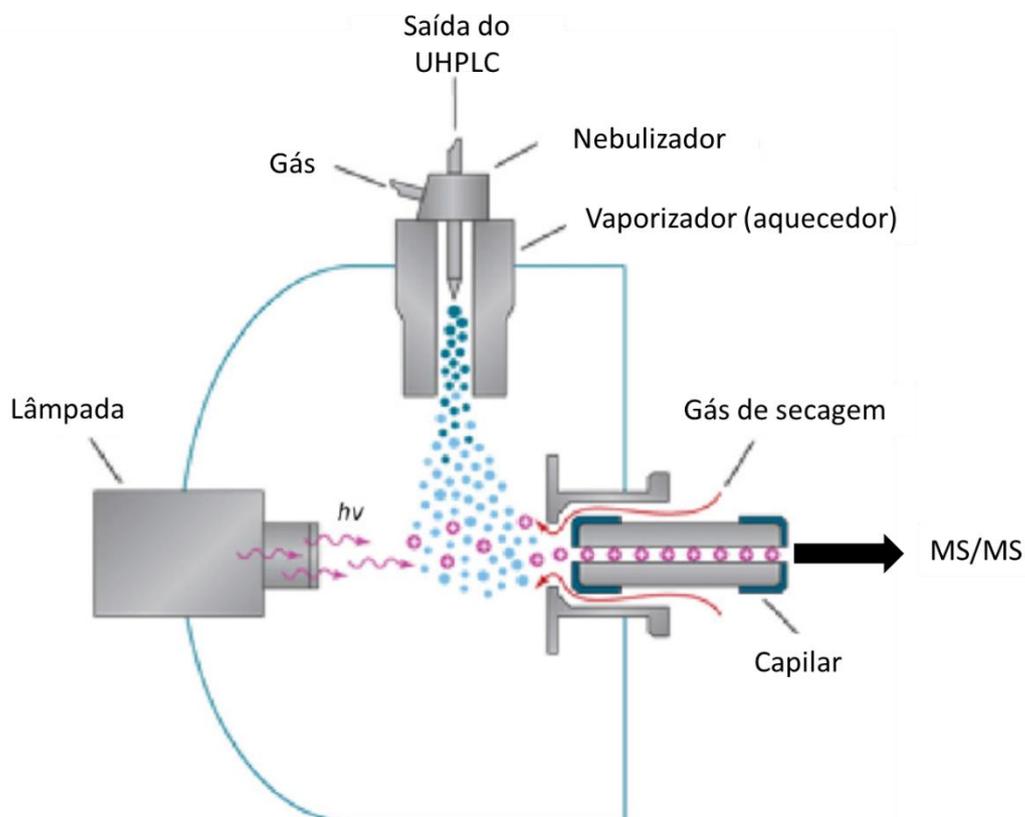
Como mencionado anteriormente, os compostos organosulfurados são difíceis de ionizar por ESI e APCI porque essas fontes promovem uma ionização branda e esses compostos não são facilmente ionizados pelo mecanismo normal de formação dos íons nessas fontes. Normalmente, a coordenação dos organosulfurados com um metal é necessária para sua determinação por ESI ou APCI (RUDZINSKI; RAY, 2005). Dessa forma, a fotoionização a pressão atmosférica foi utilizada como fonte de íons para a determinação dos compostos organosulfurados.

O mecanismo de ionização utilizando a fonte de íons APPI envolve a ionização dos analitos através de três possíveis mecanismos: fotoionização direta, fotoionização indireta utilizando um dopante e termospray. O requerimento básico para a fotoionização direta é que a molécula absorva uma energia de fótons acima da sua energia de ionização (EI), gerando um íon molecular radical a partir da absorção de um fóton, seguida da ejeção de um elétron. Quando a energia de ionização do analito é maior que a energia fornecida pela lâmpada, a utilização de um dopante é recomendada. O dopante é primeiramente ionizado e reage por um mecanismo de ionização química com o analito para formar o íon molecular de interesse através da abstração de um próton (ROBB; BLADES, 2008).

Normalmente, uma lâmpada de Kriptônio é utilizado como fonte de energia para ionização, uma vez que apresenta uma energia em torno de 10.6 eV, bem acima da energia de ionização da maioria dos compostos orgânicos (ROBB; BLADES, 2008). Lâmpadas de argônio também podem ser utilizadas e apresentam uma energia ainda maior, em torno de 11.2 eV, enquanto que uma lâmpada de xenônio apresenta em torno de 8.4 eV (GROSS, 2004).

Um esquema da fonte de ionização APPI é mostrado na Figura 23. Basicamente, os analitos separados pela cromatografia entram na fonte de ionização através da passagem por um nebulizador pneumático no qual gotículas são geradas e dessolvatadas. O spray formado passa por uma região aquecida (vaporizador) na qual o vapor é seco, formando espécies neutras. Uma lâmpada de radiação de fótons (Kr, Xe ou Ar) incide radiação sob as espécies neutras levando a um dos mecanismos supra citados para formação do íon molecular M^+ , M^- , e dos adutos $[M+H]^+$ e/ou $[M-H]^-$ (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008).

Figura 23– Esquema da fonte de ionização APPI PhotoMate.

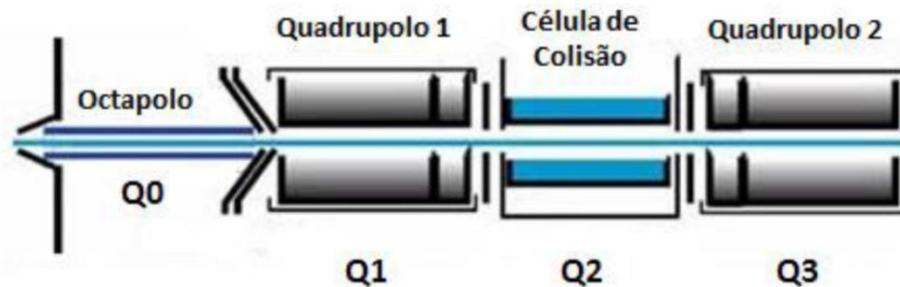


Fonte: (Adaptado de ROBB e BLADES, 2008.)

Os íons formados são conduzidos por um capilar através da aplicação de um potencial até o interior do analisador de massas onde são separados. Os analisadores de massa mais comuns são do tipo quadrupolo, tempo de vôle e *ion trap*.

Nesse trabalho, um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo foi utilizado. Nesse instrumento são utilizados três quadrupolos em série, sendo que o segundo quadrupolo é utilizado como célula de colisão, na qual ocorre uma fragmentação dos íons selecionados no primeiro quadrupolo. A fragmentação dos íons ocorre por dissociação induzida por colisão com um gás inerte e também é empregada para direcionar os íons produzidos ao terceiro quadrupolo (CHIARADIA; COLLINS; JARDIM, 2008). Um esquema de um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo é mostrado na Figura 24.

Figura 24– Esquema de um analisador de massas do tipo triplo quadrupolo.



Fonte: (Adaptado de SKOOG, et al., 2015)

A célula de colisão é utilizada quando o monitoramento seletivo de reações (SRM, do inglês *selective reaction monitoring*) é selecionado no espectrômetro de massa. Através da utilização desse modo de monitoramento, a seletividade e a razão sinal/ruído em um cromatograma podem ser expressamente melhorados. O íon precursor gerado na ionização é selecionado de acordo com sua m/z no Q1 e enviado a célula de colisão. No Q2 o íon precursor colide com um gás inerte e se fragmenta em íons produto. O Q3 permite que somente determinados íons produto alcancem o detector. Quando a formação do íon precursor é suficiente para a identificação e quantificação do analito, ou quando não há coeluições na cromatografia, a célula de colisão pode ser desligada e o monitoramento seletivo de íons (SIM, do inglês *selected ion monitoring*) é utilizado (HARRIS, 2015).

Após deixar o analisador de massas, os íons selecionados no Q3 colidem contra um detector/transdutor. O detector do tipo multiplicador de elétrons é o mais

utilizado, onde o feixe de íons colide contra o multiplicador que converte o feixe de íons em feixe de elétrons. Um multiplicador de elétrons possui uma série de eletrodos dispostos de forma circular, multiplicando o sinal em um efeito cascata (SKOOG et al., 2015).

3.6.2 Métodos Eletroquímicos

Os métodos eletroanalíticos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, entre outros) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage física e/ou quimicamente com demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Tais interações são observadas quando se aplicam perturbações controladas ao sistema, como uma diferença de potencial entre eletrodos em uma célula eletroquímica. Essas medidas, ou sinais eletroanalíticos, podem ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie (PACHECO et al., 2013). Ainda que as técnicas eletroquímicas não substituam a análise cromatográfica do óleo cru, e em particular seus derivados, um composto pode ser determinado de forma direta e eletroquimicamente sem separação. Além disso, essas técnicas apresentam-se como excelentes ferramentas para o *screening* e monitoramento de espécies eletroativas, e ainda são mais baratas e rápidas que os métodos cromatográficos. Além disso, os métodos cromatográficos não fornecem informações diretas sobre o nível de oxidação e os mecanismos de degradação de certos componentes em uma amostra.

A aplicação geral dos métodos eletroquímicos para a análise de compostos de enxofre inclui a polarografia para determinar compostos orgânicos e inorgânicos em matrizes de petróleo e seus derivados (PIECH; BÁS; KUBIAK, 2012). Atualmente, a determinação de compostos de enxofre em matrizes derivadas de petróleo tem sido pouquíssima abordada na literatura, sendo que a maioria dos trabalhos destinados a esse fim remontam as décadas de 50 a 80 (DRUSHEL; MILLER, 1957; DRUSHEL; MILLER, 1958; COX; PRZYJAZNY, 1977; IGLAMOVA, N. A., 1979; BECHGAARD; PARKER; PEDERSEN, 1973).

A voltametria é um conjunto de técnicas onde, durante o processo eletroquímico, se observa uma relação entre o potencial e a corrente. Além disso, quando um eletrodo de mercúrio gotejante é utilizado como eletrodo de trabalho, a

voltametria recebe o nome de polarografia (HARRIS, 2015). Uma célula eletroquímica de três eletrodos comumente utilizada em voltametria é apresentada na Figura 25.

Os métodos eletroanalíticos, principalmente a polarografia e a voltametria, são métodos tão importantes quanto a cromatografia e oferecem algumas vantagens na determinação de compostos organosulfurados em matrizes complexas, como o baixo custo de análise e instrumentação, bem como a grande afinidade dessas espécies por eletrodos, como ouro e mercúrio. Além disso, os compostos de enxofre foram os primeiros compostos a serem determinados por polarografia no óleo cru e em seus derivados [POLÁK, 1989].

No caso das técnicas voltamétricas, Serafim e Stradiotto (2008) descreveram a possibilidade da utilização de filme de mercúrio para a determinação de compostos sulfurados em gasolina utilizando voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês *square wave voltammetry*). A voltametria de onda quadrada faz parte de um conjunto de técnicas desenvolvidas como forma de aumentar a sensibilidade através da aplicação de pulsos de potenciais (HARRIS, 2015). A ideia por trás de todos os métodos voltamétricos de pulso é medir a corrente em um tempo quando a diferença entre a corrente faradaica e capacitiva é grande (SKOOG et al., 2015).

Figura 25 – Célula eletroquímica envolvendo três eletrodos utilizada na voltametria.



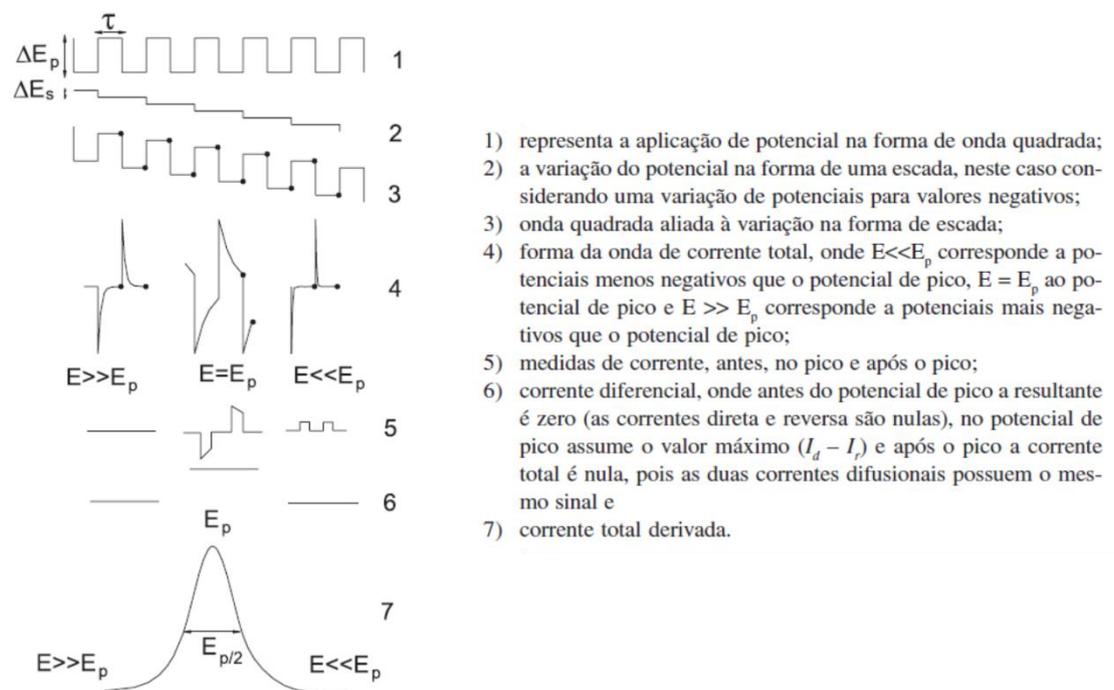
Fonte: (Adaptado de PACHECO, W. F. et al., 2013)

O perfil da variação de potencial com a forma de onda, é o perfil que apresenta a maior eficiência para as determinações analíticas feitas por voltametria. Esse perfil

consiste na superposição de uma onda quadrada a uma função rampa escalonada em degraus, conforme mostrado na Figura 26.

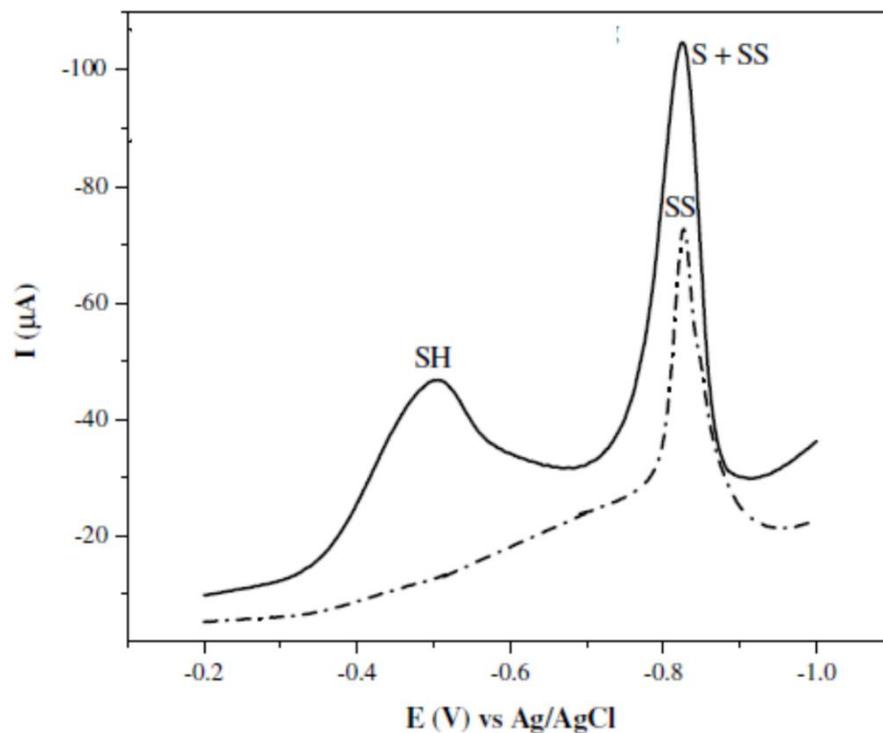
Durante a duração de cada pulso catódico, as espécies correspondentes ao analito são reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho e a intensidade do sinal analítico obtido aumenta, pois a partir de cada pulso catódico, a espécie reduzida encontra-se na superfície do eletrodo esperando ser oxidada pelo pulso anódico. O voltamograma de onda quadrada obtido apresenta a diferença da corrente obtida durante o pulso catódico e no pulso anódico (HARRIS, 2015). A Figura 27 apresenta o voltamograma de onda quadrada obtido por Serafim e Stradiotto (2008) na determinação de disulfetos, mercaptanas e enxofre elementar em gasolina utilizando filme de mercúrio como eletrodo de trabalho.

Figura 26– Representação esquemática da voltametria de onda quadrada.



Fonte: (Adaptado de SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003)

Figura 27– Voltamograma de onda quadrada obtido na determinação de compostos de enxofre em gasolina.



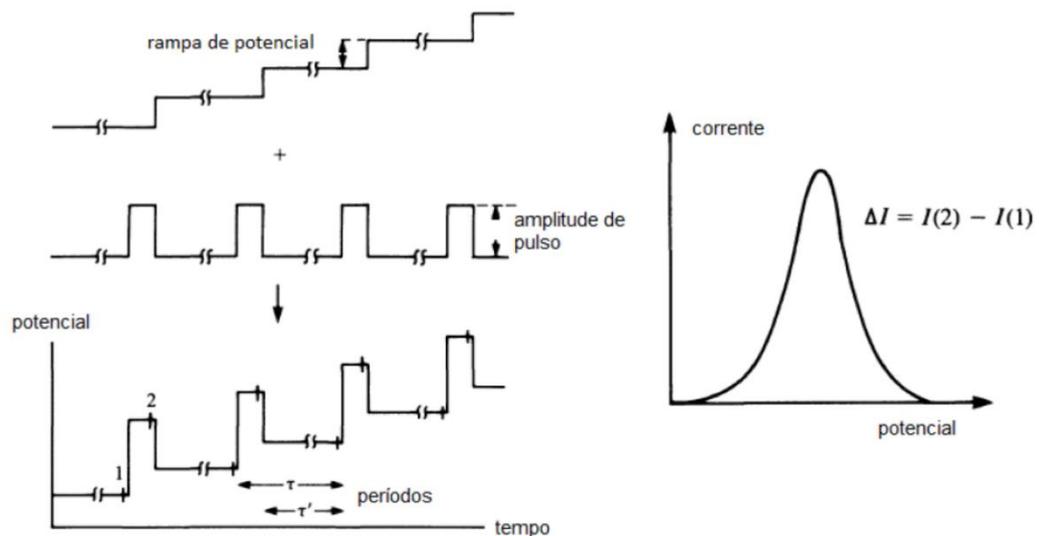
Fonte: (Adaptado de SERAFIM e STRADIOTTO, 2008)

O método voltamétrico foi baseado na eletroatividade do enxofre quando reduzido no eletrodo de filme de mercúrio a sulfeto. O enxofre apresenta uma grande afinidade pelo mercúrio se adsorvendo quimicamente na superfície do eletrodo. O enxofre elementar e os compostos disulfetos apresentaram um pico de redução bem definido em aproximadamente $-0,65$ V, enquanto que as mercaptanas apresentaram um sinal de redução em aproximadamente $-0,38$ V vs Ag/AgCl (SERAFIM; STRADIOTTO, 2008). O método ainda foi realizado em meio não aquoso através da utilização de um eletrólito suporte contendo $1,4$ mol.L⁻¹ de acetato de sódio em 2% de ácido acético em metanol para melhor solubilização das amostras de gasolina.

Além da voltametria de onda quadrada, a voltametria de pulso diferencial faz parte das técnicas de pulso mais importantes e amplamente utilizadas (SKOOG, D. A. et al., 2013). Na determinação de compostos sulfurados, Cox e Przyjazny (1977) utilizaram a voltametria de pulso diferencial (DPV) e a voltametria de redissolução catódica (CSV) para a determinação de sulfonas aromáticas. O método de DPV demonstrou maior sensibilidade e permitiu a redução direta das sulfonas aromáticas utilizando 3:2 (v/v) DMSO:benzeno e tetrabutylamônio como eletrólito suporte.

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho (HARRIS, 2015; SKOOG et al., 2015). Os sinais de excitação para DPV são mostrados na Figura 28. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (1) e outra ao final do pulso (2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito (HARRIS, 2015; PACHECO et al., 2013).

Figura 28– Aplicação do pulso na voltametria de pulso diferencial.



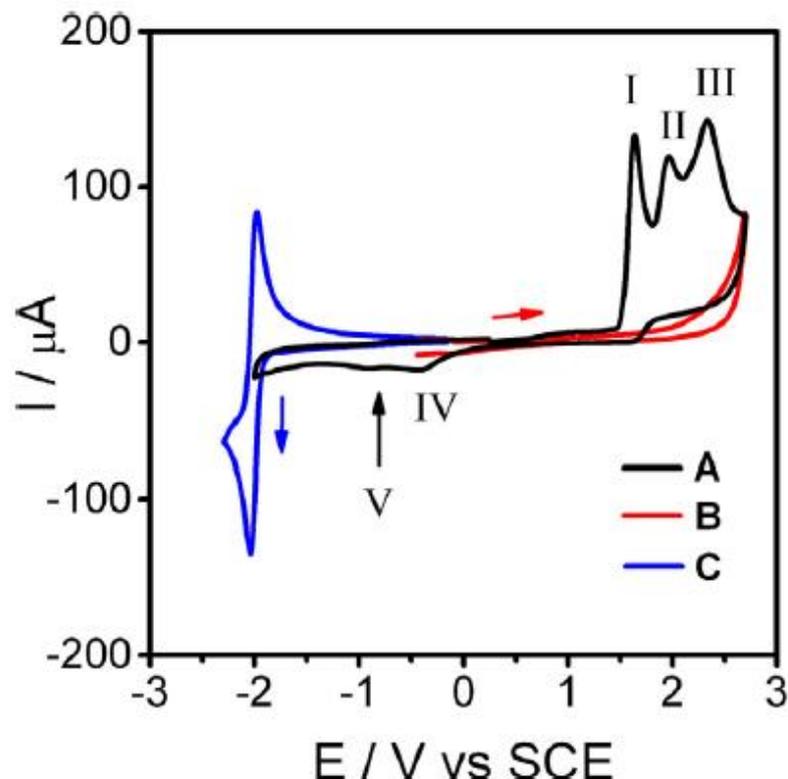
Fonte: (Adaptado de PACHECO, W. F. et al., 2013.)

Ainda sobre a determinação voltamétrica de compostos sulfurados em petróleo e derivados, alguns sulfetos aromáticos e alguns tiofenos e seus derivados podem ser determinados após a oxidação com peróxido de hidrogênio em meio ácido (DRUSHEL; MILLER, 1958). Ademais, alguns sulfetos orgânicos podem ser determinados por voltametria anódica em um eletrodo de platina (DRUSHEL; MILLER, 1957). Essas determinações são realizadas em meio não aquoso, utilizando dimetilsulfóxido ou N-N-dimetil formamida, com sais de amônia como eletrólitos suporte [POLÁK, 1989]. Mais recentemente, alguns compostos de enxofre de atividade biológica conhecida, como glutathiona, metionina, cisteína e ácido lipoico, foram estudados por voltametria utilizando filme de mercúrio para a determinação

dessas espécies em matrizes complexas, como sangue e tecido (DOROZHKO; KOROTKOVA; KATAEV, 2015).

A análise de compostos orgânicos em meio não aquoso tem se tornado cada vez mais utilizada, principalmente pelo aumento da solubilidade dos compostos no eletrólito suporte e a possibilidade de ampliação da janela útil de potenciais. A oxidação eletroquímica de compostos organosulfurados como o dibenzotiofeno tem sido avaliada em acetonitrila utilizando eletrodos de carbono para obter informações mecanísticas sobre os produtos formados. Os autores utilizaram a técnica de voltametria cíclica para o estudo do mecanismo de oxidação desse composto em acetonitrila (MÉNDEZ-ALBORES et al., 2015). O voltamograma é apresentado na Figura 29.

Figura 29– Voltamograma cíclico de 4 mM de dibenzotiofeno em acetonitrila + 0,2 M n-Bu-4-NPF-6- em eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro) a 100 mV.s-1 (curva A), eletrólito suporte (curva B) e 4 mM de antraceno como padrão de reação envolvendo um elétron (curva C).



Fonte: (Adaptado de MÉNDEZ-ALBORE, et al., 2015)

A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e reações químicas acopladas a processos adsortivos (PACHECO et al., 2013). Além disso, informações sobre reversibilidade de reações eletroquímicas também podem ser obtidas através da utilização da técnica de voltametria cíclica. Na Figura 29 é possível observar três picos anódicos quimicamente irreversíveis obtidos na curva A em função da oxidação do dibenzotiofeno em meio não aquoso. O primeiro e o segundo sinal envolvem a transferência global de um elétron permitindo a formação dos derivados sulfóxidos e sulfonas, respectivamente, bem como a liberação de um próton. Quando água foi adicionada ao sistema, o padrão eletroquímico foi mantido. No entanto, o mecanismo global da oxidação do dibenzotiofeno para formar sulfóxidos e sulfonas passou a ser um processo envolvendo dois elétrons e liberação de dois prótons (MÉNDEZ-ALBORES et al., 2015).

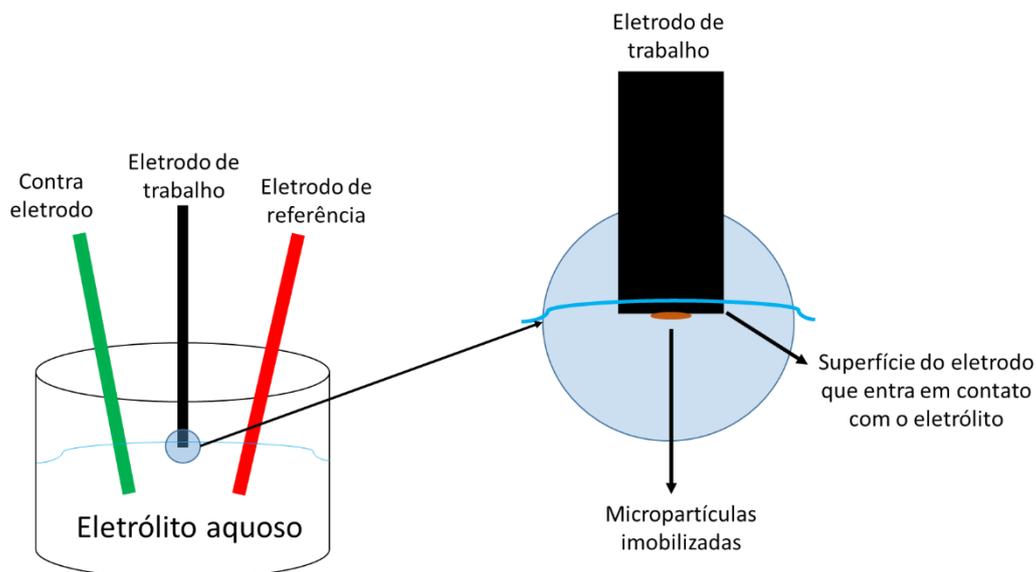
3.6.2.1 Voltametria de micropartículas imobilizadas

Todos os métodos utilizados para a determinação do comportamento eletroquímico de compostos sulfurados citados no capítulo anterior, utilizaram eletroquímica convencional em solução, requerendo a dissolução das amostras em solventes orgânicos para posterior análise. Para caracterizar sistemas multicomponentes como o asfalto, a voltametria de micropartícula imobilizadas (VIMP) pode ser utilizada como metodologia alternativa diminuindo a necessidade de uma etapa de pré-tratamento da amostra para determinação dos compostos organosulfurados. Essa técnica foi desenvolvida por Scholz, Nitschke e Henrion (1989a e 1989b) no final da década de 80 e é baseada no registro da resposta voltamétrica de uma substância sólida mecanicamente imobilizada sobre a superfície de um eletrodo inerte (normalmente eletrodo de carbono impregnado com parafina, PIGE, do inglês *paraffin-impregnated graphite electrode*) em contato com um eletrólito adequado (SCHOLZ; SCHRÖDER; GULABOSKI, 2005; DOMÉNECH-CARBO; LABUDA; SCHOLZ, 2013).

As reações eletroquímicas na VIMP se processam na interface eletrodo/substância sólida/solução, permitindo que as transferências eletrônicas e iônicas ocorram simultaneamente (CARVALHO et al., 2010). Essa situação também ocorre na maioria dos eletrodos de filme e é chamada de eletrodo de três fases, uma vez que cada uma das fases possui uma interface com outras duas (SCHOLZ; SCHRÖDER; GULABOSKI, 2005; SCHOLZ et al., 2014). Em contraste com outras aplicações voltamétricas, somente a superfície circular da ponta do eletrodo de trabalho entra em contato com a solução do eletrólito, conforme demonstrado na Figura 30. Isto assegura que as reações de oxi-redução aconteçam somente na junção das três fases (CARVALHO et al., 2010) mostrada na Figura 31.

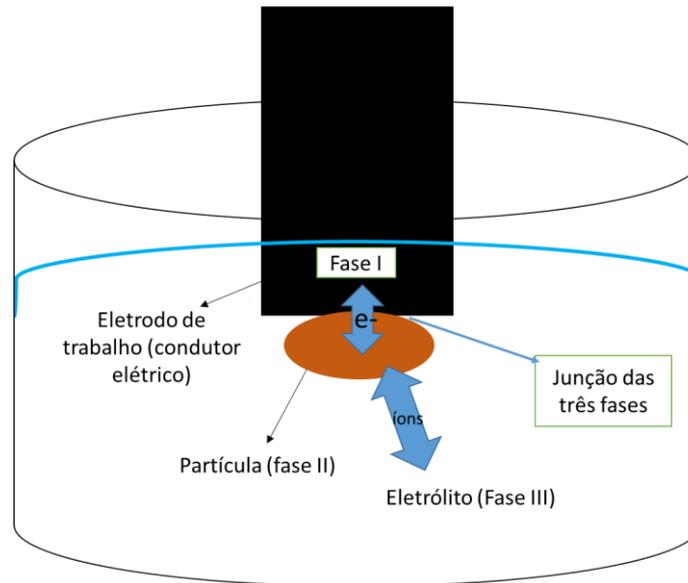
Como pode ser observado, os compostos eletroativos imobilizados (fase II) na superfície do eletrodo trocam elétrons com o eletrodo de trabalho (fase I) e íons com a solução do eletrólito (fase III), preservando o equilíbrio de cargas em cada fase. Além disso, o baixo contato da superfície do eletrodo com a solução do eletrólito minimiza a penetração do eletrólito no corpo do eletrodo, além de diminuir a linha base e aumentar a relação sinal/ruído (CARVALHO et al., 2010).

Figura 30– Desenho esquemático de uma célula de três eletrodos utilizada na VIMP.



Fonte: (Autor)

Figura 31– Desenho esquemático do sistema eletródico de três fases.



Fonte: (Autor)

A VIMP tem sido utilizada para a determinação de uma gama de compostos orgânicos desde corantes orgânicos, pigmentos em obras de arte, fármacos, compostos fenólicos e entre outros (DOMÉNECH-CARBO et al., 2013; DOMÉNECH-CARBO et al., 2010; MACIEL et al., 2017; DOMÍNGUEZ; DOMENÉCH-CARBO, 2015). No entanto, até a publicação dos resultados obtidos nessa tese, essa técnica não havia sido utilizada para a caracterização de qualquer matriz derivada de petróleo ou na determinação de compostos sulfurados, sendo a aplicação da VIMP na temática dessa tese, uma abordagem inédita.

3.7 TRATAMENTO DE MATRIZES COMPLEXAS E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS

A determinação quantitativa de compostos de enxofre no petróleo e seus derivados é um desafio devido a presença de uma matriz altamente complexa e complicada (AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014). Para identificar os compostos organosulfurados em amostras de petróleo e de cunho ambiental, não somente o extrato deve ser obtido da matriz em particular, mas também é necessário a separação em frações específicas (HEGAZI; ANDERSSON, 2007b). Inúmeros procedimentos de fracionamento de componentes do asfalto têm sido reportados na literatura como citados anteriormente (PAYZANT; MOJELSKY; STRAUZ, 1989; GREEN; YU;

PEARSON, 1993). A obtenção de frações que contenham compostos organosulfurados inclui métodos como cromatografia em coluna com diferentes fases estacionárias, cromatografia em camada delgada e cromatografia líquida de alta eficiência utilizando fase normal (HEGAZI; ANDERSSON, 2007b).

No entanto, apenas o fracionamento do CAP não elimina a matriz orgânica que pode prejudicar a determinação cromatográfica e voltamétrica dos compostos organosulfurados, além de diminuir a vida útil de colunas cromatográficas e envenenar eletrodos utilizados na voltametria. Assim, em médio ou longo prazo o pré-tratamento das frações obtidas do asfalto é necessário para evitar problemas físicos nos equipamentos. Ainda que o pré-tratamento de amostras complexas seja laborioso e muitas vezes caro, em análises de rotina essa etapa é estritamente necessária, uma vez que a manutenção de equipamentos como um UHPLC-MS/MS pode envolver mais de 80 mil reais em troca de peças e serviços técnicos (dados obtidos do grupo de pesquisa LACHEM, onde essa tese foi desenvolvida).

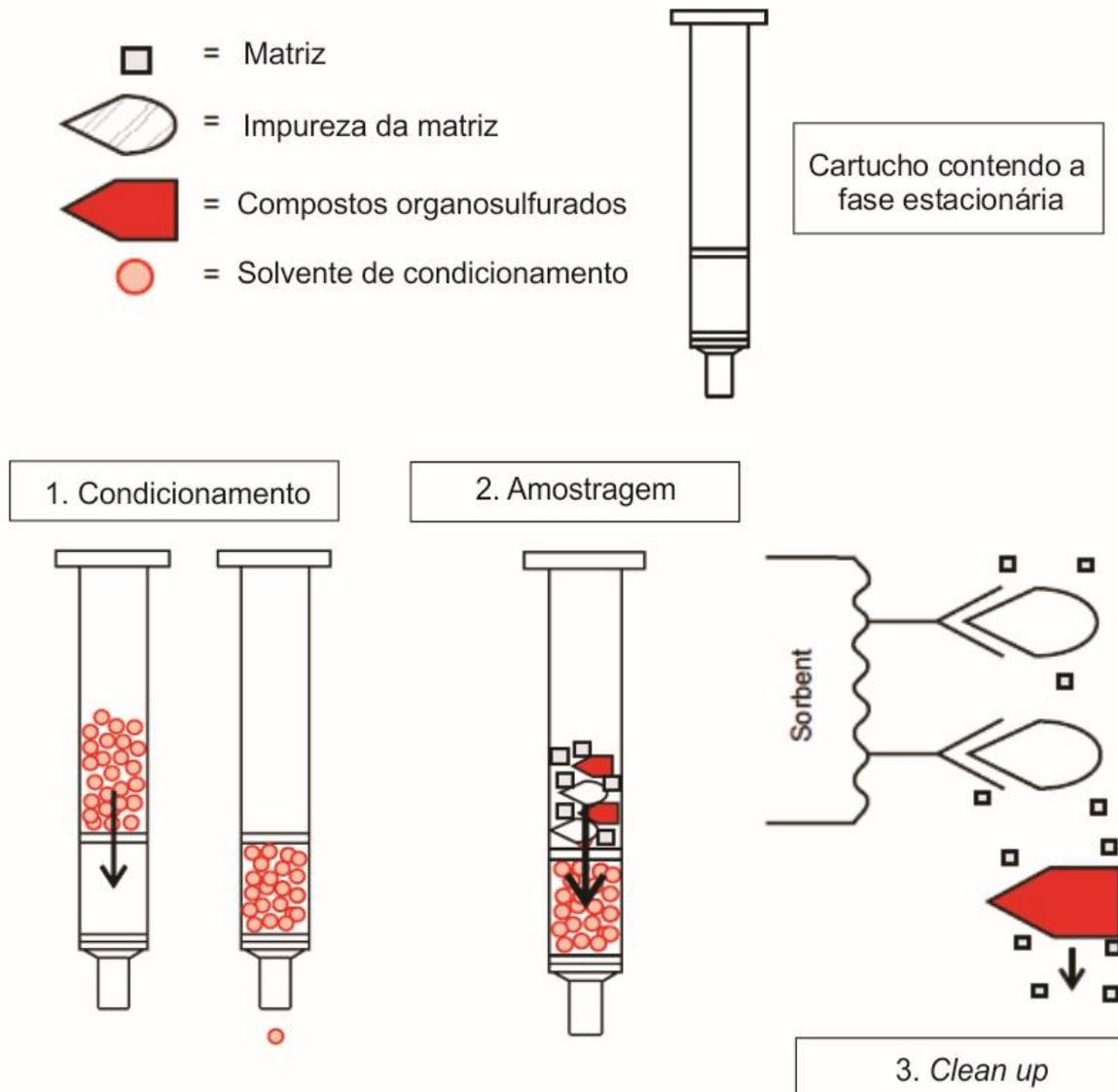
As técnicas de extração mais utilizadas no preparo de amostras e extração de compostos de matrizes complexas são: extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*), extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) e microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid-phase microextraction*). Outras técnicas mais recentes podem ser úteis em determinadas circunstâncias, mas essas três são as mais utilizadas em laboratórios comerciais e de pesquisa (MITRA, 2003).

A utilização de cartuchos para a extração em fase sólida é um método de limpeza amplamente utilizado na preparação de amostras biológicas, clínicas e ambientais (MITRA, 2003). Além disso, o SPE tem sido usada como uma técnica alternativa de extração dos compostos sulfurados de matrizes complexas, com alta seletividade, rápido perfil de eluição e minimização no consumo de solventes (ALZAGA; MONTUORI; ORTIZ, 2004; AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014). Alzaga, Montuori e Ortiz (2014) desenvolveram um método de extração em fase sólida para determinação de HPAs e derivados em resíduos de petróleo para identificação da fonte de derramamento do óleo. Entre os adsorventes testados, a sílica modificada com aminopropil ($\text{SiO}_2/\text{C}_3\text{-NH}_2$) exibiu os melhores resultados de seletividade e eluição com n-hexano e n-hexano/ CH_2Cl_2 (1:1) (ALZAGA; MONTUORI; ORTIZ, 2004).

Na etapa de limpeza (clean up) de matrizes complexas, as impurezas da amostra e os analitos são retidos nos cartuchos de extração em fase sólida contendo uma fase estacionária em específico, porém as impurezas são eluídas em uma etapa

de limpeza. Ademais, é possível ainda que o analito passe pelo cartucho do SPE retendo apenas as impurezas da amostra. Esse procedimento é mais utilizado quando os analitos não se encontram em baixa concentração na matriz (SUPELCO, 1998). O esquema da Figura 32 exemplifica o procedimento de *clean up* para amostras complexas.

Figura 32- Esquema ilustrativo do procedimento de limpeza da amostra.



Fonte: (Adaptado de SUPELCO, 1998)

Para análise por GC-MS, técnicas como a microextração em fase sólida (SPME) tem sido utilizadas utilizando 8-hidroxiquinolina sílica gel impregnada com paládio (II) para o isolamento de PASHs de frações aromáticas do óleo cru (YANG et

al., 2013). Da mesma forma, Al-Zahrani, Basheer e Htun (2014) desenvolveram um método de microextração em fase líquida (LPME) para determinação de compostos organosulfurados no petróleo e no diesel utilizando GC-MS. Métodos de clean up para a determinação de dibenzotiofeno e benzo (b) nafto [2,3-d] tiofeno, por exemplo, tem envolvido fases estacionárias modificadas com paládio e outros metais como Hg, Cu e Zn (ANDERSSON, 2001; YAN et al., 2013).

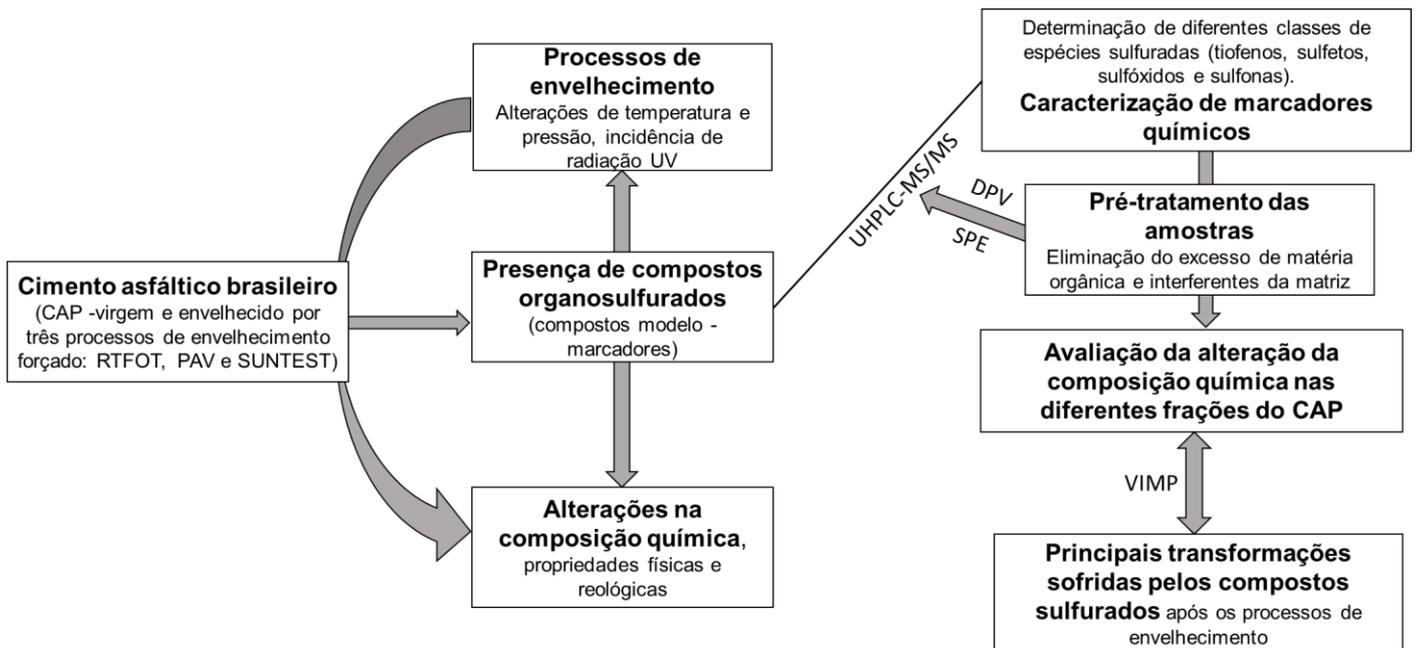
De acordo com Mössner e Wise (1999), um método analítico requer um número de pré-requisitos tais como, método de limpeza de amostra efetivo, uso de fases estacionárias seletivas e métodos seletivos de detecção, uma vez que os compostos organosulfurados normalmente ocorrem junto com HPAs e seus isômeros alquil-substituídos. Pensando nisso, os autores desenvolveram um método de limpeza utilizando SPE com cartuchos de aminoprilsilano com diferentes misturas de solventes seguido de um isolamento dos compostos policíclicos heterocíclicos de enxofre por cromatografia líquida de fase normal. No entanto, apenas compostos aromáticos foram determinados pelo método de clean up proposto. Além disso, o método sugere a utilização de 5 cartuchos de SPE para apenas uma amostra, o que poderia tornar a análise de rotina muito custosa.

Ainda assim, existe uma lacuna na literatura no que diz respeito ao pré-tratamento de amostras complexas para determinação de compostos organosulfurados menos voláteis por LC-MS/MS.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para melhor compreensão da tese apresentada, o esquema da Figura 33 resume as etapas envolvidas nesse trabalho.

Figura 33- Resumo ilustrativo da tese.



Fonte: (Autor)

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as substâncias químicas de referência utilizadas ao longo desse trabalho são de alta pureza (pelo menos 95%) e foram utilizadas sem nenhuma purificação prévia. Os padrões de organosulfurados divididos entre as classes, sulfóxidos, sulfonas, tiofenos e sulfetos utilizados foram dimetil sulfóxido (Chemical Abstracts Service – CAS number 67-68-5), butil sulfóxido (CAS number 2168-93-6), metil fenil sulfóxido (CAS number 1193-82-4), dodecil sulfóxido (CAS number 2168-96-9), benzil sulfona (CAS number 620-32-6), di-p-toluil sulfona (CAS number 599-66-6), tianafteno (CAS number 95-15-8), tiantreno (CAS number 92-85-3), 4 – metil dibenzotiofeno (CAS number 7372-88-5), 3 – metil benzotiofeno (CAS number 1455-18-1), 4,6 –

dimetil dibenzotiofeno (CAS number 1207-12-1), benzo (b) nafto [2,3-d] tiofeno (CAS number 243-46-9), dibenzotiofeno (CAS number 132-65-0), difenil sulfeto (CAS number 139-66-2), hexil sulfeto (CAS number 6294-31-1) e dibutil disulfeto (CAS number 629-45-8) foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA). As estruturas químicas e massa molecular dos compostos podem ser vistos na Figura 34. Ao longo do período de desenvolvimento dessa tese, outros compostos padrões de referência foram adquiridos. No entanto, foram utilizados apenas no estudo do comportamento voltamétrico por VIMP, uma vez que o método cromatográfico e de limpeza já encontravam-se publicados. São eles: 3 – fenil tiofeno (CAS number 2404-87-7), 2 – fenil tiofeno (CAS number 825-55-8) e alil fenil sulfona (CAS number 16212-05-8), também adquiridos da Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA).

Os padrões de HPAs testados como possíveis interferentes nas medidas cromatográficas e voltamétricas foram: Antraceno, benzo (a) pireno, benzo (b)fluoranteno, benzo (g,h,i) perileno e fluoreno, adquiridos da Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA); benzo (k) fluoranteno e os NHPAs, 1-nitropireno e nitrofluoreno foram adquiridos da Fluka (Buchs, Suíça).

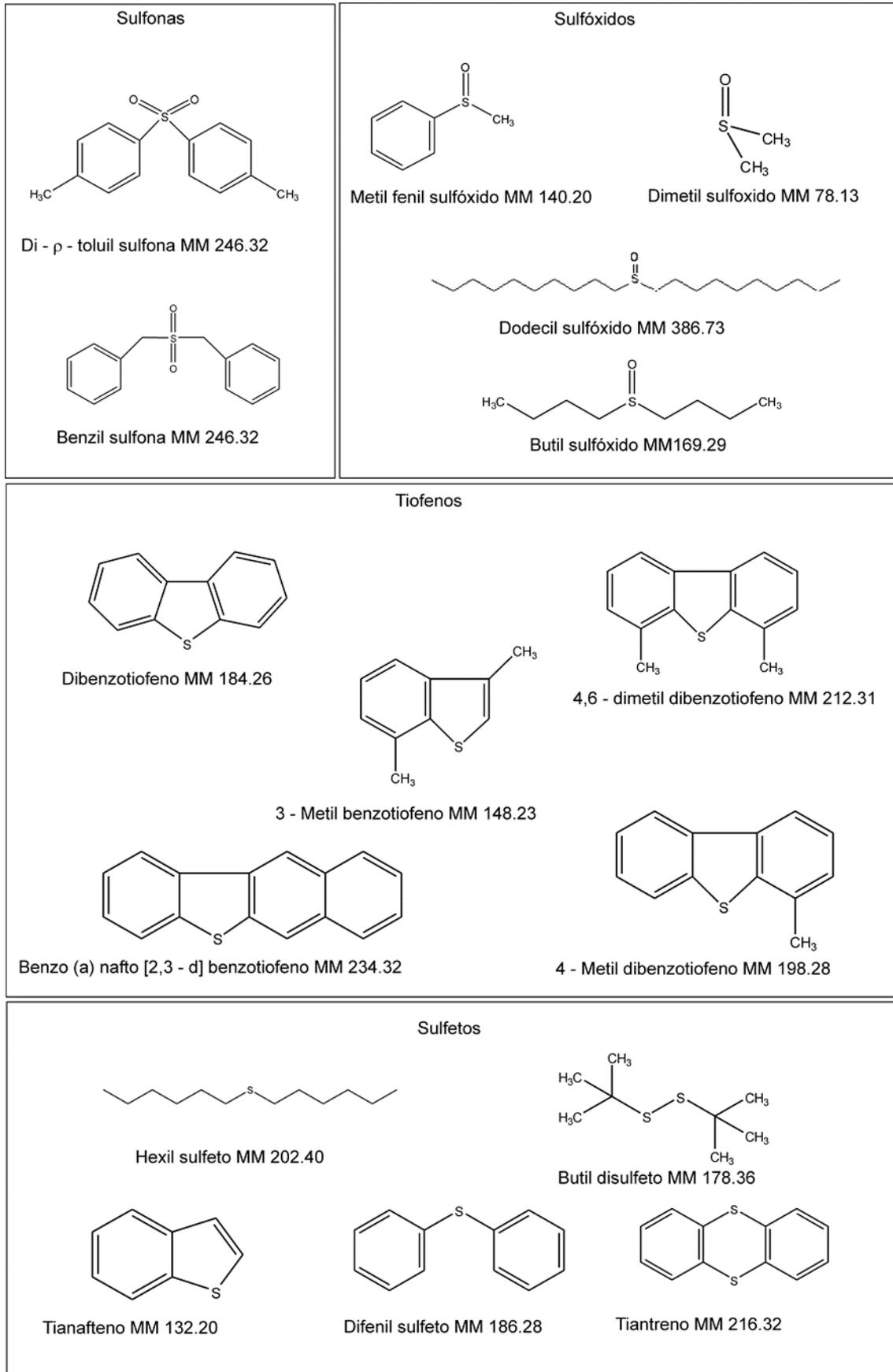
Os solventes metanol e acetonitrila (Grau LC/MS para as medidas cromatográficas) foram adquiridos da Panreac (Castellar del Vallès, Espanha); Diclorometano e N, N – dimetil formamida (DMF) da marca Chromasolv® foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA); tolueno foi obtido da Merck® (Darmstadt, Alemanha); N-metil pirrolidona e dimetil sulfóxido (DMSO) foram adquiridos da Sigma-Aldrich® (St. Louis, MO, USA). A água ultrapura foi purificada por um sistema de água milli-Q ultrapura (Milli-Q Ultra Pure Water System) da Millipore Synergy® UV, Bedford, USA.

Os sais perclorato de lítio (LiClO_4), perclorato de sódio (NaClO_4), cloreto de lítio (LiCl), iodeto de tetrabutilamônio (TBAI) e hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (TBAPF_6) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).

Os cartuchos utilizados para SPE foram Stracta C_{18} -E 55 μm , 70 A adquiridos da Phenomenex®; CN, NH_2 (60 A, 40 – 63 μm) e fluorisil (100/200 MESH) foram adquiridos da Sorbline Technologies® (Santa Maria, RS, Brasil). Todos os cartuchos testados foram de 1000 mg (6 mL).

Os eletrodos de grafite impregnados com parafina (PIGE) foram da marca Alpino® (2 mm) (Barcelona, Espanha) e foram adquiridos em uma papelaria local em Valência, Espanha.

Figura 34 - Estrutura e massa molecular dos compostos organosulfurados utilizados como modelo..



Fonte: (Autor)

As soluções padrão dos compostos (1 g.L^{-1}) foram preparadas individualmente dissolvendo a quantidade necessária em diclorometano grau HPLC (solução estoque). Todas as soluções foram estocadas em frascos âmbar a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções de trabalho para o uso em cromatografia e voltametria de pulso diferencial foram preparadas pela diluição da solução estoque em metanol (grau LC/MS) para obtenção de uma solução contendo uma mistura dos compostos organosulfurados em diferentes concentrações de acordo com sua sensibilidade.

4.2 AMOSTRAS DE CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

As amostras de cimento asfáltico de petróleo utilizadas nesse trabalho foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS (CENPES), Leopoldo Américo Miguez de Melo, e foram nomeadas de A1 a A6. As amostras foram produzidas por quatro diferentes refinarias do Brasil e possuem grau de penetração de 50/70. As amostras do óleo cru de petróleo brasileiro foram obtidas por dois principais métodos: resíduo de vácuo de destilação (RV) e de resíduos de desasfaltação (RASf). Os principais parâmetros físico-químicos das amostras utilizadas e o teor de enxofre total quantificados em trabalhos anteriores (SANT'ANA 2015) são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais parâmetros físico-químicos dos CAPs brasileiros estudados nesse trabalho.

Amostras virgens	Viscosidade capilar ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, cP)	Grau de Penetração ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 g, 5s – 1/10 mr)	Enxofre total (%)
Amostra 1	1,77	60	2,2
Amostra 2	2,31	58	3,4
Amostra 3	1,63	60	3,1
Amostra 4	2,20	49	1,8
Amostra 5	1,84	66	3,9
Amostra 6	3,36	67	3,1

Fonte: Autor

Os testes de envelhecimento também foram realizados pelo CENPES/PETROBRAS para esse grupo de amostras, envolvendo três processos: RTFOT (ASTM D 2872) + PAV (ASTM 6521) e RTFOT (ASTM D 2872) + SUNTEST.

O envelhecimento do tipo RTFOT simula a usinagem à quente do ligante asfáltico. Já o envelhecimento do tipo RTFOT + PAV simula o ligante asfáltico *in situ*, ou seja, durante a utilização como pavimento após a usinagem (longo prazo). O teste RTFOT+SUNTEST simula o envelhecimento causado pelos efeitos da radiação solar no pavimento após os testes de RTFOT. A metodologia foi discutida na revisão bibliográfica desse trabalho.

4.2.1 Separação de compostos saturados/aromáticos, tiofenos e sulfetos

O fracionamento das amostras de cimento asfáltico de petróleo em compostos sulfurados aromáticos/saturados, tiofênicos e sulfetos alifáticos foi adaptado do método gravimétrico proposto por Payzant, Mojelsky e Strausz (1989) e dividido em 4 etapas, conforme Sant'Ana (2015). As mesmas frações foram utilizadas em trabalhos anteriores (CLAUSSEN, 2017; CARVALHO et al., 2016; SANT'ANA, 2015) e foram obtidas prontas para análise, não sendo necessário uma nova etapa de fracionamento. Ainda assim, as Figuras 35, 36, 37 e 38 demonstram o fluxograma das etapas do procedimento de fracionamento dessas amostras que foram utilizadas previamente a esse trabalho. As amostras fracionadas foram submetidas ao método de *clean up* descrito no item 4.3.4.

Figura 36- Fluxograma etapa 1: oxidação de sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutilamônio.

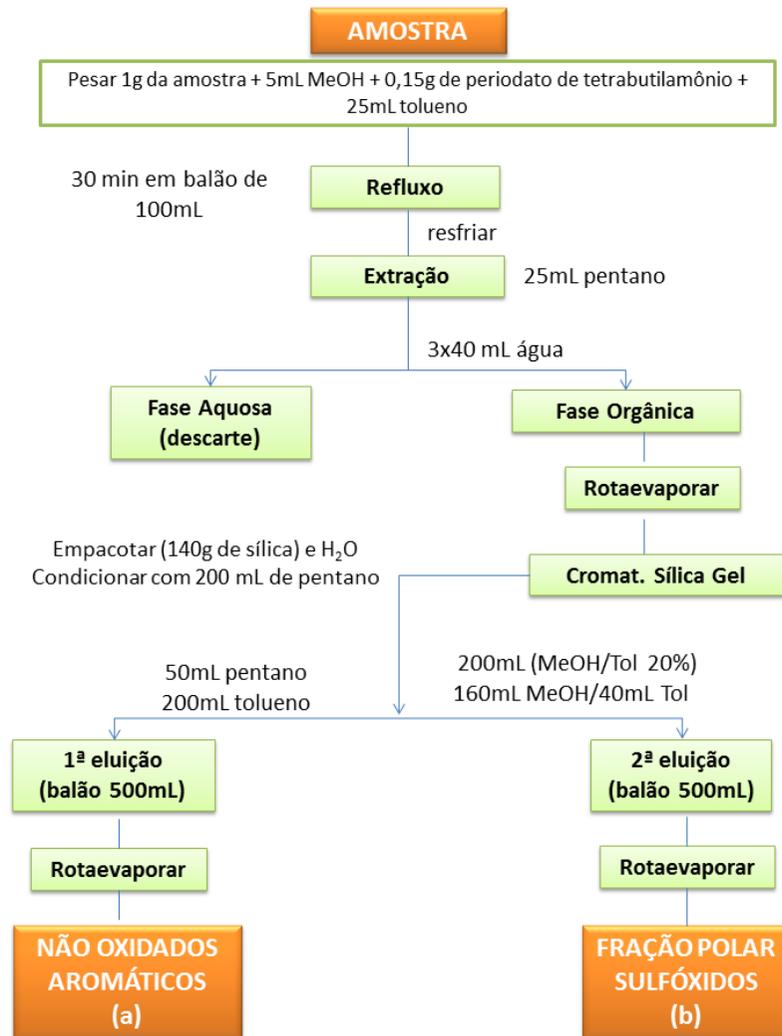
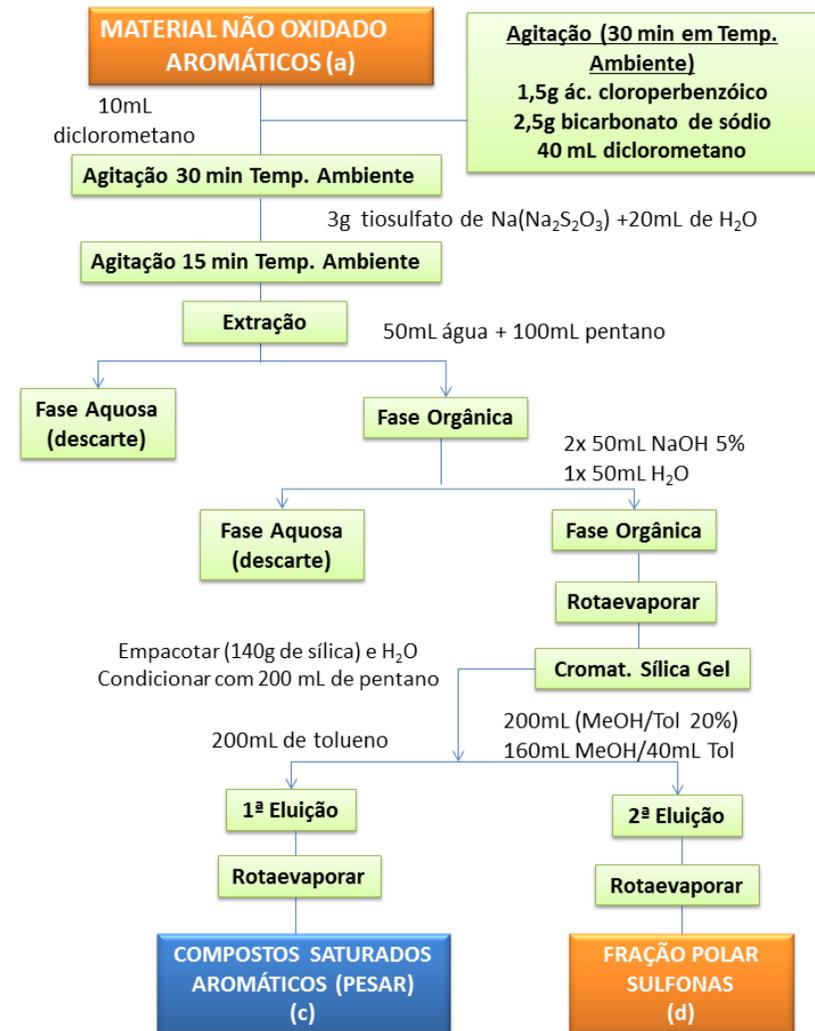


Figura 35- Fluxograma etapa 2: oxidação de sulfetos a sulfonas.



Fonte: (Adaptado de SANT'ANA, 2015)

Figura 37- Fluxograma etapa 3: redução da fração sulfonas a compostos tiofênicos

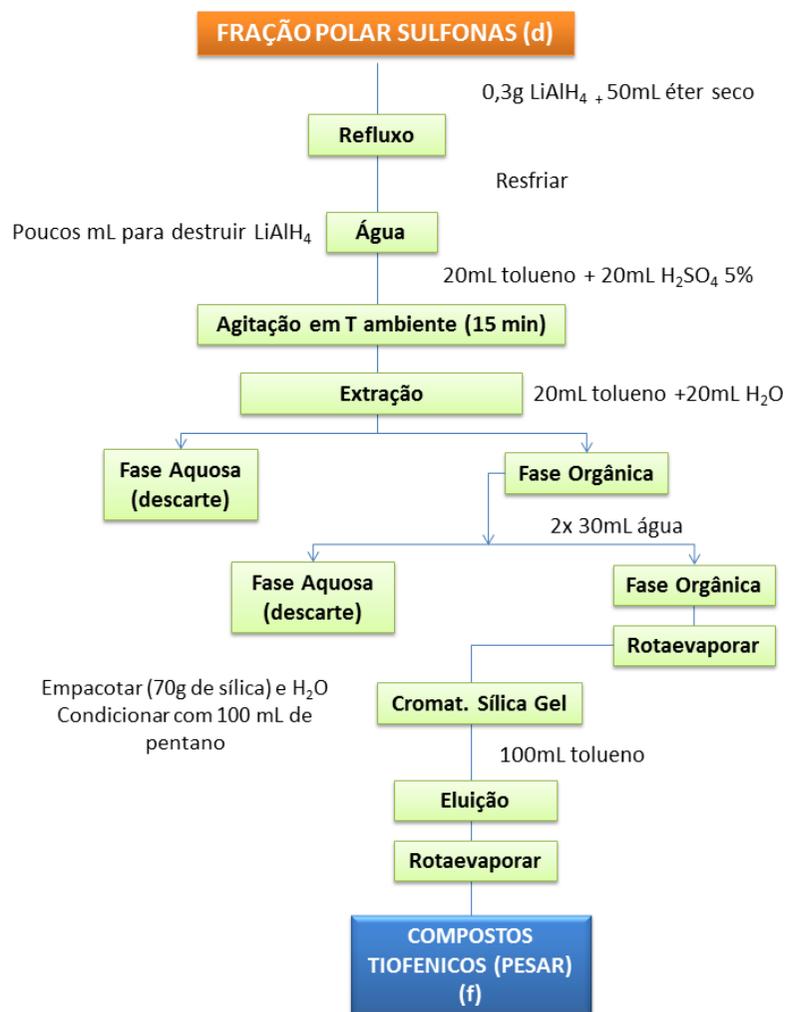
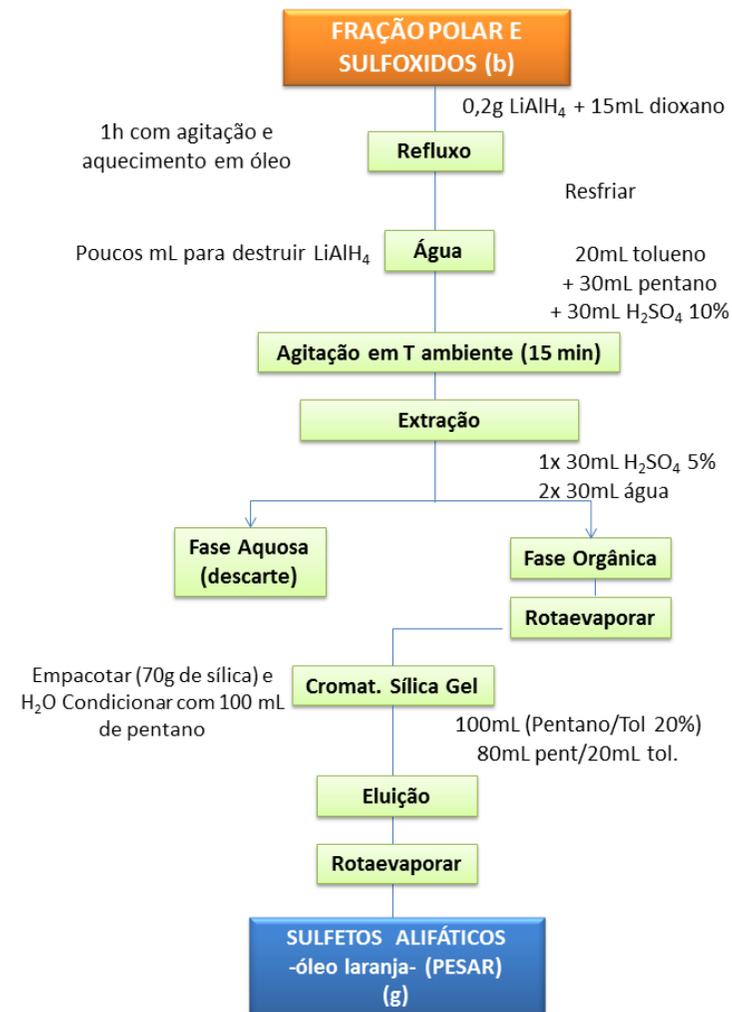


Figura 38- Fluxograma etapa 4: redução de sulfóxidos a sulfetos alifáticos.



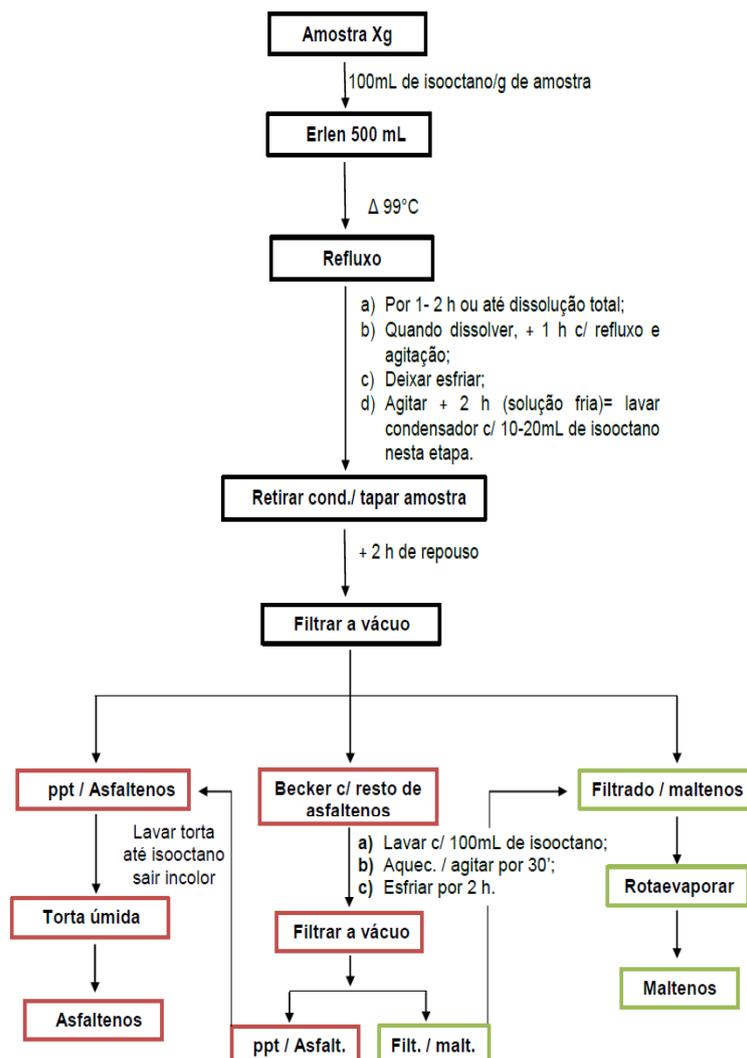
Fonte: (Adaptado de SANT'ANA, 2015)

4.2.2 Separação em asfaltenos e maltenos

As mesmas 6 amostras fornecidas pela PETROBRAS foram submetidas a separação das frações asfaltenos e maltenos de acordo com a ASTM D 4124 e Carvalho, Nascimento e Bohrer (2015). De modo geral, o fluxograma da Figura 39 apresenta as etapas utilizadas para a separação das frações asfáltica e maltênica das amostras de CAP brasileiro, segundo Claussen (2013). Da mesma forma que nas frações obtidas pelo método de Payzant, essas frações foram utilizadas em trabalhos anteriores no grupo, não sendo necessário um novo fracionamento.

Para análise por UHPLC-MS/MS as amostras em tolueno foram diluídas 1:100 e a identificação e a quantificação dos compostos foram possíveis pelo monitoramento de reações seletivas (SRM) utilizando o método da adição no padrão ($n = 3$).

Figura 39- Fluxograma de separação do asfalto em maltenos e asfaltenos de acordo com a ASTM D 4124 e CLAUSSEN. 2013

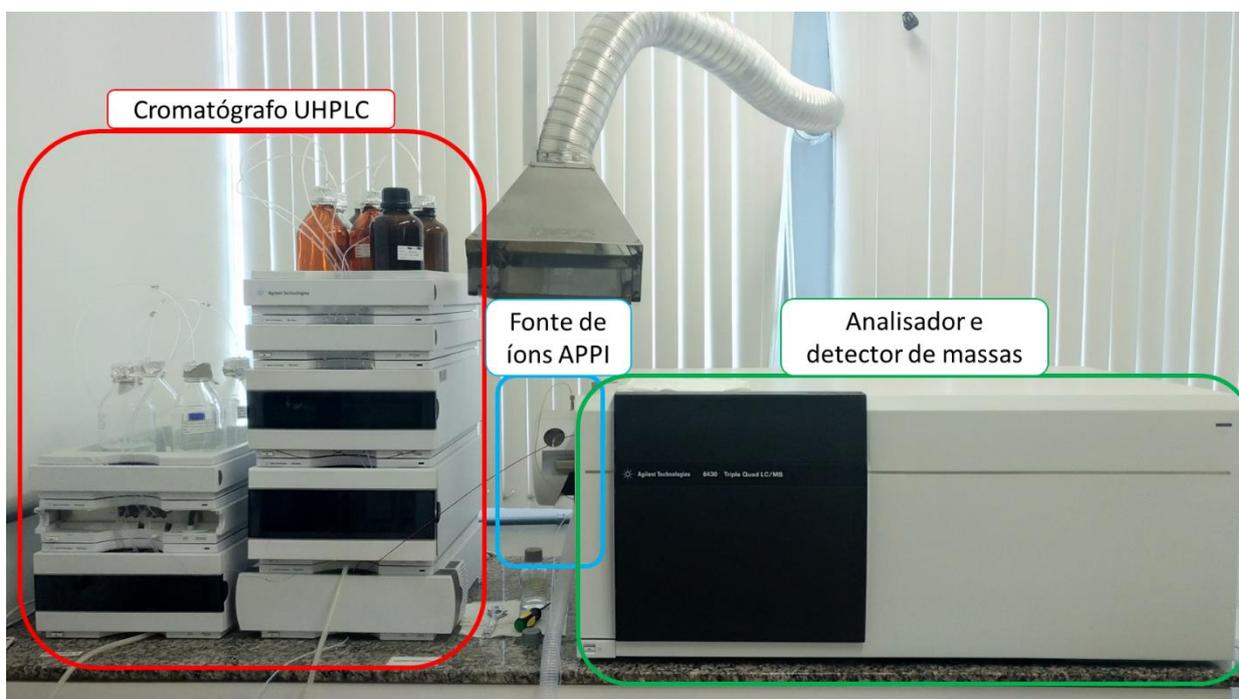


4.3 INSTRUMENTAÇÃO E METODOLOGIAS ANALÍTICAS

4.3.1 Cromatografia Líquida de Ultra Alta eficiência (UHPLC) e fotoionização a pressão atmosférica acoplado a um espectrômetro de massas (APPI-MS/MS)

Um cromatógrafo Agilent® 1260 Infinity (Santa Clara, CA, USA) apto para operar a pressões acima de 600 bar, com injeção automática foi utilizado para as separações. O equipamento é mostrado na Figura 40. As separações cromatográficas foram conduzidas em uma coluna Poroshell 120 C18 (Agilent Technologies®) com dimensões de 3.0 mm x 100 mm e empacotada com partículas de 2,7 μm . Água (A) e metanol (B) foram utilizados como fase móvel em um fluxo constante de 0,8 mL min⁻¹ de acordo com o seguinte programa de eluição por gradiente: 34.0% B (0,00 – 0,80 min); 45 – 86% B (0,80 – 6,40 min); 86 – 100% B (6,40 – 6,60 min); e 100.0% B (6,60 – 10,0 min). A coluna cromatográfica foi mantida a 40 °C e condicionada diariamente com a condição inicial do método durante 20 minutos antes das análises. Após o período de condicionamento, 5 μL das soluções de trabalho eram injetadas automaticamente.

Figura 40– Imagem do equipamento UHPLC-APPI-MS/MS utilizado.



Fonte: (Autor)

Os compostos foram ionizados por uma fonte de fotoionização a pressão atmosférica (APPI, PhotoMate, Agilent Technologies®, Santa Clara, CA, USA) utilizando uma lâmpada de criptônio (Kr) e posteriormente analisados por espectrômetro de massas do tipo triplo quadropolo (Agilent 6430 Triple Quadrupole) operando no modo seletivo de reações (SRM) com uma resolução de 0.7 m/z (FWHM). Após o programa de gradiente foi adotado um tempo de reequilíbrio do sistema (4 min) baseado na estabilização da pressão dentro das condições iniciais.

O espectrômetro de massas do tipo triplo quadropolo foi operado no modo positivo e a fotoionização a pressão atmosférica foi conduzida sem adição de dopante. Os parâmetros de ionização otimizados foram fluxo do gás (9 L min⁻¹), pressão do nebulizador (20 psi), voltagem do capilar (± 2.0 kV), temperatura do gás (300°C) e temperatura do vaporizador (350°C); de maneira a obter a melhor resposta para cada analito. Os espectros de massas MS (faixa de varredura 70 – 400 m/z) e MS/MS (faixa de varredura 50 a 300 m/z) foram adquiridos para cada analito para a escolha do íon precursor e íons produtos para os experimentos no modo SRM. A voltagem do fragmentador foi otimizada para cada m/z do íon precursor e a energia de colisão foi otimizada para cada transição (Tabela 2 seção 5.1); gás nitrogênio de alta pureza (99.999%, Linde, Munich, Alemanha) foi utilizado para induzir a colisão na célula (Q2). Para obter os dados utilizando o modo SRM, o tempo de leitura em cada massa foi otimizado (dwell time) para 30 ms para cada analito.

Os dados foram tratados utilizando o software MassHunter Workstation Software Qualitative Analysis (versão B.04.00, Build 4.0.479.0, Agilent Technologies, Inc. 2011).

4.3.2 Efeito de matriz e avaliação de possíveis interferentes

A avaliação do efeito de matriz foi realizada através da comparação do coeficiente angular de três curvas analíticas para cada composto individualmente: 1) curva analítica padrão (curva externa, sem a presença da amostra), 2) curva interna em uma amostra branco* diluída 1:50, 3) curva interna em uma amostra branco diluída 1:100. Um percentual do efeito de matriz foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$\text{Efeito de Matriz (\%)} = \frac{A(\text{matriz+padrão})}{A(\text{padrão})} \times 100 \quad (1)$$

Onde $A(\text{matriz + padrão})$ e $A(\text{padrão})$ referem-se ao coeficiente angular para a curva analítica da matriz com as adições do padrão e a curva externa, respectivamente. Nesse trabalho, para valores de efeito de matriz maiores que 100% foram considerados como um *enriquecimento* de sinal devido a presença de constituintes da matriz (*ion enhancement*) e valores menores que 100% foram considerados uma *supressão* do sinal do analito pela matriz (*ion suppression*).

Além disso, a possível interferência de HPAs e NHPAs na separação, ionização e detecção dos compostos organosulfurados foi avaliada pela injeção individual dos compostos de acordo com os parâmetros do método otimizado.

4.3.3 Validação do método cromatográfico

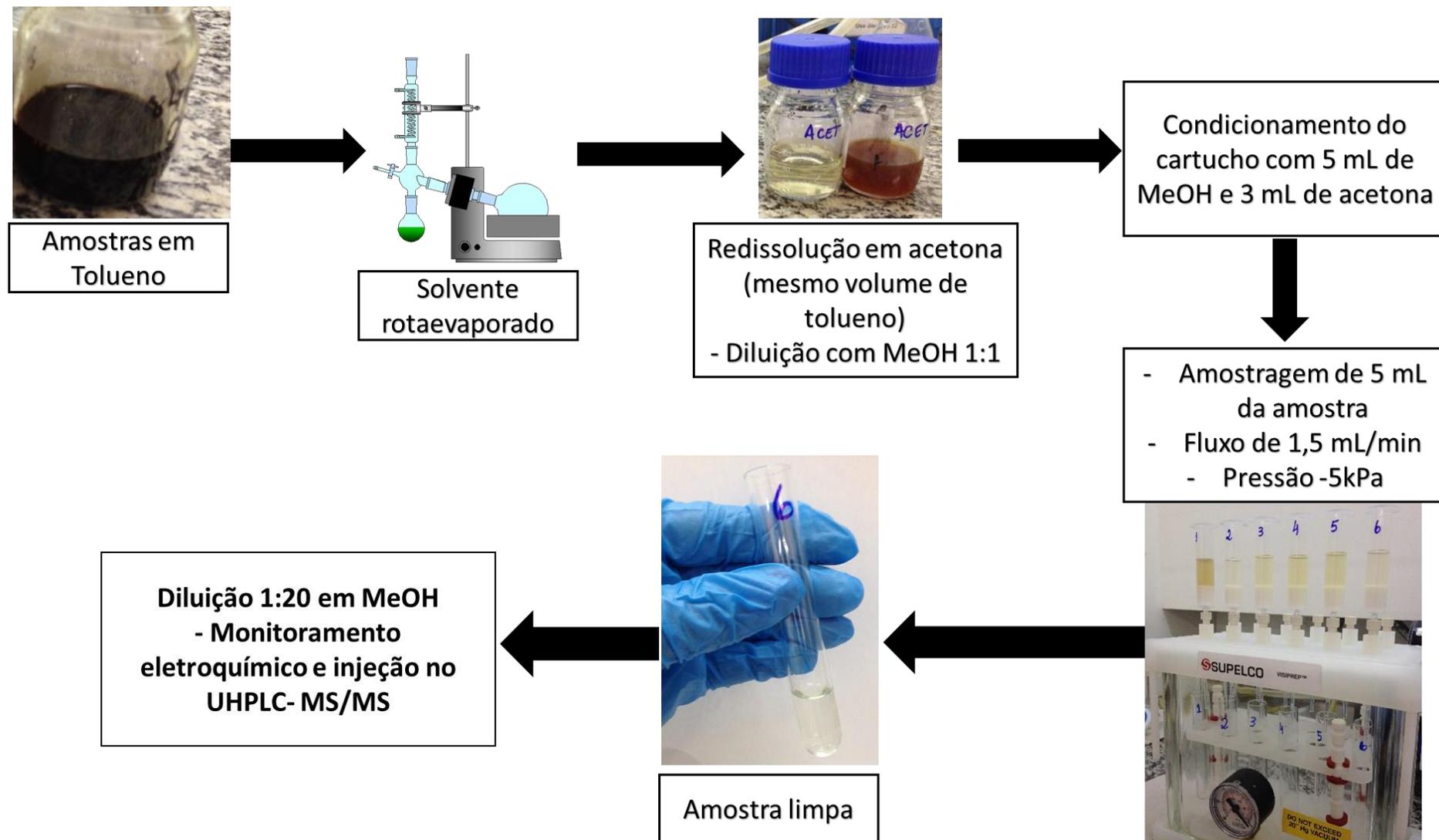
O método desenvolvido foi validado através da avaliação dos ensaios de linearidade, precisão inter e intra dia (precisão intermediária e repetibilidade, respectivamente), exatidão, limite de detecção e quantificação (RIBANI et al., 2004).

Para realizar a linearidade 10 níveis de concentração de cada composto organosulfurado foram avaliados em triplicata e foram considerados lineares. Os coeficientes de linearidade foram todos maiores que 0,99 e foram obtidos através do método dos mínimos quadrados. A exatidão (expressa em %) e a precisão foram avaliadas pela adição do padrão em uma amostra branco, em 3 níveis de concentração em triplicata. A precisão intermediária foi avaliada em 3 diferentes dias e foi expressa como o desvio padrão relativo das medidas (RSD). Da mesma forma, a repetibilidade do método foi investigada através da medida de 3 níveis de concentração do padrão adicionados em uma amostra em branco, em triplicata e no mesmo dia. Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir de 3x o desvio padrão e 10x o desvio padrão, respectivamente. O desvio padrão foi obtido através de 10 injeções da linha base e dividido pelo coeficiente angular da curva analítica de cada analito.

*Foi considerado uma “amostra branco” uma amostra que não apresentou nenhum dos compostos organosulfurados quando submetida a um *screening* utilizando o método desenvolvido.

4.3.3 *Clean up* das amostras utilizando extração em fase sólida de aminopropil

Após a separação das amostras de CAP nas frações já mencionadas, as amostras foram submetidas a um processo de *clean up* seguindo o esquema da Figura 41. Uma alíquota de 5 mL das amostras redissolvidas em tolueno tiveram o solvente evaporado em rota-evaporador, até a secura. Após, o resíduo sólido foi redissolvido em 5 mL de acetona (Grau HPLC da Tedia[®], USA) e diluído 1:1 (v/v) em Metanol grau HPLC (Lichrosolv[®], Merck, Darmstadt, Alemanha). Dessa solução, 5 mL foram amostrados em um cartucho para extração em fase sólida, de fase estacionária de aminopropil (SPE-NH₂ 60A, 40 – 63 µm; Sorbline Technologies[®], Santa Maria/RS, Brasil) previamente condicionado com 5 mL de metanol e 3 mL de acetona. Utilizando um Manifold Visiprep[™] da Supelco Sigma Aldrich Co., para extração em fase sólida a vácuo, foi aplicado -5 kPa de pressão para a filtração com auxílio de uma bomba de vácuo. Após a amostragem, o conteúdo que passou pelo cartucho de SPE foi diluído 1:20 (v/v) em Metanol para as injeções cromatográficas no LC-MS/MS e para as medidas voltamétricas.

Figura 41- Limpeza das amostras de CAP com SPE-NH₂ para a determinação de compostos sulfurados.

Fonte: (Autor)

4.3.4 Voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso

Um método de DPV em meio não-aquoso foi utilizado para o monitoramento da eficiência do método de limpeza das amostras. Para a realização das medidas voltamétricas foram empregados um polarógrafo 693 VA Processor e um Stand 694 VA da Metrohm (Herisau, Suíça) equipado com multieletródo de mercúrio regular (MME). Todos os potenciais foram aplicados em um eletrodo de trabalho de mercúrio no modo HMDE contra um eletrodo não-aquoso de Ag/AgCl saturado em LiCl/Etanol como eletrodo de referência; um bastão de carbono foi utilizado como eletrodo auxiliar. O eletrólito suporte não-aquoso foi constituído de NaClO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em Acetonitrila (grau HPLC) e semanalmente uma solução nova era preparada.

Após os experimentos de SPE, $10 \mu\text{L}$ de cada amostra foram adicionados em uma célula voltamétrica contendo 10 mL do eletrólito suporte. A solução foi desaerada durante 300 s e as medidas foram realizadas em uma janela de potenciais de -1000 mV a $+1000 \text{ mV}$ nos sentidos positivos e negativos (direção anódica e catódica). A velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV.s^{-1} e a amplitude de pulso foi de $+50 \text{ mV}$ na varredura no sentido positivo e -50 mV na varredura no sentido negativo.

4.3.5 Voltametria de micropartículas imobilizadas

O estudo do comportamento voltamétrico dos padrões organosulfurados e das amostras de asfalto foi realizado na Universidade de Valência (Valência, Espanha), no departamento de Química Analítica sob orientação do Prof. Dr. Antônio Doménech-Carbó, durante estágio de doutoramento sanduíche compreendido entre Maio e Novembro de 2017. O período de estágio no exterior foi financiado pelo programa de doutorado sanduíche (PDSE) da CAPES (Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior) sob regência do processo de número 88881133572/2016/01.

A voltametria cíclica e a voltametria de onda quadrada foram utilizadas para monitorar o comportamento eletroquímico dos compostos organosulfurados e das matrizes asfálticas em estado sólido através da técnica de micropartículas imobilizadas. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um equipamento CH 660 I (Cambria Scientific, Llwynhendy, Llnelli UK) equipado com uma célula contendo três eletrodos, conforme esquema da Figura 30 (item 3.6.2.1). Um eletrodo

de Ag/AgCl ($\text{NaCl } 3 \text{ mol.L}^{-1}$) foi utilizado como eletrodo de referência; platina foi utilizada como eletrodo auxiliar; Uma barra de grafite impregnada com parafina (barra cilíndrica de 2 mm de área, Alpino®, Barcelona, Espanha) foi modificado através da imobilização mecânica dos compostos organosulfurados em estados sólido e das amostras, individualmente, e utilizada como eletrodo de trabalho. Solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi utilizada como eletrólito suporte aquoso.

Para avaliação das substâncias químicas de referência e condicionamento do eletrodo de trabalho, alíquotas de 10 a 20 μg de cada composto, individualmente, foram adicionadas em um grau e maceradas com o auxílio de um pestilo até a formação de um material em pó fino e com partículas bem distribuídas. Dessa forma, a ponta da barra de grafite foi friccionada sobre esse material sólido macerado para imobilização das micropartículas dos compostos. Cuidadosamente o eletrodo foi adicionado na célula voltamétrica para avaliação utilizando CV e SWV, de forma que apenas a ponta final do eletrodo contendo as substâncias imobilizadas estivessem em contato com o eletrólito suporte. No caso dos compostos líquidos a temperatura ambiente, aproximadamente 1 mL de acetona foi adicionada à 50 μL do analito. Da mesma forma, a ponta do eletrodo de grafite foi friccionada nessa solução e após evaporação do solvente, os compostos encontravam-se imobilizados na superfície do eletrodo.

Após a avaliação de um determinado analito, a ponta da barra de grafite era quebrada cuidadosamente e o eletrodo era polido utilizando uma lixa e em seguida uma folha de ofício. Isso permitiu que o eletrodo de grafite utilizado não apresentasse efeito de memória entre uma análise e outra, sendo a superfície do carbono constantemente renovada pelo polimento.

Para a avaliação do comportamento voltamétrico dos asfaltos por VIMP, aproximadamente 30 μg de cada amostra bruta foi adicionada em um grau e 1 mL de tolueno foi adicionado. Da mesma forma que para os compostos líquidos, a barra de grafite foi posta em contato com essa solução de forma a obter a imobilização dos componentes presentes na matriz asfáltica. Após a evaporação do solvente, o eletrodo contendo a amostra foi adicionado na célula voltamétrica para avaliação do comportamento eletroquímico por CV e SWV.

Os parâmetros da voltametria cíclica utilizados foram varredura no sentido positivo começando por 0.0 V (-1,45 V a +1,85 V) e velocidade de varredura de 50

mV.s⁻¹. Os parâmetros da voltametria de onda quadrada foram amplitude 25 mV, frequência do pulso 5 Hz, potencial de incremento 4 mV e varredura de -0,45 V a +1,65 V para varredura anódica e o inverso para varredura catódica.

A influência do pH nas reações eletroquímicas foi avaliada através da utilização dos seguintes eletrólitos suporte: H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1; tampão acetato 0,25 mol.L⁻¹ pH 4,5 e tampão fosfato 0,1 mol.L⁻¹ pH 7,0.

4.3.6 Metodologias auxiliares para caracterização dos produtos gerados eletroquimicamente

Os produtos de oxi-redução eletroquímica foram caracterizados com o auxílio da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourrie e reflectância total atenuada (ATR-FTIR, do inglês *attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy*) e microscopia de varredura eletrônica com detecção de dispersão de energia de raio X (SEM-EDX, do inglês *scanning electron microscopy with energy dispersion x-ray detection*) após experimentos de eletrólise. As análises também foram realizadas na Universidade de Valência, no departamento de Química analítica, sendo as análises por SEM realizadas pelo técnico responsável do departamento.

Os experimentos de eletrólise foram realizados através da voltametria de varredura linear no eletrodo de grafite contendo a substância imobilizada. Foram aplicados potenciais constantes de -1.25 V durante 300 s para realização dos experimentos de eletrólise redutiva e +1.75 V durante o mesmo período para eletrólise oxidativa.

Os espectros de infravermelho foram obtidos com um espectrômetro Bruker Vertex 70 com transformada de Fourrie e um detector revestido com estabilização de temperatura (FR-DTGS) e acessório do tipo MKII Golden Gate ATR. O número de varreduras coletadas foram 16 usando uma resolução de 4 cm⁻¹. O espectro foi processado usando um software OPUS/IR. Para obtenção do espectro dos produtos da eletrólise, os grafites contendo os compostos foram submetidos a eletrólise em potencial fixo e depois foram alocados verticalmente na janela do espectrômetro ATR-FTIR.

Os depósitos dos microparticulados dos padrões imobilizados no eletrodo PIGE após experimentos de eletrólise, foram examinados com um microscópio de

varredura eletrônica JEOL JSM 6300. As condições analíticas foram: tensão 20 kV, corrente do feixe 2×10^{-9} A e distância de trabalho 15 mm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em um primeiro momento, 16 compostos organosulfurados disponíveis comercialmente foram elencados como grupo modelo para o estudo do envolvimento das espécies sulfuradas nos processos de envelhecimento do CAP brasileiro. Alguns dos analitos envolvidos nesse trabalho foram caracterizados por GC-MS em amostras derivadas do petróleo Árabe (AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014; HEGAZI; ANDERSON, 2007) e portanto, serviram como base para o desenvolvimento do método para caracterização de amostras brasileiras.

No entanto, são muitas as limitações do GC-MS para a determinação de compostos organosulfurados em matrizes derivadas de petróleo (HEGAZI; ANDERSSON, 2007b), principalmente no que diz respeito à interferência de HPAs presentes em altas concentrações nas matrizes de asfalto (NASCIMENTO et al., 2015). Assim, um método de cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo para a determinação de compostos organosulfurados menos voláteis, pareceu uma estratégia analítica bastante promissora. Dessa forma, os compostos foram submetidos ao desenvolvimento e a otimização dos parâmetros do método utilizando uma fonte de íons APPI para a detecção espectrométrica de massas, após a separação cromatográfica envolvendo um cromatógrafo de ultra alta eficiência. Esses resultados são apresentados nas seções 5.1 e 5.2 desse capítulo. O método foi aplicado a um conjunto de amostras fracionadas em asfaltenos e maltenos, sem tratamento prévio, para demonstrar a aplicabilidade da metodologia desenvolvida (item 5.2.2)

Um método de voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso foi utilizado para o monitoramento eletroquímico da presença de espécies sulfuradas nas matrizes asfálticas brasileiras, demonstrando a necessidade de uma etapa prévia de limpeza das amostras. Além disso, após a caracterização das amostras utilizadas para demonstrar a aplicabilidade do método, o equipamento apresentou uma necessidade de manutenção e limpeza física mais frequentes, reforçando a ideia da utilização de um método de limpeza. Devido à ausência na literatura de métodos de pré-tratamento de amostras de asfalto para a determinação desse grupo de compostos, foi necessário um estudo sistemático para o desenvolvimento de uma metodologia de clean up das amostras de CAP brasileiro. Dessa forma, o desenvolvimento do método de

monitoramento e a otimização e validação da limpeza das amostras são apresentados nos itens 5.3 e 5.4.

Em paralelo, um estudo do comportamento dos compostos sulfurados e matrizes asfálticas em estado sólido foi avaliado utilizando voltametria de micropartículas imobilizadas. O estudo teve como objetivo obter informações acerca dos processos de oxi-redução desses compostos e sua relação com os processos de envelhecimento forçado, a fim de caracterizar espécies marcadoras de tais processos nas matrizes brasileiras. Além disso, somente a cromatografia não fornece informações dos mecanismos envolvidos nos diferentes processos de envelhecimento, sendo a VIMP uma ferramenta complementar nesse quesito. A avaliação do comportamento eletroquímico em estado sólido dos padrões é apresentada no item 5.5, enquanto que o estudo das amostras virgens e envelhecidas em estado sólido, é apresentado no item 5.6.

Por fim, as diferentes frações obtidas previamente, baseadas no método de Payzant, virgens e envelhecidas pelos métodos RTFOT, PAV e SUNTEST, foram caracterizadas pelo método cromatográfico. Os resultados da caracterização, bem como a discussão acerca do envolvimento de espécies marcadoras nos mecanismos de envelhecimento são apresentados no item 5.7.

5.1 OTIMIZAÇÃO DA IONIZAÇÃO E DETECÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS POR APPI-MS/MS

No mecanismo de fotoionização a pressão atmosférica (APPI), um feixe de fótons provenientes de uma lâmpada interage com o vapor formado da nebulização do solvente proveniente do sistema de cromatografia. A ionização depende da energia de ionização (EI) e da afinidade protônica (AP) dos analitos (ROBB; BLADES, 2008). Quando a energia de ionização do analito é maior que a energia dos fótons ($h\nu$) da lâmpada, o uso de um dopante se torna necessário para promover a ionização do analito através de um mecanismo de ionização química (ROBB; BLADES, 2008; MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009).

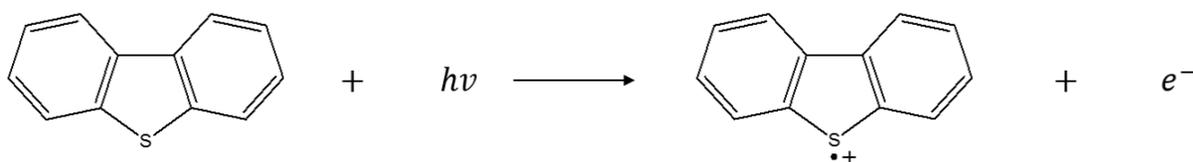
Nesse trabalho, a fotoionização de 16 compostos organosulfurados (Figura 34) foi investigada utilizando uma lâmpada de Kr em uma fonte APPI PhotoMate. Essa fonte proporciona uma ionização universal para os métodos de LC-MS, pois tem a

habilidade de gerar íons através da ionização direta (SYAGE; EVANS; HANOLD, 2000).

A lâmpada de Kr proporciona uma energia de 10 a 10.6 eV, bem acima da energia de ionização da maioria dos compostos orgânicos. No entanto, alguns sulfetos testados, como hexil sulfeto e butil sulfeto, não puderam ser ionizados por essa fonte. Isso indica que não ocorre uma ionização direta desses analitos pelos fótons provenientes da lâmpada de Kr, provavelmente porque esses analitos possuem energia de ionização maior que 10.6 eV. Além disso, se a energia de ionização dos compostos organosulfurados for menor que a energia proveniente da lâmpada ($h\nu$), as moléculas liberam um elétron energético levando ao cátion radical correspondente (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009). Esse fenômeno ocorre tipicamente com moléculas contendo duplas conjugadas (compostos organosulfurados aromáticos), o que não é o caso dos compostos hexil sulfeto e butil sulfeto. Dessa forma, esses compostos não puderam ser utilizados na caracterização cromatográfica das amostras.

Nesse contexto, os espectros de massas (full scan, modo positivo) dos sulfetos aromáticos (tiantreno, tianafteno e difenil sulfeto) e tiofenos (4 – metil benzotiofeno, 3 – metil benzotiofeno, 4,6 – dimetil dibenzotiofeno, benzo (a) nafto [2,3-d] benzotiofeno e dibenzotiofeno) foram registrado e demonstraram a presença do íon $M^{+\bullet}$ provavelmente formado pela fotoionização direta dos analitos. O mecanismo proposto para a ionização desses compostos é apresentado na Figura 42, onde $h\nu$ representa os fótons de energia fornecidos pela lâmpada de Kr.

Figura 42- Mecanismo de formação do íon precursor $M^{+\bullet}$ para tiofenos e sulfetos aromáticos, a exemplo do dibenzotiofeno.



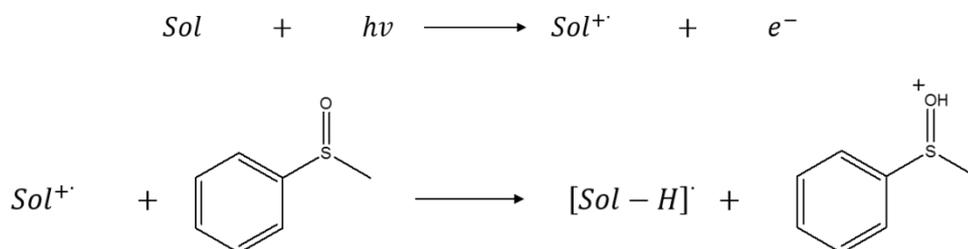
Fonte: (Autor)

Por outro lado, para os sulfóxidos (dimetil sulfóxido, butil sulfóxido, metil fenil sulfóxido e dodecil sulfóxido) e as sulfonas (di – ρ – toluil sulfona e benzil sulfona), a fotoionização pela lâmpada de Kr levou a formação de íons moleculares $[M + H]^+$.

Devido a presença da dupla ligação do enxofre com o oxigênio (S=O) na estrutura, os sulfóxidos e as sulfonas demonstraram uma alta afinidade protônica (PA) quando comparados aos tiofenos e sulfetos e conseqüentemente aqueles puderam aceitar um próton através do mecanismo de ionização por transferência de prótons. Esse mecanismo já é estabelecido na literatura para compostos semelhantes, sendo o solvente ionizado primeiro pela energia proveniente da lâmpada, e acabando por transferir um próton para o analito (a próton afinidade do analito é maior que a do solvente) (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009). Ainda, o metanol quando utilizado como solvente na APPI pode produzir clusters na fase gasosa, os quais podem estar associados a produção de íons protonados tais como os íons moleculares dos sulfóxidos e das sulfonas. Provavelmente, o metanol dímero protonado possui próton afinidade menor que os sulfóxidos e as sulfonas e conseqüentemente é capaz de transferir um próton para esses compostos levando a formação dos íons $[M + H]^+$. Esse mecanismo não foi observado nos tiofenos e sulfetos devido à baixa afinidade protônica ocasionada pela ausência da dupla ligação do enxofre com o oxigênio. Além disso, a energia de ionização da lâmpada foi suficiente para fotoionizar esses compostos de forma direta.

O esquema da Figura 43 representa o mecanismo de formação do íon molecular $[M + H]^+$ para sulfonas e sulfóxidos, onde $h\nu$ é a energia dos fótons provenientes da lâmpada de Kr e Sol representa o solvente. Nenhum íon precursor foi observado no modo negativo para todos os compostos.

Figura 43 - Formação do íon molecular $[M + H]^+$ para sulfonas e sulfóxidos, a exemplo do metil fenil sulfóxido.



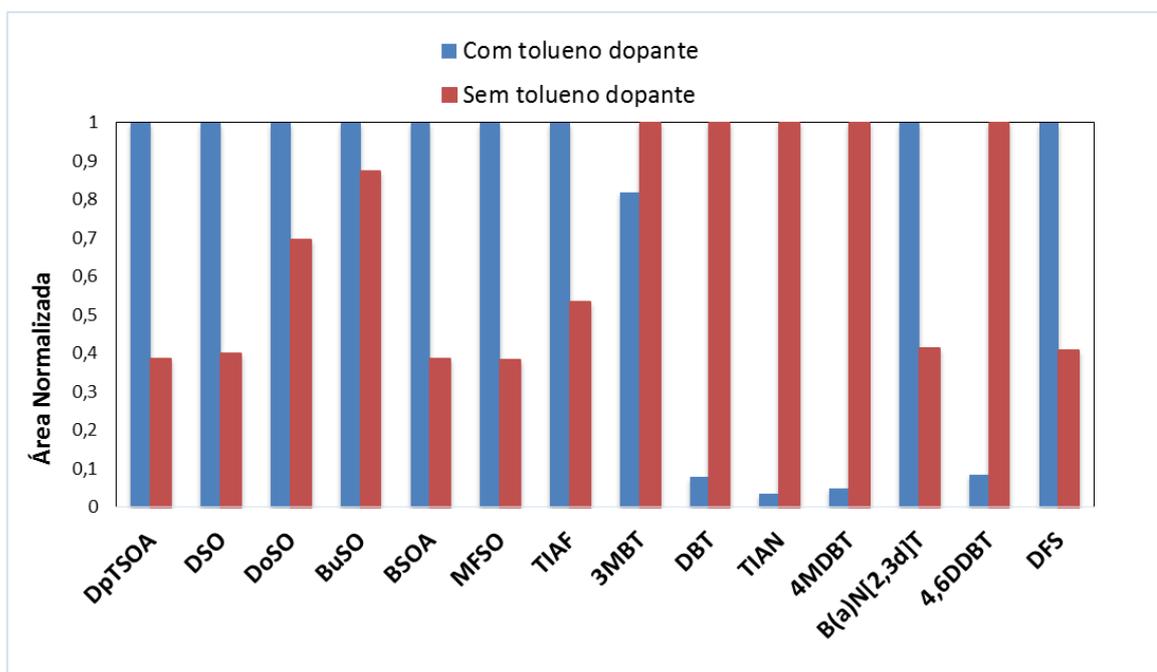
Fonte: (Autor)

Os sulfóxidos e as sulfonas apresentaram uma maior sensibilidade na detecção devido ao mecanismo de ionização, uma vez que o próprio solvente atua como um dopante para essas espécies. A fim de aumentar a ionização dos analitos de baixa

afinidade protônica (tiofenos e sulfetos), o uso de dopante foi considerado. Robb, Covey e Bruins (2000) demonstraram que o uso de tolueno como dopante aumentou a eficiência da ionização por APPI para o difenil sulfeto, quando comparado a acetona (também utilizada como dopante na APPI). Com o auxílio de uma bomba capilar, a adição de tolueno como dopante pós-coluna foi testada em uma taxa de fluxo de 15 a 25 $\mu\text{L}/\text{min}$, uma vez que a presença de um dopante pode aumentar a sensibilidade na detecção de compostos organosulfurados, como o difenil sulfeto. O fluxo do LC foi mantido em $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando metanol/água 1:1 (v/v) como fase móvel.

Na Figura 44, as áreas normalizadas de cada um dos compostos organosulfurados foram plotadas a fim de se comparar as intensidades dos sinais na presença e na ausência do dopante.

Figura 44- - Intesidade do sinal de ionização em relação a utilização de tolueno como dopante. DpTSSOA - Di - p - toluil sulfona; DSO - Dimetil sulfóxido; DoSO – Dodecil sulfóxido; BuSO – Butil sulfóxido; BSOA – Benzil sulfona; MFSO – Metil Fenil sulfóxido; TIAF – Tianafteno; 3MBT – 3 – metil benzotiofeno; DBT – Dibenzotiofeno; TIAN – Tiantreno; 4MDBT – 4 – metil dibenzotiofeno; B(a)N[2,3d]T – Benzo (a) nafto [2,3-d] tiofeno; 4,6 DDBT – 4,6 dimetil dibenzotiofeno; DFS – Difenil sulfeto.



Fonte: (Autor)

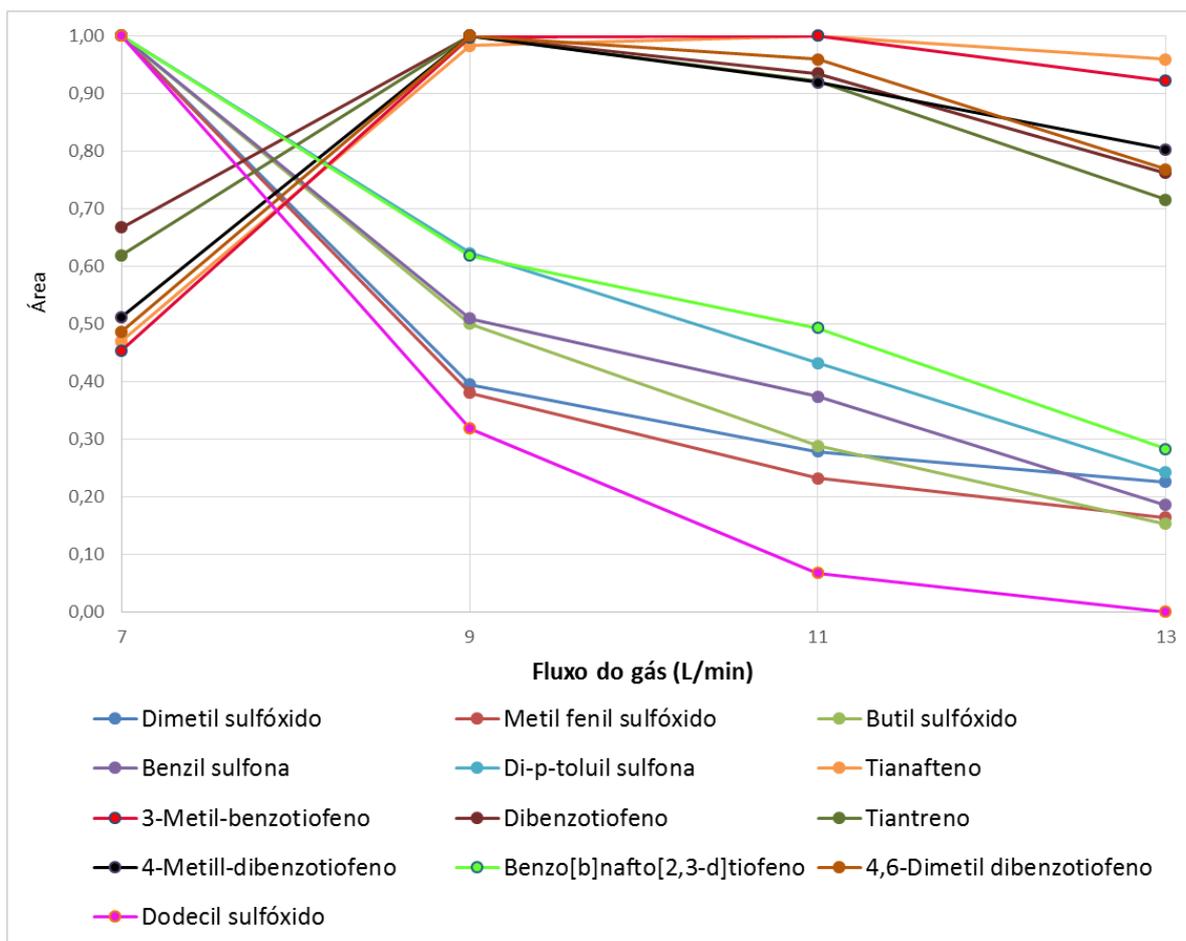
Como pode ser observado, alguns sulfóxidos e sulfonas demonstraram um aumento na formação dos íons moleculares na presença de tolueno ($25 \mu\text{L min}^{-1}$) e em concordância com Robb, Covey e Bruins (2000), o composto difenil sulfeto também demonstrou um significativo aumento na ionização na presença de tolueno.

No entanto, alguns tiofenos importantes como o 3-metil dibenzotiofeno, dibenzotiofeno, tiantreno, 4-metil dibenzotiofeno e 4,6 – dimetil dibenzotiofeno demonstraram um decaimento significativo no sinal quando tolueno estava presente no processo de ionização. O tolueno possui uma energia de ionização menor quando comparado aos tiofenos, os quais são ionizados por transferência de carga e não podem abstrair um próton do dopante. Dessa forma, o ganho na intensidade de ionização para sulfóxidos e sulfonas não compensou a perda da intensidade de ionização dos tiofenos. Além disso, quando as condições cromatográficas da separação foram otimizadas, o fluxo relativamente alto da fase móvel (0.8 mL min^{-1}) proporcionou uma diminuição da sensibilidade de detecção do método.

Ademais, o programa de gradiente otimizado para a separação dos compostos, alterou a proporção do eluente e conseqüentemente a reação de ionização via reação com dopante também foi dificultada. A relação entre o mecanismo de ionização por APPI e a taxa de fluxo da cromatografia tem sido amplamente investigada na literatura (ROBB; BLADES, 2008). Dessa forma, o método de UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido nesse trabalho foi validado sem a presença de dopante. Outra razão para a não utilização de dopante nesse método foi devido a presença de HPAs nas matrizes de petróleo, uma vez que esses têm sido determinados por LC-APPI-MS/MS com auxílio de tolueno como dopante para ionização (ITOH; AOYAGI; YARITA, 2006; SHORT; CHAI; SYAGE, 2007). Sem a presença do dopante, esses compostos não podem ser ionizados e, portanto, não interferem na determinação dos compostos organosulfurados nas matrizes de asfalto de petróleo.

Outros parâmetros que influenciam na ionização por APPI foram otimizados, como o gás de secagem (Figura 45), pressão do nebulizador (Figura 46), temperatura do vaporizador (Figura 47), voltagem do capilar (Figura 48) e voltagem do fragmentador. Esses parâmetros foram avaliados de acordo com a intensidade dos sinais dos compostos individualmente.

Figura 45- Otimização do fluxo do gás de secagem na fonte APPI



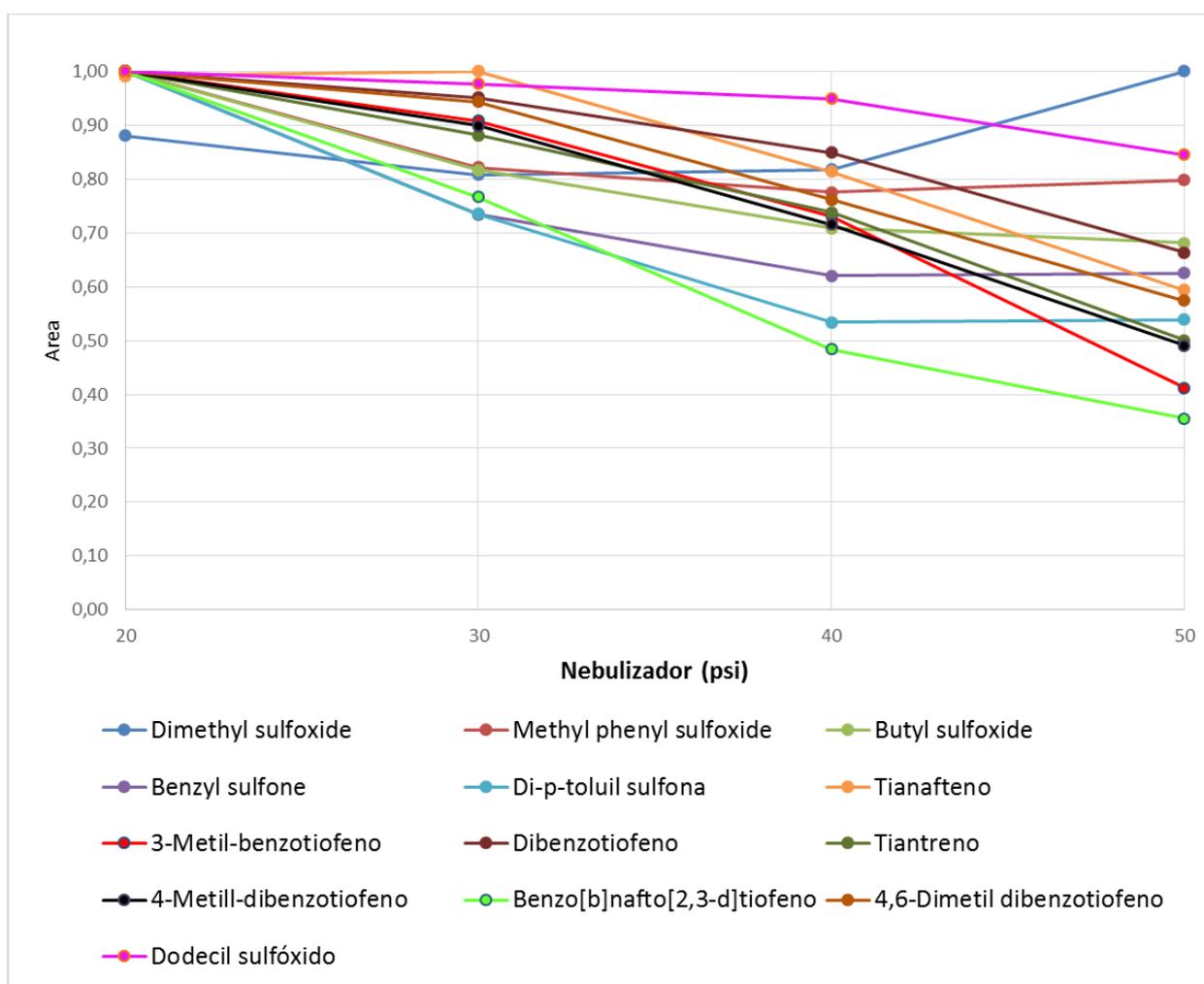
Fonte: (Autor)

O fluxo do gás de secagem (nitrogênio) foi avaliado entre 7 e 13 L min⁻¹ e foi possível observar que com o aumento do fluxo do gás, os compostos tiofênicos e sulfetos aromáticos tiveram um aumento na intensidade do sinal, conforme demonstrado na Figura 45. Enquanto isso, os sulfóxidos e as sulfonas demonstraram um decréscimo na intensidade do sinal com o aumento do fluxo de N₂. O decréscimo na intensidade dos sinais observado para os sulfóxidos e as sulfonas pode ser explicado pelo desfavorecimento das reações de transferência de prótons em elevadas temperaturas e elevado fluxo do gás, uma vez que a ionização desses compostos depende da abstração de um próton de dímeros de metanol presentes na fase gasosa. Em temperaturas muito elevadas, os dímeros de metanol se decompõem e conseqüentemente diminui a ionização dos compostos que se ionizam via captação de próton. Com o aumento do fluxo do gás, o metanol seca mais rapidamente e,

portanto, fica mais tempo sob o efeito da temperatura da fonte de ionização. Dessa forma, 9 L min^{-1} a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ foi considerado a melhor condição para o fluxo e a temperatura do gás, uma vez que apresenta uma condição intermediária de intensidade de sinal para todos os compostos organosulfurados.

A pressão do nebulizador foi variada entre 20 e 50 psi e não afetou drasticamente a sensibilidade, como pode ser visto na Figura 46. Assim, 20 psi foi escolhida como a melhor condição.

Figura 46- Otimização da pressão do nebulizador na fonte APPI.

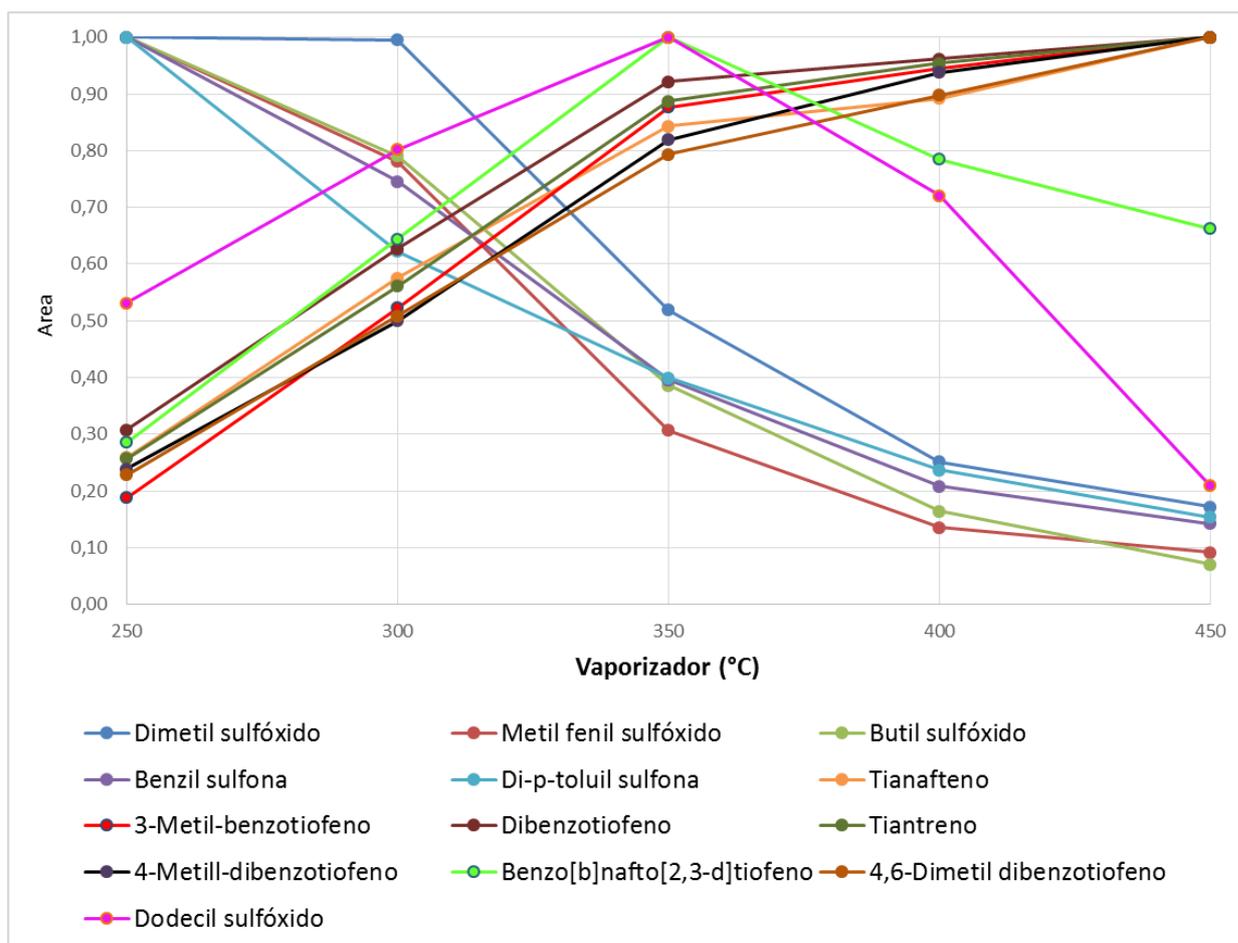


Fonte: (Autor)

A temperatura do vaporizador é um parâmetro importante para a evaporação completa do solvente, pois assim como na APCI, a ionização dos compostos na APPI ocorre no estado gasoso. Dessa forma, esse parâmetro foi variado entre 250 e 450

°C. A intensidade dos sinais dos sulfóxidos e das sulfonas diminui drasticamente com o aumento da temperatura do vaporizador, sendo observado o oposto para tiofenos e sulfetos, conforme Figura 47. A maior temperatura observada para uma intensidade intermediária do sinal dos analitos, ou seja, sem grandes perdas na sensibilidade de detecção dos sulfóxidos e das sulfonas, foi de 350 °C.

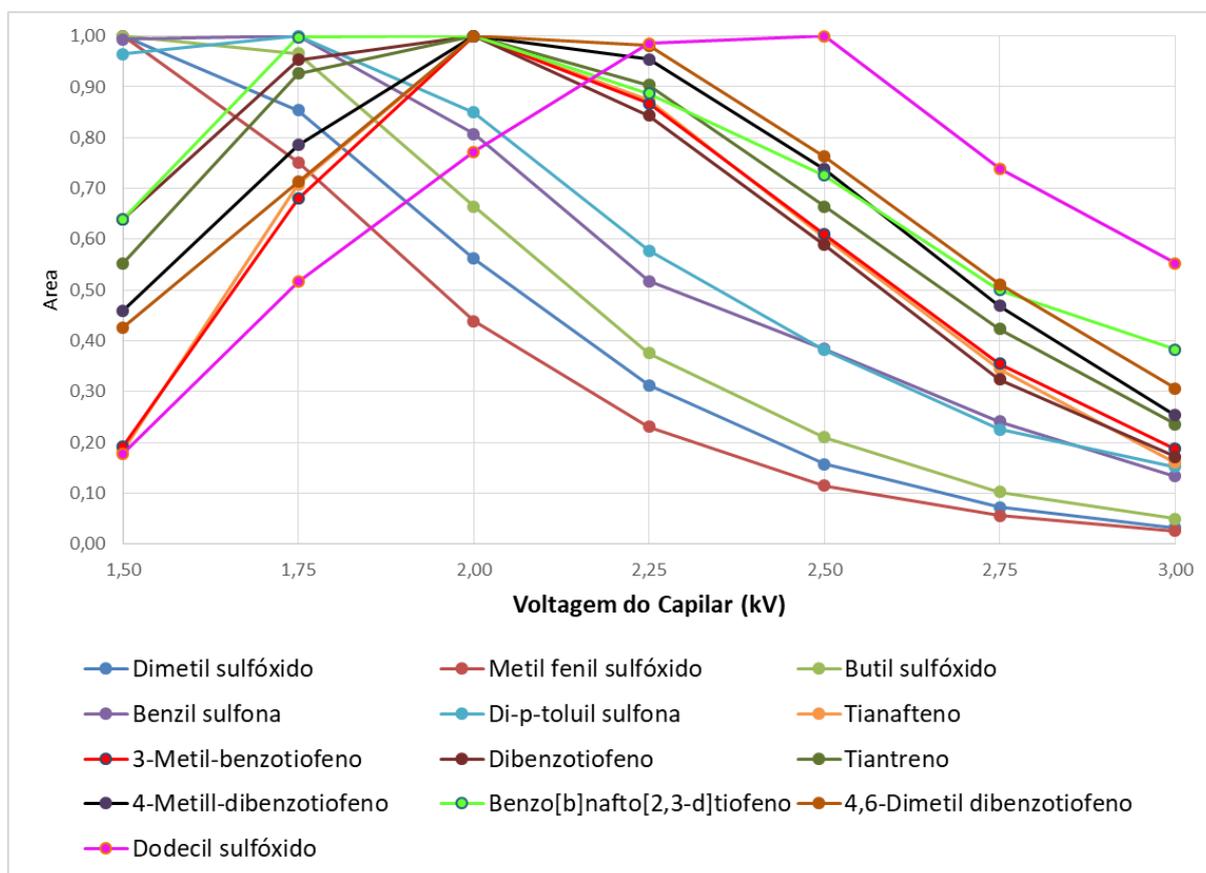
Figura 47- Otimização da temperatura do vaporizador na fonte APPI.



Fonte: (Autor)

Para estabelecer a voltagem do capilar para análise dos 14 organosulfurados no modo positivo, a intensidade de cada composto vs a voltagem do capilar foi estudada na faixa de 1,5 a 3,0 kV, conforme observado na Figura 48. Na voltagem de 2,0 kV os compostos tiofênicos apresentaram um máximo de intensidade de sinal enquanto que os sulfóxidos e as sulfonas apresentaram uma perda de sinal quando comparado a valores menores de voltagem do capilar.

Figura 48– Otimização da voltagem do capilar (kV).



Fonte: (Autor)

Da mesma forma, a voltagem do fragmentador (V) foi otimizada e os resultados individuais são mostrados na tabela 2.

Tabela 2- Monitoramento Seletivo de Reações (SRM) – Parâmetros otimizados para cada organosulfurado.

Analito	Fórmula molecular	Voltagem do Fragmentador (V)	Íon precursor (m/z)	Íon produto (m/z)	Energia Célula de colisão (eV)
Dimetil sulfóxido	C ₂ H ₆ OS	60	79.1 [M + H] ⁺	64.1	14
Metil fenil sulfóxido	C ₇ H ₈ OS	92	141.1 [M + H] ⁺	126.1	12
Butil sulfóxido	C ₈ H ₁₈ OS	98	163.2 [M + H] ⁺	107.1	5
Benzil sulfona	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	110	247.1 [M + H] ⁺	91.1	1
Di – p – toluil sulfona	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S	106	247.1 [M + H] ⁺	155.1	8
Tianafteno	C ₈ H ₆ S	126	134.0 M ⁺	90.1	24

3 – Metil Benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	104	148.0 M ⁺	147.1	10
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	156	184.1 M ⁺	152.2	30
Tiantreno	C ₁₂ H ₈ S ₂	128	216.1 M ⁺	184.2	15
4 – Metil Dibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	136	198.1 M ⁺	197.1	20
Benzo (b) nafto [2,3 –d] tiofeno	C ₁₆ H ₁₀ S	110	234.1 M ⁺	211.1	16
4,6 – dimetil dibenzotiofeno	C ₁₄ H ₂ S	104	212.1 M ⁺	211.1	16
Dodecil sulfóxido	C ₂₄ H ₅₀ OS	158	387.4 [M + H] ⁺	219.2	12
Difenil sulfeto	C ₁₂ H ₁₀ S	76	186.1 M ⁺	77.1	28

Fonte: (Autor)

O espectro de massas (MS/MS) dos íons precursores [M + H]⁺ e M^{+•} foi adquirido no modo *ion product scan* com diferentes energias de colisão, para cada composto individualmente, a fim de se obter os íons produtos. O íon de *m/z* mais abundante no espectro de massas foi considerado o íon produto e é apresentado na tabela 2, bem como a energia na célula de colisão mais adequada para a fragmentação de cada composto. Após a otimização, os compostos foram detectados utilizando o modo de SRM do analisador de massas, com as respectivas transições (*m/z*) do íon precursor e do íon produto.

5.2 OTIMIZAÇÃO E VALIDAÇÃO DA SEPARAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS POR UHPLC-APPI-MS/MS

A separação dos 14 compostos sulfurados descritos na Figura 34 foi otimizada utilizando o método de cromatografia líquida de ultra alta eficiência com fase reversa. Metanol foi escolhido como solvente para a fase móvel levando-se em consideração seu desempenho na ionização dos compostos por APPI, quando comparado a solventes como acetonitrila. Além disso, a literatura demonstra que metanol e água como fase móvel podem proporcionar um aumento na formação dos íons [M + H]⁺

(ROBB; COVEY; BRUINS, 2000; MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009; SHORT; CHAY; SYAGE, 2007). Acetonitrila foi testada como fase móvel, porém demonstrou uma diminuição na sensibilidade de detecção dos compostos. De acordo com a literatura, quando comparada ao metanol, a acetonitrila possui uma baixa ionização utilizando a APPI PhotoMate (MARCHI; RUDAZ; VEUTHEY, 2009), provavelmente devido a sua alta energia de ionização, a qual pode dificultar a ionização pela lâmpada de Kr. Diferentemente de outras fontes de ionização, como ESI e APCI, onde a acetonitrila é preferida frente ao metanol (BÉLTRAN et al., 2014), a mistura metanol/água oferece melhores condições de ionização para a fonte de fotoionização a pressão atmosférica (TAKINO; DAISHIMA; NAKAHARA, 2003; CAVALIERE et al., 2006).

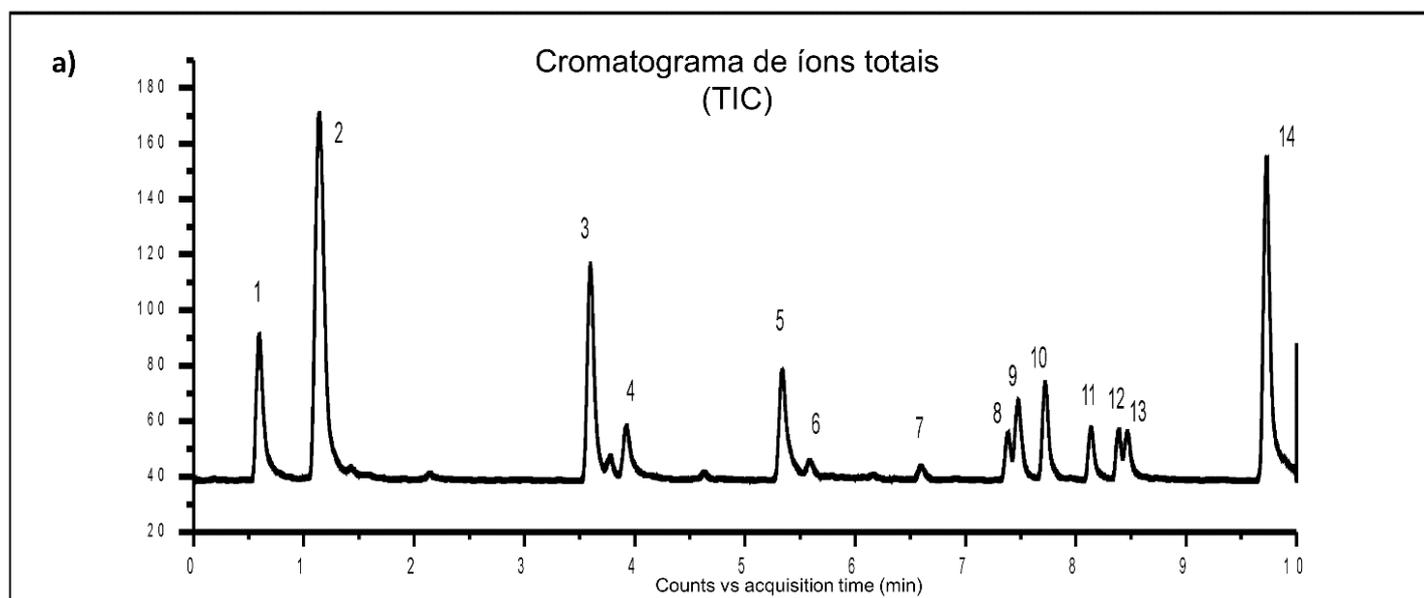
Nesse contexto, um programa de gradiente com metanol/água foi otimizado a fim de promover a separação dos analitos. A melhor condição cromatográfica para a separação dos organosulfurados foi alcançada com uma composição inicial de metanol 34 % até 0.8 min. Entre 0.8 e 6.4 min a taxa de metanol foi aumentada de 45 a 86% e, no intuito de diminuir o tempo de retenção dos compostos menos polares como o dodecil sulfóxido, a taxa de metanol foi aumentada a 100% entre 6.4 e 6.6 e mantida até 10 min. Após esse tempo, foi otimizado um tempo de reequilíbrio com a condição inicial do solvente até que a pressão do sistema cromatográfico fosse estabelecida, sendo esse tempo otimizado em 4 minutos.

A temperatura da separação cromatográfica pode oferecer alguns benefícios como a diminuição da viscosidade da fase móvel permitindo a utilização de taxas de fluxo maiores, bem como melhor eficiência e seletividade da coluna (HSIEH; MERKLEY; WANG, 2003). Tendo em vista esses fatores, a temperatura do forno da coluna foi otimizada a 40 °C permitindo uma taxa de fluxo de 0.8 mL min⁻¹. Short, Chai e Syage (2007) demonstraram que a taxa de fluxo do solvente pode interferir na detecção de HPAs utilizando a fonte APPI, e ainda concluíram a existência de uma dependência da fotoionização e do fluxo. Em concordância com a literatura, o método em desenvolvimento nesse trabalho também demonstrou uma dependência da ionização pela taxa de fluxo, particularmente no que se refere ao uso de uma ionização assistida por dopante.

Na Figura 49a é possível observar o cromatograma de íon total obtido através das condições otimizadas do método para a separação dos 14 compostos. O método apresentou duas coeluições: difenil sulfeto e dibenzotiofeno em torno de 7.5 min; e

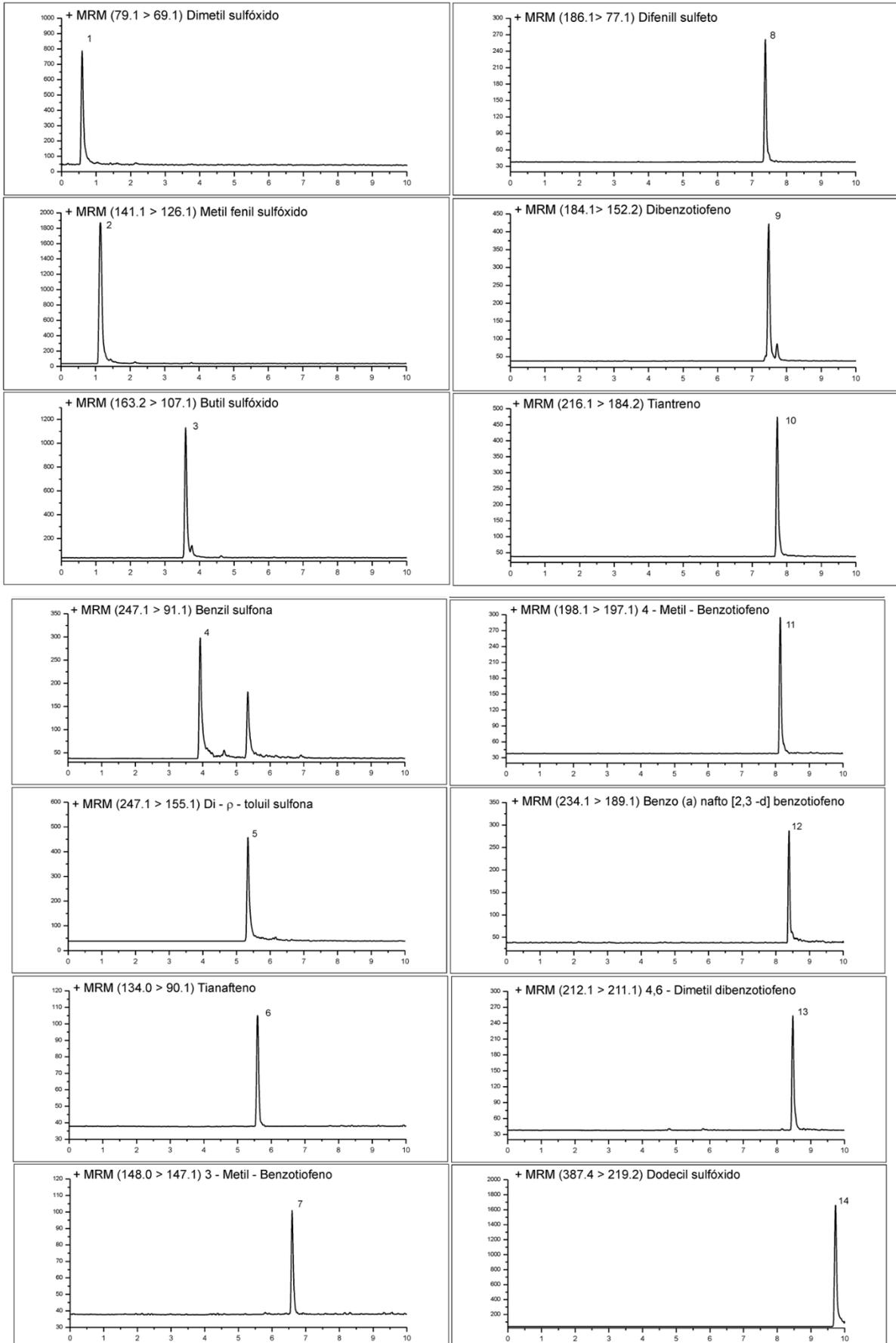
benzo (a) nafto [2,3-d] tiofeno e 4,6 dimetil dibenzotiofeno em torno de 8.5 min. Essas coeluições não foram resolvidas pela cromatografia, no entanto, os compostos apresentaram diferentes transições de m/z (modo SRM, cromatogramas extraídos da Figura 49b) e, portanto, puderam ser resolvidas pelo espectrômetro de massas.

Figura 49 Cromatograma de íons total (TIC) (a) e cromatogramas extraídos (modo SRM) (b) da separação dos 14 compostos organosulfurados pelo método de RP-UHPLC-APPI-MS/MS desenvolvido. Fase móvel: Água (A) e Metanol (B) seguindo com fluxo de 0.8 mL min⁻¹ seguindo o programa de gradiente: 34% B (0 – 0.8 min); 45 – 86% B (0.8 – 6.4 min); 86 -100% B (6.4 – 6.6 min); e 100% B (6.6 – 10 min). Parâmetros da fonte: fluxo do gás 9 L min⁻¹, pressão do nebulizer 20 psi, voltagem do capilar 2 kV, temperatura do gás 300 °C e temperatura do vaporizer 350 °C.



b)

Cromatogramas extraídos



Counts vs acquisition (min)

O método desenvolvido foi validado conforme figuras de mérito descritas na seção 4.3.3.

Para estipular a linearidade do método, 10 níveis de concentração de cada composto organosulfurado foram avaliados em triplicata e foram considerados lineares os valores de coeficiente de correlação maiores que 0.99 determinados pelo método dos mínimos quadrados. A exatidão (expressa em %) e a precisão foram avaliadas pela adição do padrão em uma amostra branco, em 3 níveis de concentração em triplicata. A precisão intermediária foi avaliada em 3 diferentes dias e foi expressa como o desvio padrão relativo das medidas (RSD). Da mesma forma, a repetibilidade do método foi investigada através da medida de 3 níveis de concentração do padrão adicionados em uma amostra em branco, em triplicata e no mesmo dia.

Os resultados mostrados na tabela 3 demonstram que na faixa de concentração testada para cada composto, o método possui uma boa linearidade e as recuperações variaram entre 83.85 e 110.28 % para o tianafteno e 3 – metil benzotiofeno, respectivamente. Além disso, a repetibilidade e a precisão intermediária do método demonstraram resultados satisfatórios com todos os valores de RSD menores que 5 %, exceto para o dibenzotiofeno e dodecil sulfóxido que apresentaram uma precisão intermediária de 5.29 e 5.51 %, respectivamente.

Os resultados ainda demonstraram que o método de UHPLC-APPI-MS/MS mostrou-se sensível para a detecção e quantificação dos 14 compostos organosulfurados em estudo. Além disso, os sulfóxidos e as sulfonas apresentaram menores valores de LD e LQ quando comparados aos valores para tiofenos e sulfetos. Isso pode ser explicado pela diferença na ionização desses compostos, uma vez que espécies com afinidade protônica relativamente alta são ionizadas preferencialmente, como demonstrado por Robb, Covey e Bruins (2000). Em resumo, os menores valores de LD e LQ para os compostos oxidados são devido a maior afinidade protônica quando comparados aos tiofenos e sulfetos.

Tabela 3- Parâmetros de validação do método proposto UHPLC-APPI-MS/MS.

Compostos organosulfurados	Faixa Linear (mg L ⁻¹)	R ²	Precisão Intermediária (RSD)	Repetibilidade (RSD)	Recuperação (%)	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
Dimetil Sulfóxido	0.05 - 3	0.995	2.56	2.80	96.78	0.28	0.93
Metil fenil sulfóxido	0.01 - 3	0.994	2.30	1.47	106.16	0.10	0.34
Butil Sulfóxido	0.01 - 3	0.995	0.79	4.28	107.61	0.13	0.46
Benzil sulfona	0.05 - 10	0.995	2.85	2.89	104.54	0.09	0.29
Di - p - toluil sulfona	0.05 - 5	0.993	3.86	2.77	105.65	0.56	1.87
Tianafteno	0.05 - 10	0.996	2.48	4.76	83.85	3.29	10.96
3 - Metil - Benzotiofeno	0.05 - 7.5	0.991	2.54	1.36	110.28	3.09	10.33
Dibenzotiofeno	0.05 - 3	0.997	5.29	1.04	109.79	1.76	5.85
Tiantreno	0.05 - 3	0.995	2.48	2.04	104.32	1.19	3.97
4 - Metil - dibenzotiofeno	0.01 - 3	0.998	1.62	2.28	105.89	0.77	2.57
Dodecil sulfóxido	0.01 - 3	0.996	5.51	2.68	99.39	0.75	2.52
4,6 - Dimetil dibenzotiofeno	0.05 - 10	0.997	1.27	0.49	104.36	2.65	8.82
Benzo (b) nafto [2,3-d] tiofeno	0.05 - 15	0.993	2.41	3.88	103.25	5.23	17.44
Difenil sulfeto	0.05 - 15	0.993	4.77	2.30	103.96	4.19	13.99

Fonte: (Autor)

5.2.1 Avaliação do efeito de matriz e possíveis interferentes utilizando a APPI

Nascimento e colaboradores (2015), determinaram hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de asfalto brasileiro por LC-APCI-MS/MS. Devido à similaridade nas propriedades físico-químicas desses analitos com os compostos organosulfurados, os HPAs podem demonstrar algumas interferências na separação e quantificação desses componentes nas matrizes derivadas de petróleo. Nas amostras de asfalto brasileiro utilizadas nesse trabalho, foram avaliados os compostos antraceno, benzo (a) pireno, benzo (b) fluoranteno, benzo (g, h, i) perileno, fluoreno, benzo (k) fluoranteno e os NHPAs 1- nitropireno e nitrofluoreno (NASCIMENTO; GOBO; BOHRER, 2015). Os compostos foram injetados individualmente nas condições cromatográficas validadas e avaliados como possíveis interferentes no método desenvolvido para caracterização de amostras de cimento asfáltico de petróleo.

Os analitos testados não demonstraram sinal analítico, uma vez que, como esperado, esses compostos possuem alta energia de ionização e não podem ser fotoionizados a menos que um dopante esteja presente, conforme demonstrado por Itoh, Aoyagi e Yarita (2006). Dessa forma, o método desenvolvido e validado nesse trabalho demonstrou algumas vantagens quando comparado aos métodos de GC-MS/MS, pois, mesmo que o GC demonstre uma melhor resolução na separação dos compostos organosulfurados, a presença de HPAs pode interferir na análise e fornecer resultados superestimados (HEGAZI; ANDERSSON, 2007 (a)). Assim, mesmo que os HPAs estejam presentes em altas concentrações nas amostras analisadas nesse trabalho, a quantificação dos compostos sulfurados pelo método LC-APPI-MS/MS não será prejudicada.

Os efeitos de outros componentes da matriz foram avaliados através da comparação dos coeficientes angulares de 3 curvas analíticas para cada analito em estudo: uma curva externa (em metanol), uma curva na amostra branco diluída 1:50 (v/v) e uma curva analítica na amostra branco diluída 1:100 (v/v). O percentual do efeito de matriz foi calculado seguindo a equação (1) da seção 4.3.2.

Existem poucos estudos na literatura sobre o efeito de matriz utilizando a fonte APPI para análise de amostras derivadas do petróleo. Além disso, para matrizes complexas, a fonte de íons APPI tem demonstrado menor susceptibilidade ao efeito de matriz quando comparada a outras fontes como ESI e APCI (TAKINO; DAISHIMA;

NAKAHARA, 2003; BELTRÁN et al., 2014; CAVALIERE et al., 2006; HSIEH; MERKLEY; WANG, 2003, JARMUSCH et al., 2016; DEME; UPADHYAYULA, 2015; IMBERT et al., 2012). O cimento asfáltico de petróleo é uma matriz altamente complexa do ponto de vista analítico e a composição dessas matrizes depende da fonte do petróleo e dos processos de refino. Assim, a avaliação do efeito dessa matriz na determinação e quantificação dos compostos organosulfurados torna-se imprescindível.

A Tabela 4 fornece os valores em percentual do efeito de matriz para as amostras diluídas 1:50 e 1:100 (v/v) em relação a uma curva analítica em metanol de cada composto individualmente.

Tabela 4 Avaliação do efeito de matriz (%) na determinação de 14 compostos organosulfurados por UHPLC-APPI-MS/MS.

Compostos Organosulfurados	Efeito de matriz (%)	
	Amostra 1:50 ± RSD	Amostra 1:100 ± RSD
Dimetil Sulfóxido	66.39 ± 5.29	71.01 ± 4.52
Metil fenil sulfóxido	122.79 ± 2.93	118.18 ± 0.62
Butil Sulfóxido	99.65 ± 1.62	98.41 ± 3.38
Benzil sulfona	108.05 ± 3.07	70.58 ± 5.91
Di – p – toluil sulfona	124.85 ± 3.39	112.58 ± 3.02
Tianafteno	75.02 ± 4.94	81.84 ± 4.69
3 – Metil – Benzotiofeno	103.90 ± 0.54	105.11 ± 3.64
Dibenzotiofeno	105.32 ± 5.78	94.23 ± 5.03
Tiantreno	102.72 ± 3.12	91.94 ± 1.68
4 – Metil – dibenzotiofeno	102.31 ± 2.00	102.80 ± 1.93
Dodecil sulfóxido	91.65 ± 2.80	93.34 ± 0.44
4,6 – Dimetil dibenzotiofeno	104.92 ± 2.09	99.26 ± 0.56
Benzo (b) nafto [2,3-d] tiofeno	116.24 ± 0.12	108.23 ± 0.92
Difenil sulfeto	100.22 ± 3.76	89.07 ± 3.25

Fonte: (Autor)

Como pode ser visto na Tabela 4, para alguns compostos sulfurados (principalmente tiofenos e sulfetos) as amostras diluídas 1:50 (v/v) demonstraram um

enriquecimento da ionização uma vez que os valores de efeito de matriz (%) foram acima de 100%. O enriquecimento dos íons (*ion enhancement*) para esses compostos pode estar associado a presença de moléculas da matriz na fase gasosa que atuam como uma espécie de dopante aumentando a ionização dos compostos de baixa energia de ionização (EI). Quando a amostra foi diluída 1:100 (v/v) o enriquecimento do sinal foi menos pronunciado para a maioria dos compostos estudados. Da mesma forma, alguns compostos, principalmente sulfóxidos e sulfonas apresentaram uma supressão no sinal devido a presença da matriz (*ion suppression*), provavelmente devido a preferência de ionização de espécies da matriz com alta afinidade protônica e baixa energia de ionização. O efeito de supressão iônica é caracterizado por uma diminuição no sinal do analito na matriz comparada a mesma concentração do analito em um meio composto meramente de solventes orgânicos (FACCIN et al., 2016).

Mesmo que o efeito de matriz tenha sido observado, esses resultados não demonstram a necessidade de redução ou compensação dos efeitos para a quantificação dos compostos organosulfurados, uma vez que a amostra diluída 1:100 (v/v) demonstrou valores dentro da faixa de 70.58 a 118.18 %. Essa faixa de efeito de matriz é aceitável e pode ser minimizada pelo método de adição do padrão para a quantificação desses analitos nas amostras de cimento asfáltico de petróleo. Assim, o método de ionização APPI demonstrou mais algumas vantagens quando comparado a outras fontes de ionização, pois demonstrou ser praticamente livre de efeito de matriz e a amostra pode ser injetada sem pré-tratamento complexo.

5.2.2 Aplicação do método UHLC-APPI-MS/MS na caracterização de organosulfurados nas frações asfaltenos e maltenos de asfaltos brasileiros

A fim de ilustrar a aplicabilidade do método desenvolvido e validado, as frações maltenos e asfaltenos das amostras A1 a A5 foram avaliadas quanto a presença de compostos sulfurados nas matrizes virgens e envelhecidas pelo método RTFOT/SUNTEST, totalizando 20 amostras.

Como já mencionado na revisão bibliográfica desse trabalho, a presença de compostos sulfurados pode interferir na qualidade e na estabilidade do asfalto utilizado na pavimentação, e também parece estar envolvida no envelhecimento dessas matrizes. Assim, as amostras de asfalto brasileiro foram caracterizadas e demonstraram a presença de pelo menos 8 dos 14 compostos sulfurados do escopo

desse estudo, conforme os resultados da Tabela 5. Como pode ser observado, o processo de envelhecimento alterou o teor quantificado dos compostos nas frações malteno e asfaltenos de diferentes formas nas 5 amostras estudadas.

De acordo com a literatura (CARVALHO et al., 2015), essas mudanças envolvem a formação de compostos com alto peso molecular através dos processos de aglomeração e condensação. Como consequência, um aumento na quantificação das espécies nas frações asfálticas e uma diminuição nas frações maltênicas normalmente ocorre. Todas as amostras estudadas, exceto a amostra 2, demonstraram um aumento na quantidade de compostos organosulfurados na fração asfáltica após o envelhecimento forçado usando aquecimento e radiação UV (RTFOT + SUNTEST).

A amostra 1 apresentou sulfóxidos (dimetil sulfóxido) na fração de maltenos e, após o envelhecimento, foi possível quantificar dimetil sulfóxido também na fração de asfaltenos. O mesmo foi observado para as amostras 4 e 5, onde nem sulfóxidos, nem sulfonas foram quantificados nas amostras virgens e após o envelhecimento foi possível a quantificação dos compostos dimetil sulfóxido, di-p-toluil sulfona e dodecil sulfóxido. Assim, nas amostras envelhecidas foi possível observar a formação de compostos oxigenados (sulfóxidos e sulfonas) e conseqüentemente um aumento no teor de asfaltenos, seguido de um decréscimo no teor de maltenos. Esses resultados estão em concordância com a literatura para o mesmo grupo de amostras brasileiras (CARVALHO et al., 2015) e outras matrizes, tais como o asfalto árabe, onde o processo de envelhecimento conduz a um aumento das espécies oxigenadas, por exemplo, grupos sulfóxidos nas frações asfálticas (SIDDIQUI; ALI, 1999a).

O mecanismo de oxidação dos organosulfurados nas matrizes de cimento asfáltico e a variação das classes sulfóxidos, sulfonas, tiofenos e sulfetos durante os processos de envelhecimento têm sido pouco explorado na literatura.

Maltenos	nd								
Asfaltens SUN	0,092	0,965	nd						
Maltenos SUN	1,438	nd							
Amostra 5									
Asfaltenos	nd								
Maltenos	nd								
Asfaltens SUN	0,416	0,617	nd	0,059	0,292	0,296	0,099	0,045	0,045
Maltenos SUN	1,337	0,130	nd	0,125	0,024	nd	0,298	0,789	0,789
SRM NIST									
1582									
Asfaltenos	0,081	0,345	0,039	0,009	0,042	nd	0,076	0,114	0,114
Maltenos	0,028	0,170	0,064	nd	nd	nd	0,143	0,724	0,724

*SUN: abreviatura para as amostras envelhecidas com pelo método SUNTEST.

Fonte: (Autor)

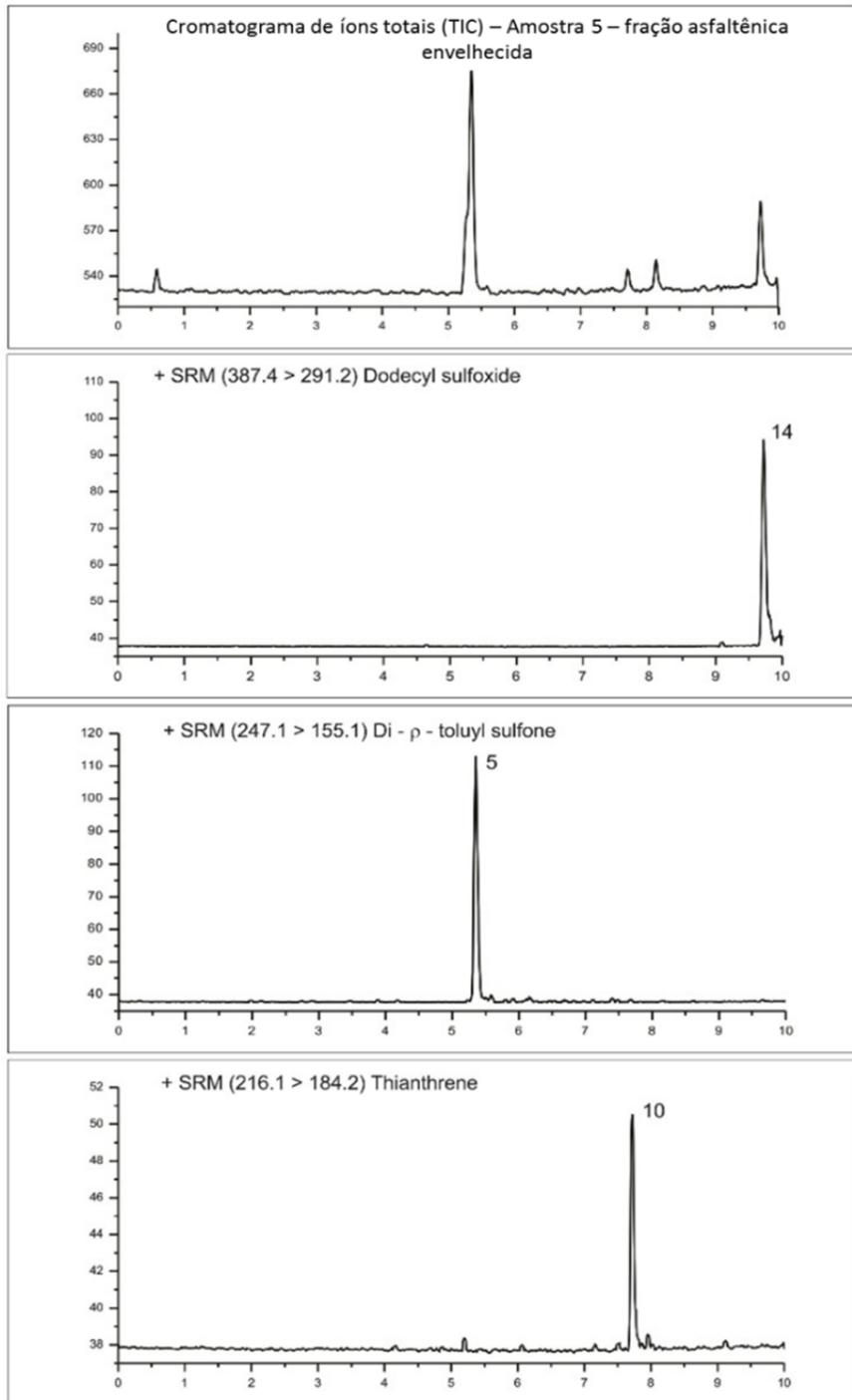
Um aspecto importante foi observado na caracterização da amostra 3, onde essa demonstrou a presença do composto dibenzotiofeno na fração virgem. No entanto, após o envelhecimento forçado, esse composto não foi mais detectado, o que pode estar relacionado com reações de abertura do anel e transformação de compostos aromáticos em resinas e as resinas em asfaltenos, os quais podem acarretar no enrijecimento dos asfaltos.

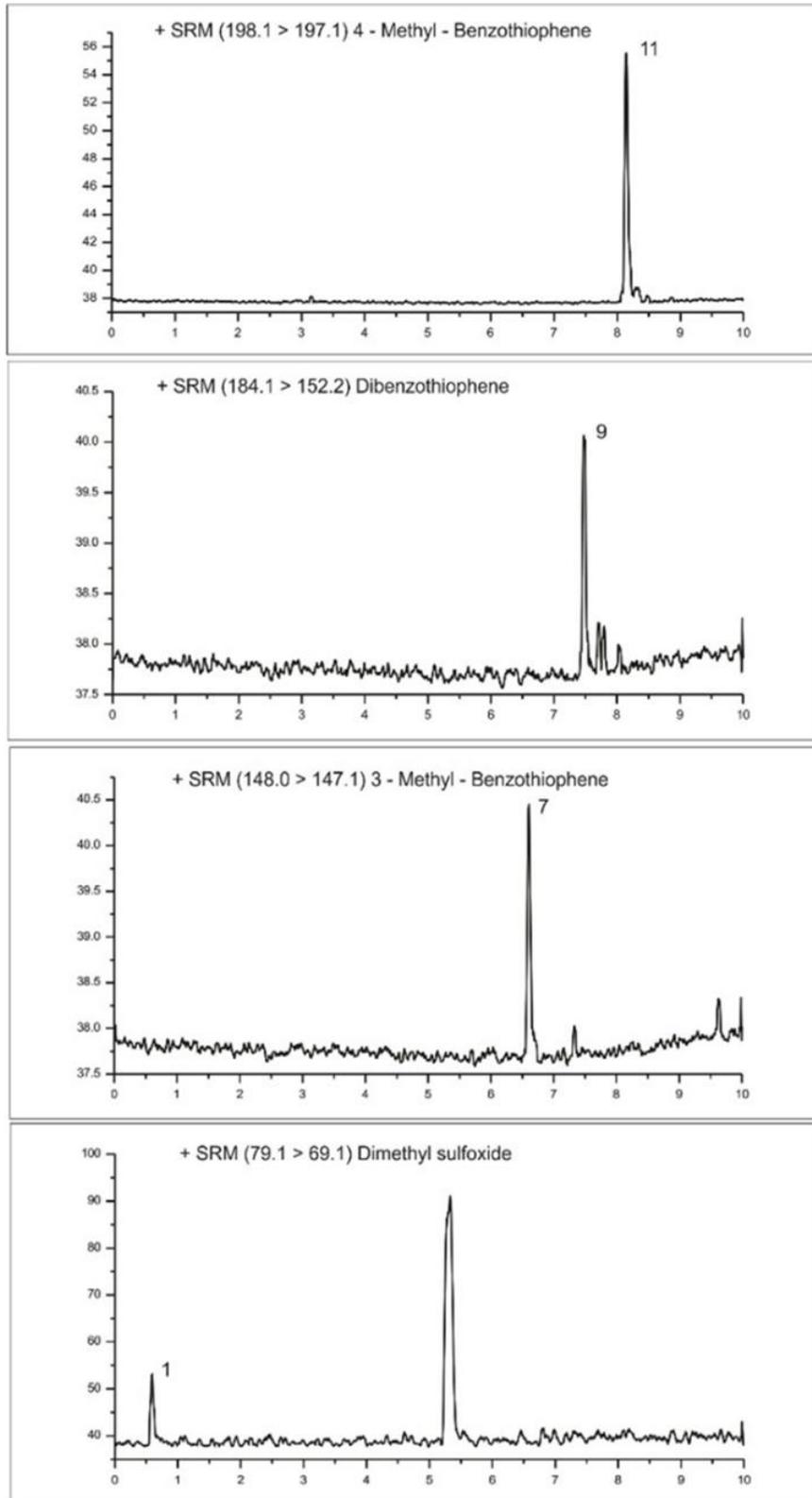
A amostra 5 apresentou um comportamento diferente quando comparada as outras amostras de CAP brasileiro, apresentando os maiores teores de compostos organosulfurados quantificados. A Figura 50 demonstra o cromatograma obtido para amostra 5 por UHPLC-APPI-MS/MS. Foi possível quantificar sulfetos como, tiantreno e tiofenos como, dibenzotiofeno, além de sulfóxidos e sulfonas nas frações envelhecidas. Provavelmente, a presença de sulfetos e tiofenos mesmo depois dos processos de envelhecimento pode estar associado ao rompimento de moléculas altamente condensadas contendo enxofre através de reações radicalares inicializadas pela radiação UV. Esse rompimento leva a formação de moléculas de menor peso molecular como o tiantreno e o dibenzotiofeno, que são redistribuídas entre as frações do asfalto. Mais detalhes dos possíveis mecanismos serão discutidos na seção 5.7.

Um material padrão de referência (MPR) contendo valores para alguns compostos benzotiofênicos e dibenzotiofênicos determinados por GC foi avaliado. Como o MPR disponível era de óleo cru de petróleo, foi esperado que o teor de compostos organosulfurados estivessem presente em maiores concentrações do que no asfalto. Como pode ser visto na Tabela 5, foi possível caracterizar os compostos dimetil sulfóxido, di-*p*-toluil sulfona, 4,6 – dimetil dibenzotiofeno, dibenzotiofeno, dodecil sulfóxido, tiantreno e 4-metil dibenzotiofeno. O certificado de análise do MPR não apresentou valores de referência para nenhum dos compostos identificados nesse trabalho, uma vez que são compostos pouco voláteis e de difícil determinação por GC. Ainda assim, a aplicação do método desenvolvido na caracterização de um material de referência é importante para demonstrar a aplicabilidade do método na determinação de compostos sulfurados selecionados em matrizes complexas como o óleo cru e o asfalto.

Por fim, os resultados do desenvolvimento, da validação e aplicação da metodologia de UHPLC-APPI-MS/MS foram publicados no periódico *Journal of Chromatography A*, v.1457, pp. 29 – 40, 2016. O artigo pode ser visto no Apêndice A.

Figura 50– Cromatograma de íon total e cromatogramas extraídos no modo SRM para a amostra 5 (Fração asfáltica após o envelhecimento RTFOT/SUNTEST). As condições do método são dadas na Fig. 49.





5.3 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL EM MEIO NÃO AQUOSO PARA O MONITORAMENTO DE COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS

Os primeiros compostos orgânicos a serem determinados por métodos eletroquímicos em óleo cru e seus derivados, foram os compostos sulfurados. Tiofenos, sulfetos e sulfonas foram determinados por polarografia nas décadas de 50 a 80 utilizando um meio não-aquoso (DRUSHEL; MILLER, 1957; COS; PRZYJAZNY, 1977; IGLAMOVA, 1979). No entanto, essas aplicações são bastante antigas e não envolvem um estudo sistemático e claro do comportamento eletroquímico dos compostos. Dessa forma, buscou-se o desenvolvimento de uma metodologia alternativa e simples capaz de identificar com sensibilidade os compostos sulfurados nas matrizes asfálticas e avaliar o envolvimento desses compostos nos processos de envelhecimento. No entanto, nesse trabalho o método foi utilizado apenas para o monitoramento eletroquímico das amostras.

Através da voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso, o comportamento dos padrões de organosulfurados foi estudado frente a diferentes eletrólitos suporte. Os sais LiClO_4 , NaClO_4 , TBAI, LiCl e TBAPF_6 foram dissolvidos em diferentes concentrações e solventes orgânicos, a fim de se obter a linha base mais estável, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6- Composição dos eletrólitos suporte testados para a voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso.

Sal	Solvente	Concentração (mol L ⁻¹)
LiClO_4	DMSO, ACN, DMF	0.1; 0.01
NaClO_4	DMSO, ACN, DMF	0.1; 0.01
TBAI	DMSO, ACN, DMF	0.1
LiCl	DMSO, DMF	0.1
TBAPF_6	DMSO	0.01

Fonte: (Autor)

O emprego de um meio não aquoso proporciona uma ampla faixa de trabalho dos potenciais, pois devido à ausência de água, a oxidação do Hg^0 a Hg^{+2} ocorre em regiões mais positivas. Ainda, o meio orgânico proporciona uma maior solubilidade

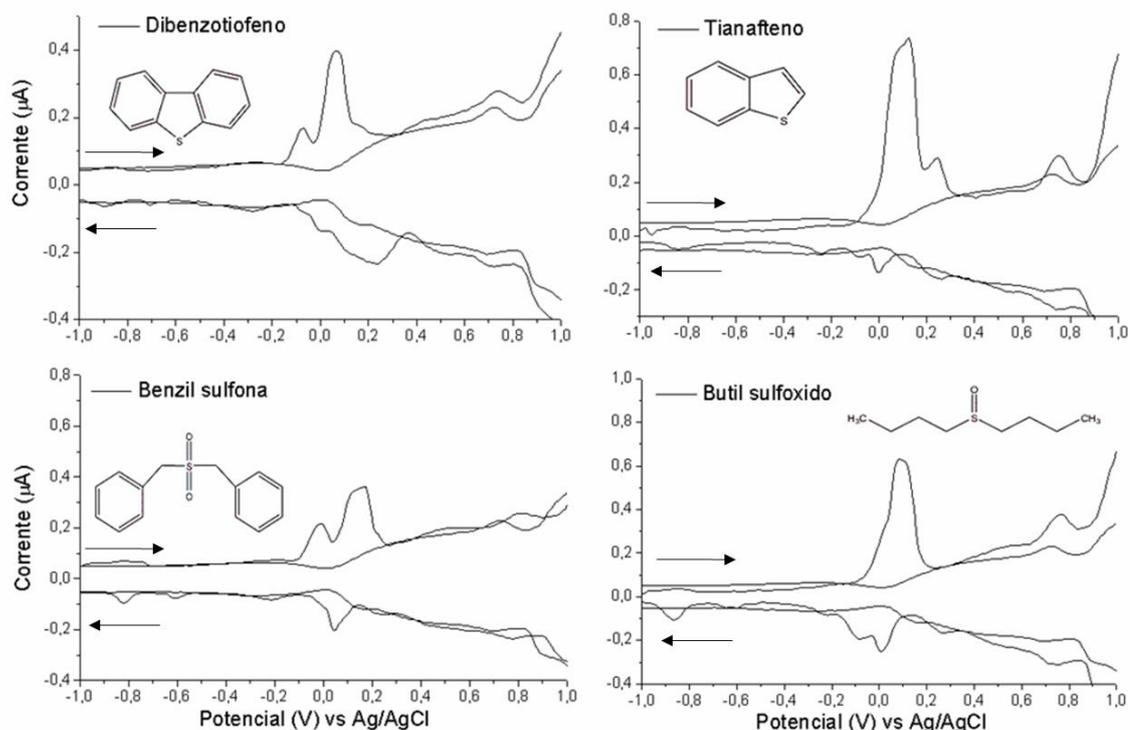
das amostras de asfalto permitindo a análise dessas matrizes por voltametria de pulso diferencial.

Utilizando uma velocidade de varredura de 50 mV/s, a voltametria de pulso diferencial foi realizada nos dois sentidos de varredura dos potenciais, anódico (positivos) e catódico (negativos), com uma amplitude de pulso de + 50mV e – 50 mV, respectivamente. Nessas condições, o NaClO_4 0,01 mol.L⁻¹ em acetonitrila demonstrou uma maior estabilidade de linha base e permitiu uma varredura na faixa de -1,8 a +1,8 V no eletrodo de Hg. A faixa útil de potencial foi reduzida a uma faixa de trabalho de -1,0 a +1,0 V. Ademais, os sais de perclorato têm sido amplamente utilizados na voltametria em meio não aquoso, principalmente devido a influência da natureza e da concentração do eletrólito suporte nas constantes de velocidade das reações (GRITZNER, 2004).

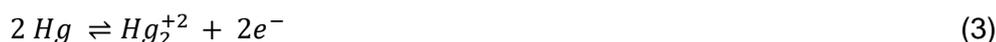
O comportamento eletroquímico dos 14 compostos sulfurados foi avaliado no eletrólito suporte escolhido nos dois sentidos de varredura por DPV. A interação de cada composto com o eletrodo de mercúrio produziu uma resposta eletroquímica em potenciais bastante similares. Dessa forma, um comportamento eletroquímico padrão foi observado independente dos estados de oxidação do enxofre ou da estrutura química (aromático ou alifático). A Figura 51 retrata voltamogramas contendo um integrante de cada uma das classes de compostos estudadas (tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas).

Supostamente, a interação de tiofenos, sulfetos, sulfóxidos e sulfonas com o eletrodo de mercúrio em meio não aquoso ocorre de forma similar ao observado para cisteína e cistina em meio aquoso (UMIKER; MORRA; CHENG, 2002). Com a varredura do potencial no sentido anódico, os compostos antecipariam a oxidação do mercúrio para próximo de 0 V (Equação 3), o qual subseqüentemente complexa com os compostos para formar um complexo adsorvido (Equação 4). Alguns compostos contendo ligações S–S como, dibutil disulfeto, podem romper essa ligação retornando o equilíbrio na forma de ligações Hg–S. O complexo $[\text{RSHgHgSR}]$ supostamente formado apresenta interações similares a cistina (UMIKER; MORRA; CHENG, 2002). No entanto, um estudo mais aprofundado acerca desse mecanismo deve ser realizado, além da possibilidade de medidas quantitativas ou semi-quantitativas dos compostos.

Figura 51– Comportamento eletroquímico dos compostos organosulfurados por voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso. Amplitude de pulso + 50 mV (anódico) e – 50 mV (catódico); velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹. Eletrodo de trabalho: HMDE, eletrodo de referência: Ag/AgCl, eletrodo auxiliar: Fio de carbono. Eletrólito suporte NaClO₄ 0,01 M em ACN.



Fonte: (Autor)

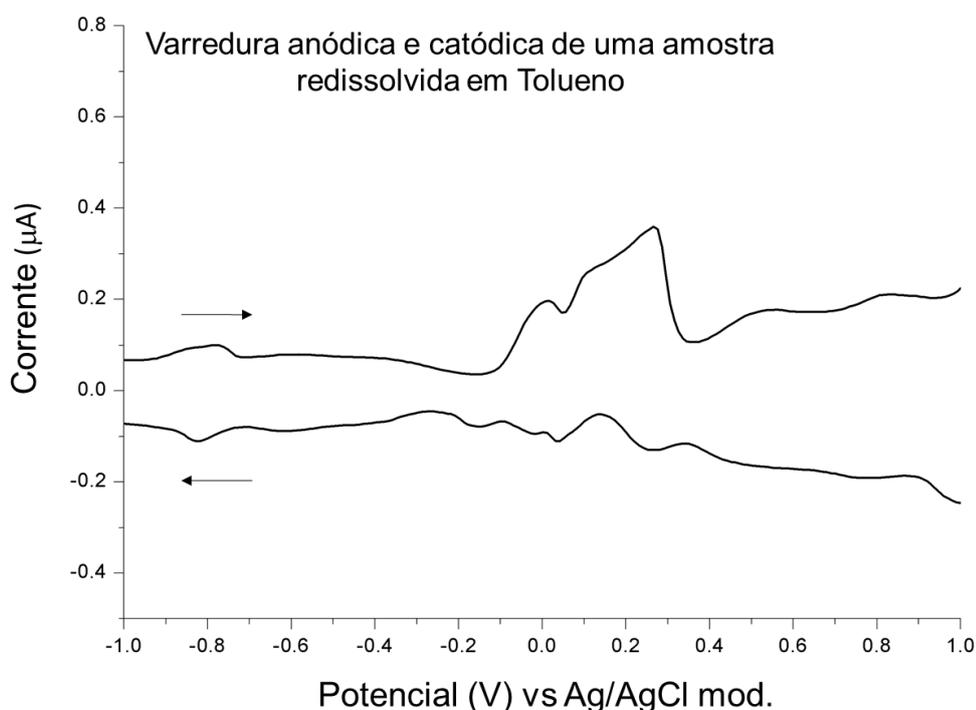


Após o conhecimento do comportamento eletroquímico dos padrões pelo método de DPV, as amostras de cimento asfáltico fracionadas e dissolvidas em tolueno foram analisadas. O voltamograma obtido demonstrou a ausência do sinal eletroquímico padrão para algumas amostras em aproximadamente 0 V no sentido positivo e negativo da varredura dos potenciais por DPV, e outras apresentaram esse sinal bastante distorcido e com pouca intensidade, conforme pode ser visto na Figura 52. Esse comportamento do sinal eletroquímico obtido pode estar associado com o elevado teor de HPAs, os quais podem interferir nas medidas eletroquímicas dos organosulfurados, conforme observado por Polák e Janáček (1989). Os HPAs provavelmente se adsorvem na superfície da gota de mercúrio prejudicando a reação

eletrodica dos organosulfurados. Uma vez que a reação das espécies sulfuradas com o eletrodo de Hg dependa de uma etapa de adsorção seguida de dessorção oxidativa ou reductiva, a presença de compostos da matriz que impeçam essa reação, pode interferir no monitoramento das espécies sulfuradas pelo método de voltametria de pulso diferencial.

Devido à ausência do sinal eletroquímico dos compostos organosulfurados nas matrizes dissolvidas em tolueno, surgiu a necessidade da redução da matéria orgânica e da possível interferência dos HPAs. Nesse contexto, buscou-se o desenvolvimento de uma metodologia de *clean up* baseada na extração em fase sólida das amostras de asfalto para a identificação e caracterização das espécies de enxofre nessas matrizes. Além disso, a metodologia também teve como objetivo não oferecer maiores danos ao sistema de cromatografia, bem como interferências nas reações de oxirredução no eletrodo de Hg. Ainda, as amostras em tolueno apresentaram aspecto bastante escuro e turvo, o que também demonstrou a necessidade de um pré-tratamento.

Figura 52– Voltamograma obtido para as amostras de cimento asfáltico de petróleo redissolvidas em tolueno. Os parâmetros do método DPV utilizado são descritos na Figura 51.



Fonte: (Autor)

Devido à falta de informações acerca da extração em fase sólida (SPE) dos analitos de interesse nesse estudo para análise em UHPLC-MS/MS, inicialmente investigou-se a solubilidade dos compostos em solventes orgânicos capazes de redissolver apenas os analitos de interesse e/ou muito pouco dos interferentes da matriz. Assim, as amostras em tolueno foram rotaevaporadas até secura e redissolvidas em solventes como DMF, acetona e N, N – metil pirrolidona, de forma sistemática de acordo com o esquema da Figura 53. As amostras redissolvidas nesses solventes foram novamente analisadas pelo método de monitoramento eletroquímico para avaliar a presença do sinal eletroquímico dos compostos organosulfurados. Os voltamogramas são apresentados na Figura 54.

Figura 53 - Esquema ilustrativo do desenvolvimento do método de limpeza das amostras de asfalto

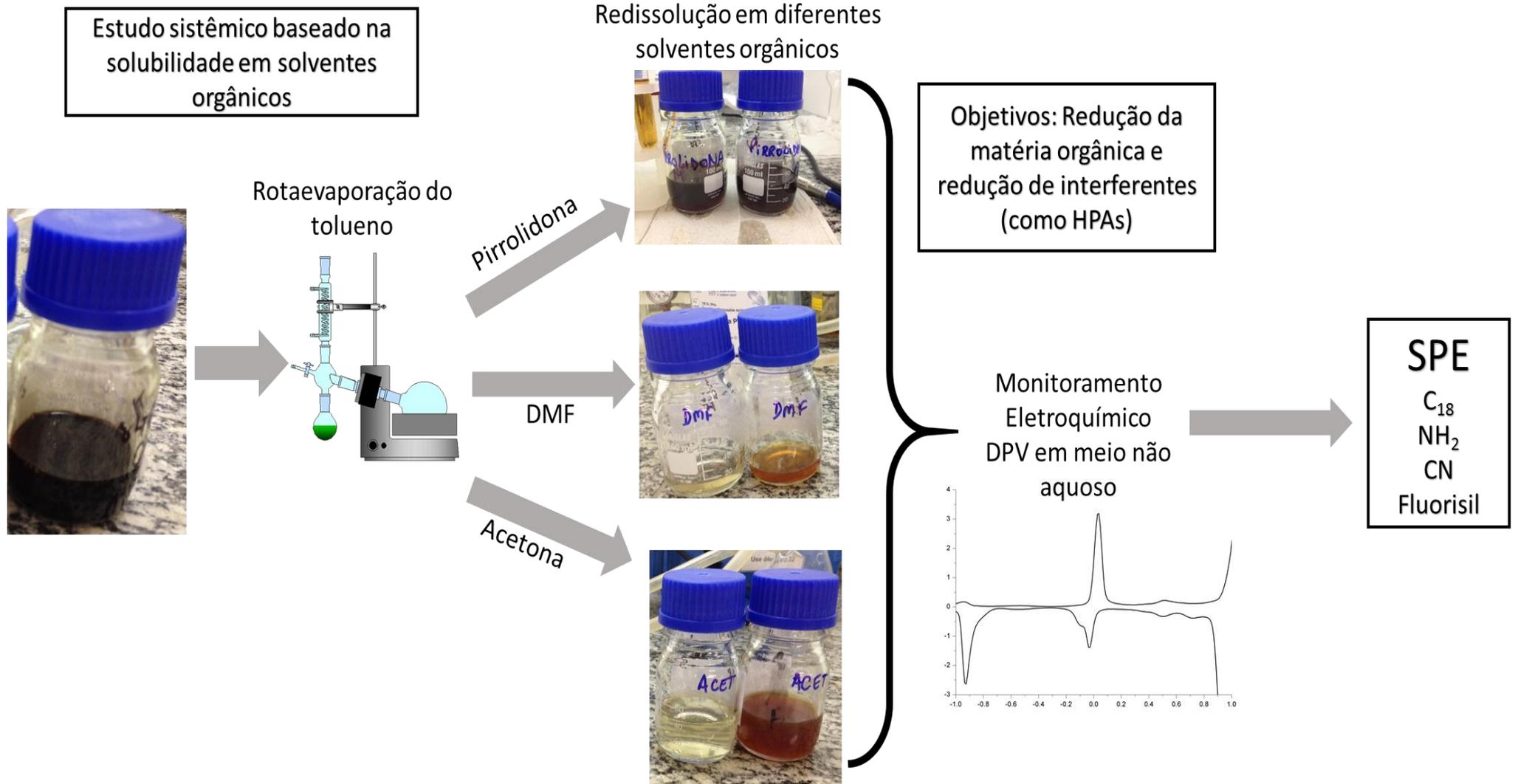
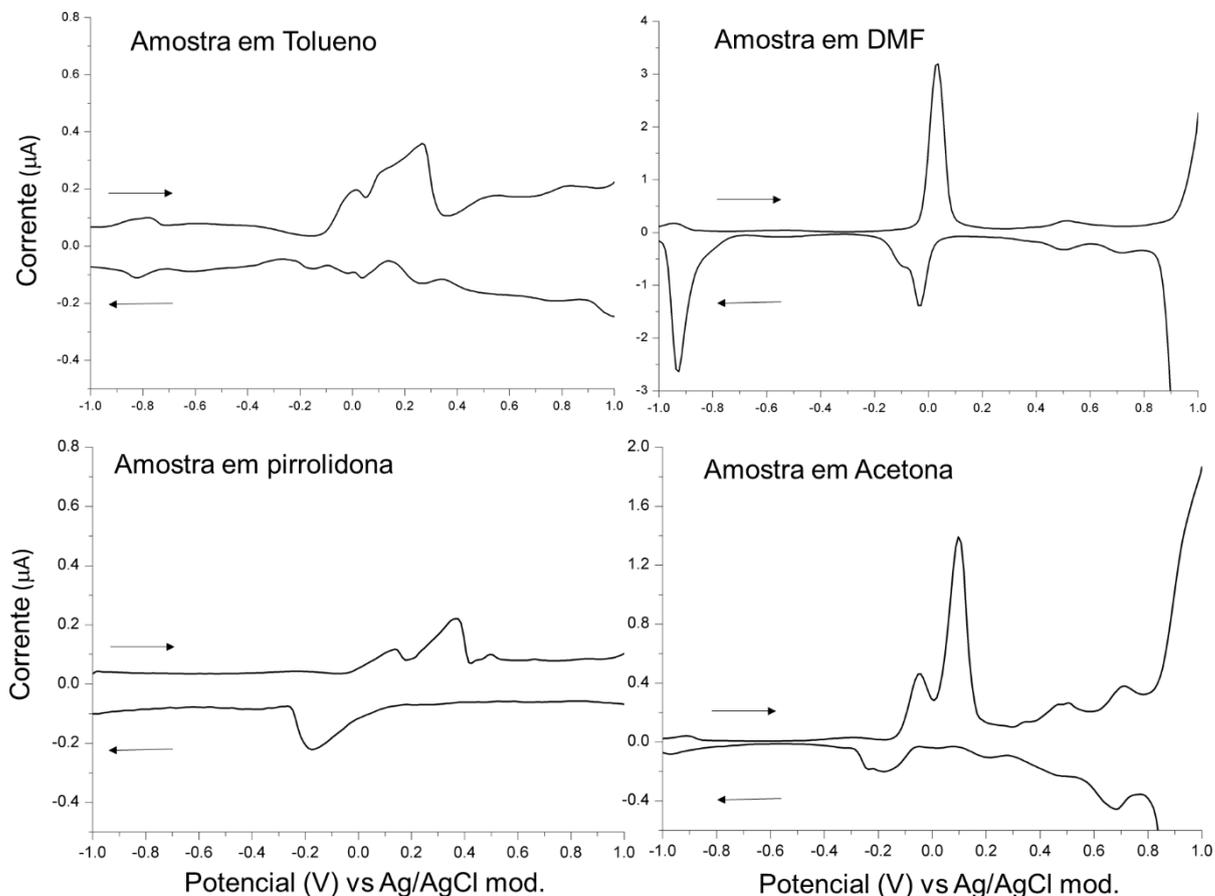


Figura 54– Voltamograma de pulso diferencial em meio não aquoso das amostras redissolvidas em tolueno, DMF, pirrolidona e acetona. Os parâmetros do método são fornecidos na Figura 51.



Fonte: (Autor)

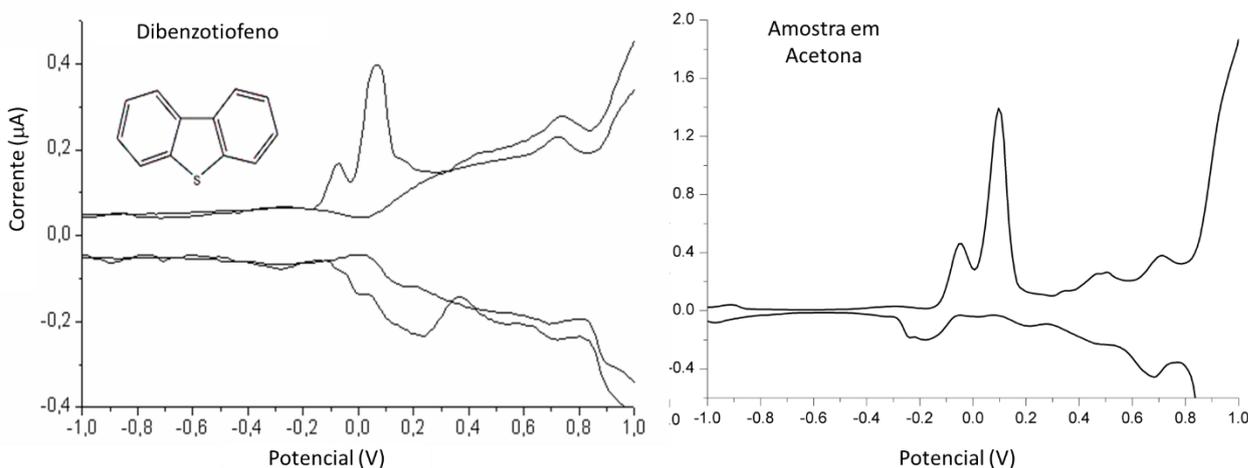
Um parâmetro importante considerado para avaliar o grau de limpeza das amostras foi a coloração das mesmas. Em relação a esse parâmetro, a redissolução da amostra em acetona e em DMF apresentou uma coloração mais branda e, portanto, com menor teor de matéria orgânica da matriz, conforme pode ser observado no esquema da Figura 53.

Os voltamogramas obtidos na Figura 54, demonstram que quando a amostra foi redissolvida em pirrolidona, o sinal eletroquímico manteve o mesmo comportamento das amostras em tolueno, ou seja, sinais distorcidos e com baixa intensidade. Isso leva a inferir que o alto teor de matéria orgânica de fato interfere nas reações eletroquímicas e que a coloração está ligada diretamente a limpeza da amostra, uma vez que a amostra redissolvida em pirrolidona foi também a que apresentou uma coloração mais escura. Além disso, não há relatos da compatibilidade desse solvente com a fonte APPI utilizada para a ionização dos compostos na análise

por UHPLC-MS/MS. Dessa forma optou-se pela não utilização da pirrolidona mesmo havendo uma grande afinidade dos compostos organosulfurados por esse solvente (AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014).

Após a redissolução em DMF e acetona, as amostras passaram a demonstrar além da menor intensidade na coloração, a presença de sinais eletroquímicos intensos e bem resolvidos próximo a 0 V na varredura anódica e catódica como demonstrado na Figura 54, os quais foram atribuídos a presença de compostos sulfurados presentes na matriz. Dessa forma, a redissolução das amostras nesses solventes, em tese, diminuiu a interferência da matriz (hidrocarbonetos em geral) e liberou os compostos organosulfurados para a reação eletródica. Devido ao comportamento eletroquímico da amostra ser bastante similar àquele observado pelos

Figura 55 - Voltamogramas ilustrando a atribuição do sinal eletroquímico do padrão à amostra



padrões, esses sinais foram atribuídos a presença das espécies organosulfuradas, conforme pode ser observado na Figura 55.

Fonte (Autor).

Frente aos resultados do monitoramento eletroquímico do *clean up*, diferentes cartuchos de extração em fase sólida foram testados de acordo com a polaridade dos solventes nos quais a amostra encontrava-se redissolvida.

Ademais, os resultados preliminares do comportamento eletroquímico dos compostos organosulfurados por voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso foram apresentados oralmente no XX Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica (SIBEE), em Uberlândia, MG (APÊNDICE B).

5.4 ESTUDO DO PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ASFALTO UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE): ESCOLHA DE ADSORVENTES E PROCEDIMENTO DE VALIDAÇÃO

Em um primeiro momento, o método de UHPLC-MS/MS foi aplicado às amostras sem tratamento prévio demonstrando efeito de matriz praticamente inexistente. No entanto, observou-se um aumento na pressão da coluna, bem como uma necessidade maior de limpeza física da fonte de íons. Dessa forma, os resultados do monitoramento eletroquímico corroboraram para a necessidade de um pré-tratamento das amostras a fim de melhorar o desempenho da caracterização e evitar problemas de manutenção do equipamento para as análises a longo prazo. Nesse contexto, diferentes adsorventes disponíveis comercialmente para extração em fase sólida foram avaliados de acordo com a polaridade dos solventes utilizados na redissolução das amostras e monitorados eletroquimicamente.

Em relação a acetona, o DMF é mais polar quando as constantes dielétricas são comparadas, e dessa forma optou-se pela utilização da fase estacionária apolar de C₁₈ como adsorvente para as amostras redissolvidas em DMF. Com polaridade intermediária, as fases de aminopropil (SiO₂/C₃-NH₂) e cianopropil (SiO₂/C₃-CN) foram testadas para ambos solventes, acetona e DMF. E por fim, uma fase estacionária polar de fluorisil (SiO₂/MgSO₄) foi utilizada apenas para avaliar a limpeza das amostras redissolvidas em acetona.

A escolha das fases estacionárias levou em consideração três possíveis interações dos compostos organosulfurados durante a extração em fase sólida: a) Maior interação dos compostos pela FE do que pelo solvente em que encontram-se redissolvidos, havendo necessidade de uma etapa de eluição dos compostos retidos no cartucho; b) Maior interação dos compostos pelo solvente em que encontram-se redissolvidos do que pela FE, não sendo necessária eluição uma vez que, em teoria, apenas as impurezas devem ficar retidas; c) ou ainda, os compostos de interesse e as impurezas permanecerem no solvente e não interagirem com o cartucho.

Para avaliar essas interações, os compostos sulfurados em metanol (solução estoque) utilizados como modelo foram adicionados em um balão volumétrico em concentrações conhecidas totalizando aproximadamente 5mL. O volume foi então completado para 10 mL com uma amostra branco redissolvida nos solventes DMF e Acetona, separadamente. Essa solução foi então amostrada nos cartuchos de SPE, e

o conteúdo de amostragem foi analisado utilizando o método de UHPLC-MS/MS para avaliar a recuperação desses compostos dentro das possibilidades de interação.

Os resultados cromatográficos demonstraram que os compostos sulfurados possuem uma alta afinidade pelo solvente em que encontravam-se redissolvidos do que pelas fases estacionárias dos cartuchos testados. Ainda, houve uma retenção intensa da matéria orgânica nos cartuchos testados enquanto que o conteúdo de amostragem apresentou um aspecto límpido.

Para a amostra redissolvida em DMF e extraída em cartucho de C₁₈, os analitos demonstraram uma baixa recuperação no conteúdo de amostragem, provavelmente devido a maior partição entre a fase estacionária e o solvente. Dessa forma, a utilização desse cartucho para a extração foi considerada inadequada, uma vez que o analito apresentou-se particionado nas três etapas do SPE (amostragem, lavagem e eluição). Os resultados da recuperação dos analitos na amostragem dos diferentes cartuchos testados são mostrados na tabela 7.

Tabela 7- Recuperação dos compostos organosulfurados (%) na amostragem do Clean up com SPE

Analito	Recuperação (%)			
	± RSD*			
	SPE – NH ₂ (Amostra em acetona)	SPE – CN (Amostra em acetona)	SPE – C ₁₈ (Amostra em DMF)	SPE – Fluorisil (Amostra em acetona)
Dodecil sulfóxido	87.59 ± 1.03	117.49 ± 6.01	62.98 ± 4.21	40.47 ± 5.90
Di – p – toluil sulfona	87.37 ± 0.83	49.71 ± 6.28	52.61 ± 5.77	1.78 ± 6.32
Benzil sulfona	74.58 ± 1.94	44.66 ± 2.20	2.00 ± 4.28	42.32 ± 8.42
Benzo (a) nafto [2,3-d] tiofeno	87.10 ± 0.79	8.69 ± 0.19	-	8.35 ± 2.24
Tiantreno	82.60 ± 3.72	66.74 ± 2.07	16.31 ± 4.04	40.91 ± 1.35
4,6 – Dimetil dibenzotiofeno	76.12 ± 1.08	63.26 ± 0.38	16.23 ± 5.28	2.29 ± 0.68
4 – Metil dibenzotiofeno	78.22 ± 4.38	57.47 ± 4.14	16.91 ± 8.78	86.64 ± 2.84
Difenil sulfeto	99.43 ± 0.41	129.59 ± 1.43	4.84 ± 17.17	43.15 ± 1.45
Dibenzotiofeno	78.43 ± 3.71	40.93 ± 5.65	6.21 ± 0.11	33.96 ± 4.27
Butil sulfóxido	65.37 ± 0.79	58.53 ± 5.74	82.93 ± 1.25	93.77 ± 5.31
3 – Metil benzotiofeno	85.80 ± 1.13	6.89 ± 2.35	19.18 ± 3.37	43.36 ± 1.83
Metil fenil sulfóxido	95.84 ± 2.64	148.58 ± 2.76	147.39 ± 12.67	68.67 ± 2.20

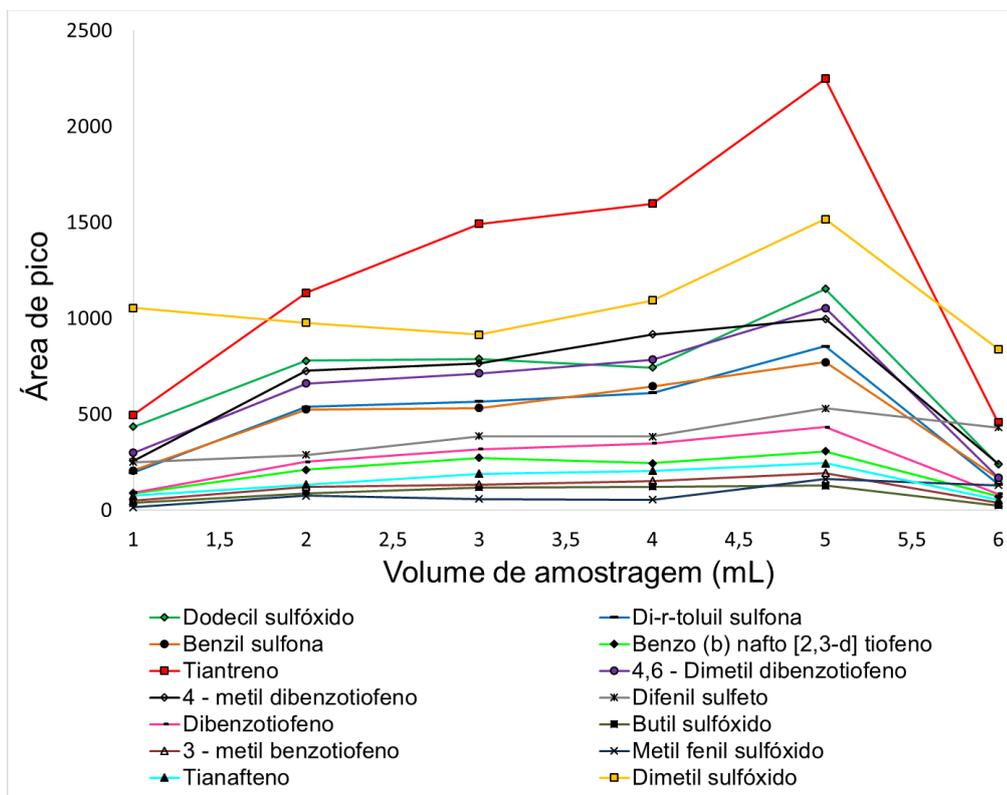
Tianafteno	114.85 ± 1.27	148.58 ± 2.76	15.37 ± 17.42	43.47 ± 5.33
Dimetil sulfóxido	62.07 ± 3.68	14.61 ± 1.55	129.06 ± 4.16	142.65 11.02

*Desvio padrão relativo das medidas em triplicata (n = 3). Fonte: (Autor)

De acordo com os dados na tabela 7, a amostragem utilizando cartucho de aminopropil e redissolução da amostra em acetona foi a condição que apresentou os melhores resultados de recuperação para todos os analitos. Considerando a complexidade da matriz e a amostragem de analitos multiclases, a recuperação utilizando SPE-NH₂ mostrou-se satisfatória para todos os compostos variando em uma faixa de 62.07 a 114.85 % para o dimetil sulfóxido e o tianafteno, respectivamente. Além disso, os dados apresentaram bons resultados de desvio padrão para as medidas em triplicata, sendo esses valores considerados como resultados da precisão intermediária do método de *clean up* com SPE – NH₂. Além disso, após a amostragem os cartuchos apresentaram uma coloração visivelmente escura enquanto que o conteúdo amostrado tornou-se límpido e apto para o monitoramento eletroquímico e caracterização cromatográfica.

Uma vez escolhido o adsorvente da fase estacionária, o volume de amostragem foi otimizado para evitar que o cartucho fosse sobrecarregado diminuindo a eficiência do *clean up*. Os volumes foram variados de 1 a 6 mL e foram plotados versus as áreas dos picos cromatográficos obtidos para cada composto modelo utilizado, conforme pode ser visto na Figura 56. É possível observar que a maior área para todos os compostos foi alcançada quando 5 mL foram amostrados no cartucho de aminopropil. Um volume maior que 5 mL demonstrou um sobrecarregamento do cartucho diminuindo a recuperação dos analitos.

Figura 56– Gráfico da otimização do volume de amostragem para o método de clean up utilizando SPE-NH₂



Fonte: (Autor)

Para avaliar a validade do método de limpeza, a linearidade, repetibilidade, precisão intermediária e a recuperação dos compostos foram avaliados e os resultados são mostrados na tabela 8.

Segundo os resultados apresentados, os compostos organosulfurados utilizados como modelo apresentaram diferentes faixas lineares e coeficientes de correlação entre 0,991 e 0,997. A repetibilidade do método foi avaliada pelo desvio padrão relativo das medidas em triplicata de uma amostra branca contendo adição dos padrões, e demonstrou-se menor que 10 % para todos os compostos. Esses valores foram considerados satisfatórios tendo em vista a complexidade da matriz e a amostragem de compostos multiclasse. A precisão intermediária encontrada foi menor que 4,5 % e a recuperação variou de 62 a 115 % para os compostos estudados.

Após a amostragem no cartucho de SPE – NH₂ as amostras foram novamente monitoradas pelo método de voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso, o qual apresentou a presença de sinais eletroquímicos referentes aos compostos organosulfurados, demonstrando a eficiência do método de limpeza. Além disso, após

o SPE das amostras os cromatogramas passaram a apresentar menor ruído da linha base, bem como menor pressão da coluna cromatográfica devido a diminuição da matéria orgânica das matrizes de asfalto. Ademais, as amostras limpas apresentaram a vantagem da menor necessidade de diluição quando comparadas com as amostras sem tratamento prévio onde estas foram diluídas 1:100 (v/v) e aquelas foram diluídas 1:20 (v/v) em metanol para análise cromatográfica por LC/MS. Outra vantagem do método desenvolvido é que a utilização da fase estacionária de aminopropil elimina a necessidade da modificação de fases estacionárias com metais de coordenação, como o Pd (II), os quais são comumente utilizados para a extração de compostos organosulfurados em petróleo.

Os resultados do monitoramento eletroquímico das amostras foram apresentados oralmente no XXI Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica (SIBEE), em Natal, RN (APÊNDICE C). Além disso, o trabalho completo contendo o desenvolvimento, validação e aplicação do método de clean up encontra-se publicado na *Fuel*, v. 202, p. 206-215, 2017 e pode ser visto no Apêndice D.

Tabela 8 - Parâmetros de validação do método de limpeza SPE-NH-2

Compostos Organosulfurados	Recuperação (%)	Repetibilidade (RSD)	Precisão intermediária (RSD)	Faixa linear (mg.L ⁻¹)	R ²
Dodecil sulfóxido	87.59	3.27	1.03	0.1 – 3.5	0.992
Di – p – toluil sulfona	87.37	5.58	0.83	0.1 – 3.5	0.997
Benzil sulfona	74.58	6.81	1.94	0.1 – 3.5	0.997
Benzo (b) nafto [2,3-d] tiofeno	87.10	2.33	0.79	0.1 – 3.0	0.997
Tiantreno	82.60	0.02	3.72	0.1 – 3.5	0.992
4,6 – Dimetil dibenzotiofeno	76.12	3.33	1.08	0.1 – 3.0	0.994
4 – Metil dibenzotiofeno	78.22	7.69	4.38	0.1 – 3.0	0.996
Difenil sulfeto	99.43	10.11	0.41	0.1 – 2.0	0.994
Dibenzotiofeno	78.43	8.78	3.71	0.1 – 3.5	0.992
Butil sulfóxido	65.37	5.75	0.79	0.1 – 3.5	0.995
3 – Metil benzotiofeno	85.80	9.67	1.13	0.1 – 2.0	0.992
Metil fenil sulfóxido	95.84	2.47	2.64	0.1 – 3.0	0.996
Tianaftenos	114.85	1.57	1.27	0.1 – 3.5	0.994
Dimetil sulfóxido	62.07	6.03	3.68	0.1 – 3.5	0.991

Fonte: (Autor)

5.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS EM ESTADO SÓLIDO.

A metodologia de voltametria de micropartículas imobilizadas foi utilizada para avaliar o comportamento eletroquímico dos marcadores sulfurados e das amostras de asfalto em estado sólido. O objetivo é a expansão das informações obtidas pela caracterização cromatográfica acerca do envelhecimento das matrizes asfálticas e dos mecanismos associados a esse processo. Até a presente tese, nenhum trabalho utilizando essa metodologia foi encontrado na literatura para o estudo do comportamento eletroquímicos dos compostos organosulfurados em estado sólido, e muito menos para amostras de asfalto. Dessa forma, a aplicação dessa metodologia e os resultados obtidos possuem um caráter inédito.

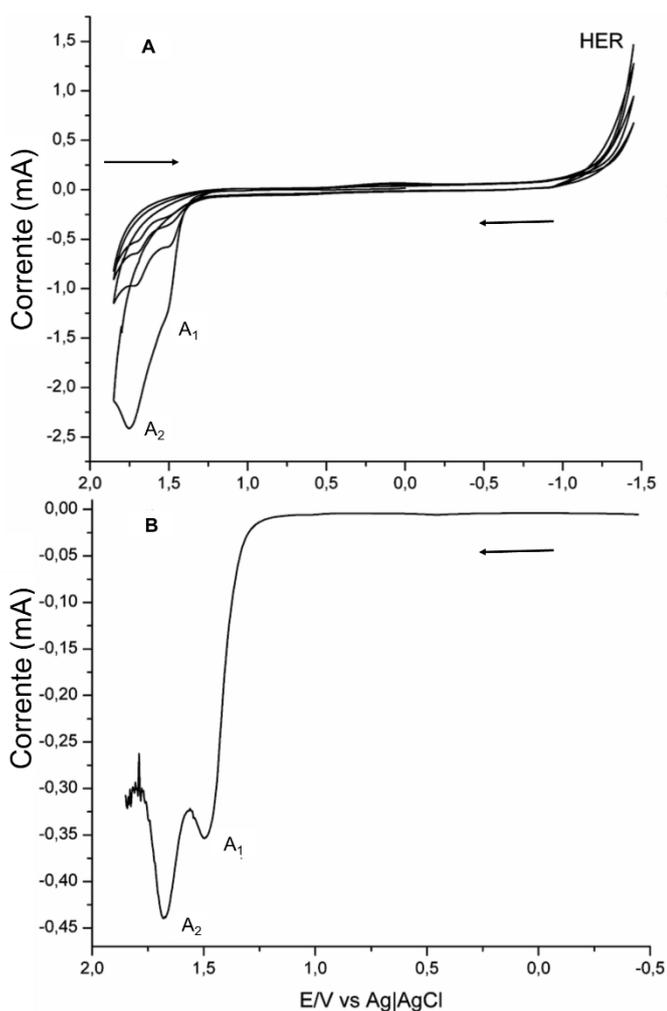
O princípio da metodologia prevê que os compostos sólidos imobilizados na superfície do eletrodo de trabalho devem ser insolúveis ou muito pouco solúveis no eletrólito suporte para garantir que o mecanismo eletroquímico seja puramente em estado sólido. Dessa forma, eletrólitos aquosos são normalmente escolhidos para a determinação de compostos orgânicos (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2013). Para o estudo do comportamento eletroquímico das espécies organosulfuradas, uma solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi inicialmente utilizada.

Conforme descrito na literatura, a eletroquímica em estado sólido de compostos orgânicos em contato com eletrólitos aquosos, geralmente envolve a troca de elétrons entre o centro redox imobilizado formando o sólido acompanhado do transporte de prótons via formação/quebra de ligações químicas na estrutura sólida (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2013; DOMÉNECH-CARBO; DOMÉNECH-CARBO, 2006;2010). Para os compostos organosulfurados, algumas possíveis reações em estado sólido puderam ser identificadas e serão descritas a seguir.

Cada analito, individualmente, foi imobilizado em um grafite impregnado com parafina tido como eletrodo de trabalho, conforme descrito na seção 4.3.5, e o voltamograma cíclico e de onda quadrada de cada um dos compostos foi obtido. A resposta voltamétrica em estado sólido dos diferentes compostos estudados permitiu um agrupamento em decorrência do estado de oxidação do enxofre e o comportamento eletroquímico observado. Ou seja, cada classe estudada apresentou diferentes padrões de comportamento, conforme serão abordados a seguir.

Os sulfetos, quando submetidos a voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, apresentaram dois sinais intensos na varredura anódica de potenciais, conforme voltamogramas da Figura 57. Dois picos de oxidação em aproximadamente +1.50 V (A_1) e +1.70 V (A_2) podem ser observados no voltamograma cíclico (Fig.57 A) do eletrodo de grafite contendo hexil sulfeto imobilizado. Esses sinais se tornam ainda mais definidos no voltamograma de onda quadrada (Fig. 57 B).

Figura 57 – Voltametria cíclica (A) e de onda quadrada (B) do eletrodo de grafite modificado com hexil sulfeto versus Ag/AgCl em eletrólito aquosos de H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. (A) Voltametria cíclica, potencial inicial 0.0 V no sentido positivo até +1.85 V e no sentido negativo até -1.65 V. Velocidades de varredura de 50 mV.s⁻¹. (B) Voltametria de onda quadrada, Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.

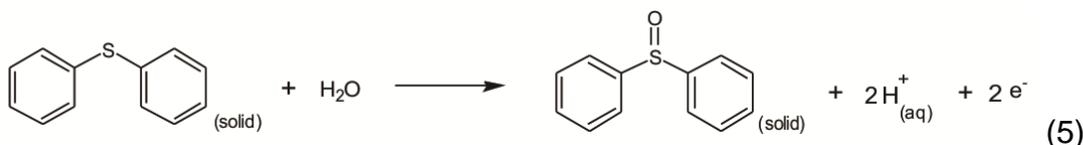


Fonte: (Autor)

Sucessivas varreduras cíclicas do hexil sulfeto imobilizado demonstraram uma diminuição progressiva da intensidade do sinal, embora o perfil voltamétrico não tenha sofrido alterações, como pode ser observado na Figura 57 A. O mesmo comportamento foi observado para o dibenzil sulfeto, tiantreno e difenil sulfeto com variações de potencial de pico menores que 50 mV. Isso sugere que a resposta voltamétrica em estado sólido é a mesma para os sulfetos independente dos substituintes alifáticos ou aromáticos. Quando a frequência da voltametria de onda quadrada foi aumentada de 5 a 50 Hz, o sinal anódico em A₁ diminuiu consideravelmente, enquanto que A₂ tornou-se maior. Dessa forma, baixas frequências (5 Hz) produziram resultados mais interessantes em termos de sensibilidade e resolução de pico. Esses resultados estão em concordância ao observado previamente na literatura para a voltametria de onda quadrada de compostos orgânicos em estado sólido (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2010; DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2013).

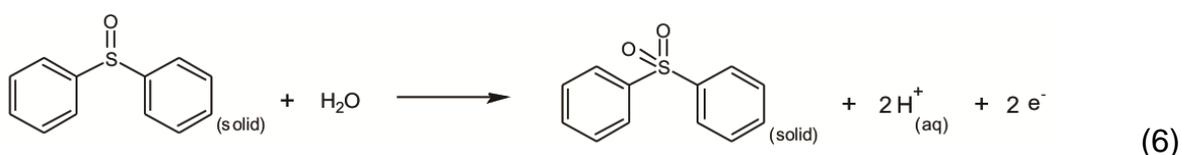
Além disso, o envolvimento de prótons nas reações foi avaliado pelas mudanças no pH do eletrólito suporte. Tampão acetato (pH 4,5) e tampão fosfato (pH 7,0) foram testados e o voltamograma dos compostos nesses eletrólitos manteve-se praticamente inalterado demonstrando o não envolvimento de prótons nas etapas determinantes da aquisição do sinal eletroquímico.

O sinal obtido em A₁ pode ser descrito pela reação inicial de inserção direta do átomo de oxigênio no grupo funcional do enxofre, conforme exemplificado pelo difenil sulfeto no esquema 5.



Fonte: (Autor)

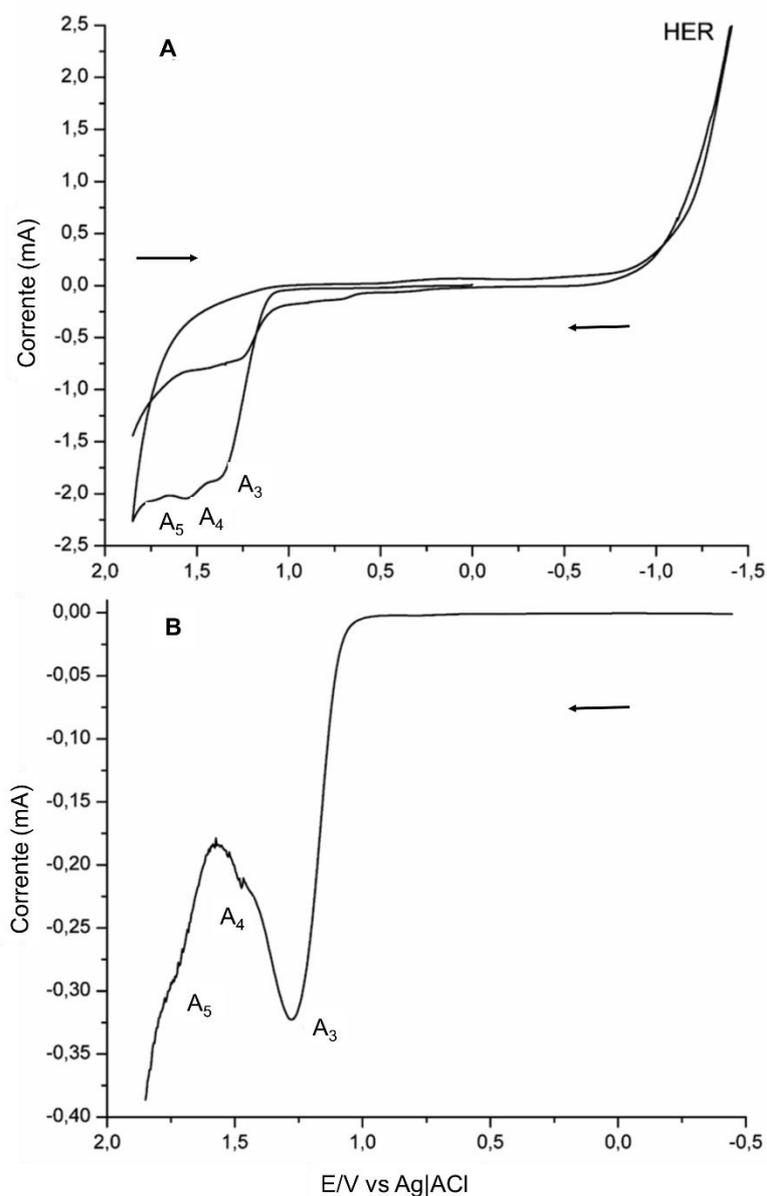
O sulfóxido formado é diretamente oxidado a sulfona em aproximadamente +1.70 V, seguindo o processo A₂ no esquema 6.



Fonte: (Autor)

O composto dibutil disulfeto apresentou comportamento eletroquímico um pouco diferente dos outros sulfetos analisados, uma vez que a ligação S – S pode apresentar um mecanismo eletroquímico diferente em estado sólido. A resposta voltamétrica em estado sólido para esse composto é apresentada na Figura 58.

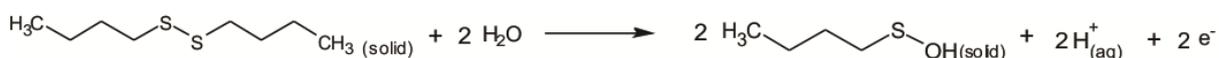
Figura 58– Voltamograma cíclico (A) e de onda quadrada (B) do eletrodo de grafite modificado com butil disulfeto versus Ag/AgCl em eletrólito aquosos de H_2SO_4 0,1 mol.L-1. Parâmetros dos métodos na Figura 57.



Fonte: (Autor)

Na Figura 58, durante a varredura anódica no voltamograma cíclico (A) três sinais de oxidação foram observados em aproximadamente +1.35 V (A₃), +1.55 V (A₄) e +1.70 V (A₅). Na varredura reversa, nenhum sinal de redução foi observado, sugerindo que a oxidação ocorre de forma irreversível. O voltamograma da Figura 58 B apresenta a resposta eletroquímica durante a voltametria de onda quadrada, onde o sinal correspondente ao processo A₃ demonstrou-se mais intenso, acompanhado de um ombro em aproximadamente + 1.50 V (A₄) e +1.65 V (A₅). Quando a frequência foi aumentada o primeiro pico anódico diminuiu, enquanto que o processo A₅ foi mais favorecido, observando-se o aumento do sinal em aproximadamente +1.65 V. Da mesma forma que os sulfetos, sob repetitivos ciclos de potencial, o perfil de comportamento eletroquímico não mudou, sendo observado uma diminuição da intensidade do sinal com o aumento do número de ciclos devido ao consumo do analito da superfície do eletrodo. Além disso, nenhum sinal novo foi observado durante a varredura, demonstrando que nenhum produto secundário foi formado e que os sinais observados parecem envolver processos redox de natureza puramente sólida.

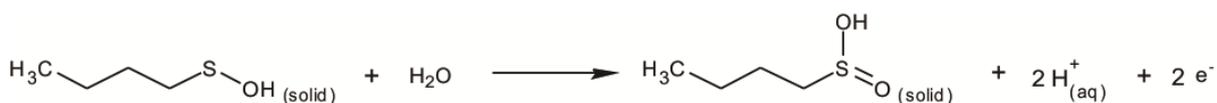
A descrição mais razoável a ser considerada para o mecanismo de oxidação do butil disulfeto, é que o passo determinante da reação seria a quebra da ligação S – S seguida da hidroxilação do átomo de enxofre terminal, de modo que o potencial de pico seja independente do pH. Essa etapa é representada pelo processo A₃ e pode ser observada no esquema 7.



(7)

Fonte: (Autor)

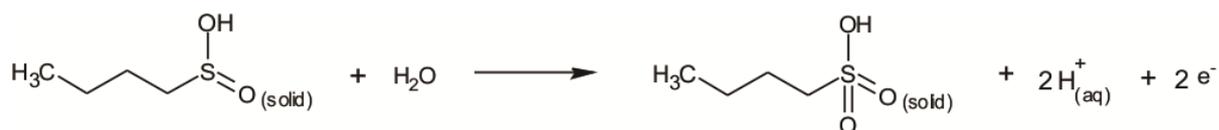
O processo A₄ pode ser descrito pela inserção de um átomo de oxigênio no grupo funcional do enxofre durante a varredura anódica da voltametria cíclica em aproximadamente +1.55 V. Esse processo é representado pelo esquema 8.



(8)

Fonte: (Autor)

Durante a mesma varredura anódica, os produtos gerados em estado sólido durante o processo A₄ podem ser oxidados em +1.70 V (A₅), conforme descrito no esquema 9.

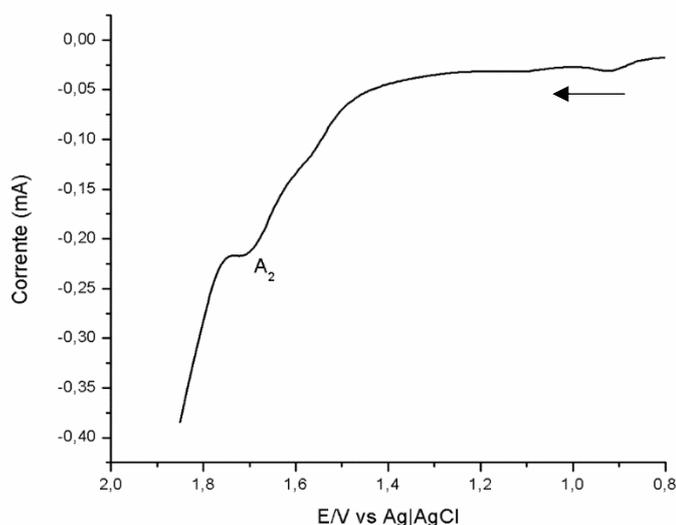


(9)

Fonte: (Autor)

Em relação as sulfonas, nenhum dos compostos estudados apresentaram sinais de oxidação na varredura anódica, sugerindo que sob as condições utilizadas nesse trabalho a oxidação desses compostos não foi alcançada. A varredura catódica também não demonstrou a presença de sinais de redução para as sulfonas em estado sólido. Já os sulfóxidos estudados apresentaram um pico principal em aproximadamente +1.70 V, provavelmente relacionado ao processo A₂ observado também para os sulfetos. Quando a velocidade foi aumentada, o processo se tornou mais acentuado aumentando a intensidade do sinal observado. O voltamograma obtido para o metil fenil sulfóxido por SWV é apresentado na Figura 59.

Figura 59– Voltamograma de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com micropátículas de metil fenil sulfóxido. Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.

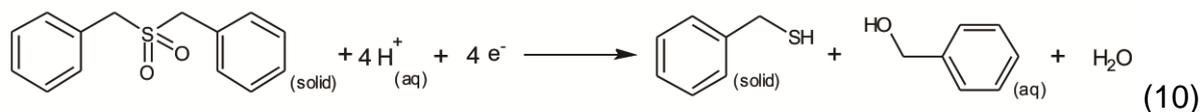


Fonte: (Autor)

Além disso, nenhum sinal novo foi adquirido em sucessivos ciclos, sugerindo que os processos de oxidação dos sulfóxidos poderiam prosseguir em transformações puramente sólidas. O processo A₂ refere-se a oxidação do sulfóxido correspondente a sulfona através da inserção de um oxigênio em potenciais próximos a +1.70 V, conforme pode ser visto no esquema 6. Dessa forma, os principais produtos observados através da oxidação de sulfetos e sulfóxidos foram as sulfonas correspondentes, enquanto que para os disulfetos os ácidos sulfônicos provavelmente são os produtos de oxidação principais.

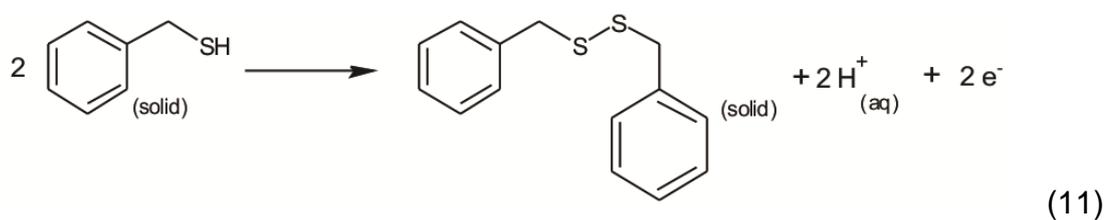
Os voltamogramas cíclicos das sulfonas revelaram um aumento na intensidade das correntes na região de potenciais onde ocorre as reações de evolução do hidrogênio (HER, do inglês *Hydrogen evolution reaction*), demonstrando que esses compostos necessitam de uma maior energia para redução. Dessa forma, experimentos de eletrólise foram realizados em potencial constante de -1.25 V durante 30 a 300 s. Após a eletrólise, o eletrodo foi submetido a varredura anódica de potenciais revelando a presença de sinais de oxidação que não foram observados antes. A Figura 60 apresenta o voltamograma de SWV subsequente a eletrólise exibindo dois picos anódicos em -0.6 e -0.45 V seguidos de sinais similares aqueles obtidos para a oxidação do disulfeto (+1.30 V e +1.55, processos A₃ e A₄). Essas características indicam que as sulfonas podem ser eletroquimicamente reduzidas

gerando produtos diferentes de tiofenos, sulfetos ou disulfetos, conforme sugerido no esquema 10.



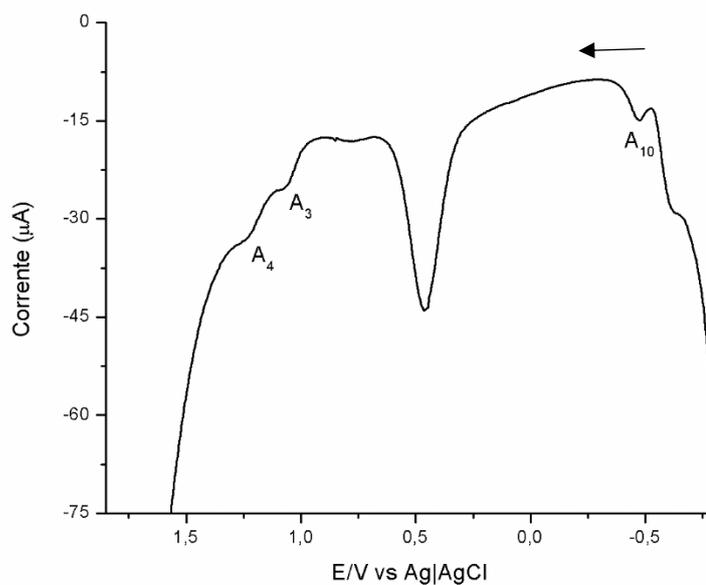
Fonte: (Autor)

Conseqüentemente, o tiol formado poderia se oxidar na varredura anódica em aproximadamente -0.45 V (A_{10}) a disulfeto, conforme sugerido no esquema 11.



Fonte: (Autor)

Figura 60 – Voltamograma de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com micropátículas de benzil sulfona após experimentos de eletrólise a -1.25 V durante 300s. Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.



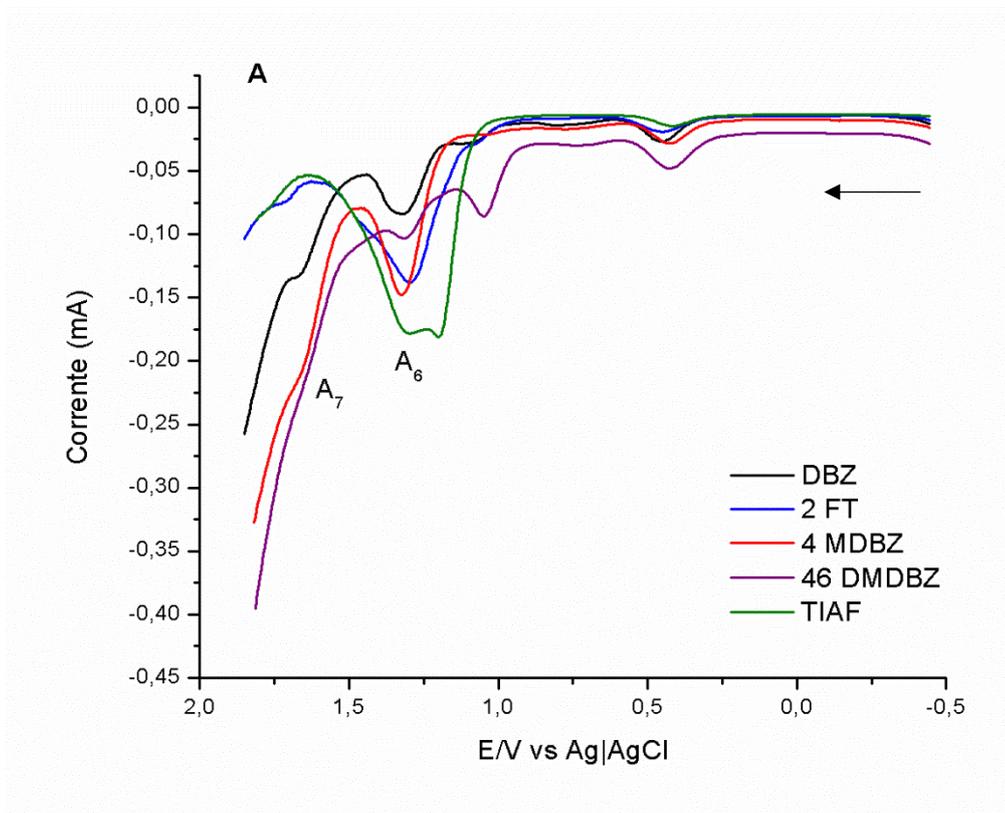
Fonte: (Autor)

O composto disulfeto formado é subseqüentemente oxidado seguindo os processos observados em A_4 e A_5 . Para as sulfonas e sulfóxidos, os processos eletroquímicos parecem ser puramente em estado sólido, principalmente porque a inserção de prótons ocorre e uma cama dos produtos reduzidos é formada nos cristais sólidos (discutido a seguir na seção 5.5.1).

No caso dos compostos tiofênicos, o comportamento voltamétrico dos diferentes analitos em estado sólido mostrou-se dependente do substituinte do anel tiofênico e apresentou um padrão eletroquímico mais complicado. A Figura 61 apresenta o voltamograma obtido por SWV para os compostos 2 – fenil tiofeno, 4 – metil tiofeno, 4,6 – dimetil tiofeno, dibenzotiofeno e tianafteno.

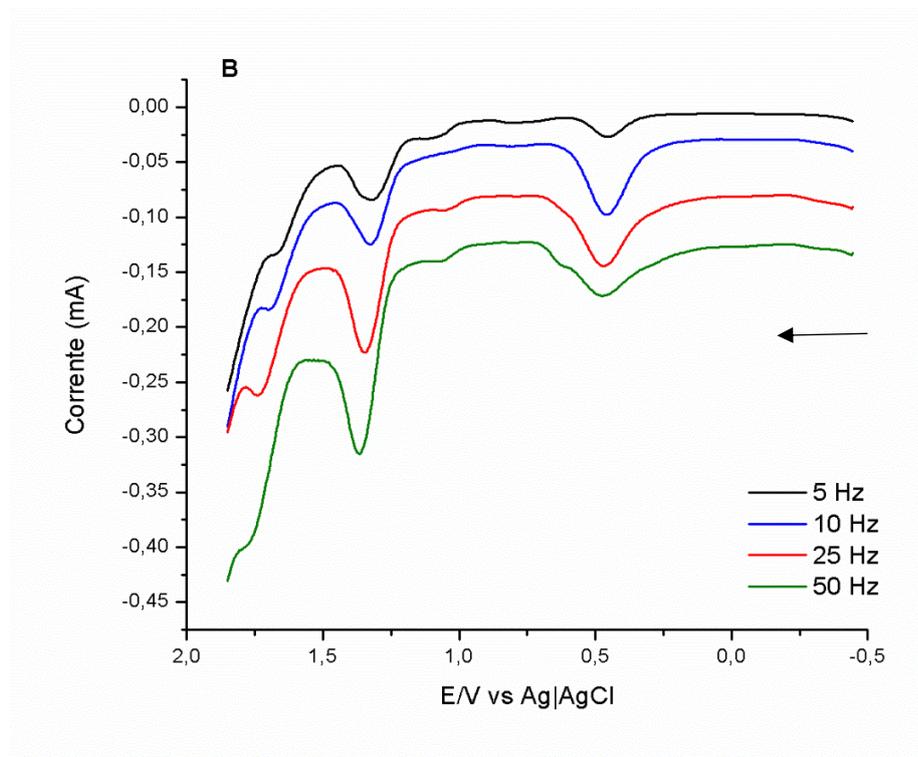
Os diferentes compostos apresentaram respostas similares, em geral consistindo de um pico de oxidação principal em +1.35 V (A_6) e um ombro em aproximadamente +1.65 V (A_7), embora com pequenos deslocamentos no potencial de pico. Ademais, o composto 4,6 – dimetil dibenzotiofeno apresentou um pico bastante definido em aproximadamente + 1.0 V. O tianafteno apresentou um ombro em aproximadamente +1.25 V de formato bastante agudo, sendo que este sinal foi mantido ou até aumentado em repetitivos ciclos. A aparência do sinal sugere um processo de adsorção de espécies em solução resultantes da dissolução local da partícula sólida. Outros sinais de magnitude menor também foram obtidos demonstrando a particularidade de cada substituinte na reação eletródica. Além disso, quando a frequência foi variada de 5 a 50 Hz não houve significativas mudanças no perfil voltamétrico dos compostos, como sugere a Figura 62.

Figura 61 - Voltamograma de onda quadrada sobrepostos obtidos para os compostos DBZ: dibenzotiofeno, 2 FT: 2 - fenil tiofeno, 4MDBZ: 4- metil dibenzotiofeno, 46 DMDBZ: 4,6 - dimetil dibenzotiofeno, TIAF: tianafteno. Potencial iniciado em -0,45 V no sentido positivo com incremento de 4 mV, amplitude de pulso de 25 mV e frequência 5 Hz.



Fonte: (Autor)

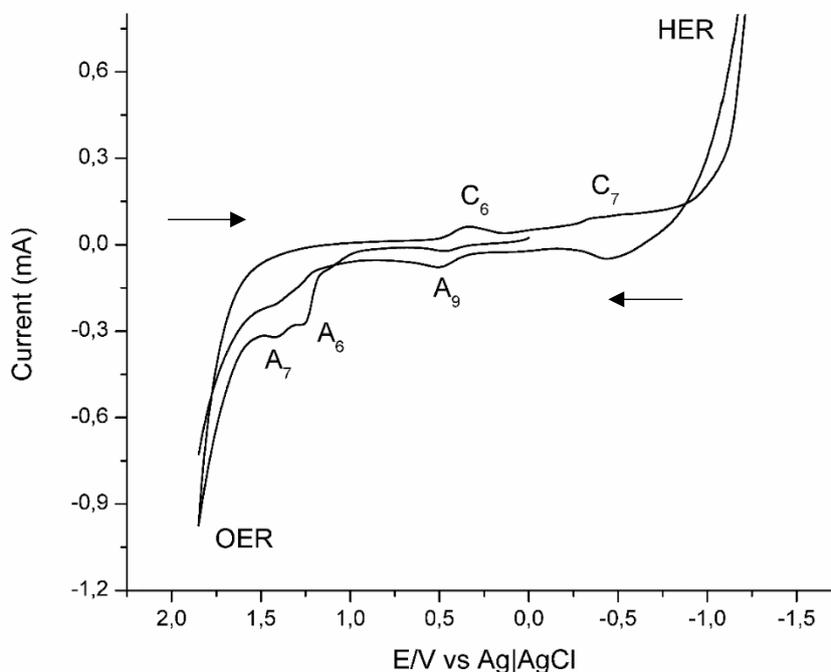
Figura 62– Voltamograma de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com micropartículas de dibenzotiofeno sob variações de frequência. Outros parâmetros são dados na Figura 60.



Fonte: (Autor)

A voltametria cíclica dos compostos tiofênicos apresentou resultados interessantes para alguns compostos, como o 3 – fenil tiofeno, cujo voltamograma é mostrado na Figura 63. Aqui, na varredura inicial anódica, o composto apresenta dois picos de oxidação aparentemente irreversíveis em aproximadamente +1.35 V (A_6) e +1.50 V (A_7), os quais foram seguidos na varredura reversa catódica por um sinal catódico em +0.40 V (C_6). Na segunda varredura anódica (e nas seguintes), um novo sinal de oxidação foi observado em +0.5 V (A_9), seguido de um outro sinal também não observado antes na varredura catódica em -0.4 V (C_7).

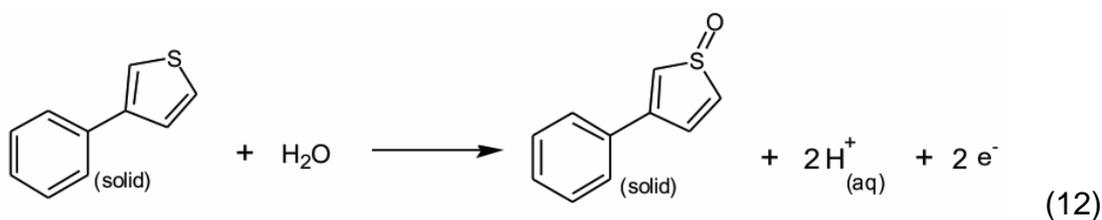
Figura 63 – Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite modificado com micropartículas de 3 – fenil tiofeno vs Ag/AgCl e imerso em eletrólito aquoso H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹. Potencial iniciado em 0 V no sentido positivo. Velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.



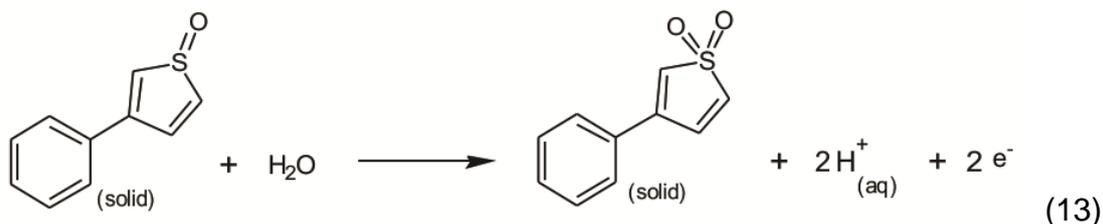
Fonte: (Autor)

O par C₆/A₉ pode ser aparentemente definido como uma reação reversível envolvendo um elétron, a julgar pela separação entre os sinais menor que 60 mV em velocidades de varredura baixas. Esse comportamento contrasta com a tendência dos sinais observados anteriormente para outros compostos, sugerindo que esses processos de transferência de elétrons envolvem espécies em solução resultantes da dissolução oxidativa/reduziva dos compostos sólidos.

Em geral, o processo observado foi a oxidação do enxofre a sulfóxido e subsequente formação da sulfona, representados pelos sinais anódicos em +1.35 V e 1.70 V. Esse processo poderia ser descrito conforme os esquemas 12 e 13 sugeridos para os processos A₆ e A₇:



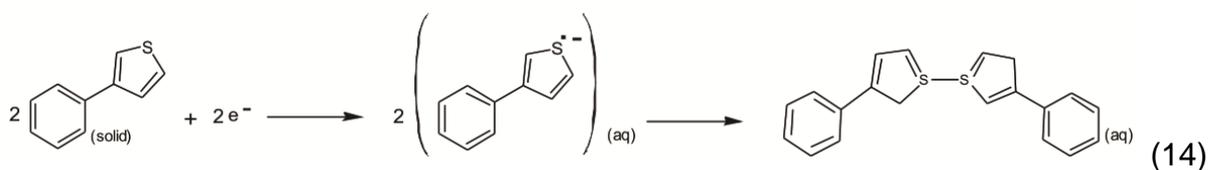
Fonte: (Autor)



Fonte: (Autor)

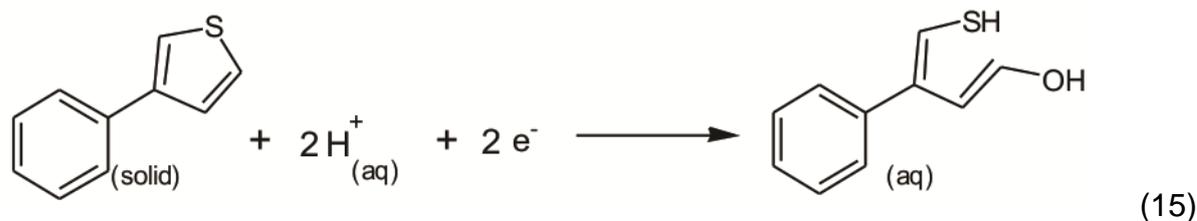
Aqui, o enxofre é oxidado a sulfóxidos em potenciais diferentes daqueles observados para os sulfetos, mesmo que a reação pareça ser a mesma. Provavelmente isso ocorre porque para alguns compostos tiofênicos, os processos A_6 e A_7 parecem ocorrer em um mecanismo em solução envolvendo dissolução oxidativa/reduziva. Como resultado, novos sinais voltamétrico podem ser observados, conforme observado pelo sinal intermediário em A_9 .

O par C_6/A_9 observado para alguns compostos tiofênicos é, tentativamente, atribuído a um processo em solução sugerido no esquema 14:



Fonte: (Autor)

Onde o processo catódico C_7 pode ser atribuído a uma redução assistida por prótons envolvendo a abertura do anel tiofênico e hidroxilação, conforme esquema 15.



Fonte: (Autor)

5.5.1 Caracterização dos produtos dos processos de oxidação/redução.

Com a finalidade de caracterizar os produtos formados durante os processos eletroquímicos, experimentos de eletrólise oxidativa e redutiva foram combinados com as técnicas de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR) e microscopia de varredura eletrônica com detecção de dispersão energética de raio X (SEM-EDX).

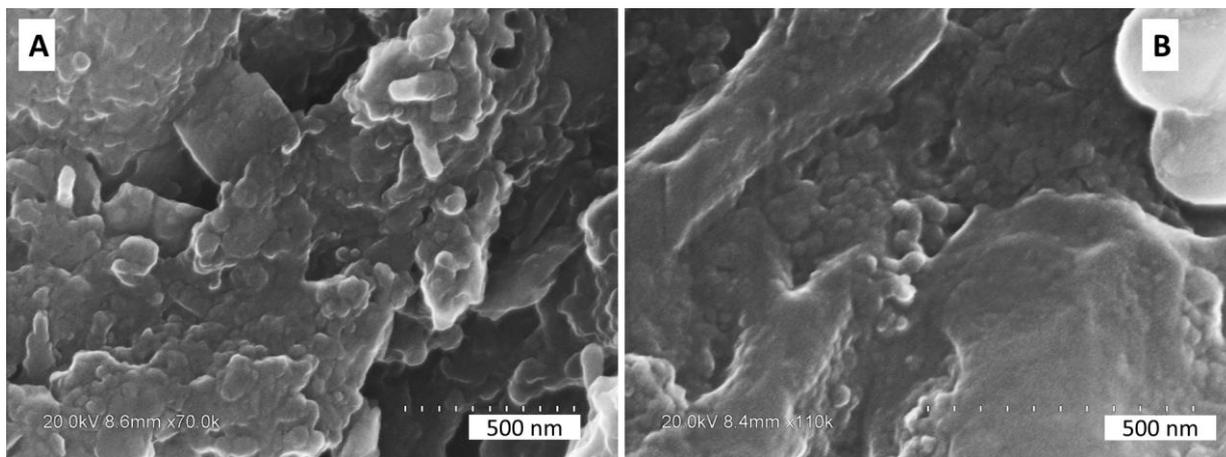
O composto 3 – fenil tiofeno, o qual pareceu envolver a participação de espécies em solução derivadas da dissolução oxidativa/redutiva nos processos eletroquímicos, foi submetido a SEM após eletrólise em +1.75 V durante 300 s. Na Figura 64 A e B é possível comparar as imagens das micropartículas imobilizadas na superfície do eletrodo antes e após os experimentos de eletrólise, respectivamente.

As imagens de SEM demonstram cristais irregulares de 3 – fenil tiofeno (A) que se desintegram em pequena proporção após os experimentos de eletrólise (B). Essa característica sugere que o processo oxidativo envolve a desintegração do cristal formando produtos em solução, uma vez que não há crescimento aparente dos cristais (o que seria um indicativo de um processo eletroquímico em estado sólido). Além disso, essa observação corrobora com os novos sinais adquiridos em decorrência da formação do par redox C_6/A_9 durante a voltametria cíclica do 3-fenil tiofeno (Figura 63).

A benzil sulfona, após experimentos de eletrólise redutiva demonstrou a presença de novos sinais de oxidação (Figura 60) e portanto foi avaliada por SEM. A Figura 65 apresenta as imagens obtidas para os depósitos de benzil sulfona antes (A) e após (B) os processos de eletrólise. Nessa figura, os cristais irregulares do composto padrão em A são substituídos por cristais maiores e mais alongados. Isso sugere que o processo de eletrólise redutiva das micropartículas de benzil sulfona, pode formar compostos reduzidos em estado sólido ou compostos reduzidos em solução que recristalizam na superfície do eletrodo.

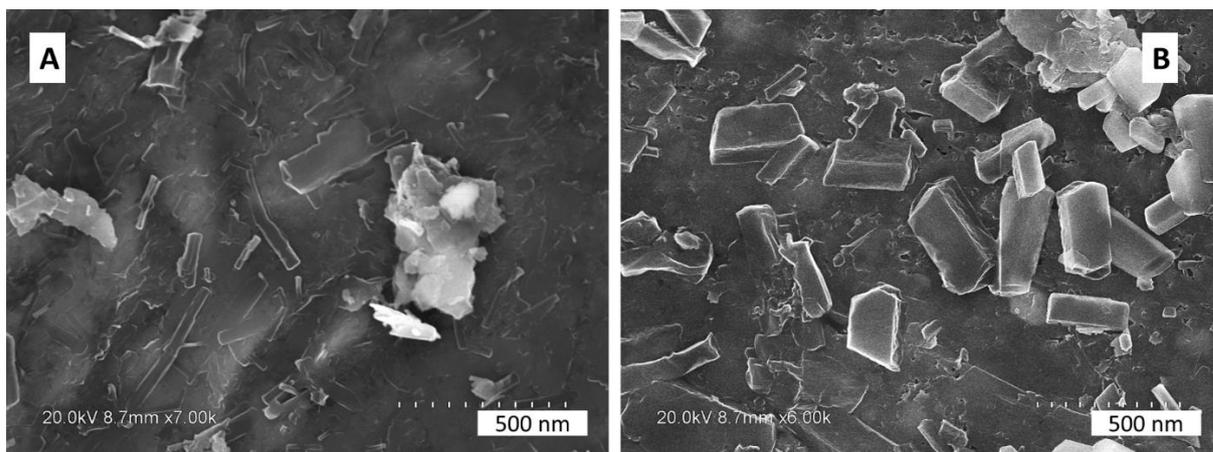
A caracterização dos produtos eletroquímicos de oxidação/redução dos compostos organosulfurados estudados em estado sólido, deve levar em consideração a natureza peculiar dos processos em estado sólido. Em um primeiro momento, foi possível distinguir três processos distintos entre os compostos estudados:

Figura 64– Imagens de SEM do eletrodo de grafite com micropartículas imobilizadas de 3 – fenil tiofeno (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise a +1.75 V durante 300s.



Fonte: (Autor)

Figura 65– Imagens de SEM do eletrodo de grafite com micropartículas imobilizadas de benzil sulfona (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise a -1.25 V durante 300s



Fonte: (Autor)

- (1) Quando o composto padrão é levemente solúvel, há a possibilidade da aquisição da resposta voltamétrica do composto padrão em solução formando uma fina camada na superfície do eletrodo. Nessas circunstâncias, a voltametria em solução é realizada, conforme observado para alguns compostos.
- (2) Quando o composto padrão é insolúvel, mas o produto da oxidação/redução eletroquímica é solúvel, um processo de dissolução oxidativo/reduutivo ocorre. Esse mecanismo é, de maneira geral, caracterizado pelo aparecimento de picos voltamétricos novos durante a voltametria cíclica. A possibilidade de formação de

novos produtos em solução e o aparecimento de novos picos voltamétricos estão em concordância com as mudanças estruturais e morfológicas observadas nas figuras 64 e 65.

- (3) Quando ambos, composto padrão e produtos da oxidação/redução, são insolúveis, o processo redox envolve a transferência de elétrons entre a base do eletrodo e a partícula sólida, concomitantemente a abstração e liberação de íons entre a partícula sólida e o eletrólito.

Seguindo a descrição teórica feita por Lovric e colaboradores (1997) e outros autores (OLDHAM, 1998; LOVRIC; SCHOLZ, 1999; DOMÉNECH-CARBÓ; DOMÉNECH-CARBÓ, 2006), a reação eletroquímica inicia na interface partícula/eletrólito/eletrodo (junção de três fases) e se propaga via entrada e saída de íons e o salto de elétrons entre os centros redox imóveis no sólido. No caso de compostos orgânicos, a entrada e saída de íons ocorre de modo que uma camada de produtos reduzidos/oxidados se forme nos cristais sólidos, sendo constituídos tanto por cristais misturados quanto por camadas segregadas de cristais (DOMÉNECH-CARBÓ; DOMÉNECH-CARBÓ, 2006).

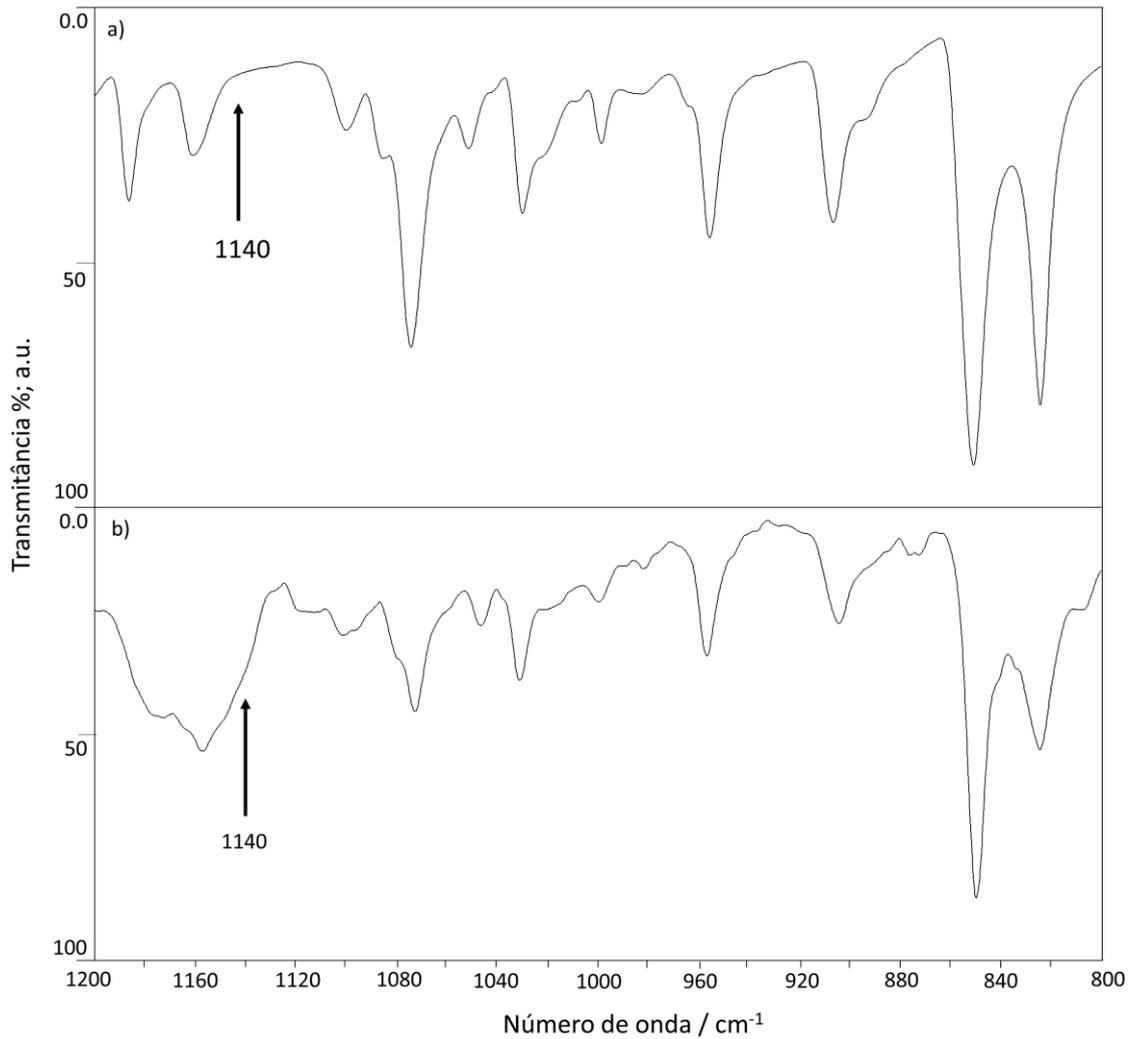
Nesse último caso, pode-se esperar que aplicando um potencial suficientemente positivo ou negativo para promover a oxidação ou redução do composto padrão durante certo tempo, as micropartículas depositadas serão constituídas por cristais do composto padrão recobertos por uma camada dos produtos reduzidos/oxidados. Sob condições favoráveis, isso pode refletir em mudanças no espectro de infravermelho, os quais podem ser medidos por ATR-FTIR.

Dessa forma, o espectro de infravermelho foi obtido para os depósitos do composto 3 – fenil tiofeno antes (A) e após (B) os experimentos de eletrólise e é apresentado na Figura 66. O espectro completo apresenta picos abundantes relativos aos estiramentos das ligações do anel benzênico (próximo a 840 cm^{-1}) e duas bandas próximas a 3200 cm^{-1} características das vibrações C – H nos anéis tiofênicos (não mostrado na figura). Após a eletrólise, o espectro do 3 – fenil tiofeno apresenta algumas mudanças, sendo a mais relevante para o propósito desse trabalho, o aparecimento da banda característica da ligação S=O₂ das sulfonas próxima a 1140 cm^{-1} , conforme indicado na figura. Outra banda de confirmação das sulfonas é obtida em aproximadamente 1325 cm^{-1} . Essa banda é assinalada na Figura 67, onde o espectro em A é relativo ao composto antes da eletrólise, e B após os experimentos de eletrólise. Além disso, o espectro pós-eletrólise demonstra a presença de uma

banda em aproximadamente 1345 cm^{-1} que pode ser atribuída a formação de ácidos sulfônicos.

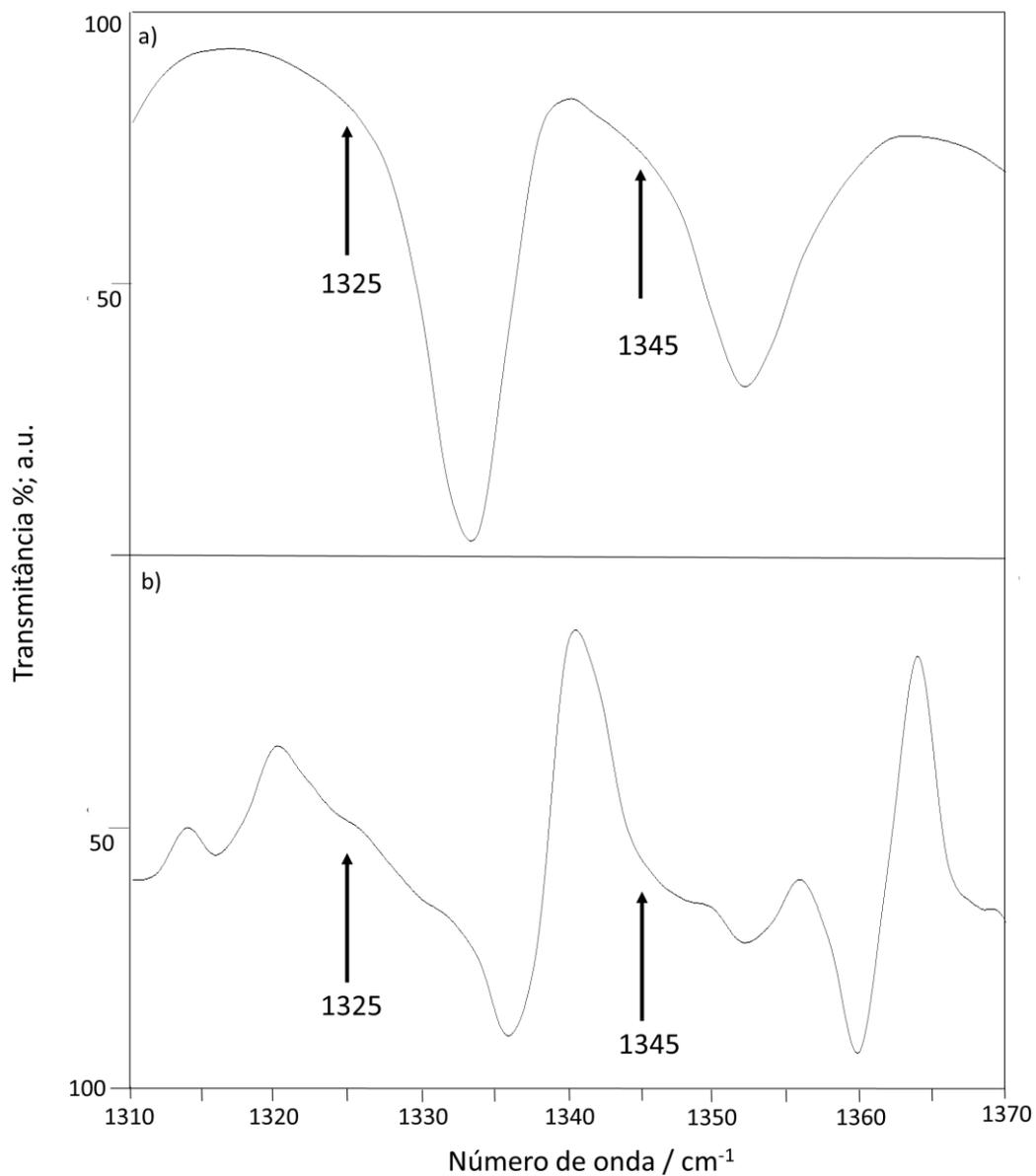
Sob aplicação de potencial constante, além da formação dos produtos observados em A_6 e A_7 na Figura 63, a oxidação eletroquímica do 3 – fenil tiofeno parece produzir uma mistura dos produtos observados no espectro de infravermelho.

Figura 66– Região entre 800 e 1200 cm^{-1} do espectro de ATR-FTIR do eletrodo de grafite contendo micropartículas de 3 – fenil tiofeno immobilizadas (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise.



Fonte: (Autor)

Figura 67– Região entre 1310 e 1370 cm^{-1} do espectro de ATR-FTIR do eletrodo de grafite contendo micropartículas de 3 – fenil tiofeno imobilizadas (a) antes e (b) após experimentos de eletrólise.



Fonte: (Autor)

Antes da aplicação desse estudo às matrizes asfálticas, esses resultados foram publicados na revista *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.806, p.180-190, 2017, como base e referência para a aplicação da VIMP às amostras de CAP brasileiro. O artigo pode ser visto no apêndice E.

5.6 ESTUDO DOS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO EM MATRIZES ASFÁLTICAS POR VOLTAMETRIA DE MICROPARTÍCULAS IMOBILIZADAS

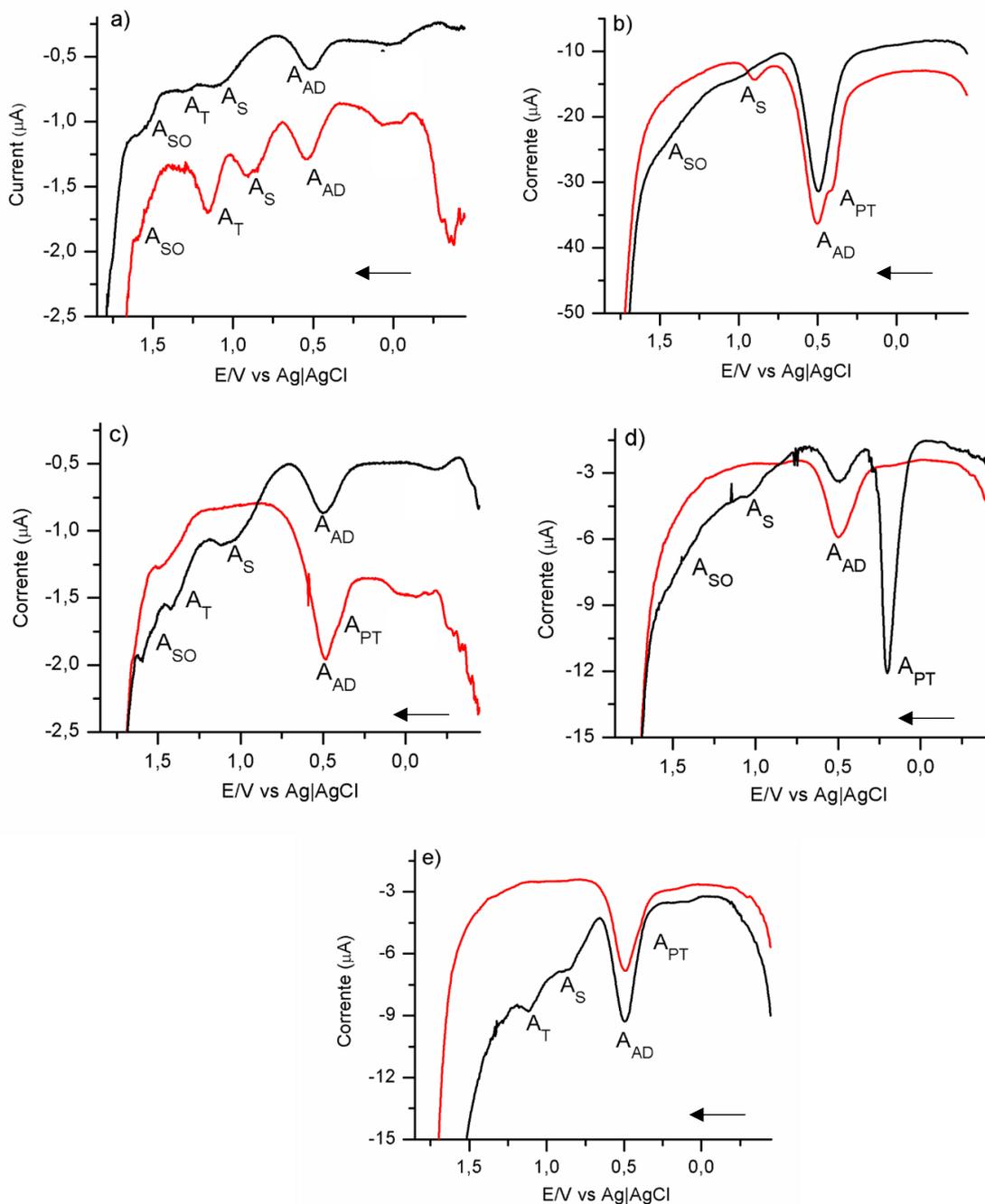
Após o estudo do comportamento eletroquímico em estado sólido dos compostos organosulfurados, a voltametria de micropartículas imobilizadas foi utilizada para monitorar esses compostos em matrizes asfálticas. As amostras foram utilizadas brutas, sem fracionamento ou qualquer tratamento prévio, como fornecidas pelo CENPES. Em um primeiro momento, 5 amostras virgens foram avaliadas, seguidas das amostras pós-envelhecimento forçado a fim de se avaliar as mudanças observadas nos voltamogramas envolvendo as espécies organosulfuradas.

As amostras foram imobilizadas mecanicamente na superfície de um eletrodo de grafite impregnado com parafina, conforme procedimento descrito na seção 4.3.5. Os eletrodos modificados com as amostras, individualmente, foram submetidos a voltametria cíclica e de onda quadrada a fim de investigar a presença dos compostos organosulfurados em estudo. Através da varredura de potenciais de -0.45 V vs Ag/AgCl na direção positiva por SWV, o perfil eletroquímico das amostras demonstrou sinais anódicos, os quais foram atribuídos a presença de compostos organosulfurados.

5.6.1 VIMP das amostras de CAP virgens

A Figura 68 exibe os voltamogramas de onda quadrada obtidos para as 5 amostras virgens em contato com eletrólito aquoso H_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. Em todos os casos, os voltamogramas apresentam um pico anódico em +0.45 V, os quais foram atribuídos a oxidação adsortiva (A_{AD}) de espécies sulfuradas passando para a solução. Embora diferenças claras nos voltamogramas das diferentes amostras sejam observadas, em geral alguns picos de oxidação foram predominantes (linha preta na Figura 68) como em aproximadamente +0.5 V, + 0.8 V, +1.2 V e +1.6 V. Com base nos estudos prévios, o pico de oxidação próximo a +1.6 V foram atribuídos a oxidação dos sulfóxidos (A_{SO}) a sulfonas. Já os sinais entre +1.2 e +1.5 V foram atribuídos a oxidação dos compostos tiofênicos (A_T). Os sinais observados entre +0.8 e +1.0 V foram atribuídos a oxidação dos sulfetos (A_S).

Figura 68 - Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras virgens a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5 imerso em H_2SO_4 0,10 mol.L⁻¹ como eletrólito suporte. Potencial inicial de varredura -0,45 V, incremento de 4 mV, amplitude do pulso de onda quadrada 25 mV e frequência 5 Hz. Linha preta: varredura inicial no sentido positivo; Linha vermelha: segunda varredura no sentido positivo.



Fonte: (Autor)

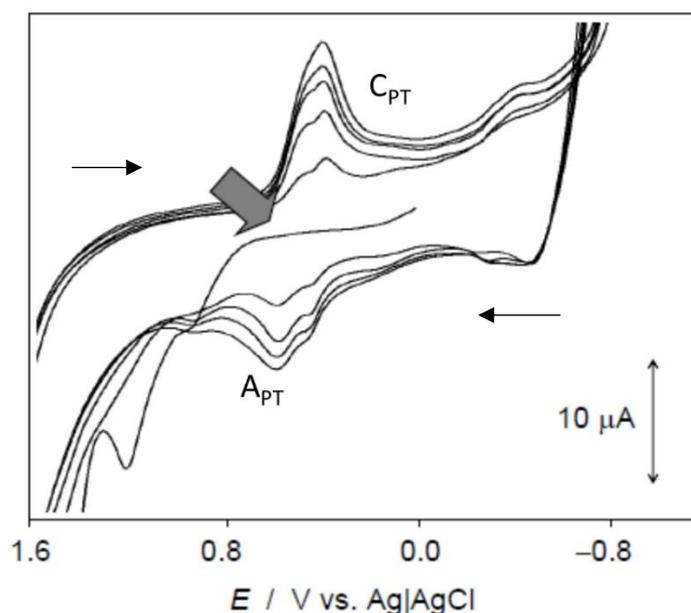
A resposta voltamétrica mudou, em alguns casos de forma significativa, quando uma segunda varredura no sentido positivo (linha vermelha na Figura 68) foi aplicada no mesmo eletrodo. Em geral, os sinais anódicos +0,5 V foi aumentado, normalmente

acompanhado de um segundo sinal proeminente em aproximadamente +0.2 V (ambos foram assinalados como A_{PT}). O aparecimento desse sinal pode ser racionalizado considerando a possibilidade de reações de polimerização eletroquímica afetando os compostos organosulfurados, em particular sulfetos aromáticos e tiofenos.

No caso da amostra A1 (Fig. 68a), todos os sinais acima mencionados apareceram na primeira e na segunda varredura, sugerindo que transformações oxidativas em estado sólido ocorrem. Para a amostra A2 (Fig. 68b), o sinal A_{SO} presente na primeira varredura desapareceu, dando lugar aos sinais A_S e A_{PT} sobreposto ao sinal A_{AD} . A amostra A3 (Fig. 68c) também demonstrou características diferentes, com a presença dos sinais A_{SO} , A_T e A_S na primeira varredura e o surgimento do sinal A_{PT} na segunda varredura. Já o perfil voltamétrico da amostra A4 (Fig. 68d) consistiu em sinais pouco intensos A_{SO} e A_S acompanhado por um sinal A_{PT} , sendo que na segunda varredura todos os sinais desapareceram. O mesmo foi observado para amostra A5, com diferença apenas na presença do sinal A_T no primeiro varrido e surgimento do sinal A_{PT} na segunda varredura.

Para confirmar a possibilidade de polimerização atribuída ao sinal A_{PT} , repetitivos ciclos na CV foram aplicados para o dibenzilsulfeto. O voltamograma obtido pode ser visto na Figura 69. A flecha na figura marca a ausência do sinal no ciclo inicial seguido do aparecimento do sinal A_{PT}

Figura 69– Voltamogramas cíclicos do eletrodo de grafite modificado com dibenzil sulfeto. Velocidade de varredura de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



Na varredura inicial foi possível observar os dois sinais anódicos atribuídos previamente aos processos A_1 e A_2 dos sulfetos seguidos, na varredura catódica subsequente, de sinais catódicos em +0.4 V (C_{PT}) sobrepostos. Esses sinais formaram um par quase reversível com os sinais anódicos correspondentes observados em +0.5 V (A_{PT}) na segunda varredura anódica. O par C_{PT}/A_{PT} aumenta em altura sob sucessivos ciclos de potencial, uma característica de processos de polimerização. Dessa forma, o comportamento observado pode ser atribuído a formação de uma camada polimérica na superfície do eletrodo, sugerindo então que os processos iniciais podem gerar radicais em solução que desencadeiam a eletropolimerização.

Da mesma maneira, os sinais observados para as amostras A1, A3 e A5 podem ser interpretados em termos da geração oxidativa nas amostras de espécies em solução desencadeando processos de polimerização. O processo redox do polímero é quimicamente reversível porque a quantidade de carga catódica é essencialmente a mesma no sinal anódico (NAJAFISAYAR; BAHROLOLOOM, 2013). Processos similares foram observados em compostos tiofênicos por Najafisayar e Bahrololoom (2013), onde o início do processo de polimerização ocorre com a oxidação do tiofeno a seu cátion radical, o qual inicia a polimerização. Dessa forma, o sinal A_{PT} encontra-se inteiramente ausente (conforme marcado pela flecha na Figura 69) na varredura inicial, pois ainda não houve a formação de polímero logo na primeira varredura. Essa característica é importante para testar a presença de espécies poliméricas do asfalto.

De maneira geral, os resultados do comportamento voltamétrico das amostras virgens podem ser resumidos: 1) Existe uma diferença clara na composição dos compostos organosulfurados nas amostras avaliadas; 2) a composição é dominada por sulfóxidos e/ou compostos reduzidos, tais como tiofenos e sulfetos; 3) As amostras podem apresentar espécies poliméricas que contribuem para o teor de enxofre total, mas que não estão disponíveis para as reações eletroquímicas, tais como politiofenos.

5.6.2 VIMP das amostras de CAP envelhecidas

As 5 amostras foram analisadas após envelhecimento forçado do tipo PAV e SUNTEST. Todas as amostras foram previamente submetidas ao método RTFOT para simular as condições de envelhecimento durante a usinagem e a aplicação do pavimento. O teste PAV simula o envelhecimento a longo prazo, levando em consideração elevadas pressões durante o tráfego e elevadas temperaturas na

presença de oxigênio. Já o método SUNTEST reproduz a influência da radiação UV no envelhecimento dos pavimentos, a qual é de grande interesse em pavimentos de países tropicais como o Brasil.

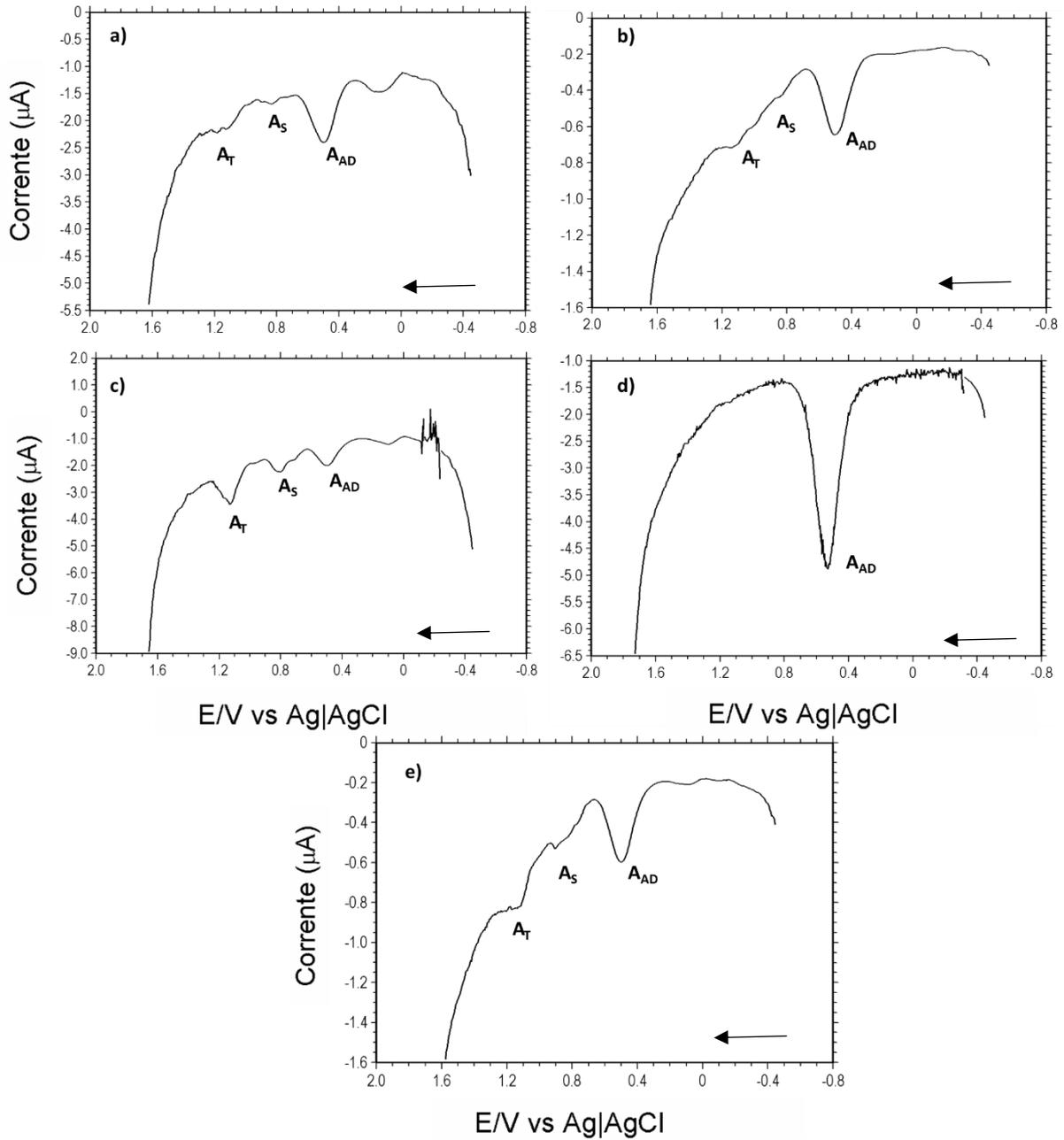
A Figura 70 apresenta o voltamograma de onda quadrada obtido para as amostras após o envelhecimento do tipo PAV. Em comparação aos voltamogramas da figura 68, de maneira geral o perfil eletroquímico em estado sólido parece ser quase o mesmo observado para as amostras virgens, com a exceção do desaparecimento do sinal referente a oxidação dos sulfóxidos (A_{SO}) em aproximadamente +1.65 V e o aumento na intensidade dos sinais A_S e A_T nas amostras A2, A3 e A5. Esse aumento relativo na intensidade dos sinais anódicos atribuídos aos sulfetos e tiofenos, provavelmente refere-se a possível formação desses compostos durante o envelhecimento. A amostra A4 mudou drasticamente o perfil voltamétrico voltamétrico na primeira varredura quando comparado aquele observado para a amostra virgem, sendo que todos os picos desapareceram dando lugar a um sinal intenso relativo a adsorção oxidativa.

O envelhecimento sob elevadas pressões e temperatura afetou as amostras de diferentes formas, mas o mecanismo curioso observado é relativo ao envolvimento dos sinais A_{SO} e o aumento da intensidade de A_T e A_S , observado nas amostras A2, A3 e A5. Uma segunda varredura no sentido positivo dos potenciais demonstrou a formação eletroquímica de espécies poliméricas em solução, seguido do desaparecimento dos sinais anódicos relativos aos sulfetos e tiofenos.

Quando as amostras foram submetidas ao método SUNTEST, uma resposta voltamétrica bastante diferente foi observada, em especial para as amostras A1 e A3. Os voltamogramas são apresentados na Figura 71.

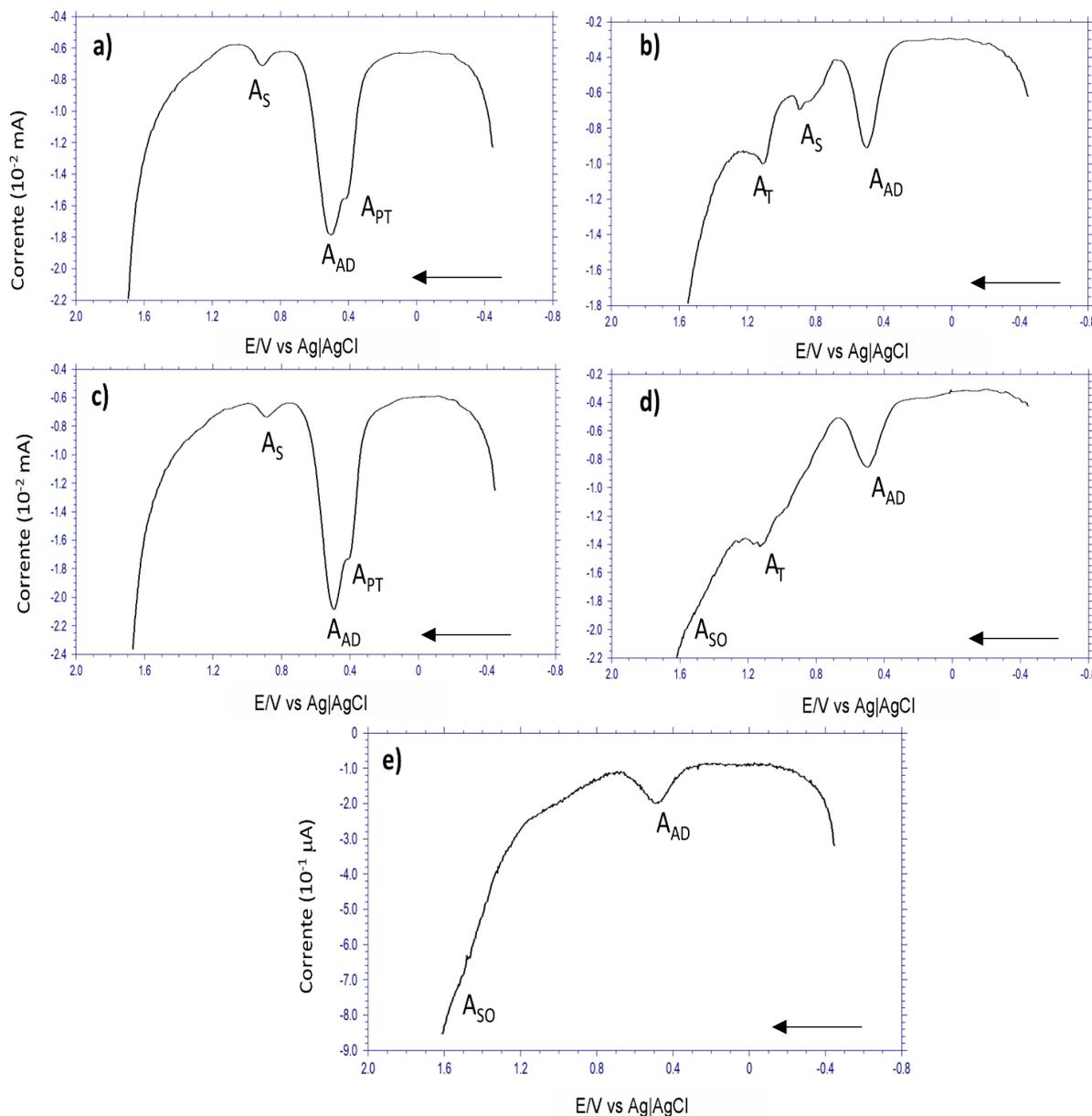
Conforme pode ser observado, as amostras A₁ e A₃ apresentaram um perfil voltamétrico bem específico e diferente daquele observado para as amostras A₂, A₄ e A₅. Para essas, a primeira varredura no sentido anódico demonstrou a presença dos sinais de oxidação A_S , A_T e aparentemente A_{SO} . A intensidade dos sinais aumentou em relação ao método PAV demonstrando que o método SUNTEST afeta de forma mais intensa a química dos compostos organosulfurados nas matrizes asfálticas. A amostra A₅, não demonstrou a presença de sinais de oxidação A_{SO} na amostra virgem (Fig. 68 e), enquanto que após o envelhecimento do tipo SUNTEST esse sinal passou a parecer, seguido do desaparecimento dos sinais A_S e A_T (Fig. 72e), antes presentes na amostra virgem.

Figura 70– Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras envelhecidas pelo método PAV a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5. Outros parâmetros do método são dados na Figura 68.



Fonte: (Autor)

Figura 71– Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de grafite modificado com as amostras envelhecidas pelo método SUNTEST a)A1, b)A2, c)A3, d)A4, e)A5. Outros parâmetros do método são dados na Figura 67.

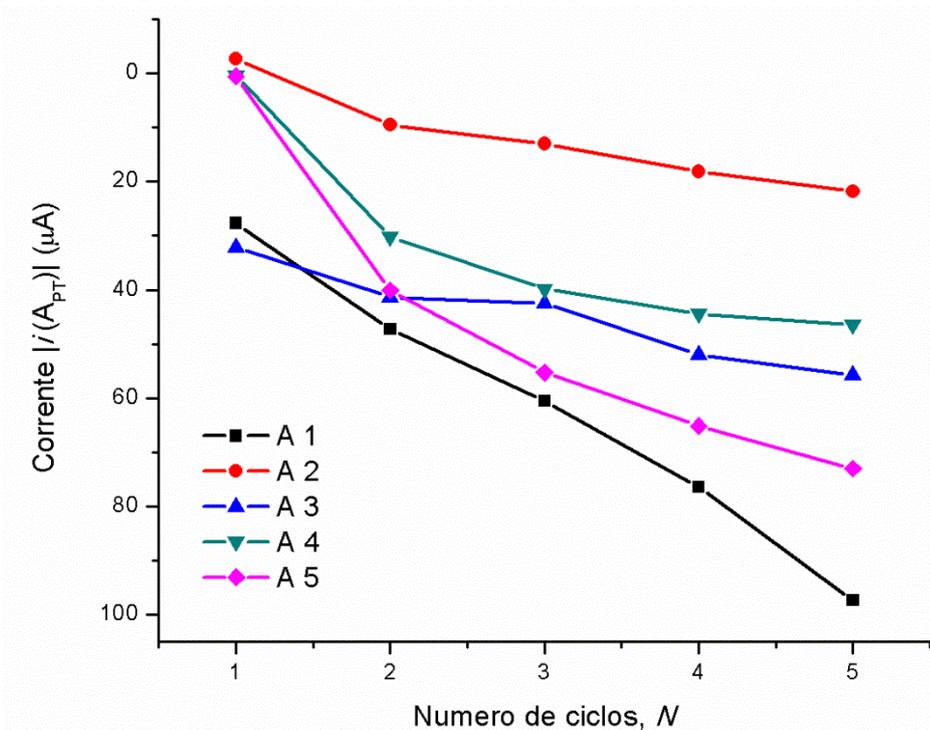


Fonte: (Autor)

As amostras A_1 e A_3 demonstraram na primeira varredura anódica por SWV a presença dos sinais atribuídos a presença de espécies poliméricas (A_{PT}), conforme pode ser observado na Figura 71 a e c. Para confirmar esses sinais, as amostras foram submetidas a voltametria cíclica e sucessivos ciclos foram aplicados. Na voltametria cíclica o sinal relativo aos compostos poliméricos deslocou para +0.6 V e o módulo da corrente anódica da primeira varredura e das varreduras consecutivas

nesse potencial foi plotada versus o número de ciclos aplicados a fim de avaliar a presença dessas espécies. O gráfico é mostrado na Figura 72.

Figura 72 – Gráfico do módulo da corrente em aproximadamente +0,4 V no voltamograma cíclico das amostras A1 a A5 versus o número de ciclos aplicados.



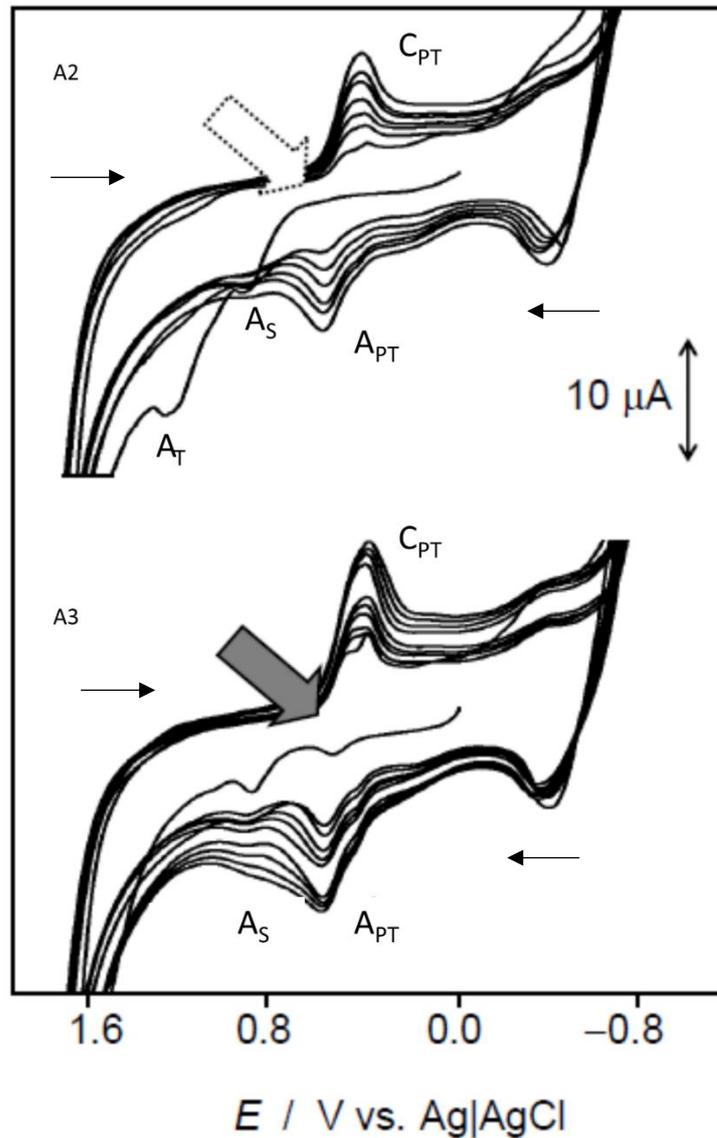
Fonte: (Autor)

Como é possível observar na Figura 72, as amostras A1 e A3 apresentaram correntes de oxidação em potencial próximo a +0.6 V já na primeira varredura anódica (ciclo 1), enquanto que as amostras A2, A4 e A5 não apresentaram esses sinais, corroborando com os resultados obtidos nos voltamogramas de onda quadrada para esse mesmo conjunto de amostras. Com a aplicação de sucessivos ciclos, a corrente de pico aumenta demonstrando a continuidade do processo de polimerização, agora provocado eletroquimicamente. As amostras A2, A4 e A5 demonstraram a formação de espécies poliméricas geradas eletroquimicamente, conforme o observado para as amostras virgens na segunda varredura anódica de onda quadrada (Fig. 68).

Ademais, as amostras que exibiram a presença de espécies poliméricas já no primeiro ciclo, não apresentaram sinais de oxidação referente aos compostos tiofênicos (A_T), antes identificados nas amostras virgens (Fig. 68 a e c). Isso demonstra que durante o processo de envelhecimento, sob a incidência de radiação UV, os compostos tiofênicos podem formar politiofenos nas matrizes asfálticas.

A Figura 73 apresenta uma comparação dos voltamogramas cíclicos das amostras A2 e A3, onde a ausência e a presença de politiofenos foram observadas, respectivamente.

Figura 73 – Voltamograma cíclico das amostras A2 e A3 demonstrando a ausência e a presença de politiofenos, respectivamente.



Fonte: (Autor)

Em resumo, o envelhecimento do tipo SUNTEST demonstrou alguns principais mecanismos envolvendo as espécies organosulfuradas: 1) Aumento da intensidade de sinais A_T e A_S , também observado para o envelhecimento do tipo PAV; 2) Aparente aumento do sinal A_{SO} ; 3) Formação de politiofenos A_{PT} quando comparado a amostras virgens.

Todas essas características podem ser interpretadas em termos de não apenas a oxidação de compostos sulfurados para sulfóxidos e sulfonas, mas também na fragmentação de moléculas maiores contendo compostos tiofênicos e sulfetos primeiramente ligados a agregados e micelas por interações inter e intramoleculares.

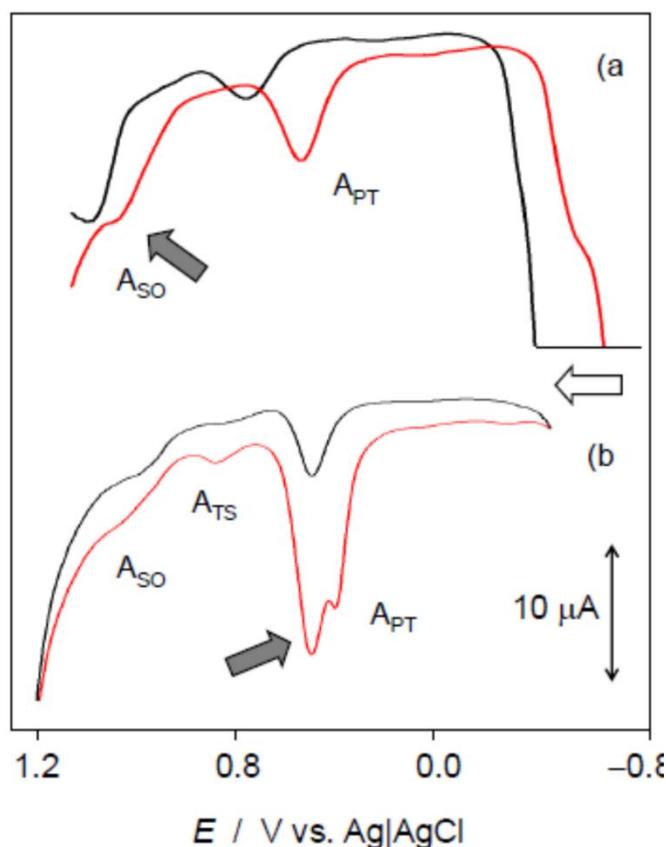
Além disso, os processos de polimerização promovidos durante o envelhecimento (em particular o envelhecimento assistido por radiação UV) são claramente envolvidos. Como observado nos resultados apresentados, o processo de polimerização é sensível a composição de compostos organosulfurados originalmente presentes nas amostras, sendo que esse processo pode ser afetado por outros compostos, os quais podem aumentar ou diminuir a taxa de polimerização durante os processos de envelhecimento. De fato, os sinais correspondentes aos tiofenos “livres” parecem diminuir enquanto a polimerização aumenta, passando de asfaltos virgens para asfaltos envelhecidos. Ademais, os processos de polimerização nas amostras parecem não ocorrer de forma concomitante a oxidação, uma vez que as amostras que apresentaram sinais de espécies poliméricas, não apresentaram sinais anódicos A_{SO} em decorrência da oxidação de sulfóxidos presentes na matriz. Isso sugere que de alguma forma essas reações podem ser competitivas no asfalto.

Levando em consideração que a polimerização eletroquímica dos tiofenos e sulfetos pode seguir diferentes caminhos, é possível sugerir que dependendo das propriedades físicas e principalmente químicas do asfalto, diferentes caminhos de reações podem formar espécies poliméricas, com politiofenos, hipoteticamente. No entanto, a extensão de geração de radicais é uma etapa crucial para a inicialização da polimerização e conseqüentemente do balanço entre politiofenos e sulfóxidos (ou sulfonas) formados. Essa ideia hipotética foi testada preliminarmente através da geração eletroquímica de radicais livres de oxigênio.

Já se sabe da literatura, que espécies reativas de oxigênio (ROS) podem ser geradas eletroquimicamente em eletrodos de carbono como um resultado da redução do oxigênio dissolvido em eletrólitos aquosos (KATSOUNAROS et al., 2014; KATSOUNAROS et al., 2013). Nas condições voltamétricas utilizadas nesse trabalho, a redução do oxigênio dissolvido parece ocorrer em potenciais acima de -0.60 V. Nos voltamogramas obtidos para os compostos modelo e para as amostras, a varredura anódica iniciava em -0.45 V, não sendo observada a formação de espécies radicalares de oxigênio no meio. Quando a varredura é iniciada em potenciais mais negativos que -0.60 V, as espécies imobilizadas na superfície do eletrodo podem interagir com

espécies radicalares, teoricamente formadas no meio. Para comprovar isso, a resposta voltamétrica de uma amostra foi obtida submetendo-a a varredura anódica de voltametria de onda quadrada em 0,10 mol.L⁻¹ de H₂SO₄ favoráveis para formação de espécies radicalares (a) e não favoráveis a formação eletroquímica dos radicais (b), conforme observado na Figura 74.

Figura 74 – Voltamograma de onda quadrada de uma amostra de asfalto com varredura no sentido positivo dos potenciais começando por a) -0.6 V e b) -0.45 V.



Fonte: (Autor)

Os resultados preliminares demonstram que quando as espécies radicalares de oxigênio são geradas eletroquimicamente, ocorre um aumento na intensidade do sinal dos sulfóxidos na segunda varredura anódica (linha vermelha Fig. 74 a). Quando as espécies radicalares de oxigênio não são geradas eletroquimicamente, observa-se a formação de politiofenos (A_{PT}). De maneira geral e preliminar, isso demonstra que radicais de oxigênio bloqueiam a polimerização dos tiofenos, a qual depende do radical catiônico do tiofeno para propagação da reação. Quando o radical de oxigênio

está presente, esse supostamente reage com o cátion radical de tiofeno originando o sulfóxido correspondente. Esses resultados são, na verdade, uma hipótese para tentar explicar o fenômeno aparentemente competitivo na formação dos sulfóxidos e dos politiofenos nas matrizes asfálticas.

Por se tratar de um resultado inédito, a identificação dos politiofenos em matrizes asfálticas foi publicada junto à análise de breas arqueológicas em uma comunicação no periódico *Electrochemistry communications*, v. 87, p. 18-21, 2018 (Apêndice F). O trabalho completo contemplando os mecanismos associados aos processos de polimerização encontra-se aceito no periódico *Electrochimica acta*.

Ademais, esses mecanismos serão melhores abordados e discutidos na seção 5.7.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DE MARCADORES ORGANOSULFURADOS E SUAS TRANSFORMAÇÕES DURANTE OS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO NO ASFALTO

Após o desenvolvimento das metodologias analíticas, estas foram aplicadas a 6 amostras de CAP virgens e envelhecidas pelos métodos RTFOT/PAV e RTFOT/SUNTEST, a fim de se compreender e buscar respostas às transformações químicas ocorridas com os compostos organosulfurados no asfalto durante os diferentes processos de envelhecimento forçado. As 6 amostras foram fracionadas em sulfetos alifáticos, aromáticos saturados e tiofenos. A análise da variação de determinados grupos funcionais pelo balanço de massa das frações produz informações limitadas, sendo necessário a caracterização de espécies marcadoras dos processos a serem estudados (PETERSEN, 2009). Além disso, a separação do asfalto em frações, apesar de laboriosa, é um importante passo para facilitar a caracterização de compostos mais específicos, previamente agrupados no fracionamento por similaridades reacionais.

As frações foram analisadas pelo método UHPLC-APPI-MS/MS após limpeza utilizando SPE-NH₂. Os compostos organosulfurados presentes nas amostras foram quantificados pelo método da adição do padrão e o teor encontrado em mg/g de analito pela massa de asfalto foi plotado em um gráfico de barras para facilitar a visualização da distribuição dos compostos nas diferentes frações estudadas.

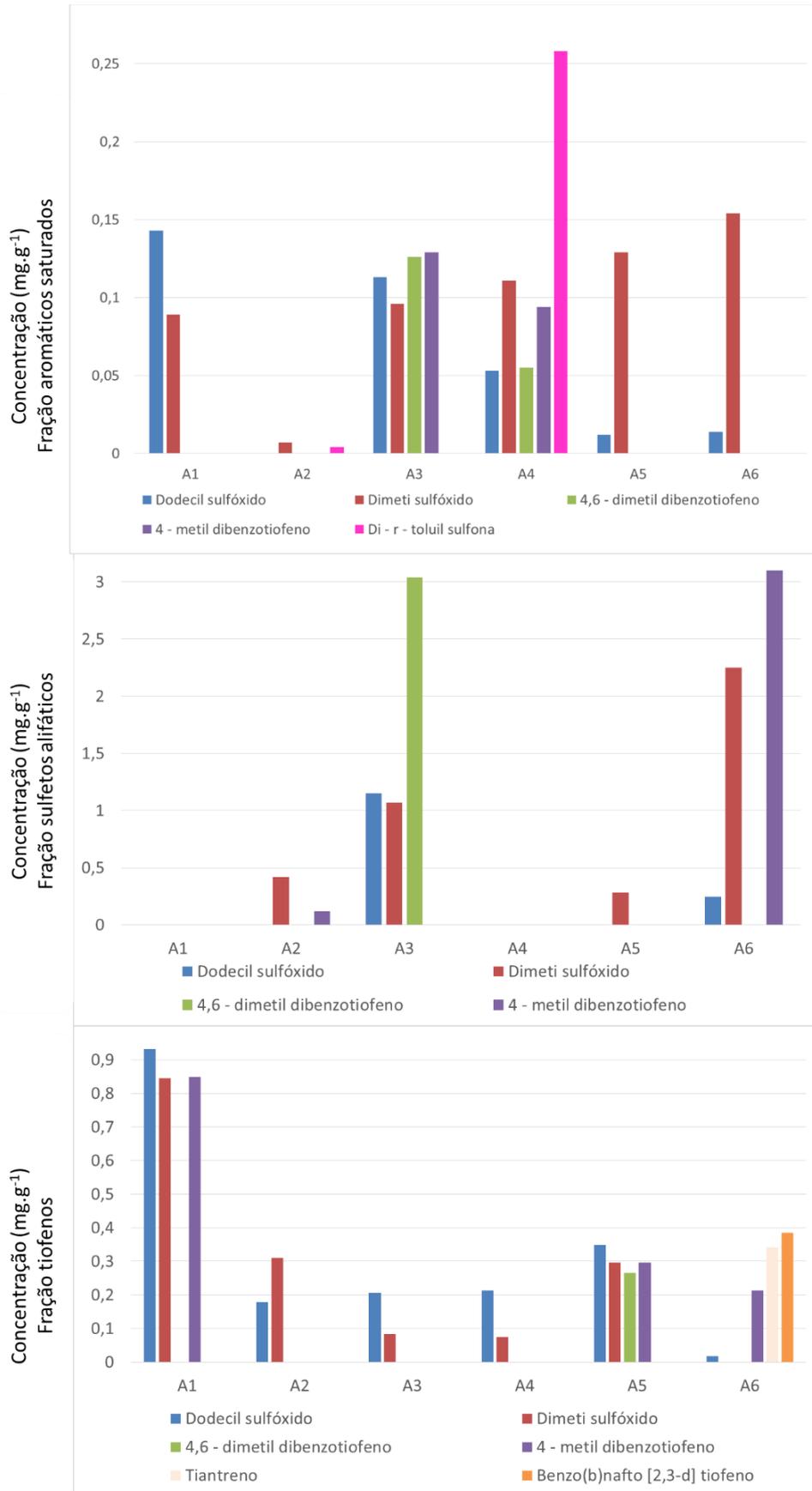
De acordo com os resultados apresentados nos gráficos de barras das Figuras 75, 76 e 78, a caracterização cromatográfica das amostras virgens e envelhecidas demonstram significativas variações, devido as transformações químicas ocorridas durante o envelhecimento.

A Figura 75 apresenta os resultados da caracterização das amostras virgens onde observa-se uma tendência dos compostos a se particionarem nas três frações. De maneira geral, a fração aromáticos saturados apresenta o menor teor quantificado dos marcadores químicos. Por outro lado, as frações sulfetos alifáticos e tiofenos apresentam esses compostos em maiores concentrações, principalmente dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido (barra vermelha e azul, respectivamente, no gráfico da Fig. 75).

Sobre esse aspecto, é importante ressaltar que as amostras brasileiras, mesmo virgens, apresentaram elevados teores de dodecil sulfóxido e dimetil sulfóxido em sua composição. Parte desses compostos podem ter sido formados durante o processamento e a armazenagem da matriz asfáltica, sendo derivados de um envelhecimento a curto-prazo, porém de forma natural. Além disso, esses resultados corroboram com o perfil voltamétrico em estado sólido encontrado para essas amostras brutas, onde sinais de oxidação na varredura anódica próximos a +1.65 V foram atribuídos a oxidação dos sulfóxidos a sulfonas (A_{so} – Fig. 68) nas amostras virgens.

Individualmente, as amostras apresentaram diferentes compostos caracterizados, o que pode ser justificado pelo fato de a composição química estar fortemente relacionada com a origem e os processos de refino do óleo cru de petróleo. Além disso, ainda que as amostras de CAP estudadas nesse trabalho sejam todas de origem de petróleo brasileiro, elas foram obtidas de diferentes refinarias ao longo do país.

Figura 75– Teor quantificado em mg.g-1 de asfalto dos compostos organosulfurados nas frações aromáticos saturados, sulfetos alifáticos e tiofenos das amostras virgens.



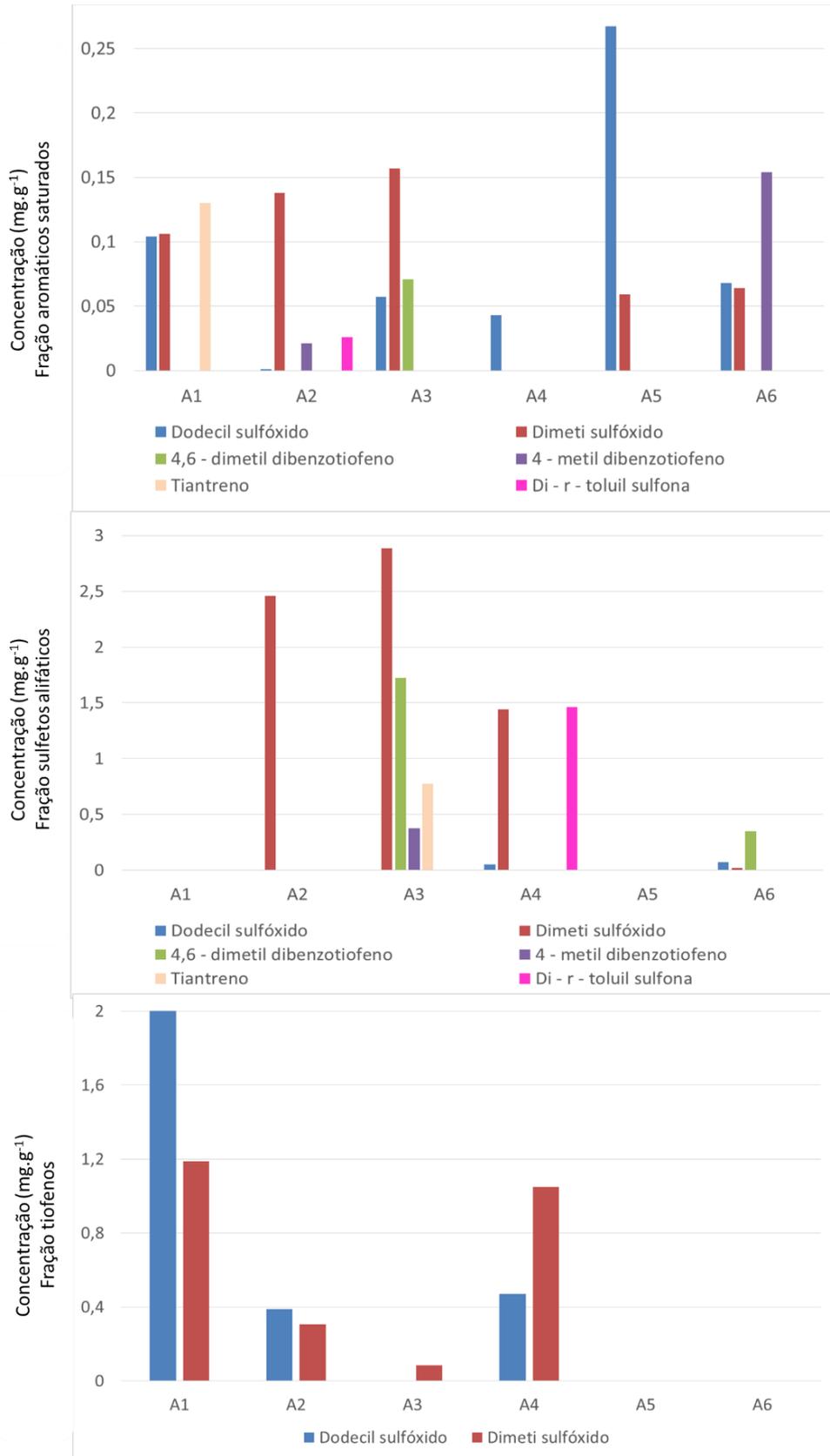
A amostra A1 apresentou um aumento na concentração do composto 4-metil benzotiofeno na fração tiofeno, bem como a amostra 5, quando comparado às outras frações analisadas. No entanto, para as amostras A3 e A4, esse composto mostrou-se em uma maior concentração na fração aromáticos saturados, provavelmente devido às interações com compostos de maior aromaticidade presentes nessas matrizes.

Além do composto 4-metil dibenzotiofeno, a amostra A6 apresentou dois importantes marcadores benzo(b)nafto[2,3-d] tiofeno e tiantreno. Esses marcadores não foram identificados em outros asfaltos brasileiros virgens e eles encontraram-se mais concentrados nas frações tiofênicas dessa amostra. Segundo dados do CENPES/PETROBRAS, essa amostra poderia conter uma mistura de asfalto árabe em sua composição e conseqüentemente outros compostos marcadores são identificados. Alguns dos analitos estudados como marcadores do envelhecimento nas matrizes brasileiras, já foram caracterizados em amostras de asfalto árabe, tais como 3-metil benzotiofeno, 4-metil benzotiofeno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno, tiantreno e benzo(a)nafto [2,3-d] tiofeno (RUDZINSKI; ZHANG; LUO, 2003; RUDZINSKI; ZHANG; LUO, 2004; RUDZINSKI; RAY, 2005). Dessa forma, a modelagem e a caracterização de compostos organosulfurados podem ser utilizadas também para distinguir diferentes asfaltos quanto as suas origens.

Na figura 76, são apresentados os resultados da caracterização das diferentes frações após o envelhecimento do tipo RTFOT/PAV. De maneira geral, a fração tiofênica parece estar mais sujeita as reações que ocorrem durante os processos de envelhecimento, uma vez que marcadores como 4-metil dibenzotiofeno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno, benzo(b)nafto [2,3-d] tiofeno e tiantreno não foram mais detectados nessa fração após o envelhecimento forçado nas amostras A1, A5 e A6. Em paralelo, a fração sulfetos também demonstrou mudanças significativas na caracterização, principalmente pela diminuição de compostos como 4,6 dimetil dibenzotiofeno (barra verde no gráfico) e 4 – metil dibenzotiofeno (barra roxa).

Um aspecto interessante observado foi a caracterização ou até mesmo o aumento no teor quantificado de compostos reduzidos após o processo de envelhecimento. A caracterização desses compostos não está associada a redistribuição, uma vez que compostos como o tiantreno na amostra A1 fração aromáticos saturados (barra de cor bege na Fig.76), não havia sido detectado na amostra virgem em nenhuma das frações (Fig. 75).

Figura 76 – Teor quantificado em mg.g⁻¹ de asfalto dos compostos organosulfurados nas frações aromáticos saturados, sulfetos alifáticos e tiofenos das amostras submetidas ao método RTFOT/PAV.



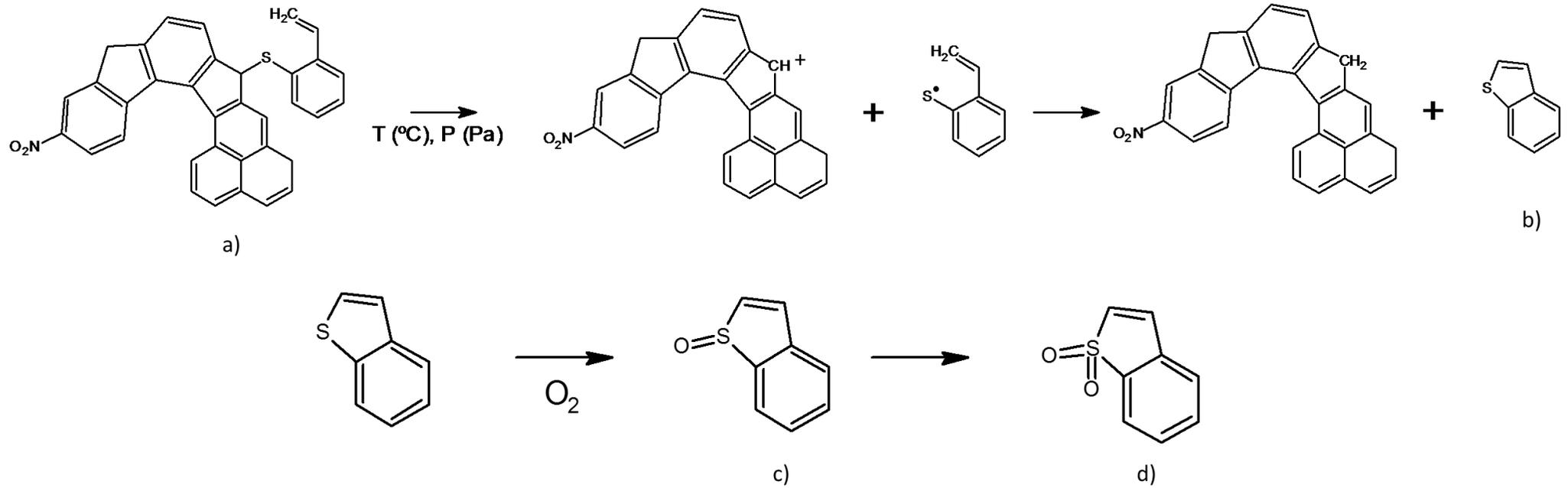
Fonte: (Autor)

O aumento no teor quantificado de espécies reduzidas como o tiantreno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno e 4-metil dibenzotiofeno corrobora com os resultados obtidos do perfil voltamétrico em estado sólido das amostras brutas envelhecidas pelo método RTFOT/PAV, uma vez que após o envelhecimento sinais anódicos A_S e A_T foram intensificados. Além disso, a quantificação desses compostos após o envelhecimento pode parecer estranha uma vez que a oxidação tem sido considerada a reação majoritária nos compostos sulfurados durante o envelhecimento. No entanto, estruturas maiores contendo compostos condensados podem romper suas cadeias liberando esses compostos após tratamento sob elevada pressão e temperatura. Algumas vezes esses monômeros podem ser encontrados na sua forma reduzida, como observado, ou sofrerem reações consecutivas de oxidação, sendo observado o aumento da concentração de marcadores oxidados. Greenfield e colaboradores (2015) em estudo recente com amostras de asfalto, também demonstraram que o teor de tiofenos pode aumentar após os processos de envelhecimento utilizando XANES para a caracterização das classes de organosulfurados. No entanto, os autores não sugerem nenhum mecanismo associado a esse processo.

Ainda que o modelo cromatográfico não seja capaz de detectar e quantificar exatamente o produto final dessas reações, é possível estabelecer uma visão hipotética sobre esses processos através das mudanças caracterizadas nos compostos modelo. A figura 77 apresenta um esquema hipotético para esses processos observados.

Nessa figura, observa-se a fragmentação da ligação de estruturas maiores (a) quando expostas a situações de estresse como elevadas temperaturas e pressão, gerando espécies monoméricas como o tiantreno (b). Na presença de uma elevada concentração de O_2 essa espécie pode vir a ser oxidada ao sulfóxido (c) correspondente, podendo chegar a sulfona (d). Além disso, levando em consideração o modelo estrutural proposto pelo programa SHRP que afirma que as forças intra e intermoleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais no asfalto, a exposição dessas redes a elevadas temperaturas e pressão pode proporcionar o rompimento dessas interações. O rompimento dessas redes facilita o acontecimento de reações como a fragmentação, levando a “liberação” de compostos como o observado.

Figura 77 – Esquema hipotético para a formação de tiofenos e sulfetos durante o envelhecimento do tipo PAV. Os compostos formados ainda podem ser oxidados ao sulfóxido e a sulfona correspondentes.



Fonte: (Autor)

Com os resultados mostrados na figura 75, ainda foi possível observar a presença da di-p-toluil sulfona nas amostras A2 e A4. De maneira geral, em comparação com a amostra virgem pode-se observar a migração dessa espécie da fração aromáticos saturados (na amostra virgem) para a fração sulfetos alifáticos (na amostra envelhecida) na amostra A4. No entanto, além da migração, esse composto marcador ainda sofreu um aumento significativo no teor quantificado de 0,245 para 1,465 mg.g⁻¹. Ainda, os compostos reduzidos caracterizados na amostra A4 virgem não foram mais observados após os processos de envelhecimento forçado nessa amostra. Esses resultados sugerem que para essa amostra, o processo de envelhecimento do tipo PAV levou a formação da sulfona correspondente, como demonstrado no esquema hipotético da Figura 77.

Os compostos dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido sofreram uma redução do teor quantificado para amostras como A4, A5 e A6 nas frações aromáticos e sulfetos, muito provavelmente devido a oxidação direta desses compostos às sulfonas correspondentes, pelo mesmo mecanismo demonstrado na Figura 77. Além disso, a fração tiofenos parece estar mais sujeita a processos de oxidação uma vez que o teor dos marcadores oxidados dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido aumentou consideravelmente seguido de uma diminuição nas espécies reduzidas.

Carvalho e colaboradores (2016) afirmam que o fracionamento do asfalto de acordo com Payzant, Mojelsky e Strausz (1989), pode separar os compostos sulfurados na sua forma reduzida e, a diminuição do teor de enxofre total das frações tiofênicas após os processos de envelhecimento, deve-se principalmente a oxidação desses compostos a sulfóxidos e sulfonas. No entanto, apenas o teor de enxofre total não pode levar a resultados conclusivos e a caracterização desses marcadores para o estudo aprofundado dos diferentes processos de envelhecimento faz-se necessário. De acordo com os resultados supracitados, as amostras brasileiras virgens apresentam um elevado teor de compostos oxidados, principalmente dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido. Dessa forma, as mudanças no balanço de massa das frações em relação ao teor de enxofre total, pode significar uma redistribuição dos compostos oxidados já presentes na matriz, através de interações polares com outros compostos, uma vez que esses analitos não seguem um critério de distribuição. Conseqüentemente, algumas reações paralelas à oxidação devem ocorrer com os compostos reduzidos gerando diferentes produtos que interferem na qualidade e performance do cimento asfáltico.

Em relação ao envelhecimento do tipo RTFOT/SUNTEST, o principal fator desencadeador das transformações químicas é a incidência de radiação UV. A interação das moléculas de asfalto com a radiação pode ocasionar diversas reações, principalmente aquelas iniciadas ou intermediadas por radicais livres. A Figura 77 ilustra os gráficos de barras obtidos na caracterização das frações submetidas a incidência de radiação UV.

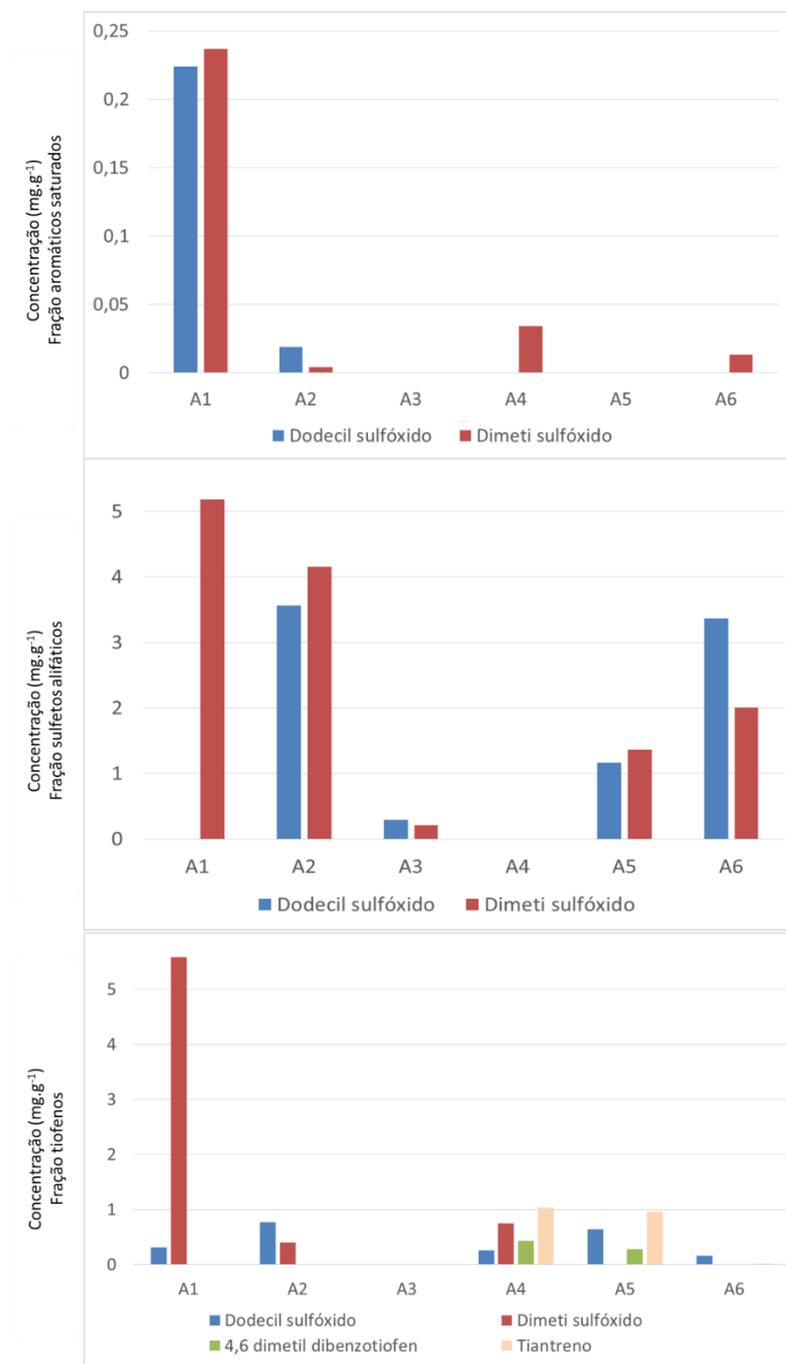
É possível observar que o envelhecimento do tipo SUNTEST alterou radicalmente a caracterização e distribuição dos compostos principalmente em relação aos compostos reduzidos. Na fração saturados aromáticos, em relação as amostras virgens, os compostos reduzidos como 4,6 – dimetil dibenzotiofeno e 4 – metil dibenzotiofeno, não foram detectados após o envelhecimento. Além disso, os compostos oxidados também passaram a não ser quantificados ou apresentaram uma diminuição no teor quantificado como observado para as amostras A3, A4, A5 e A6.

Além disso, a amostra A1 pareceu manter o teor quantificado de espécies oxidadas como mostra os teores de dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido (barras vermelha e azul Fig. 78), demonstrando que a oxidação não é a reação majoritária nos componentes dessa fração após o envelhecimento do tipo SUNTEST. Em contrapartida, a fração sulfetos de todas as amostras apresentou um aumento significativo no teor de dodecil sulfóxido e dimetil sulfóxido quantificados. Em concordância com a literatura, os sulfetos, principalmente alifáticos, parecem se oxidar de forma direta ao sulfóxido correspondente. No entanto, o método de UHPLC-MS/MS com fotoionização utilizado não foi capaz de ionizar os sulfetos alifáticos testados como modelo. Ainda assim, a caracterização dos marcadores oxidados leva a confirmação dessa rota reacional amplamente abordada na literatura, durante o envelhecimento.

O que ainda não se era capaz de explicar de forma concreta é o desaparecimento das espécies reduzidas seguido de um não aumento de compostos marcadores oxidados, o que leva a crer que nem sempre a oxidação é o mecanismo principal dos compostos tiofênicos durante os processos de envelhecimento. Mill e colaboradores (1992) propuseram diferentes mecanismos de oxidação para matrizes asfálticas, sendo a oxidação por radicais livres e a fotooxidação, processos que podem ser inibidos pela ação de antioxidantes. No entanto, além dessas reações já conhecidas, os resultados da voltametria de micropartículas imobilizadas encontrados nessa tese, demonstram a formação de espécies poliméricas principalmente devido a

polimerização de monômeros de tiofenos a partir da formação do radical catiônico da espécie tiofênica. Essa reação é convincente do ponto de vista analítico quantitativo, uma vez que a diminuição no teor de tiofenos quantificados, nem sempre leva a um aumento de sulfóxidos ou sulfonas na caracterização da matriz, conforme observado na Figura 78.

Figura 78 – Teor quantificado em mg.g^{-1} de asfalto dos compostos organosulfurados nas frações aromáticos saturados, sulfetos alifáticos e tiofenos das amostras submetidas ao método RTFOT/SUNTEST.



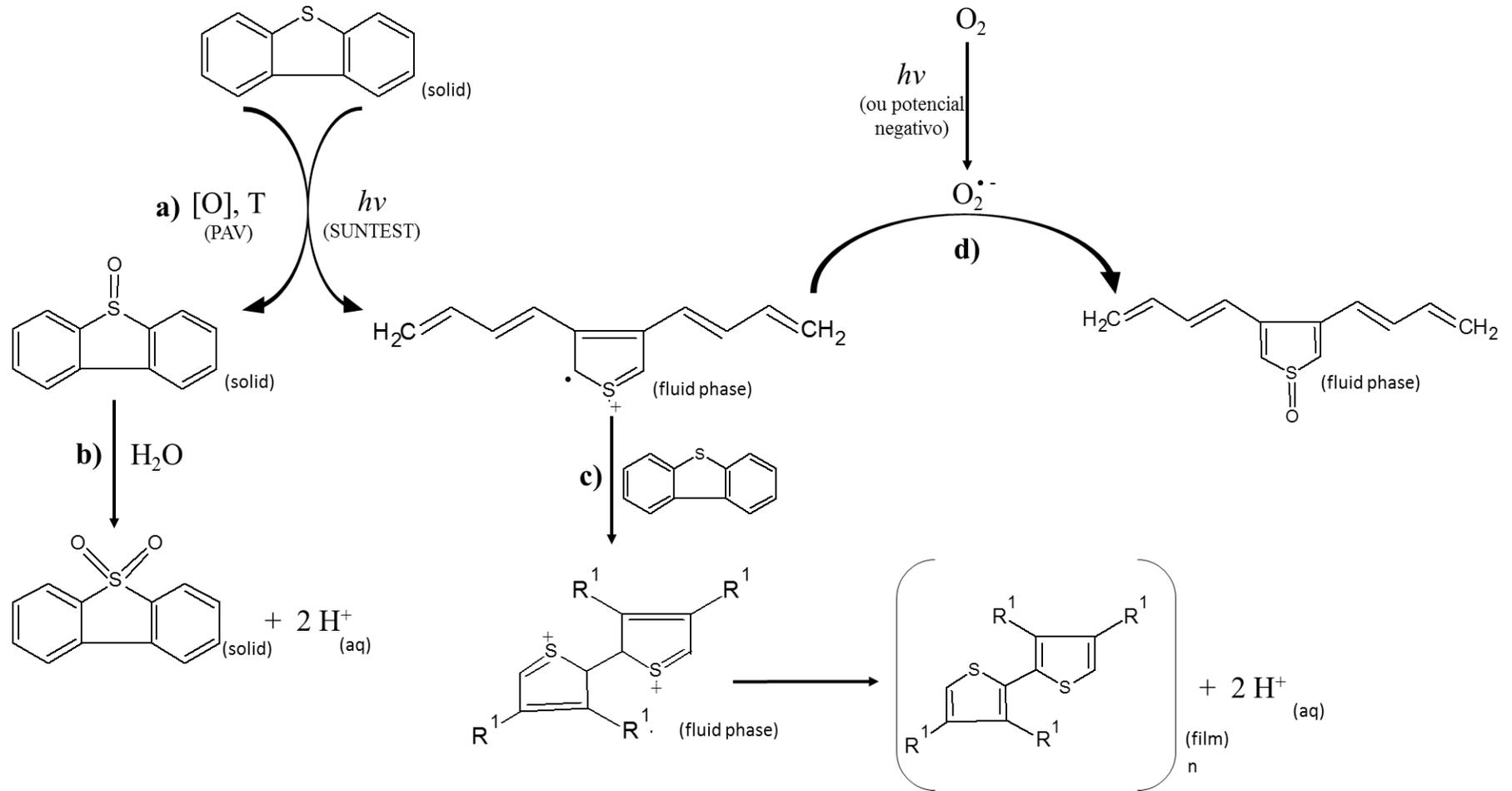
Fonte: (Autor)

Os métodos de UHPLC-APPI-MS/MS e VIMP se complementam no sentido da confirmação da ocorrência de polimerização dos compostos tiofênicos. O interessante ainda, é que na fração onde parece ocorrer a oxidação, os processos de polimerização parecem não acontecer de forma tão acentuada, corroborando com a hipótese desses processos ocorrerem de forma competitiva, uma vez que ambos processos dependem de uma etapa radicalar. A oxidação por radicais livres e a fotooxidação dependem da formação de radicais hidroperóxidos ou superóxido no meio (MILL et al., 1992) e a polimerização de tiofenos depende da formação do cátion radical tiofênico (WEI et al., 1991). Dessa forma, um mecanismo hipotético foi proposto para ilustrar esses processos e é mostrado na Figura 79.

Na Figura 79 é possível observar em a) uma oxidação direta do tiofeno ao sulfóxido correspondente, observado principalmente para os compostos da fração sulfetos alifáticos. O sulfóxido formado ainda pode ser oxidado a sulfona b) na presença de água ou uma elevada concentração de oxigênio; esse fato corrobora com o desaparecimento dos sinais A_{SO} na VIMP e diminuição no teor de sulfóxidos quantificados por UHPLC-MS/MS nas frações. Essa oxidação pode ser considerada uma oxidação direta através da presença de oxigênio.

O processo interessante a ser observado é a provável ruptura dos anéis benzênicos através da incidência de radiação UV para formação do cátion radical de tiofeno (c). Nos resultados observados na VIMP, nas amostras A1 e A3, os radicais catiônicos reagem com espécies tiofênicas neutras para propagar a polimerização em cadeia. Em contrapartida, a oxidação via radicais livres pode ocorrer através da formação do radical superóxido ou hidroperóxido (se moléculas de água estiverem presente, conforme proposto por Mill e colaboradores (1992)), pela incidência da radiação UV (ou pela aplicação de potenciais negativos, como sugerido por VIMP). Esse radical gerado reage com o cátion radical tiofênico para formar o sulfóxido correspondente (d).

Figura 79– Esquema hipotético para os processos observados após envelhecimento do tipo SUNTEST.



Fonte: (Autor)

A fração tiofênica ainda demonstrou a formação de tiantreno nas amostras A4 e A5, antes não caracterizado nas amostras virgens. Dessa forma, é possível estabelecer de maneira geral que as reações de envelhecimento em compostos organosulfurados no asfalto iniciam pela fragmentação e ruptura de ligações (como mostrado na Fig 77 para o envelhecimento do tipo PAV) liberando monômeros de compostos tiofênicos ou sulfetos. Esses compostos podem sofrer oxidação direta pela reação com o oxigênio de forma branda gerando sulfóxidos ou de forma mais intensa formando sulfonas. Se o CAP for submetido a incidência de radiação UV constante, esses monômeros de tiofenos (já existentes ou formados) podem se polimerizar ou se oxidar via radicais livres.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como considerações finais, a tese apresentada conseguiu responder as perguntas de caráter científico propostas e ainda abriu possibilidades de avanço na química dos compostos organosulfurados nas matrizes brasileiras.

De maneira geral, foi possível determinar um grupo modelo de 14 compostos organosulfurados utilizando cromatografia de ultra alta eficiência com fotoionização a pressão atmosférica e detecção com espectrômetro de massas do tipo tandem. A ionização foi alcançada sem a utilização de dopante, o que permitiu uma quantificação dos compostos organosulfurados livres da interferência de compostos como os HPAs. Ainda, observou-se a formação do íon $M^{+\bullet}$ para sulfetos e tiofenos e do íon $[M + H]^+$ para sulfóxidos e sulfonas. Metanol foi escolhido como fase móvel, principalmente pela formação de clusters na fase gasosa que auxiliam na ionização de compostos com alta afinidade protônica como, sulfóxidos e sulfonas. Além disso, o efeito da matriz não pareceu influenciar significativamente na ionização e detecção dos compostos, sendo o percentual do efeito de matriz aceitável dada a complexidade da matriz (70.58 a 118.18 %). O método foi validado e aplicado em amostras de CAP brasileiro (diluídas 1:100) fracionadas em maltenos e asfaltenos.

As amostras de CAP brasileiro antes da caracterização por cromatografia, foram submetidas a um monitoramento eletroquímico utilizando voltametria de pulso diferencial (DPV) em meio não aquoso, a fim de identificar a presença das espécies organosulfuradas. O monitoramento eletroquímico demonstrou a necessidade da utilização de um método de limpeza das amostras, ainda que o efeito de matriz observado não tenha sido significativo. A redissolução das amostras em diferentes solventes foi estudada, bem como a utilização de fase estacionária para a extração em fase sólida disponível comercialmente. Os resultados de recuperação mostraram que a redissolução das amostras em acetona e extração em fase sólida com cartucho de aminopropil parece ser a melhor condição para a limpeza de matrizes asfálticas para a determinação de compostos organosulfurados, variando esses resultados de 62.07 a 114.85 %.

Em relação a voltametria de pulso diferencial em solução e o método de VIMP foi possível traçar um comparativo no sentido metodológico onde a VIMP permitiu o monitoramento de reações eletródicas dos produtos tanto em estado sólido quanto em solução permitindo a caracterização dos produtos dessas reações. Por

consequência, foi possível monitorar as mudanças do comportamento eletroquímico das amostras em consequência das reações envolvidas nos diferentes processos de envelhecimento das matrizes asfálticas. Já na DPV em meio não-aquoso, o comportamento eletroquímico não permitiu o comparativo entre a amostra virgem e envelhecida apresentando a mesma sequência de sinais eletroquímicos. Além disso, a utilização da VIMP demonstrou a vantagem de não envolver um pré-tratamento das amostras, sendo o comportamento eletroquímico das amostras e dos padrões monitorados pela imobilização da partícula sólida na superfície do eletrodo de grafite ou por imobilização das partículas em suspensão de tolueno. Já o método de DPV em solução não demonstrou sinais eletroquímicos das amostras em tolueno em decorrência da presença dos compostos organosulfurados, uma vez que em solução os compostos sulfurados dependem de uma etapa de adsorção para a transferência de elétrons com o eletrodo de Hg e qualquer interferente da matriz que se adsorva primeiramente à gota pode prejudicar a determinação eletroquímica.

Ademais, foi possível observar que o mecanismo eletroquímico em estado sólido de alguns compostos parece envolver a formação de espécies intermediárias em solução. Esses produtos foram caracterizados e confirmados pela utilização de técnicas auxiliares como a microscopia de varredura eletrônica e a espectrometria de infravermelho. De maneira geral, as amostras de asfalto em estado sólido apresentaram sinais muito similares aqueles observados para os compostos modelo, sendo possível o monitoramento dos diferentes processos de envelhecimento pelo método de VIMP. Para o método do tipo PAV, as características principais observadas foram o desaparecimento dos sinais anódicos dos sulfóxidos e um relativo aumento dos sinais anódicos atribuídos a tiofenos e sulfetos. Já o método SUNTEST, demonstrou a presença de um pico anódico atribuído possivelmente a formação de espécies poliméricas em solução. A hipótese foi testada e os resultados eletroquímicos demonstraram que é possível a ocorrência de politiofenos em amostras de asfalto brasileiro após processos de envelhecimento envolvendo a incidência de radiação UV. Ademais, esse sinal foi acompanhado de uma diminuição na intensidade dos sinais anódicos atribuídos a oxidação dos tiofenos, fato que culminou na confirmação da presença de tais compostos.

Por fim, as metodologias de limpeza e caracterização dos compostos organosulfurados foram aplicadas em 6 amostras de asfalto brasileiro fracionadas em sulfetos alifáticos, aromáticos saturados e tiofenos. As amostras foram analisadas

virgens e envelhecidas pelos métodos PAV e SUNTEST após envelhecimento do tipo RTFOT. Com a caracterização e os resultados eletroquímicos obtidos por VIMP foi possível elencar marcadores organosulfurados para os processos de envelhecimento, bem como estabelecer mecanismos para esses processos envolvendo as espécies sulfuradas marcadores. Os principais compostos marcadores identificados e quantificados nas matrizes brasileiras foram tiantreno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno, di-*p*-toluil sulfona, dimetil sulfóxido, dodecil sulfóxido e em pequena proporção benzo (b) nafto [2,3-d] benzotiofeno. Esse último composto foi identificado em apenas uma amostra que supostamente continha uma mistura de asfalto árabe, sendo esse marcador, de maneira geral, ausente em amostras de CAP brasileiros. Além disso, as amostras brasileiras virgens apresentaram elevados teores de dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido, provavelmente derivados de um envelhecimento natural. Tanto os resultados por VIMP quanto a caracterização por UHPLC-APPI-MS/MS demonstraram que o método de envelhecimento forçado do tipo SUNTEST proporciona mudanças muito mais significativas na composição química dos asfaltos brasileiros do que o método PAV.

De maneira geral os mecanismos de envelhecimento em compostos organosulfurados no asfalto parecem iniciar pela fragmentação e ruptura de ligações em estruturas maiores (provavelmente agregados, compostos condensados ou até mesmo espécies poliméricas presentes de forma natural) liberando monômeros de compostos tiofênicos ou sulfetos. Esses compostos podem sofrer oxidação direta pela reação com o oxigênio de forma branda gerando sulfóxidos (como o dimetil sulfóxido e dodecil sulfóxido) ou de forma mais intensa formando sulfonas (como a di-*p*-toluil sulfona). Ademais, ficou claro que se o CAP for submetido a incidência de radiação UV constante, esses monômeros de tiofenos (já existentes ou formados) se polimerizam. Diante da composição de cada asfalto, a formação dos politiofenos pode ser bloqueada pela oxidação via radicais livres.

Como perspectiva futura, um estudo mais aprofundado acerca das reações de polimerização envolvendo compostos organosulfurados deve ser realizado, uma vez que a polimerização de tiofenos não havia sido antes abordada na literatura para asfaltos de petróleo. A formação de polímeros de tiofenos durante o envelhecimento de matrizes asfálticas brasileiras deve interferir de forma significativa em propriedades físicas como a viscosidade, sendo necessário uma correlação de dados físicos e reológicos com a formação de politiofenos para saber se essa formação tem um

impacto negativo ou não na performance dos CAPs. Ademais, alguns sulfetos também parecem sofrer processos de polimerização, o que amplia ainda mais as perspectivas de uma investigação mais detalhada desses processos. A utilização da VIMP mostrou-se uma ferramenta em potencial para o estudo de uma eletroquímica molecular de matrizes altamente complexas como o asfalto, fornecendo informações relevantes sobre mecanismos. Por fim, uma ampliação na gama de compostos modelos utilizados na cromatografia pode ser utilizada para buscar um agrupamento de amostras quanto a origem do óleo cru de petróleo.

REFERÊNCIAS

- ALTEGLT, K. H. **Gel permeation chromatography of asphalts and asphaltenes. Part I. Fractionation procedure.** Macromolecular chemistry and physics, v.88 (1), p. 75-89, 1965.
- ALZAGA, R.; MONTUORI, P.; ORTIZ, L. **Fast solid-phase extraction gas chromatography-mass spectrometry procedure for oil fingerprinting application to the *Prestige* oil spill.** Journal of Chromatography A, v. 1025, p.133-138, 2004.
- AL-ZAHRANI, I.; BASHEER, C.; HTUN, T. **Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel.** Journal of Chromatography A, v. 1330, p. 97-102, 2014.
- ANDERSSON, J.T.; HEGAZI, A.H.; ROBERZ, B. **Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies.** Analytical and Bioanalytical chemistry, v. 386, p. 891-905, 2006.
- ANDERSSON, J.T. **Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles.** Environmental Analysis Handbook of Analytical Separations, v. 3, p. 75-98, 2001.
- ANP, **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e biocombustíveis.** Resolução ANP nº 19, de 11.07.2005, retificada DOU 17.03.2006.
- ASTM 2872. **Standard Test Method for effect of heat and air on a moving film of asphalt** (Rolling Thin Film Oven Test).
- ASTM 4124 – 01. **Standard Test Method for separation of asphalt into four fractions**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.
- ASTM 6521 – 08. **Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt binder using a pressurized aging vessel (PAV).**
- AVILA, B.M.F. et al. **Speciation of organic sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: a powerful tool for petroleum refining.** Fuel, v. 126, p. 188-193, 2014.
- BECHGAARD, K.; PARKER, V.D.; PERSERN, C.T., **Electrochemistry of organic sulfur compounds. Radicals, dimers, and 1,3- dithioketones derived from cathodic reduction of 3,5 – disubstituted 1,2-dithiolylium ions.** Journal of the American Chemical Society, v. 95 (13), p. 4373-4378, 1973.
- BERNUCCI, L.B. et al. **Pavimentação asfáltica – Formação básica para engenheiros** – Rio de Janeiro: PETROBRAS: ADEBA, 3ª Reimpressão, 2010.

BELTRÁN, E. et al. **Determination of patulin in apple and derived products by UHPLC/MS/MS. Study of matrix effects with atmospheric pressure ionization source.** Food Chemistry, v. 142, p. 400 – 407, 2014.

BOYSEN, R. B.; SCHABRON, J. F. **The automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separations for petroleum residua characterization.** Energy and Fuel, v. 27, p. 4654 – 4661, 2013.

CARVALHO, L.M. et al. **Voltametria de micropartículas imobilizadas: fundamento e aplicações analíticas.** Química Nova, v. 33(8), p. 1765-1772, 2010.

CARVALHO, L.M. et al. **Distribution of total sulfur in acidic, basic, and neutral fractions on Brazilian asphalt cements and its relationship to aging process.** Energy & Fuel, v. 29, p. 1431-1437, 2015.

CARVALHO, L.M. et al. **Distribution of sulfúfur compounds in Brazilian asphalt cements and its relationship to short-term and long-term aging processes.** Construction and Building materials, v.117, p. 72 – 79, 2016.

CAVALIERE, C. et al., **Liquid chromatography – tandem mass spectrometry confirmatory method for determining aflatoxin M1 in cow milk comparasion between electrospray and atmospheric pressure photoionization source.** Journal of Chromatography A, v. 1101, p. 69 – 78, 2006.

CHRISTENSEN, R. J.; LINDBERG, W. R.; DORRENCE, S. M. **Viscous characteristics of a Utah tar sand bitumen.** Fuel, v. 63 (9), p. 1312-1317, 1984.

CLAUSSEN, L. E. **Compostos sulfurados em asfalto: influência do processo de envelhecimento na composição das frações maltênicas e asfálticas.** 2013 Dissertação de Mestrado em Química Analítica – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS, 2013.

CLAUSSEN, L. E. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, níquel e vanádio em frações ácidas, básicas e neutras de asfalto virgens e envelhecidas.** Tese de doutorado em Química Analítica – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, RS, 2017.

COLLINS, C. et al., **Fundamentos de Cromatografia**, 1ª ed, UNICAMP, 2006.

CONG, P. et al. **Physical and rheological properties of asphalt binders containing various antiaging agents.** Fuel, v. 97, p. 678-684, 2012.

CORBETT, L. W. **Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization.** Analytical Chemistry, v. 41, p. 576-579 1969.

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).
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

DEME, P.; UPADHYAYULA, V.V.R. **Ultra performance high liquid chromatography atmospheric pressure photionization high-resolution mass spectrometric method for determination of multiclass pesticide residues in grape and mango juices.** Food Chemistry, v. 173, p. 1142 – 1149, 2015.

DOROZHKO, E.V.; KOROTKOVA, E.I.; KATAEV, S.G. **The study of redox electrode processes of sulfur-containing compounds by voltammetry.** Procedia Chamistry, v. 15, p. 148-153, 2015.

DOMÉNECH-CARBÓ, A. et al. **Screening of pharmacologic adulterant classes in herbal formulations using voltammetry of microparticles.** Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, v.74, p.194-204, 2013.

DOMÉNECH-CARBÓ, A. et al. **Sequential identification of organic dyes using the voltammetry of microparticles approach.** Talanta, v. 81, p. 404-411, 2010.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; LABUDA, J.; SCHOLZ, F., **Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification.** (Technical report). Pure and Applied Chemistry, v. 85, p.609-631, 2013.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T., **Chronoamperometric study of proton transfer/electron transfer in solid state electrochemistry of organic dyes.** Journal of Solid state electrochemistry, v. 10, p. 946-958, 2006.

DOMINGUÉZ, I.; DOMÉNECH-CARBÓ, A., **Screening and authentication of tea varieties based on microextraction-assisted voltammetry of microparticles.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 210, p. 491-499, 2015.

DRUSHEL, H. V.; MILLER, J. F., **Anodic polarographic estimation of aliphatic sulfides in petroleum.** Analytical chemistry, v. 29(10), p. 1456-1461, 1957.

DRUSHEL, H. V.; MILLER, J. F., **Plarography estimation of thiophenes and aromatic sulfides in petroleum.** Analytical chemistry, v. 30(7), p. 1271-1280, 1958.

EL BEZE, L. **Recyclage à chaud des agregats d'enrobes bitumineux: Identifiction de traceurs d'homogénéité du mélange entre bitumen bieilli et bitumen neuf d'apport.** Tese de doutorado, Université Paul Cezanne Aix-Maseille III, Géosciences de l'Environnement, 2008.

FACCIN, H. et al., **Determination of phenolic compounds in extracts of Amazonian medicinal plants by liquid chromatography – electrospray tandem mass spectrometry.** Analytical methods, v. 9, p. 1141- 1151, 2017.

FACCIN, H. et al., **Study of ion suppression for phenolic compounds in medicinal plant extracts using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 1427, p. 111-124, 2016.

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

FISCHER, H.R.; DILLINGH, E.C. **On the investigation of the bulk microstructure of bitumen – Introducing two new techniques**. Fuel, v. 118, p. 365 – 368, 2014.

GLOVER, J. et al., **Characterization of asphalt using gel permeation chromatography and other methods**. Reseach Report 419-1F, Research study 2-9-84-419, 1987.

GREEN, J. B., et al., **Separation of liquid fossil fuels into acid, base and neutral concentrates**. Fuel, v.63, p. 1290-1301, 1984.

GREEN, J.B.; YU, S.K.T.; PEARSON, C.D. **Analysis of sulfur compounds types in asphalt**. Energy & Fuel, v. 7, p. 119-126, 1993.

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

GRITZNER, G., **Influence of the supporting electrolyte on standard electrode reaction rate constants on mercury**. Journal of Solid State Electrochemistry, v. 8, p. 757 -762, 2004.

GROSS, J. H. **Mass Spectrometry: a textbook**. First edition, Springer Science & Business Media, 2004.

HAO, G., et al., **Effect of aging on chemical and rheological properties of SBS modified asphalt with different compositions**. Construction and Building materials, v.156, p. 902-910, 2017.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Oitava edição traduzida e revisada, LTC, Rio de Janeiro, 2015.

HEGAZI, A.H.; ANDERSSON, J.T. **Characterization of polycyclic aromatic sulfur heterocycles for source identification**. Oil Spill Environmental Forensics, Fingerprinting and source identification, p. 147-168, 2007. (a)

HEGAZI, A.H.; ANDERSSON, J.T. **Limitations to GC-MS determination of sulfur containing polycyclic aromatic compounds in geochemical, petroleum and environmental investigation**. Energy & Fuel, v.21, p. 3375-3384, 2007. (b)

HSIEH, Y.; MERKLE, K.; WANG, G. **Zirconia- based column high-performance liquid chromatography/ atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric analyses of drug molecules in rat plasma**. Rapid communications in mass spectrometry, v. 17, p. 1775 – 1780, 2003.

IGLAMOVA, N. A. et al., **Study of petroleum sulphones by polarography and EPR***. Neftekhimiya, v. 19 (2), p. 264-268, 1979.

ITOH, N.; AOYAGI, Y.; YARITA, T. **Optimization of the dopant for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography dopant-assisted atmospheric pressure photoionization mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 1131, p. 285 – 288, 2006.

IMBERT, L. et al. **Comparison of electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization for a lipidomic analysis of *Leishmania donovani*,** Journal of Chromatography A, v. 1242, p. 75 – 83, 2012.

JARMUSCH, A.K. et al. **Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization liquid chromatography mass spectrometry methods for analysis of ergot alkaloids from endophyte-infected sleepygrass (*Achnatherum robustum*).** Journal of Pharmaceutical and biomedical analysis, v. 117, p. 11-17, 2016.

KARLSEN, D. A.; LARTER, S. R., **Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: applications to petroleum reservoir description.** Organic Geochemistry, v. 17, p. 603-617, 1991.

KIM, K. W.; BURATI, J. L., **Use of GPC chromatograms to characterize aged asphalt cements.** Journal of material civil engineering, v.5 (1), p. 41-52, 1993.

LEE, S.J. et al. **Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected superpave binder tests.** Construction Building Materials, v. 22, p. 2220 – 2227, 2008.

LEITE, L. F. M. **Estudo de preparação e caracterização de asfaltos modificados por polímeros.** Tese de Doutorado, Instituto de macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1999.

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

LI, D.D.; GREENFIELD, M.L. **Chemical compositions of improved modes asphalt binders for molecular simulations.** Fuel, v. 115, p. 347-356, 2014.

LIN-TECH, Disponível em: < <http://www.lin-tech.ch/english/rt255000eng.html> > Acesso em 05 de jan, 2018.

LIN, J. et al. **Investigation on physical and chemical parameters to predict long-term aging of asphalt binder.** Construction and Building materials, v. 122, p. 753-759, 2016.

LOVRIC, M.; SCHOLZ, F., **A model for the coupled transport of ions and electrons in redox conductive microcrystals.** Journal of solid state electrochemistry, v. 3, p. 172-175, 1999.

LAMONTAGNE, J. et al., **Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens.** Fuel, v. 80, p. 483 – 488, 2001).

LUCENA, M.C.C. **Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2005.

LU, X.; ISACSSON, U. **Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology.** Construction building materials, v. 16, p. 15 – 22, 2002.

MACIEL, J. V. et al., **A combination of voltmmetry of immobilized microparticles and carbon black-based crosslinked chitosan films deposited on glassy carbon electrode for the quantification of hydroquinone in dermatologic cream samples.** Journal of Solid State Electrochemistry, v. 21, p. 2859-2968, 2017.

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

MASTROFINI, D.; SCARSELLA, M. **The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing.** Fuel, v. 79, p. 1005-1015, 2000.

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

MÉNDEZ-ALBORES, E. et al., **Role of water in the formation of sulfoxide and sulfone derivatives during electrochemical oxidation of dibenzothiophene in acetonitrile.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 751, p. 7 – 14, 2015.

MIGLIORI, F.; CORTÉ, J.F. **Comparative study of RTFOT and PAV aging simulation laboratory tests.** Annual Meeting of the transportation research board 77, Washington D. C., V. 1638, p. 56-63, 1998.

MICHALICA, P. et al. **Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins.** Fuel, v. 87, p. 3247-3253, 2008.

MILL, T. et al. **Oxidation pathways for asphalt.** American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry Preparation, v. 37 (3), p. 1367-1375, 1992.

MITRA, S. **Sample preparation techniques in analytical chemistry.** Chemical Analysis, v.162, John Wiley & Sons, New Jersey, Canada, 2003.

MÖSSNER, S. G.; WISE, S. A., **Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in fossil fuel-related samples.** Analytical Chemistry, v. 71(1), p. 58-69, 1999.

NASCIMENTO, P.C. et al. **Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions in asphalt mixture using liuid chromatography coupled to mass**

spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. Journal of Separation Science, v. 38, p. 2238-2244, 2015.

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

OLDHAM, K. B.; **Voltammetry at a three-phase junction.** Journal of solid state electrochemistry, v.2, p. 367-377, 1998.

PACHECO, W. F. et al., **Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos.** Revista virtual de química, v. 5 (4), p. 516 – 537, 2013.

PAYZANT, J.D.; MOJELSKY, T.W.; STRAUSZ, O.P. **Improved methods for the selective isolation of the sulfide and thiophenic classes of compounds from petroleum.** Energy & Fuel, v. 3, p. 449-454, 1989.

PETERSEN, J.C.; HARNSBERGER, P.M. **Asphalt Aging: Dual Oxidation Mechanism and its interrelationships with asphalt composition and oxidative age hardening.** Journal of the transportation research board, v. 1638, n. 98-0289, p. 47-55, 1998.

PETERSEN, J.C. **A review of the fundamentals of asphalt oxidation. Chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships.** Transportation Research Circular, n. E-C140, NW. Washington, DC 20001, 2009.

PETERSEN, J.C.; GLASER, R. **Asphalt oxidation mechanisms and the role of oxidation products on age hardening revisited.** Road Materials and Pavement Design, v. 12 (4), p. 795-819, 2011.

PIECH, R.; BÁS, B.; KUBIAK, W.W. **Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode.** Fuel, v. 97, p. 876-878, 2012.

PÓLAK, J.; JANÁČKE, L., **Application of polarography in petrochemical analysis.** Trends in Analytical chemistry, v. 8(4), p. 145-150, 1989.

PURCELL, J. M. et al. **Sulfur speciation in petroleum: atmospheric pressure photionization or chemical derivatization and electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** Energy & Fuel, v. 21, p. 2869-2874, 2007.

QIN, Q., et al. **Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders and rheological predictions for field aging.** Fuel, v.121, p. 86-94, 2014.

READ, J.; HUNTER, R. **The Shell bitumen handbook.** Shell Bitumen, 5^a ed, Cambridge, 2003.

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

- REDELIUS, P.; SOENEN, H. **Relation between bitumen chemistry and performance.** Fuel, v.140, p. 34-43, 2015.
- REDELIUS, P. **Bitumen solubility model using Hansen solubility parameter.** Energy & Fuel, v. 18, p. 1087-1092, 2004.
- RIBANI, M. et al., **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771 – 780, 2004.
- ROBB, D.B.; BLADES, M.W. **State-of-the-art in atmospheric pressure photoionization for LC/MS.** Analytica Chimica Acta, v. 627, p. 34 – 39, 2008.
- ROBB, D.B.; COVEY, T. R.; BRUINS, A. P. **Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography – mass spectrometry.** Analytical Chemistry, v. 72, p. 3653 – 3659, 2000.
- RUDZINSKI, W.E.; ZHANG, Y.; LUO, X. **Mass spectrometry of polyaromatic sulfur compounds in the presence of palladium (II).** Journal of mass spectrometry, v. 38, p. 167-173, 2003.
- RUDZINSKI, W.E.; ZHOU, K.; LUO, X. **Mass spectrometric characterization of organosulfur compounds using palladium (II) as a sensitivity – enhancing reagent.** Energy & Fuel, v. 18, p. 16-21, 2004.
- RUDZINSKI, W.E.; RAY, V. **Detection of polyaromatic sulfur heterocycles in crude oil using postcolumn addition of tropylium and tandem mass spectrometry.** Energy & Fuel, v. 19, p. 1611-1618, 2005.
- SANT'ANA, C.S. **Especiação de compostos de enxofre, níquel e vanádio em cimento asfáltico de petróleo (CAP) e sua relação com os processos de envelhecimento.** 2015. Tese de doutorado (Doutorado em Química Analítica: Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria/RS, Brasil, 2015.
- SCHRAMM, G., **Reologia e Reometria Fundamentos teóricos e práticos.** Tradução e adaptação: Mothé, C. G e colaboradores, Artliber Editora, São Paulo, SP, 2006.
- SERAFIM, D.M.; STRADIOTTO, N.R. **Determination of sulfur compounds in gasoline using Mercury filme electrode by square wave voltammetry.** Fuel, v. 87, p. 1007-1013, 2008.
- SIDDIQUI, M.N.; ALI, M.F. **Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts,** Fuel, v. 78, p. 1005 – 1015, 1999a.
- SIDDIQUI, M.N.; ALI, M.F. **Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt.** Fuel, v. 78, p. 1407-1416, 1999b.

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, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2005.

SCHABRON, J. F.; ROVANI, J. F.; SANDERSON, M. M. **Asphaltene determinant method for automated on-column precipitation and redissolution of pericondensed aromatic asphaltene components.** Energy and Fuel, v. 24, p. 5984-5996, 2010.

SHORT, L. C.; CHAI, S-S.; SYAGE, J. A. **APPI-MS: Effects of mobile phases and VUV lamps on the detection of PAH compounds.** Journal of American society for mass spectrometry, v. 18, p. 589 – 599, 2007.

SCHOLZ, F.; NITSCHKE, G.; HENRION, A. **A new procedure for fast electrochemical analysis of solid materials,** Naturwissenschaften, v. 76, p. 71 – 72, 1989 (a).

SCHOLZ, F.; NITSCHKE, G.; HENRION, G. **A technique to study the electrochemistry of minerals,** Naturwissenschaften, v. 76, p. 167 – 168, 1989 (b).

SCHOLZ, F.; SCHRÖDER, U.; GULASBOSKI, R., **Electrochemistry of immobilized particles and droplets,** 1st edition, Springer, Verlag Berlin-Heidelberg, 2005.

SCHOLZ, F. et al., **Electrochemistry of immobilized particles and droplets,** 2nd edition, Monographs in electrochemistry series, Springer, Verlag Berlin-Heidelberg, 2014.

SPEIGHT, J. **Asphalt materials science and technology.** 1st edition, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Waltham, MA, USA, 2015.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L.A., **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos.** Química Nova, v.26 (1), p. 81-89, 2003.

SKOOG, D. A. et al., **Fundamentos de Química analítica,** Tradução da 9^a edição norte-americana, Cengage Learning, São Paulo, 2015.

SUPELCO., **Guide to solid phase extraction,** Sigma-Aldrich, Bulletin 910, 1998.

SYAGE, J. A.; EVANS, M.D.; HANOLD, K.A., **Photoionization mass spectrometry.** American Laboratory, v. 32, p. 24 – 29, 2000.

TAKINO, M.; DAISHIMA, S.; NAKAHARA, T., **Determination of chloramphenicol residues in fish meats by liquid chromatography – atmospheric pressure photoionization mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 1011, p. 67 – 75, 2003.

THOMSON, J.S.; GREEN, J.B.; McWILLIAMS, T.B., **Determination of sulfides and thiols in petroleum distillates using solid-phase extraction and derivatization with pentafluorobenzoyl chloride**. Energy & Fuel, v. 11, p. 909-914, 1997.

UMIKER, K. J.; MORRA, M. J.; CHENG, I. F., **Aqueous sulfur species determination using differential pulse polarography**. Microchemical Journal, v. 73, p. 287 – 297, 2002

ZHANG, et al., **Physical, rheological and chemical characterization of aging behaviors of thermochromics asphalt binder**. Fuel, v. 211, p. 850-858, 2018.

WAN, C. C.; WATER, T. H.; WOLEVER, R. D., **Development of a reproducible latroscan method to chemically characterize asphalt**. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry Preparation, v. 37, p. 1350-1359, 1992.

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

YAMAGUCHI, K.; SASAKI, I.; NICHIZAKI, I. **Effects of gilm thickness, wavelength, carbon black on photodegradation of asphalt**. Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 48, n. 3, p. 150-155, 2005.

YANG, B. et al., **Application of solid-phase microextraction to the determination of polycyclic aromatic heterocycles in Bohai Sea crude oils**. Journal of Separation Science, v. 36, p. 2646-2655, 2013.

YEN, T. F.; EDERMAN, J. G.; POLLACK, S. S. **Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by x-ray diffraction**. Analytical Chemistry, v.33, p. 1587-1594, 1961.

YEN, T. F. **Present status of the structure of petroleum heavy ends and its significance to various technical applications**. Preprints of ACS Symposium on Advances in Analysis of Petroleum and its products, v. 17, p. 102-114, 1972.

APÊNDICES

APÊNDICE A

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

Journal of Chromatography A, 1457 (2016) 29–40



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma



A liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric method for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements



Géssica Domingos da Silveira^{a,b}, Henrique Faccin^{a,b}, Luis Claussen^{a,b}, Rayane Bueno Goularte^{a,b}, Paulo C. Do Nascimento^{a,b}, Denise Bohrer^{a,b}, Margareth Cravo^c, Leni F.M. Leite^c, Leandro Machado de Carvalho^{a,b,*}

^a Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria-RS, Brazil

^b Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria-RS, Brazil

^c Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 November 2015

Received in revised form 5 April 2016

Accepted 1 June 2016

Available online 3 June 2016

Keywords:

Asphalt cements

Aging asphalt

UHPLC-APPI-MS/MS

Matrix effect

Organosulfur compounds

ABSTRACT

We present a sensitive liquid chromatography–atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometric (UHPLC-APPI-MS/MS) method for the determination of selected organosulfur compounds in Brazilian asphalt cements. It was possible to detect 14 organosulfur compounds of different classes where sulfoxides and sulfones presented higher sensibility in ionization than thiophenes and aromatic sulfides. A dopant-assisted APPI method was also tested, however, when chromatographic flow rate was optimized a decrease in signal was observed for all compounds. PAHs were tested and ruled out as possible interfering compounds and the matrix effect of asphalt cements was within an acceptable range for the quantification of organosulfur compounds. The proposed method was found to have satisfactory linearity and accuracy with recoveries between 83.85 and 110.28% for thianaphthene and 3-methylbenzothiophene, respectively. Therefore, the method allowed the characterization of organosulfur compounds in Brazilian asphalt cements and demonstrated changes in the amount quantified in asphaltic and maltenic fractions after the RTFOT + SUNTEST aging process.

APÊNDICE B

SILVEIRA, G. D. et al., Determinação do índice de envelhecimento de asfaltos de petróleo pelo monitoramento de compostos sulfurados empregando voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso. Anais do XX SIBEE, Uberlândia, MG, 2015.



CERTIFICADO



Certificamos que o trabalho **“ELA065 - Determinação do índice de envelhecimento de asfaltos de petróleo pelo monitoramento de compostos sulfurados empregando voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso”** de autoria de *GÉSSICA DOMINGOS DA SILVEIRA, RAYANE BUENO GOULARTE, CHRYS KATIELLI HOINACKI DA SILVA, LUÍSEVANDRO CLAUSSEN, PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO, LEANDRO MACHADO DE CARVALHO* foi apresentado na modalidade de **COMUNICAÇÃO ORAL** durante o **XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (XX SIBEE)**, realizado de 17 a 21 de agosto de 2015, no *Center Convention* em Uberlândia-MG.

Uberlândia, 21 de agosto de 2015.



Prof. João Marcos Madurro
Presidente da Comissão Organizadora



Prof. Artur de Jesus Motheo
Coordenador da Comissão Científica

APÊNDICE C

SILVEIRA, G. D. et al., Voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso para o monitoramento do cleanup de amostras de cimento asfáltico. Anais do XXI SIBEE, Natal, RN, 2017.



CERTIFICADO

Certificamos que **G. D. Silveira, R. B. Goularte, C. K. Hoinacki e L. M. Carvalho**, apresentaram o trabalho "Voltametria de pulso diferencial em meio não-aquoso para o monitoramento do cleanup de amostras de cimento asfáltico" na modalidade ORAL no XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado de 17/04/2017 a 21/04/2017, no Hotel Holiday Inn, em Natal, RN.

Natal (RN), 17 de Abril de 2017.

 _____ Dr. Carlos Alberto Martinez-Huixé Presidente, Comitê Organizador XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica	 _____ Dr. Cauro Tatsuo Xabota Presidente, Comissão Científica XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica
---	---



APÊNDICE D

SILVEIRA, G. D. et al., A cleanup method using solid phase extraction for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. *Fuel*, v. 202, p. 206-215, 2017.

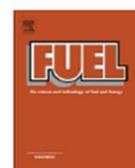
Fuel 202 (2017) 206–215



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

A cleanup method using solid phase extraction for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements



Géssica Domingos da Silveira^{a,b}, Chrys Katielli Hoinacki^{a,b}, Rayane Bueno Goularte^{a,b}, Paulo C. Do Nascimento^{a,b}, Denise Bohrer^{a,b}, Margareth Cravo^c, Leni F.M. Leite^c, Leandro Machado de Carvalho^{a,b,*}

^aDepartment of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil

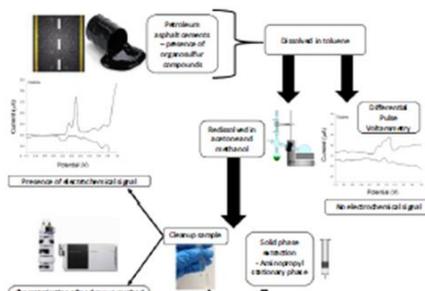
^bGraduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil

^cCentro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

HIGHLIGHTS

- Cleanup method for the determination of model organosulfur compounds in asphalt cements.
- Use of a commercially available aminopropyl stationary phase for solid phase extraction.
- Different classes sampled including aliphatic and aromatic compounds.
- Use of differential pulse voltammetry in non-aqueous media for the cleanup monitoring.
- Characterization of the model compounds in asphalt samples after the cleanup method.

GRAPHICAL ABSTRACT



APÊNDICE E

SILVEIRA, G. D. et al, Solid-state electrochemical behavior of organosulfur compounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 806, p. 180-190, 2017.

Journal of Electroanalytical Chemistry 806 (2017) 180–190



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Electroanalytical Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jelechem



Solid state electrochemical behavior of organosulfur compounds



Géssica Domingos da Silveira^a, Leandro Machado de Carvalho^{a,b}, Noemí Montoya^c, Antonio Domenech-Carbó^{c,*}

^a Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), 97110970 Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil

^b Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), 97105970, Camobi, Santa Maria, RS, Brazil

^c Department of Analytical Chemistry, Universitat de València, 46100 Burjassot, València, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Asphalt cements
Organosulfur compounds
Voltammetry of microparticles
Thiophenes, sulfoxides

ABSTRACT

The solid-state electrochemistry of organosulfur compounds existing in petroleum and its derived matrices is described using the voltammetry of immobilized microparticles methodology. Cyclic and square wave voltammetric responses of sulfur compounds responsible of aging of asphalt pavements, namely, thiophenes, disulfides, sulfides, sulfoxides and sulfones were determined at compound-modified graphite electrodes in contact with 0.10 M H₂SO₄. The electrochemical oxidation/reduction products were characterized by attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and scanning electron microscopy with energy dispersion x-ray detection (SEM-EDX) coupled to electrolysis experiments. Different types of voltammetric response were detected depending on the solubility of the parent compounds and their products of oxidation/reduction, in several cases resulting in significant crystal re-structuring. Under the studied conditions, the oxidation of thiophenes, disulfides and sulfides yields sulfonic acid, sulfone compounds and some sub products in dissolution while sulfones can be reduced to thiols which experience subsequent oxidation processes.

APÊNDICE F

DOMÉNECH-CARBO, A. et al, Polythiophenes as markers of asphalt and archaeological tar pitch aging. Characterization using solid-state electrochemistry. *V. 87*, p. 18-21, 2018.

Electrochemistry Communications 87 (2018) 18–21



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochemistry Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/elecom



Polythiophenes as markers of asphalt and archaeological tar pitch aging. Characterization using solid-state electrochemistry



Antonio Doménech-Carbó^{a,*}, Géssica Domingos da Silveira^{a,b}, María Ángeles Medina-Alcaide^{c,d}, Adoración Martínez Carmona^e, David López-Serrano^e, Trinidad Pasies-Oviedo^f, Víctor M. Algarra-Pardo^g, Leandro Machado de Carvalho^b, Noemí Montoya^a

^a Departament de Química Analítica, Universitat de València, Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot, València, Spain

^b Graduate Program in Chemistry, Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), 97115970 Camobi, Santa Maria, RS, Brazil

^c Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología/Grupo de Investigación en Prehistoria (IT-622/13), Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Tomás y Valiente s/n, 01006 Vitoria, Spain

^d Instituto de Investigación de la Cueva de Nerja-I.I.C.N., Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología, Universidad de Córdoba (UCO), Spain

^e Museo Arqueológico de Alicante, Fundación Marq, Spain

^f Museu de Prehistòria de València, Corona 36, 46003, Valencia, Spain

^g Gabinete de Arqueología Algarra y Berrocal, Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Voltammetry
Archaeology
Asphalt
Tar pitch
Organosulfur compounds

ABSTRACT

The voltammetry of immobilized microparticles (VIMP) was used to characterize organosulfur components from ovens found at the Spanish archaeological sites of Cueva de Nerja (ca. 35,000 cal BC), la Illeta dels Banyets (4th century BCE) and Gestalgar (12th–13th CE), and asphalt probes subjected to PAV and SUNTEST aging protocols. The voltammetric responses of the archaeological samples and the asphalt probes after photodegradation were quite similar, indicating the presence of polythiophene components which could act as age/degradation markers.

APÊNDICE G

SILVEIRA, G.D et al, Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. Artigo aceito para publicação *Electrochimica Acta*

1 **Evaluation of aging processes of petroleum asphalt**
2 **cements by solid state electrochemical monitoring**

3

4 Géssica Domingos da Silveira¹, Leandro Machado de Carvalho^{1,2}, Noemí
5 Montoya³, Antonio Domenech-Carbó*³,

6

7

8 ¹*Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM),*
9 *97110970, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil.*

10 ²*Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), 97105970,*
11 *Camobi, Santa Maria-RS, Brazil.*

12 ³*Departament of Analytical Chemistry, Universitat de València, 46100, Burjasot*
13 *València, Spain.*

14

15

16 **Abstract**

17

18 The changes in the chemistry of organosulfur compounds from asphalt cements
19 during aging are studied using solid state voltammetry of immobilized microparticles.
20 Five Brazilian asphalt cements were evaluated after three forced aging processes:
21 Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT), Pressure Aging Vessel (PAV) and SUNTEST.
22 It was possible to identify the presence of thiophenes, sulfides and sulfoxides in the
23 different samples and the reactional changes during the aging processes were proposed.
24 Voltammetric data, supported by ATR-FTIR spectroscopy, indicate that aging asphalts
25 involve the increase of the proportion of sulfoxide and thiophene components and that
26 polythiophene compounds were formed mainly in the SUNTEST aging due the
27 involvement of radical species.
28

APÊNDICE H

SILVEIRA, G.D et al., Molecular characterization of asphalt cements and its implications on the aging pathways. *Manuscript under construction*

1 **Molecular characterization of asphalt cements and its**
2 **implications on the aging pathways**

3
4 Gécica Domingos da Silveira^{1,2}, Luis E. Claussen^{1,2}, Patrícia Schmid^{1,2},
5 Paulo C. Do Nascimento^{1,2}, Denise Bohrer^{1,2}, Margareth Cravo³, Leni F. M.
6 Leite³, Leandro Machado de Carvalho*^{1,2}

7
8 ¹ Department of Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria-RS,
9 Brazil.

10 ² Graduate Program in Chemistry, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa
11 Maria-RS, Brazil.

12 ³Centro de Pesquisa e Desenvolvimento "Leopoldo Américo Miguez de Mello
13 (CENPES), PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

14
15 **Abstract**
16

17 A range of chemical markers was determined in Brazilian asphalt cements using liquid
18 chromatography with mass spectrometric detection. The chemical characterization of
19 asphalt cements means an important step to understand the chemical changes and
20 molecular alteration involved in aging processes and consequently in the quality and
21 useful lifetime of the pavement. Among the compounds, polycyclic aromatic
22 hydrocarbon and its nitrated and oxygenated derivative species as well as organosulfur
23 compounds were choose as markers of the possible molecular alteration. Most of them
24 were found in the asphalt samples virgin and significant changes in the characterization
25 were observed in aged samples. Other reactions involving such compounds during
26 aging, besides oxidation, were proppsed mainly involving the fragmentation, formation
27 of free radicals and polymerization of compounds.
28