

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

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, NÍQUEL E
VANÁDIO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) E
SUA RELAÇÃO COM OS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO.**

TESE DE DOUTORADO

CARLA SIMONE SANT'ANA

SANTA MARIA/RS, OUTUBRO DE 2015.

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, NÍQUEL E VANÁDIO EM
CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) E SUA RELAÇÃO COM OS
PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO.**

por

CARLA SIMONE SANT'ANA

Tese apresentada ao curso de Doutorado do Programa de Pós Graduação em Química, Área de Concentração, Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química.

ORIENTADOR: LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

SANTA MARIA/RS, OUTUBRO DE 2015.

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova
a Tese de Doutorado

**ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, NÍQUEL E
VANÁDIO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) E SUA
RELAÇÃO COM OS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO**

elaborada por
Carla Simone Sant'Ana

Como requisito parcial para o grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Leni Figueiredo Mathias Leite, Dr^a. (UFRJ/COPPE)

Simone Stülp, Dr^a. (UNIVATES)

Marcelo Barcellos da Rosa, Dr. (UFSM)

Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 27 de outubro de 2015.

*“Ninguém é dono da sua felicidade, por isso não entregue sua alegria,
sua paz, sua vida nas mãos de ninguém, absolutamente ninguém.
Somos livres, não pertencemos a ninguém e não podemos querer
ser donos dos desejos, da vontade ou dos sonhos de quem quer que seja.
A razão da sua vida é você mesmo.
A tua paz interior é a tua meta de vida.
Pare de colocar sua felicidade cada dia mais distante de você...
Não coloque objetivos longe demais de suas mãos,
abraçe os que estão ao seu alcance hoje.
.....você é reflexo do que pensa diariamente.
Com um sorriso no rosto as pessoas terão as melhores impressões de você,
e você estará afirmando para você mesmo, que está "pronto" para ser feliz.
Trabalhe, trabalhe muito a seu favor.
Pare de esperar a felicidade sem esforços.
Pare de exigir das pessoas aquilo que nem você conquistou ainda.
Critique menos, trabalhe mais.
E, não se esqueça nunca de agradecer.
Agradeça tudo que está em sua vida nesse momento, inclusive a dor.
Nossa compreensão do universo, ainda é muito pequena para julgar
o que quer que seja na nossa vida.
Por fim, acredite que não estaremos sozinhos em nossas caminhadas,
um instante sequer...
...se nossos passos forem dados em busca de justiça e igualdade!!!
"A grandeza não consiste em receber honras, mas em merecê-las."
“Aristóteles”*

Dedico este trabalho a minha família.....

Em especial para minha mãe, Maria Lourdes Arnhold,
por seu apoio e incentivo durante todos estes anos.

Meu filho amado, Lucas,
obrigada pela sua compreensão
diante da minha ausência e pelo seu
amor que sempre me trouxe muita força.

E ao meu marido, Edgar,
pela compreensão e cumplicidade.

Sem vocês o caminho teria sido
muito mais difícil

.

Obrigada de coração por tudo!

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho, meus sinceros agradecimentos pela oportunidade, orientação, paciência e compreensão, e por todas as contribuições para a minha formação pessoal e profissional durante todos esses anos de convívio.

Ao Paulo Cícero do Nascimento, Profa. Dra. Denise Bohrer do Nascimento, Profa. Dra. Carine Viana e Prof. Dr. Marcelo Barcellos pela amizade.

A todos os colegas e amigos do LACHEM, pela convivência, pelo carinho, pela ajuda, pelo apoio e os momentos de descontração vividos durante todo esse período.

Gostaria de agradecer em especial aos meus colegas do prédio 17, Sandra, Luiz, Fabio, Chrys, Patricia e Valéria, pela amizade sincera e alegrias compartilhadas e a minha amiga de tantos anos, irmã de coração Paula Hamerski.

Ao meus irmãos, especialmente minha irmã Aline, minha melhor amiga, conselheira e “personal psicóloga”, pelo amor, paciência e apoio.

A todos os funcionários, colegas e professores que colaboraram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

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

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

À CAPES pela concessão da bolsa.

RESUMO

Tese de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, NÍQUEL E VANÁDIO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP) E SUA RELAÇÃO COM OS PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO

AUTOR: CARLA SIMONE SANT'ANA

ORIENTADOR: LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

Santa Maria, 27 de outubro de 2015.

A especiação de compostos sulfurados em CAP é de grande importância, uma vez que alguns desses compostos são responsáveis pela oxidação de ligantes asfálticos, modificando suas características químicas e físicas. Este trabalho tem como foco a especiação química de classes majoritárias de compostos sulfurados em amostras de CAP virgem e envelhecidas (métodos RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST) e suas respectivas frações maltênicas. A especiação das classes sulfuradas foi realizada pelo método adaptado de Payzant empregando reações de oxidação específicas e separações cromatográficas por adsorção em sílica. Os teores de sulfóxidos foram obtidos por FTIR, utilizando-se como padrão de sulfóxidos uma solução de referência de tetrametileno sulfóxido (TMSO) em diclorometano. As classes de compostos estudadas foram: sulfurados aromáticos/saturados, tiofenos, sulfetos alifáticos e sulfóxidos. Para isso, foram analisadas comparativamente 6 amostras de CAP virgem e envelhecidas em relação à distribuição dos compostos sulfurados nas três frações obtidas, onde foram analisados os teores de enxofre total a fim de se observar o comportamento dos compostos nessas frações nos diferentes processos de envelhecimento. Com base nesses resultados, observa-se que no processo de envelhecimento ocorrem mudanças estruturais envolvendo quebras de ligações em anéis tiofênicos e formação de novas classes de compostos sulfurados de maior peso molecular. Os

compostos de enxofre na forma de sulfóxidos apresentaram um aumento decorrente dos processos de envelhecimento para os envelhecimentos RTFOT e RTFOT/PAV. Também foram analisados os teores de Níquel e Vanádio nas diferentes amostras, em suas frações maltênicas e asfálticas por GFAAS, já que estes metais são envolvidos como coadjuvantes no processo de envelhecimento dos CAPs. A distribuição dos metais de Ni e V nas frações asfálticas e maltênicas sofreu uma diminuição nos teores destes metais decorrente das perdas por volatilização na forma de metaloporfirinas. Correlacionando-se as alterações químicas e físicas observadas em CAP, as variações nas propriedades viscoelásticas ($G^*/\sin\delta$) podem ser um reflexo das alterações que ocorrem nas frações tiofênicas; além disso, a variação no aumento da penetração pode estar relacionada com a variação do teor de asfaltenos e de compostos de caráter e básico, que também podem ser relacionados com as mudanças viscoelásticas dos CAPs. Com base nos resultados obtidos, esse trabalho buscou responder a 6 perguntas principais e norteadoras da tese apresentada: (1) que transformações ocorrem na especiação de compostos de enxofre com o envelhecimento de CAP em curto prazo, longo prazo e sob ação da radiação UV?; (2) qual a classe majoritária de compostos de enxofre em CAP e como esta se altera com o envelhecimento?; (3) que transformações ocorrem nos metais níquel e vanádio com o envelhecimento de CAP em curto prazo, longo prazo e sob ação da radiação UV?; (4) os processos de envelhecimento forçado de CAP (RTFOT, PAV e SUNTEST) conduzem a transformações químicas diferentes em asfaltenos e maltenos?; (5) quais as correlações existentes entre as transformações químicas e físicas em CAP, a partir da especiação química e da reologia após o envelhecimento?; (6) é possível estabelecer alguma ordem de reatividade química para o CAP com base na especiação química e na reologia após o envelhecimento?

Palavras-chave: enxofre, CAP, sulfóxidos, vanádio, níquel, envelhecimento.

ABSTRACT

Doctoral Thesis in Chemistry
Postgraduado in Chemistry
Federal University of Santa Maria

SPECIATION OF SULPHUR, NICKEL AND VANADIUM COMPOUNDS IN PETROLEUM ASPHALT CEMENT (CAP) AND ITS RELATIONSHIP WITH AGING PROCESS

AUTHOR: CARLA SIMONE SANT'ANA

ADVISOR: LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

Santa Maria, October 27th, 2015

The speciation of sulfur compounds in CAP is very important, considering that these compounds are responsible for oxidation processes in asphalt binders, modifying their chemical and physical characteristics. The aim of this work was focused on chemical speciation of sulfur compounds in virgin and aged CAP samples (methods RTFOT, RTFOT/PAV, and RTFOT/SUNTEST) and their maltenic fractions. The separation of sulfur classes were carried out using the method developed by Payzant, which employs specific oxidation reactions and chromatographic separation on silica columns. The studied sulfur compound classes were the following: aromatic/saturated sulfur, aliphatic sulfides, thiophenes and sulfoxides. For this purpose, 6 samples were comparatively analyzed in virgin and aged CAP regarding the distribution of sulfur compounds in the three obtained fractions, where total sulfur was determined in order to observe the compounds behavior in the fractions after different aging processes. After speciation of the compounds, it was observed that the aging process occurs with structural changes in CAP, which involved the break and opening of thiophenic rings and the consequent formation of new S-compounds of high molecular weight. Sulfur compounds in form of sulfoxides increased after aging by RTFOT and

RTFOT/PAV. Nickel and vanadium were also analyzed in the studied samples by GFAAS (maltenic and asphaltenic fractions), since these species are involved in the aging process in CAP. The distribution of Ni and V in asphaltenic and maltenic fractions showed a diminishing of contents of the metals due to the lost by volatilization as metalloporphyrins. Correlating the chemical and physical changes observed in CAP, the variation in viscoelastic properties ($G^*/\sin\delta$) may be a reflect of alterations in thiophenic fractions; additionally, variations in the penetration point may be related with the variation in asphaltenes and sulfur compounds of acid/basic characters, what may also be related to the viscoelastic changes in CAP. Based on the obtained results, this work aimed to answer 6 main guiding questions of the thesis: (1) which transformations occur in the speciation of sulfur compounds with the CAP aging after short-term, long-term and UV radiation processes?; (2) what is the major class of sulfur compounds in CAP and how it changes with the aging process?; (3) which transformations occur in the metals nickel and vanadium with CAP aging after short-term, long-term and UV radiation processes?; (4) the forced aging processes for CAP (RTFOT, PAV and SUNTEST) lead to different chemical transformations in asphaltenes and maltenes?; (5) what are the correlations existing between the chemical and physical changes in CAP, from the chemical speciation and rheology after aging process?; (6) is it possible to establish some chemical reactivity order for CAP based on the chemical speciation and rheology after aging process?

Keywords: sulfur, asphalt cement, vanadium, nickel, aging.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática de um reservatório de petróleo e sua formação geológica (Teixeira, 2003).....	24
Figura 2: Fotos ilustrativas de lagos de cimento asfáltico natural.....	29
Figura 3: Esquema de produção de asfalto em um estágio. Fonte: BERNUCCI, 2010	31
Figura 4: Esquema de produção de asfalto em dois estágios. Fonte: BERNUCCI, 2010	32
Figura 5: Esquema de produção de asfalto em dois estágios mais processo de desasfaltação. Fonte: BERNUCCI, 2010.....	33
Figura 6: Modelo de micelas de YEN (1961).	35
Figura 7: Representação esquemática do CAP de comportamento SOL e GEL. Fonte: SHELL, 2003.	37
Figura 8: Modelo de estrutura do asfalto proposto por SHRP (apud BERNUCCI, 2010).....	38
Figura 9: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalteno, segundo o modelo de Yen (1961)..	41
Figura 10: Estruturas representativas de maltenos (saturados, aromáticos e resinas) e asfaltenos. Fonte: MASSON, 2001.....	42
Figura 11: Estruturas ilustrativas de compostos de enxofre presentes em CAPs.....	43
Figura 12: Porfirinas de V: a) DPEP e b) ETIO. Fonte: PETERS, 2004.....	46
Figura 13: Modelos de estruturas de complexos porfirínicos (A) e não-porfiníricos (B) de vanádio.	48
Figura 14: Modelo cromatograma Permeação em Gel (GUARÇONI, 1996).....	53
Figura 15: Ilustração esquemática de colunas utilizadas no processo de separação segundo GREEN (1984).	56
Figura 16: Espectro de FTIR típico de um ligante asfáltico e índices estruturais. Fonte SILVA, 2005.	57
Figura 17: Índice de envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e utilização do pavimento. (WHITEOAK, 1990).	58
Figura 18: Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).	62
Figura 19: Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a longo prazo (PAV).....	63
Figura 20: Simulador de envelhecimento UV geralmente adaptado para o uso em asfaltos.	64
Figura 21: Fluxograma detalhado do fracionamento dos CAPs em Asfaltenos e Maltenos.	77
Figura 22: Fotos das colunas cromatográficas utilizadas para o método de obtenção das frações.	79
Figura 23: Foto do rotaevaporador e sistema de refluxo em óleo.	79
Figura 24: Etapa 1 -Oxidação dos sulfetos e sulfóxidos com periodato de tetrabutylamônio.	80
Figura 25: Etapa 2 - Oxidação dos sulfetos a sulfonas com ácido m-cloroperbenzóico	80
Figura 26: Etapa 3 - Redução das sulfonas com LiAlH ₄ , para obtenção dos compostos tiofênicos.	81
Figura 27: Etapa 4 - Redução dos sulfóxidos com LiAlH ₄ , para a obtenção dos sulfetos alifáticos..	81
Figura 28: Fluxograma resumido do método gravimétrico adaptado de PAYZANT para CAPs.	82
Figura 29: Espectro IR do padrão de sulfóxidos TMSO (em diclorometano).	84
Figura 30: Espectro IR de uma amostra de CAP (em diclorometano).....	85
Figura 31: Curva analítica com o padrão TMSO, nas faixas de concentração de 0,20 a 2,0 g.L ⁻¹ , sua equação da reta e R ²	86
Figura 32: Gráficos comparativos das médias das frações de Asfaltenos e Maltenos, no grupo de 6 amostras de CAP Virgem e envelhecidas pelos métodos RTFOT.....	90

Figura 33: Gráficos comparativos das médias das frações de Asfaltenos e Maltenos, no grupo de 6 amostras de CAP envelhecidas pelos métodos combinados, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.	90
Figura 34: Distribuição gravimétrica do percentual das frações de compostos sulfurados aromáticos/saturados, tiofênicos e sulfetos alifáticos em 21 amostras de CAP virgem.	93
Figura 35: Gráficos comparativos da distribuição gravimétrica em compostos Sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, em um grupo de 6 amostras de CAP bruto virgem e envelhecidas pelo método RTFOT.....	94
Figura 36: : Gráficos comparativos da distribuição gravimétrica em compostos sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Alifáticos, em um grupo de 6 amostras de CAP envelhecidas pelo método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.....	94
Figura 37: Média da distribuição de compostos sulfetos Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e sulfetos Alifáticos, na fração maltênica de 6 amostras de CAP virgem e envelhecidas pelo método RTFOT	98
Figura 38: Média da distribuição de compostos sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, na fração maltênica de 6 amostras de CAP envelhecidas pelo método combinado, RTFOT+PAV, RTFOT+SUNTEST.	98
Figura 39: Distribuição de enxofre total das 23 amostras em relação às faixas de concentração.	100
Figura 40: Possível rota reacional da conversão dos anéis tiofênicos em compostos aromáticos e alifáticos, após processos de envelhecimento dos CAPs.	103
Figura 41: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticas, do grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas pelo método RTFOT.	104
Figura 42: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticas, do grupo de 6 amostras envelhecidas pelo método combinado RTFOT+ PAV e RTFOT+ SUNTEST.....	104
Figura 43: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticas, da fração maltênica do grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas pelo método RTFOT.	108
Figura 44: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticas, da fração maltênica do grupo de 6 amostras envelhecidas pelo método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST	108
Figura 45: Percentual de sulfóxidos presentes no grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas pelos métodos RTFOT, RTFOT+PAV e SUNTEST.	110
Figura 46: Variação de sulfóxidos (valores absolutos) nas amostras de CAP envelhecidas pelo método RTFOT e método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST em relação ao CAP virgem.	111
Figura 47: Concentração de Ni Total em amostras virgens e envelhecidas por RTFOT e RTFOT+PAV.	112
Figura 48: Média de Ni após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.....	113
Figura 49: Distribuição de Ni nas frações asfaltênica e maltênica de CAP virgem em comparação com os teores de Ni total.	113
Figura 50: Média de Ni na fração Asfaltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.	114
Figura 51: Média de Ni na fração Maltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.	114

Figura 52: Concentração de V Total em amostras virgens e envelhecidas por RTFOT e RTFOT+PAV.	115
Figura 53: Média de V após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.....	116
Figura 54: Distribuição de V nas frações asfáltica e maltênica de CAP virgem em comparação com os teores de V total.	116
Figura 55: Média de V na fração Asfáltica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.	117
Figura 56: Média de V na fração Maltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.	117
Figura 57: Comparativo das concentrações de Vanádio antes e após a amostra ser submetida à temperatura de 100°C por 32, 70 e 92 min.	121
Figura 58: Comparativo das concentrações de Níquel antes e após a amostra ser submetida à temperatura de 100°C por 32, 70 e 92 min.	121
Figura 59: Estruturas de petroporfirinas de Vanádio e Níquel (FILBY, 1994).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Frações Típicas do petróleo. (THOMAS, 2001; GUARÇONI, 2009).....	25
Tabela 2: Constituição do petróleo. (SHREVE, 1977; SPEIGHT, 2001)	26
Tabela 3: Composição química típica do petróleo (THOMAS, 2001).....	27
Tabela 4: Especificação brasileira (NORMA DNIT 095/2006) para Cimento Asfáltico de Petróleo – CAP	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5: Descrição do programa de temperatura para determinação de Ni por GFAAS e parâmetros de validação do método.....	87
Tabela 6: Descrição do programa de temperatura para determinação de V por GFAAS e parâmetros de validação do método.....	88
Tabela 7: : Variação do percentual de Asfaltenos (Asfat.) e Maltenos (Malt.) no grupo de 6 amostras envelhecidas pelos métodos RTFOT, PAV e SUNTEST em relação ao CAP Virgem.	91
Tabela 8: Percentual de recuperações do método gravimétrico do grupo de 6 amostras de CAP bruto Virgem e envelhecidas pelos métodos RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.	95
Tabela 9: Percentual de recuperações do método gravimétrico do grupo de 6 amostras das frações Maltênicas dos CAP bruto Virgem e envelhecidas pelos métodos RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.....	97
Tabela 10: Determinação de enxofre total em 17 amostras de CAPs, em diferentes laboratórios.	101
Tabela 11: Variação do Percentual de Enxofre nas diferentes frações das amostras de CAP envelhecidas pelo método RTFOT e método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST em relação ao CAP virgem	106
Tabela 12: Concentração de Níquel e Vanádio para 23 amostras de CAP e a razão entre as concentrações de V/N com sua indicação de origem e formação geológica.	119
Tabela 13: Variação percentual de Ni e V em amostras envelhecidas por RTFOT, PAV e SUNTEST em relação a amostras virgens nas frações Asphaltênicas e Maltênicas.....	123
Tabela 14: Variação percentual dos parâmetros químicos e reológicos do grupo de 6 amostras em estudo após RTFOT, em relação ao CAP virgem.	125
Tabela 15: Percentual de variação das propriedades químicas e físicas de um grupo de 5 amostras de CAP após RTFOT em relação ao CAP virgem e sua classificação.....	126

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
DPEP	Deoxifloeritroetioporfirina
ETIO	Etioporfirina
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite ...
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IEC	Cromatografia de Troca de Íons
LCPC	Laboratório Central de Pontes e Estradas
NIELC	Cromatografia Líquida de Troca-Iônica em Meio Não-Aquoso
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
PAV	<i>Pressure Aging Pav</i>
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
QAV	Querosene de Aviação
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SHRP	Strategic Highway Research Program
SUNTEST	Envelhecimento de radiação UV
TMSO	Tetrametileno Sulfóxido
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	19
2.0	OBJETIVOS	22
2.2	Objetivos Específicos.....	22
3.0	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	Petróleo	23
3.2	Cimento Asfáltico (CA).....	28
3.2.1	Composição química dos CAPs.....	34
3.2.2	Asfaltenos e Maltenos.....	38
3.3	Compostos de enxofre.....	42
3.4	Metais pesados em CAP (Ni e V).....	45
3.5	Fracionamento químico dos CAPs	50
3.5.1	Especiação de Enxofre em CAPs.....	54
3.6	Envelhecimento dos CAPs.....	57
3.6.1	Envelhecimento do CAP a curto prazo	61
3.6.2	Envelhecimento do CAP a longo prazo.....	62
3.6.3	Envelhecimento do CAP por radiação UV	63
3.6.4	Aspectos Reológicos dos CAPs.	65
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1	Instrumentação.....	71
4.2	Reagentes e Soluções	71
4.3	Amostras e tipos de envelhecimento	72
4.3.1	Envelhecimento do CAP a curto prazo (RTFOT)	73
4.3.2	Envelhecimento do CAP a longo prazo (PAV).....	73
4.3.3	Envelhecimento do CAP por ação da radiação UV (longo prazo)	74
4.4	Fracionamento dos CAPs	74
4.4.1	Separação dos CAPs em Maltenos e Asfaltenos	75
4.4.1.1	Especiação dos CAPs em compostos Sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofenos e Sulfetos Alifáticos.....	77
4.5	Análise de Enxofre total nas frações dos compostos Sulfurados Aromáticos e Saturados, Tiofenos e Sulfetos Alifáticos	83
4.6	Determinação de Sulfóxidos	83

4.7	Determinação de Níquel e Vanádio.....	86
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
5.1	Fracionamento dos CAPs para caracterização química.....	89
5.1.1	Separação de Asfaltenos e Maltenos	89
5.1.2	Separação de compostos Sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos.....	92
5.2	Análise de Enxofre total para estudos de especiação em CAP.....	99
5.3	Especiação de enxofre em CAP.....	102
5.4	Determinação de Sulfóxidos.....	109
5.5	Determinação de Níquel e Vanádio.....	111
5.5.1	Níquel em CAPs	111
5.5.2	Vanádio em CAPs.....	115
5.5.3	Visão Geral da Especiação de Níquel e Vanádio em CAPs	118
5.6	Correlação entre os dados obtidos após envelhecimento RTFOT dos CAPs e suas transformações reológicas.....	124
6.0	CONCLUSÃO	128
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

1.0 INTRODUÇÃO

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é uma matriz de grande complexidade do ponto de vista analítico, já que sua composição química é dependente da origem do petróleo e dos processos envolvidos no seu refinamento. (SILVA, 2005). Atualmente, verifica-se uma ampla aplicação de asfaltos em diversos setores da indústria, sendo importante sua caracterização química e física com o intuito de melhorar suas características de durabilidade, melhorando sua eficiência e vida útil (SPEIGHT, 2001). Para isso, metodologias analíticas empregadas para o estudo e fracionamento de cimento asfáltico (CAP) são baseadas geralmente na separação química de compostos com diferentes pesos moleculares ou grupos funcionais (MICHALICA, 2008). A separação e classificação da matriz asfáltica de acordo com grupos funcionais permite, ainda, uma caracterização subsequente de seus componentes. Assim, esses métodos permitem o estudo da influência de diferentes tipos de moléculas nas suas propriedades químicas e físicas e, além disso, de como os CAP diferenciam-se quimicamente uns dos outros (MICHALICA, 2008 e GUARÇONI, 1996).

Os heteroátomos presentes em cimento asfáltico são frequentemente associados a grupos funcionais, os quais interagem com grupos polares e influenciam fortemente nas propriedades do asfalto (CARVALHO, 2015). Assim, elementos como enxofre, nitrogênio, níquel e vanádio estão diretamente relacionados aos processos de envelhecimento oxidativo do CAP, uma vez que a incorporação de oxigênio na matriz asfáltica é muito mais rápida em compostos que contêm esses elementos, o que conduz ainda a associações intra- e intermoleculares envolvendo pontes de hidrogênio (PAGE, 1985 e MOSCHOPEDIS, 1975). Embora exista uma grande variedade de compostos de enxofre, algumas espécies ocorrem preferencialmente em CAP, tais como sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos, compostos heterocíclicos (tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos) e seus derivados alquilados, além de compostos contendo nitrogênio e oxigênio associados. Neste contexto, o desenvolvimento de metodologias capazes de simular em curto espaço de tempo os diferentes processos de envelhecimento que o CAP sofre desde a

sua aplicação até os danos causados durante sua vida útil nas rodovias são de grande importância em estudos que visam caracterizar quimicamente os CAPs. Além disso, os processos de envelhecimento são responsáveis por alterações estruturais na matriz asfáltica que se refletem diretamente na durabilidade do pavimento, causando perdas econômicas devido à deterioração prematura de suas camadas (SPEIGHT, 2001 e GUARÇONI, 1996).

A análise de CAPs brasileiros e sua composição química é ainda pouco explorada em termos de compostos de enxofre e menos ainda em relação aos processos de envelhecimento. No entanto, o conhecimento em torno das mudanças químicas que ocorrem no processo de envelhecimento, a elucidação de possíveis rotas mecanísticas e marcadores destes processos podem auxiliar no desenvolvimento de modificadores e aditivos capazes de retardar ou diminuir os efeitos causados pelo envelhecimento oxidativo, aumentando sua qualidade e vida útil.

Esta tese tem como objetivo principal a especiação de classes majoritárias de compostos sulfurados, por estes estarem diretamente relacionados aos processos de envelhecimento de asfaltos. As classes em estudo são os compostos sulfurados Aromáticos e Saturados, Tiofenos, Sulfetos Alifáticos e Sulfóxidos. Também são analisados os teores de Vanádio e Níquel nas diferentes amostras de CAP, já que estes metais estão envolvidos no processo de envelhecimento do asfalto. A especiação desses grupos e elementos foi realizada comparativamente em amostras de CAP virgem e submetidos a três diferentes tipos de envelhecimento, bem como em suas respectivas frações maltênicas e asfálticas. Dessa forma, foi possível se fazer um estudo comparativo e observar as transformações químicas que ocorrem nos diferentes processos oxidativos em CAP. Por fim, a partir dos resultados de especiação química obtidos, se buscou estabelecer algumas correlações com parâmetros reológicos para o mesmo grupo de amostras, visando traçar um cenário mais amplo em torno das características químicas e físicas dos CAPs durante os processos de envelhecimento.

Dentro do contexto da tese apresentada, as seguintes perguntas de caráter científico podem ser colocadas inicialmente:

- 1) Que transformações ocorrem na especiação de compostos de enxofre com o envelhecimento de CAP em curto prazo, longo prazo e sob ação da radiação UV ?
- 2) Qual a classe majoritária de compostos de enxofre em CAP e como esta se altera com o envelhecimento ?
- 3) Que transformações ocorrem nos metais níquel e vanádio com o envelhecimento de CAP em curto prazo, longo prazo e sob ação da radiação UV ?
- 4) Os processos de envelhecimento forçado de CAP (RTFOT, PAV e SUNTEST) conduzem a transformações químicas diferentes em asfaltenos e maltenos ?
- 5) Quais as correlações existentes entre as transformações químicas e físicas em CAP, a partir da especiação química e da reologia após o envelhecimento ?
- 6) É possível estabelecer alguma ordem de reatividade química para o CAP com base na especiação química e na reologia após o envelhecimento ?

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar os processos de envelhecimento de CAPs causados pela ação do oxigênio, temperatura, pressão e radiação ultravioleta e suas transformações químicas envolvendo compostos de enxofre, níquel e vanádio, bem como relacionar essas transformações com suas principais propriedades reológicas.

2.2 Objetivos Específicos

1. Fazer a especiação de compostos sulfurados Saturados/Aromáticos, Sulfetos Alifáticos e Tiofenos por cromatografia de adsorção e reações redox em amostras de CAP virgem e envelhecido.
2. Estudar a especiação dos compostos de enxofre nas frações maltênicas de amostras de CAP virgem e envelhecido.
3. Estudar os teores de enxofre em cada uma das frações obtidas e fazer uma correlação entre as alterações ocorridas nessas frações decorrentes dos diferentes processos de envelhecimento dos CAPs.
4. Estudar a variação dos teores de sulfóxidos presentes nas amostras virgens e envelhecidas por FTIR e observar o comportamento destes grupos funcionais nas amostras envelhecidas.
5. Estudar os teores de Níquel e Vanádio em amostras de CAP e em suas frações maltênicas e asfaltênicas, a fim de quantificar os níveis desses metais e observar possíveis migrações que possam ocorrer no processo de envelhecimento entre as 2 frações.
6. Estabelecer as correlações existentes entre as transformações químicas e físicas em CAP, a partir da especiação química e parâmetros reológicos.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Petróleo

Os registros da descoberta e aplicação do petróleo e seus derivados na vida humana remontam aos tempos bíblicos, onde seu uso é relatado desde a antiga Babilônia, onde os tijolos eram assentados com asfalto e o betume utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usavam na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto os gregos e romanos o utilizavam para fins bélicos onde embebiam lanças incendiárias com betume. Outras civilizações antigas como os Incas e Maias também estavam familiarizados com o petróleo e o utilizavam para diversos fins (THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2006; CANUTO, 2002).

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e orgânica comprovada pela presença de hormônios de origem vegetal e animal, bem como de produtos específicos do metabolismo de seres vivos. A decomposição destes seres na ausência de oxigênio formam uma mistura complexa predominantemente composta por hidrocarbonetos (~90% de sua composição) com os mais diferentes pontos de ebulição, contendo ainda pequenas quantidades de compostos orgânicos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, organometálicos, água, sais, minerais e areia, que são considerados como impurezas. Suas frações mais leves formam os gases e as frações pesadas o óleo cru, sendo que a distribuição percentual desses hidrocarbonetos define os diversos tipos de petróleo existentes no mundo. (GUARÇONI, 2009; SPEIGHT, 2006; SPEIGHT, 2001; TEIXEIRA, 2003).

No oceano, toda essa matéria orgânica forma o que se chama de rocha sedimentar. Neste local só existe a ação de bactérias anaeróbias, que possibilitam, como catalisadores diversas reações químicas que formam um líquido que se aloja no interior das rochas sedimentares, o petróleo. Outro fator fundamental para a formação do líquido é a ação da pressão e da temperatura no ambiente oceânico, que deve ocorrer por milhares de anos. De forma resumida pode-se descrever a formação do petróleo como um conjunto de

movimentações, desde a sua origem até à formação de reservatórios, a que se dá o nome de migrações que ocorrem em duas etapas onde o processo encontra-se ilustrado na figura 1.

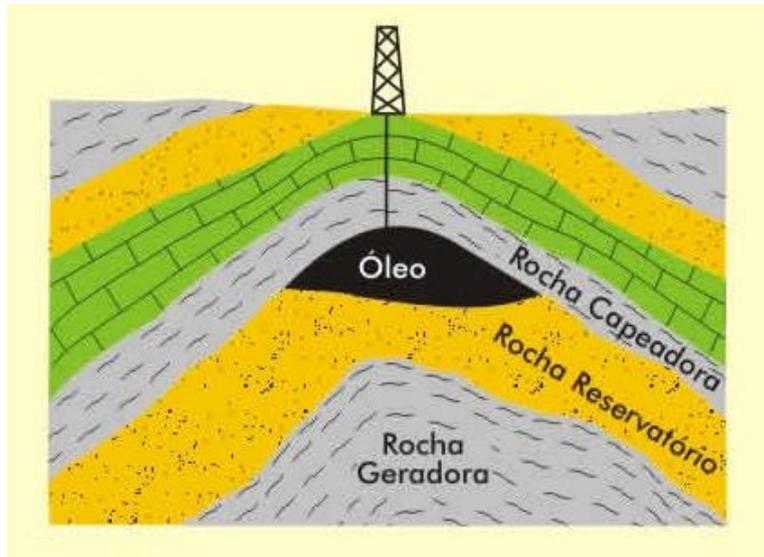


Figura 1: Ilustração esquemática de um reservatório de petróleo e sua formação geológica (Teixeira, 2003).

- Migração primária: A rocha-mãe é uma rocha sedimentar na qual se dá a transformação da matéria orgânica. Com o aumento da pressão e fratura da rocha-mãe, o petróleo flui para as formações geológicas superiores. Chama-se a isto migração primária. Após a saída do petróleo e consequente diminuição da pressão da rocha-mãe, as fraturas são novamente fechadas.

- Migração secundária: Após a migração primária, o petróleo movimenta-se através de formações permeáveis até encontrar uma formação impermeável ou armadilha. A esta movimentação dá-se o nome de migração secundária.

A armadilha consiste na presença de uma camada rochosa selante de baixa permeabilidade que impede migração de petróleo até à superfície, sobreposta a uma rocha reservatório que pode ou não conter acumulação de petróleo. As armadilhas podem ser classificadas como estruturais ou estratigráficas. As armadilhas estruturais são originadas por deformação estrutural da litologia, enquanto que as armadilhas estratigráficas são causadas por uma alteração de litologia em que rochas selantes, tais como o xisto, se

depositam sobre a rocha reservatório (TEIXEIRA, 2003; CANUTO, 2002; SPEIGHT, 2006).

O petróleo é formado por centenas de compostos químicos e separá-los em componentes puros é praticamente impossível. O petróleo é separado em frações típicas, de acordo com a faixa de ebulição dos compostos, como apresentados na tabela 1:

Tabela 1: Frações Típicas do petróleo. (THOMAS, 2001; GUARÇONI, 2009).

Fração	Composição	Temperatura de ebulição °C	de Usos
GN (gás natural)	C ₁ e C ₂	40	Gás combustível.
GLP (gás liquefeito de petróleo)	C ₃ a C ₅	40	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Nafta	C ₆ a C ₁₀	40 a 180	Solventes, gasolina.
Querosene	C ₁₁ a C ₁₂	180 a 230	Iluminação, combustível aviões a jato.
Gasóleo leve	C ₁₃ a C ₁₇	230 a 300	Óleo diesel, fornos.
Gasóleo Pesado	C ₁₈ a C ₂₅	300 a 400	óleos lubrificantes, óleos combustíveis, parafinas.
Lubrificantes	C ₂₆ – C ₃₈	400 a 520	Óleos lubrificantes
Resíduo	C ₃₈₊		Asfalto, piche, impermeabilizantes

O petróleo pode ser agrupado em três classes químicas básicas: parafínicas, naftênicas e aromáticas. A maioria dos óleos crus compõe-se de misturas dessas três classes em proporções variáveis, sendo pouco provável a existência de matrizes de diferentes origens com a mesma composição química. (SPEIGHT, 2001; GUARÇONI, 2009)

Em geral, o petróleo cru apresenta uma composição que varia de acordo com sua procedência. A tabela 2 amostra os principais constituintes e suas respectivas porcentagens (massa/massa):

Tabela 2: Constituição do petróleo. (SHREVE, 1977; SPEIGHT, 2001)

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

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo cru mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio que, de acordo com sua estrutura, podem ser classificados em saturados, insaturados e aromáticos (THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2006).

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo, formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftênicos). Parafinas normais e ramificadas são encontradas como moléculas de 2 a 45 átomos de carbono e representam cerca de 15 a 20% do petróleo, podendo variar de 3 a 35%. Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os compostos benzênicos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados. A composição química típica de um asfalto pode ser vista na tabela 3 (THOMAS, 2001).

Tabela 3: Composição química típica do petróleo (THOMAS, 2001)

Composição	Proporção (%)
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

A quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos é característica de cada tipo de petróleo.

Além da fração predominante de hidrocarbonetos, o petróleo apresenta uma quantidade apreciável de constituintes que possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Estes constituintes são considerados impurezas e podem aparecer em toda a faixa de ebulição do petróleo, no entanto, tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001).

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo e sua concentração média é de 0,65% em peso, em uma faixa de 0,2 a 4%. O enxofre está presente no petróleo em forma de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono e sulfeto de carbonila (THOMAS, 2001). Estes compostos estão presentes em todos os tipos de petróleo, no entanto, geralmente quanto maior a densidade do petróleo maior será seu teor de enxofre. Os compostos sulfurados em altas concentrações não são desejáveis, pois além de serem responsáveis pela corrosão dos produtos de petróleo, contaminam os catalisadores utilizados nos processos de transformação, determinam a cor e cheiro dos produtos finais e agem aumentando a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões). Também são tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases poluentes atmosféricos, os quais formam em meio aquoso H_2SO_4 e H_2SO_3 (THOMAS, 2001).

Já os metais podem ser encontrados na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, que podem ser removidos através de processos de dessalgação e na forma de compostos organometálicos complexos que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre,

chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, sódio, níquel e vanádio, sendo os dois últimos de maior incidência. Os teores variam de 1 a 1200 ppm (THOMAS, 2001; GUARÇINI, 2009; SPEIGHT, 2006).

O petróleo ainda pode ser classificado de acordo com seus constituintes. Essa classificação é de grande interesse desde os geoquímicos até os refinadores. Os primeiros visam caracterizar o óleo para relacioná-lo à rocha-mãe e medir o seu grau de degradação, e os refinadores procuram saber a quantidade das diversas frações que podem ser obtidas assim como sua composição e suas propriedades físicas. Tais informações são importantes, pois: os óleos parafínicos são excelentes para a produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas; os óleos naftênicos produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes; enquanto que os óleos aromáticos são mais indicados para a produção de gasolina, solventes e asfalto (THOMAS, 2001; GUARÇONI, 2009).

3.2 Cimento Asfáltico (CA)

A palavra "asfalto" se originou do termo Acádio "asphaltu" ou "sphallo" que significa esparramar. O asfalto ou betume, como é conhecido pela terminologia européia, é uma mistura de hidrocarbonetos que pode ser extraída da natureza em lagos naturais, rochas asfálticas ou por processo de refino do petróleo. O asfalto, ou cimento asfáltico (CA), é um material aglutinante, de consistência variável, de cor pardo escuro ou negra, cujo principal componente é o betume (SHREVE, 1977; LUCENA, 2005; BERNUCCI, 2010).

O cimento asfáltico natural, é provenientes de "lagos" formados a partir de depósito de petróleo que migraram para a superfície, que após processos naturais de perda e volatilização de outras frações resulta em um material betuminoso. Estas foram as primeiras e únicas fontes de asfalto para os vários usos nos últimos 5.000 anos. A partir do século XX, o domínio das técnicas de exploração de petróleo em profundidade e posterior refino tornaram a utilização dos asfaltos naturais restrita. (BERNUCCI, 2010)

As mais famosas ocorrências de cimento asfáltico natural estão nos Lago de Trinidad, Tobago e Guanoco, como pode ser visto na figura 2, ou podem aparecer impregnando rochas denominadas asfálticas. No entanto por apresentarem impurezas minerais da ordem de 35 a 40%, são considerados CA duros (PETERSEN, 2009).



Figura 2: Fotos ilustrativas de lagos de cimento asfáltico natural.

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), que é a denominação dada ao asfalto que atende às especificações para a pavimentação, é um produto semi-sólido em baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas (BERNUCCI, 2010). O CAP é o produto obtido da destilação do petróleo no qual são separadas todas as frações leves através de vaporização, fracionamento e condensação do petróleo, contendo no mínimo 99,5% de betume. (RAHIMI, 2006).

O CAP pode ser produzido de diversas maneiras e sua composição química depende do tipo de petróleo e do processo de refino. Os petróleos utilizados para a produção de asfalto são os de base naftênica, que possuem alto teor de resíduos e são destilados em apenas um estágio, e os de base intermediária, que sofrem destilação em dois estágios, um a pressão atmosférica e outro a vácuo (LEITE, 1990).

O CAP é um material termossensível, cuja consistência varia significativamente com a temperatura. É utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis. Como aglutinante proporciona forte união dos agregados, sendo capaz de resistir à ação

mecânica das cargas dos veículos. Por ser impermeabilizante fornece vedação eficaz contra a penetração da água de chuva às camadas estruturais do pavimento (BERNUCCI, 2010).

Os petróleos distinguem-se pela maior ou menor presença de CAP em sua composição. Petróleos venezuelanos, como o Boscan, Bachaquero, Lagunillas e Tia Juana, são reconhecidos mundialmente como os de melhor qualidade para a produção de CAP para pavimentação (SHELL, 2003).

Atualmente no Brasil existem CAPs com qualidade semelhante ao Bachaquero que são utilizados para a produção de asfalto como o de Fazenda Alegre. No Brasil e em outros países são raras as plantas de produção de asfalto a partir de um único petróleo, sendo mais comuns unidades de refino que produzem asfalto a partir da mistura de diversos petróleos (BERNUCCI, 2010; SHELL, 2003).

Segundo GUARÇONI 1996, no Brasil a maioria das refinarias operam com os mais variados tipos de óleos crus disponíveis, sendo que para isso deve-se empregar distintos processos nas unidades refinadoras:

- Se o rendimento em asfalto for alto (cru de base naftênica), basta o estágio de destilação a vácuo no processo de refino;
- Se o rendimento em asfalto for médio (cru de base intermediária), o processo é o de destilação em dois estágios: pressão atmosférica e vácuo;
- Se o rendimento em asfalto for baixo (petróleos leves), além da destilação em dois estágios, inclui-se o processo de desasfaltação a propano.

Nos dois últimos processamentos, obtém-se asfaltos muito duros, necessitando de adição de outras frações do próprio refino para transformá-lo num produto que atenda às especificações brasileiras no tocante às características físicas, o que não exclui uma variação na sua constituição química, devido ao sensível desequilíbrio da estabilidade coloidal do asfalto (SHELL, 2003; WHITEOAK, 1990).

Dos processos apresentados o mais utilizado é o da destilação em duas etapas, pois produz o asfalto normalmente sem a necessidade de instalações especiais e permite o uso de um maior número de tipos de petróleo, consistindo, basicamente, de uma separação física dos vários

constituintes do petróleo pela diferença entre seus pontos de ebulição e de condensação (BERNUCCI, 2010).

Nas figuras 3, 4 e 5 podem ser vistos os esquemas simplificados dos processos de produção citados acima respectivamente:

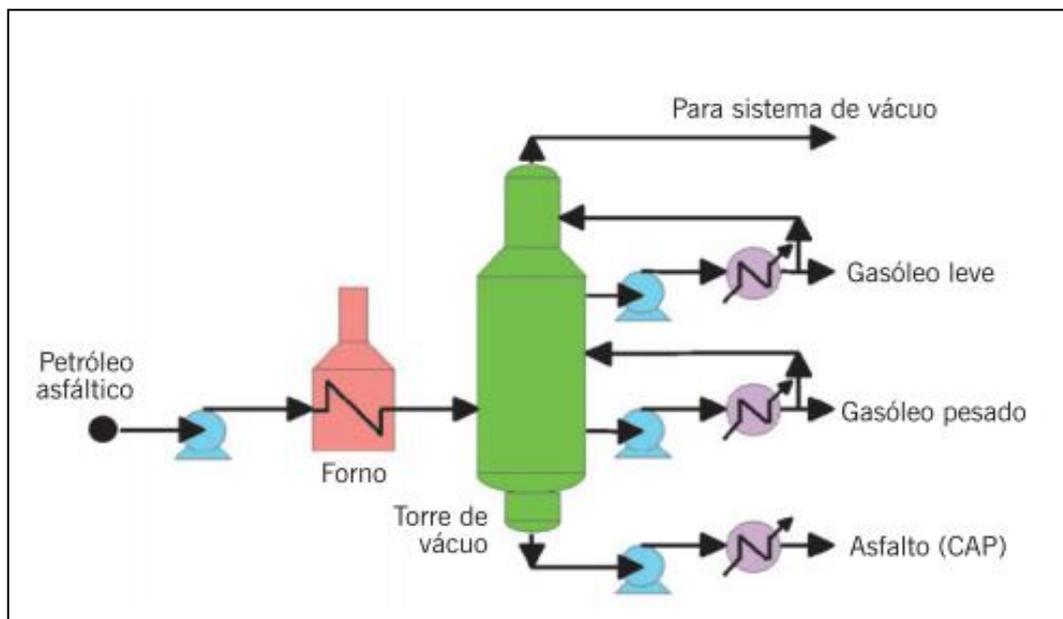


Figura 3: Esquema de produção de asfalto em um estágio. Fonte: BERNUCCI, 2010

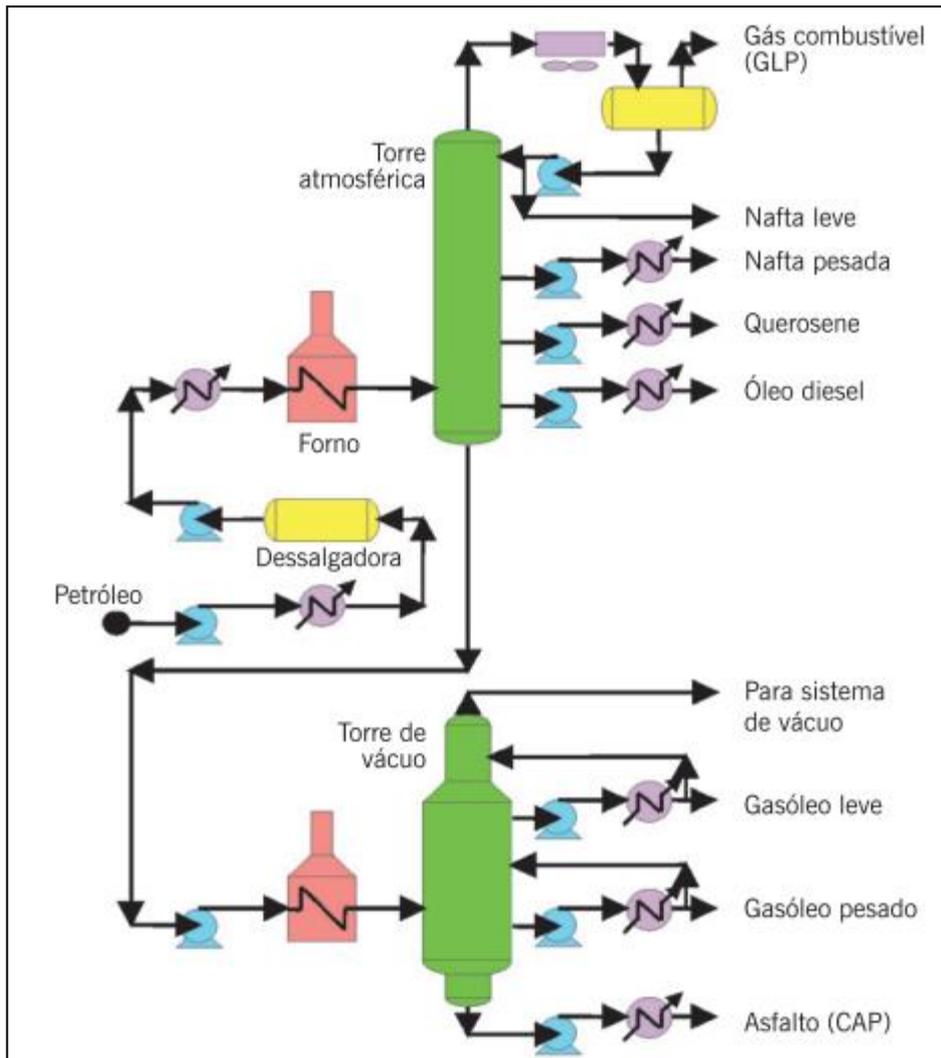


Figura 4: Esquema de produção de asfalto em dois estágios. Fonte: BERNUCCI, 2010

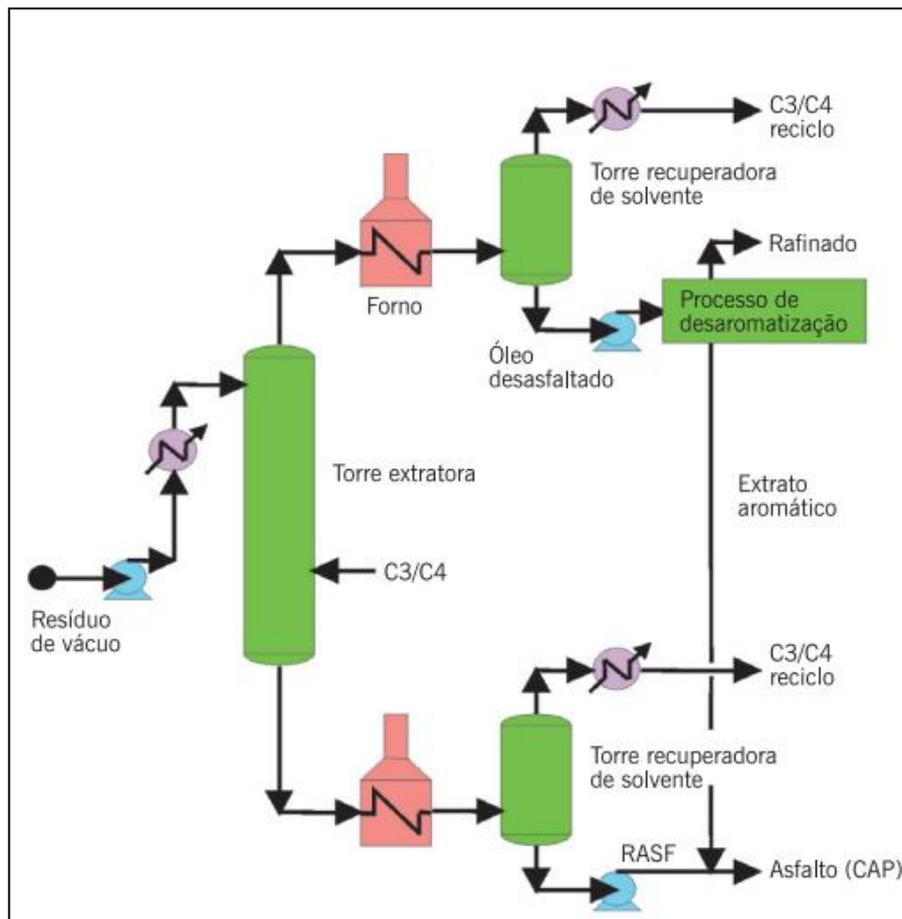


Figura 5: Esquema de produção de asfalto em dois estágios mais processo de desasfaltação. Fonte: BERNUCCI, 2010

Segundo LEITE (1999) os tipos de asfalto existentes no mercado brasileiros são denominados:

- a) Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP);
- b) Asfaltos Diluídos (ADP);
- c) Asfaltos Emulsionados (EAP);
- d) Asfaltos Oxidados ou Soprados;
- f) Agentes Rejuvenecedores (AR) e (ARE).
- g) Asfaltos Modificados por Polímero – AMP ou por Borracha de Pneus – AMB .

O asfalto é muito utilizado em aplicações diversificadas, desde a agricultura até a indústria. O uso em pavimentação, sobretudo, é um dos mais importantes dentre todos e um dos mais antigos também. O asfalto pode ser utilizado com a adição de outros componentes formando uma mistura com

características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas (LUCENA, 2005; BERNUCCI, 2010).

3.2.1 Composição química dos CAPs

Os petróleos ou óleos crus diferem em suas propriedades físicas e químicas, variando de líquidos negros viscosos até líquidos castanhos bastante fluidos, com composição química predominantemente parafínica, naftênica ou aromática. Existem perto de 1.500 tipos de petróleo explorados no mundo, porém somente uma pequena porção deles é considerada apropriada para produzir asfalto (SHELL, 2003). Como os óleos crus têm composições distintas dependendo de sua origem, os asfaltos resultantes de cada tipo também terão composições químicas distintas (BERNUCCI, 2010).

A composição química dos CAPs é bastante complexa, sendo que o número de átomos de carbono por molécula varia de 20 a 120. A composição química do CAPs tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, mas sua maior influência será nos processos de incorporação de agentes modificadores tais como os polímeros (RAHIMI, 2006).

Os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes. Os cimentos asfálticos de petróleos brasileiros têm baixo teor de enxofre e de metais, e alto teor de nitrogênio, enquanto os procedentes de petróleos árabes e venezuelanos têm alto teor de enxofre (LEITE, 1999).

Uma análise elementar dos asfaltos manufaturados pode apresentar as seguintes proporções de componentes segundo (SHELL, 2003): carbono de 82 a 88%; hidrogênio de 8 a 11%; enxofre de 0 a 6%; oxigênio de 0 a 1,5% e nitrogênio de 0 a 1%. A composição varia com a fonte do petróleo, com as modificações induzidas nos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem e em serviço.

O CAP é tradicionalmente considerado uma dispersão coloidal (WHITEOAK, 1990, YEN, 1961) de asfaltenos em saturados e aromáticos, conhecidos genericamente por maltenos, imersos em resinas que agem como agentes peptizantes, que são como micelas diretas ou reversas, ou seja, grupos polares orientados para fora ou para o centro. O modelo de YEN ou modelo de micelas (YEN, 1961) está representado na figura 6.

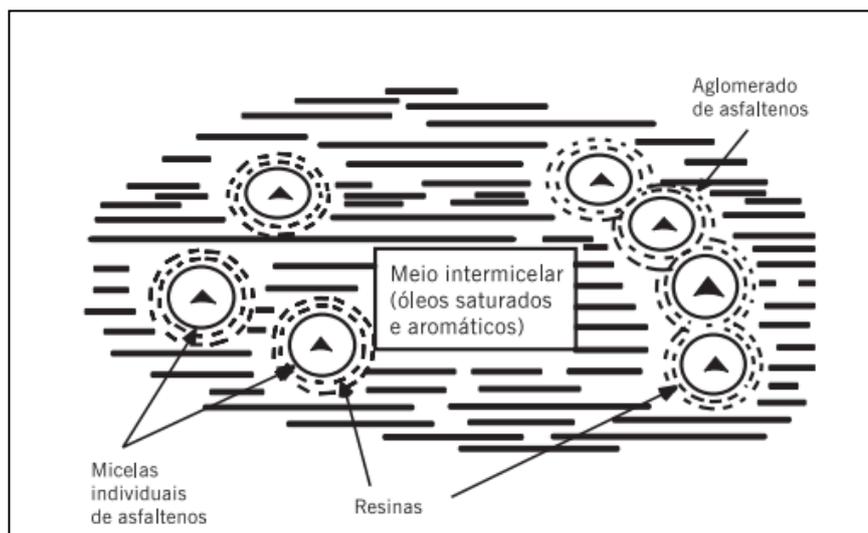


Figura 6: Modelo de micelas de YEN (1961).

A aglomeração de micelas de asfaltenos com adsorção de resinas, chamada de supermicela, é dependente da temperatura, teor de parafinas e outros compostos químicos. Neste modelo simples e bastante utilizado de composição do asfalto, o cimento asfáltico é considerado como formado por asfaltenos, resinas (polares aromáticos e nafteno aromáticos) e óleos (saturados). Os asfaltenos são insolúveis quando o cimento asfáltico é dissolvido num solvente apolar como o pentano, hexano ou heptano. O componente que é dissolvido é chamado “malteno” (ou petroleno) e é composto de resinas e óleos (LEITE, 1999).

Resinas são geralmente escuras e semi-sólidas ou sólidas. São fluidas quando aquecidas e tornam-se frágeis quando esfriadas. Funcionam como agentes que dispersam os asfaltenos nos óleos formando um líquido

homogêneo. São solúveis no n-pentano, mas são adsorvidas no alumínio. Na oxidação, as resinas transformam-se em asfaltenos (YEN, 1961).

No modelo de micelas, o CAP não é uma verdadeira solução, mas sim considerado um sistema coloidal que consiste em micelas (asfaltenos) de grande peso molecular dispersas ou dissolvidas num meio oleoso de menor peso molecular (maltenos). Afastando-se do centro das micelas, há uma transição gradual para resinas menos polares, estas camadas estendendo-se até o meio oleoso de dispersão. Trata-se de uma dispersão de micelas, peptizadas pelas resinas, num meio oleoso. A quantidade relativa e as características dos asfaltenos, resinas e óleos presentes num cimento asfáltico, influenciam as propriedades físicas e o desempenho das misturas asfálticas (YEN, 1961, LEITE 1999, SHELL, 2003).

Em presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltenos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligantes conhecidos como 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 conhecido como Gel, sendo um exemplo desse tipo os asfaltos oxidados utilizados em impermeabilizações. Esse comportamento Gel pode ser minimizado com o aumento de temperatura (LEITE, 1999; SHELL, 2003). A figura 7 mostra a representação esquemática dos comportamentos Sol e Gel.

Os asfaltos tipo Sol apresentam maior suscetibilidade térmica por terem óleos intermicelares muito aromáticos, o que os torna mais moles, menos resistentes à aplicação direta das cargas, porém mais suscetíveis a um pleno retorno à posição original após a aplicação da carga. Já os asfaltos tipo Gel são mais resistentes à aplicação das cargas e menos suscetíveis ao retorno, conseqüentemente são mais propensos ao trincamento prematuro. Entretanto, essas e todas as demais propriedades do CAP variam muito com a temperatura. Por isso, a característica de suscetibilidade térmica de cada ligante é de extrema importância para o comportamento futuro do pavimento (SHELL, 2003; SPEIGHT, 2001).

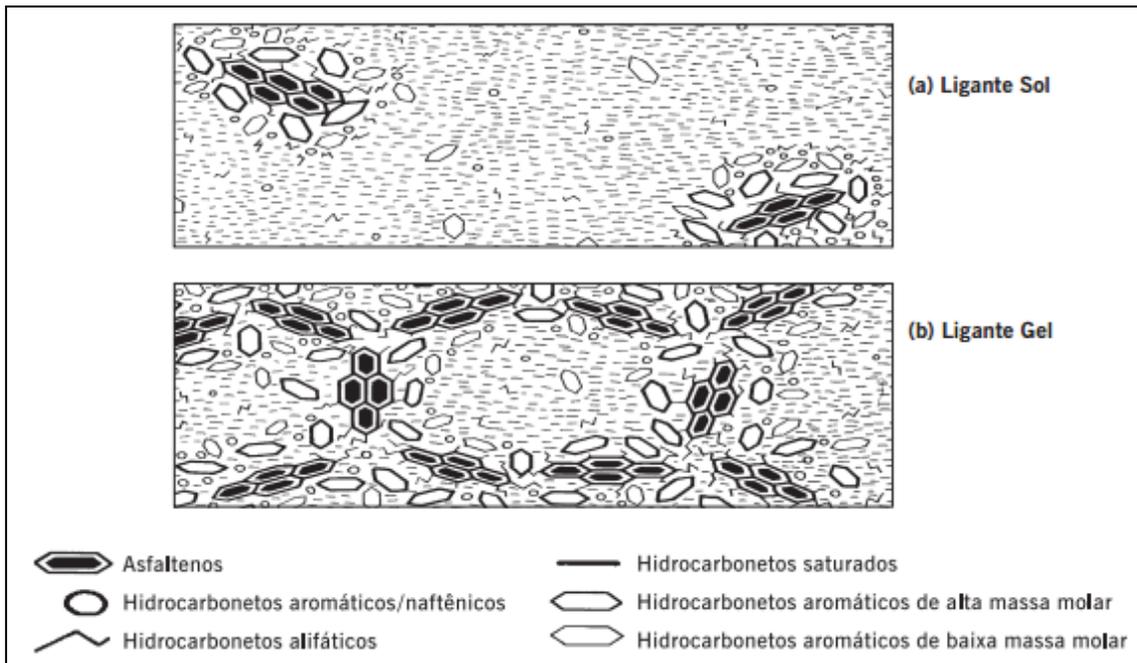


Figura 7: Representação esquemática do CAP de comportamento SOL e GEL. Fonte: SHELL, 2003.

A proporção de cada fração desses quatro componentes dos ligantes varia de acordo com o óleo de origem e com o processo de produção, e depois de aplicado nas obras há variação ao longo do tempo, sendo que em geral o conteúdo de asfaltenos proporcionalmente aumenta, o de resinas mais ou menos se mantém e o de aromáticos decresce, mantendo-se pouco variável o teor de saturados. Embora a composição química possa ser relacionada com as propriedades físicas dos vários componentes do CAP, nota-se que asfaltos de composições químicas diferentes podem apresentar características físicas similares, desde que derivados de óleos diferentes. Portanto, é impossível definir componentes individuais mínimos em termos químicos como garantia de comportamento adequado de um ligante do ponto de vista de desempenho na pavimentação (Shell, 2003).

Novas propostas de modelo estrutural para os CAPs tem surgido, como o proposto pelo SHRP (Strategic Highway Research Program) apud BERNUCCI, 2010, ilustrado na Figura 8. Foram evidenciados, por meio de técnicas de análise de espectroscopia infravermelha e cromatografia de troca de íons (IEC), numerosos tipos de interação entre moléculas dos ligantes, incluindo pontes de hidrogênio, ligações p-p, forças de Van der Waals e

atrações polares. O programa SHRP identificou a presença de substâncias anfóteras nos asfaltos, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos, que vão controlar a viscosidade do ligante. O modelo estrutural do programa SHRP não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares.

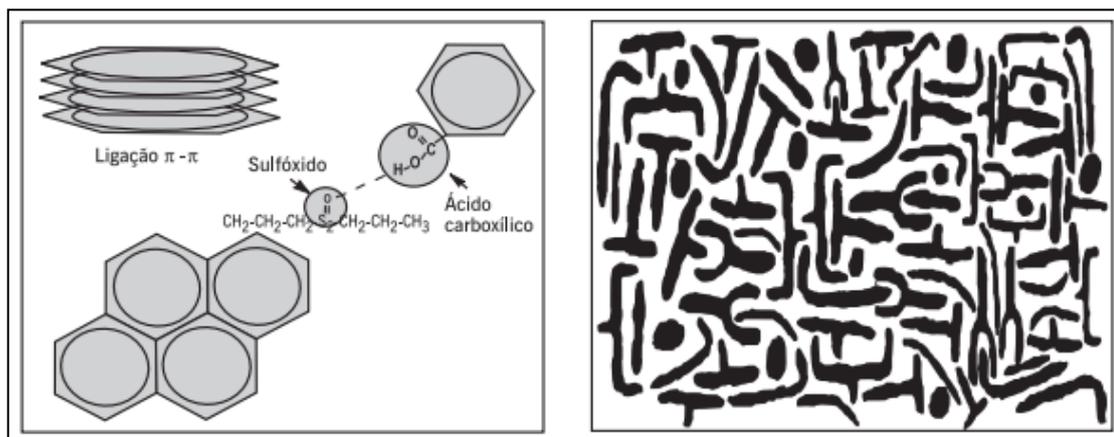


Figura 8: Modelo de estrutura do asfalto proposto por SHRP (apud BERNUCCI, 2010)

Novas técnicas de medição indicam que a massa molar média do CAP varia entre 700 e 900, muito menor do que se admitia anteriormente, o que indica uma estrutura formada por associações moleculares fracamente ligadas, denominadas microestruturas. Esse modelo estrutural classifica os compostos constituintes do CAP em polares e não-polares, ligados por forças intra e intermoleculares que são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que explicam as características viscoelásticas do ligante asfáltico. (SHRP 1991, apud BERNUCCI, 2010).

3.2.2 Asfaltenos e Maltenos

3.2.2.1 Asfaltenos

A demoninação asfaleno foi dada por *J.B. BOUSSINGAULT* em 1837 na França para designar o produto sólido separado do asfalto, quando diluído com n-pentano (SHEU, 2002).

Os asfaltenos são uma mistura de componentes de natureza aromática e de alto peso molecular, presentes em óleos de xisto, carvões e petróleos podendo variar de 1% em peso em óleos leves, até 17% em óleos pesados. Segundo *LEON*, 2001, os asfaltenos são considerados a fração do petróleo que apresenta maior número de núcleos aromáticos e a maior massa molecular.

Segundo vários pesquisadores (*YASAR*, 2007; *TREJO*, 2007; *DEO*, 2004; *MULLINS*, 2003; *SPEIGHT*, 1999; *MURGICH*, 1999; *SPEIGHT*, 1994, *SPEIGHT*, 1995; *SPEIGHT*, 1984), a definição mais aceita para asfaltenos está relacionada com a sua solubilidade e diz que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, tais como n-heptano ou n-pentano e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno.

Segundo *GAUTHIER*, 2008, os asfaltenos consistem em uma mistura heterogênea complexa de moléculas altamente polidispersas em termos de tamanho e composição química, compostas por anéis poliaromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, e que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, apresentando-se na forma de ácidos carboxílicos, amidas, aminas e álcoois, e metais como ferro, níquel e vanádio (*YASAR*, 2007; *ANCHEYTA*, 2004; *MULLINS*, 2003; *SIDDIQUI*, 2003; *SHEU*, 2002; *SPEIGHT*, 2001; *LEON*, 2001; *MURGICH*, 1999; *KILPATRICK*, 2003 b; *CALEMMA*, 1995; *SPEIGHT*, 1981).

Diferentes metais (Ni, V, Fe, Al, Na, Ca, Mg) estão presentes em óleos crus e tendem a se acumular na fração asfaltênica. Vanádio e níquel são geralmente os mais encontrados e na maioria dos casos se apresentam como complexos com porfirinas, sendo responsáveis pelo envenenamento de catalisadores no melhoramento do óleo (*TREJO*, 2007; *SIDDIQUI*, 1999; *LEE*, 2008).

Os asfaltenos são indiscutivelmente a fração mais complexa do petróleo. Em variações de pressão, temperatura ou composição do petróleo, os asfaltenos tendem a associar-se e precipitar causando vários problemas operacionais caros desde o transporte até o refino (*TREJO*, 2007). Ao longo dos últimos anos, houve um aumento significativo em estudos de asfaltenos devido à crescente produção de petróleos mais pesados e devido à diminuição das reservas de petróleos mais leves (*CALEMMA*, 1995). Entretanto, entre

todas as frações de petróleo, a estrutura molecular dos asfaltenos é a menos compreendida (TREJO, 2007). Vários pesquisadores (CARVALHO, 2003; SALAZAR, 1995; SPEIGHT, 1999; SPEIGHT, 1984) têm concentrado seus esforços em melhorar as informações a respeito dessa mistura, aprofundando seus conhecimentos sobre as estruturas químicas envolvidas, caracterizando as funções existentes e estabelecendo seus comportamentos frente a solventes. Esses trabalhos também procuram explicar a forma com que suas moléculas se encontram estabilizadas. De forma geral, esses pesquisadores concluíram que o teor e a natureza dos asfaltenos em uma amostra é função de uma série de parâmetros, como a origem do óleo, o agente floculante, o tempo usado para a precipitação, a temperatura, o procedimento usado e a razão amostra de óleo/agente floculante. Todos esses parâmetros combinados, não apenas influenciam na quantidade de asfalteno precipitada, como também na sua composição, podendo-se obter desde um asfalteno sólido de cor marrom escuro até coloração preta (SILVA, 2003).

A composição elementar do asfalteno varia em uma razão de C/H de $1,15 \pm 0,05\%$. Variações podem ocorrer, em particular, nas proporções de heteroátomos como oxigênio e enxofre, porém os mesmos estão sempre expostos de forma bastante característica. Por exemplo, o nitrogênio ocorre nos asfaltenos em vários tipos de cadeias heterocíclicas (SPEIGHT, 1994; SPEIGHT, 1992); o oxigênio pode ser identificado na forma carboxílica, fenólica e cetônica; enquanto que o enxofre ocorre na forma de tióis, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e naftebenzotiofenos, bem como em sistemas sulfídricos como, alquil-aril, aril-aril e alquil-alquil (SPEIGHT, 1984).

Na figura 9 está representado um exemplo de uma estrutura de asfaltenos presentes nos CAPs segundo modelo de YEN, 1961.

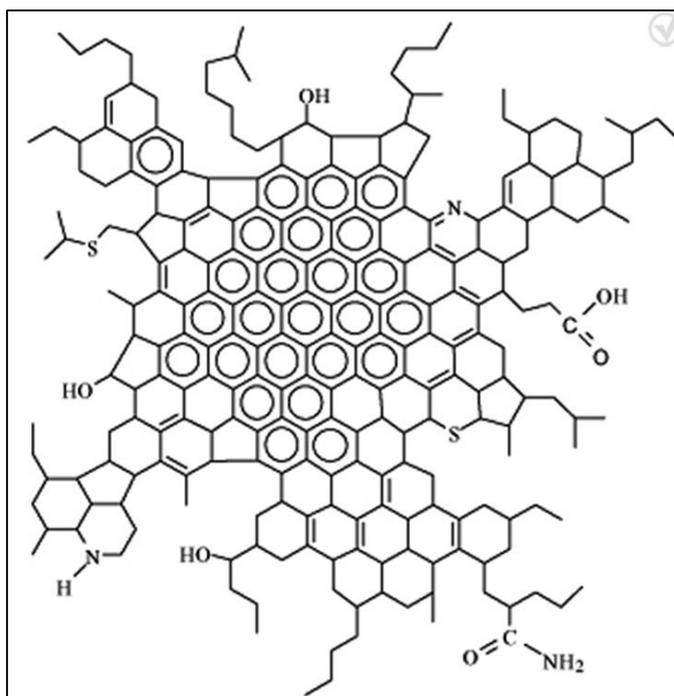


Figura 9: Estrutura hipotética de uma molécula de asfaleno, segundo o modelo de Yen (1961).

Estudos têm demonstrado que a quantidade e as características dos asfaltenos variam consideravelmente de asfalto para asfalto. Um baixo teor de asfaltenos (menor que 10 %), ou asfaltenos com baixa capacidade de associação, têm sido associados a misturas asfálticas pouco estáveis (YEN, 1961; QUINTERO, 2009).

3.2.2.2 Maltenos

Os maltenos são hidrocarbonetos de menor peso molecular, também denominados petrolenos, apresentando-se com aspecto oleoso, que podem ainda serem separados em outras frações, tais como resinas, óleos saturados e óleos aromáticos que apresentam baixa polaridade e são solúveis no n-heptano (GUARÇONI, 2009 ; RAHIMI, 2006). É a parte oleosa do CAP, possui cor marrom escura e é responsável pelas propriedades viscoelásticas. Tem viscosidade menor que os asfaltenos e estão sujeitos à oxidação. Podem-se relacionar algumas propriedades específicas do cimento asfáltico com as frações dos maltenos. Desta forma, os saturados agem no sentido de influenciar negativamente a susceptibilidade térmica, os aromáticos contribuem

para a melhoria de propriedades físicas e as resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos (LEITE, 1990; LUCENA, 2005; PIZZORNO, 2010).

A figura 10 mostra um exemplos de estruturas de maltenos (saturados, resinas e aromáticos) e asfaltenos presentes em CAPs.

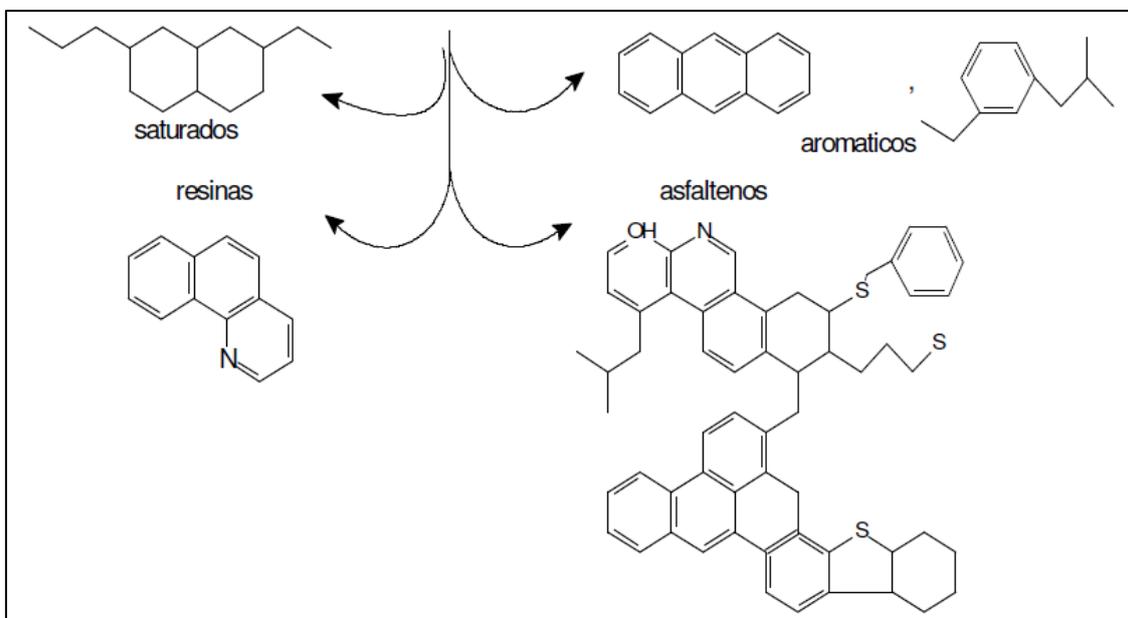


Figura 10: Estruturas representativas de maltenos (saturados, aromáticos e resinas) e asfaltenos. Fonte: MASSON, 2001.

3.3 Compostos de enxofre

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e um dos mais abundantes nos CAPs, sendo que sua concentração influencia diretamente na qualidade e no valor do petróleo (HEILLMANN, 2004; KELLY, 1994; OSTERMANN, 2002; SPEIGHT, 2001).

A presença desses compostos sulfurados nos produtos derivados do petróleo é bastante prejudicial, pois apresentam papel importante nos processos de corrosão de equipamentos, envenenamento de catalisadores dos processos de transformação, diminuição da estabilidade dos combustíveis, deterioração da cor e odor desagradável. Além disso, ambientalmente são considerados poluentes atmosféricos, já que por combustão produzem óxidos de enxofre que tóxicos ao meio ambiente (SPEIGHT, 2001).

Embora exista uma grande variedade de estruturas onde o enxofre está presente, algumas dessas formas ocorrem preferencial, como mercaptanas, os sulfetos e polissulfetos, os compostos que contêm anéis (tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos), seus derivados alquilados, além de estruturas contendo hidrogênio e nitrogênio, H₂S e enxofre elementar. Algumas dessas estruturas podem ser vistas na figura 11. (SPEIGHT, 2001; GREEN, 1993).

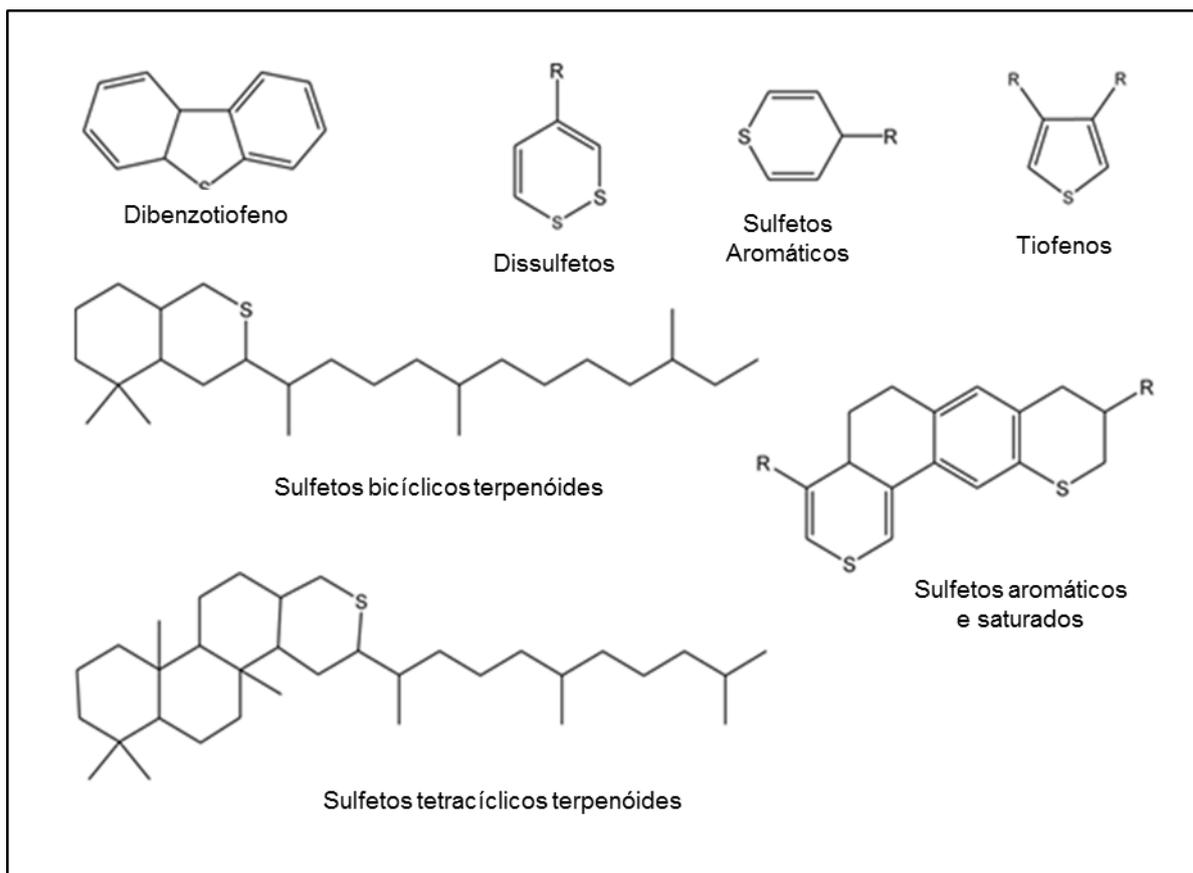


Figura 11: Estruturas ilustrativas de compostos de enxofre presentes em CAPs.

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

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

Desta forma, a especiação química de enxofre em CAPs envolvem tanto o seu estado de oxidação, quanto as suas formas de ligação.

A conversão do SO_2 e SO_3 durante a combustão e posterior reação com a água, leva a formação de ácido sulfúrico, que é responsável pela corrosão de equipamentos e pela chuva ácida. (SPEIGHT, 2001). Na gasolina, por exemplo, compostos de enxofre causam a corrosão de partes do motor e pistões, acúmulo de depósitos além de retardar o desempenho de conversores catalíticos. No caso do diesel, a presença de compostos sulfurados, além de aumentar o desgaste do motor, contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que pode causar diversos danos ao veículo e emissão de particulados. Já para os combustíveis de uso industrial, como óleos e lubrificantes, um alto conteúdo de compostos de enxofre reduz a resistência à oxidação, aumenta a deposição de sólidos e agrava a emissão de particulados. (SPEIGHT, 2001)

Os compostos sulfurados estão distribuídos nos produtos derivados do petróleo de maneira que a proporção aumenta de acordo com o aumento do ponto de ebulição. Frações com ponto de ebulição mais alto contêm mais compostos de enxofre e maior peso molecular (SPEIGHT, 2001). No processo de refino, um alto conteúdo de compostos sulfurados em produtos de petróleo é considerado nocivo, sendo importante a remoção ou a conversão dos mesmos para outras formas menos prejudiciais (SAMPANTHAR, 2006).

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

É de fundamental importância a determinação de compostos de enxofre no petróleo e derivados, sendo uma etapa importante do processo

produtivo. Além das regulamentações, a qualidade e o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Sendo assim, a determinação de enxofre no petróleo é de grande interesse nas áreas industrial e econômica e a química analítica desempenha um papel importante para a identificação e quantificação destes compostos. (HEILLMANN, 2004; KELLY, 1994).

3.4 Metais pesados em CAP (Ni e V)

O petróleo abrange uma grande variedade de materiais entre eles os compostos com elementos metálicos incorporados, principalmente, compostos que contêm níquel e vanádio, que geralmente ocorrem mais abundantemente em petróleo bruto mais viscoso (SPEIGHT, 1999). Níquel e vanádio são envenenadores de catalisadores e podem causar reações indesejáveis em operações de refino do óleo cru. Vanádio é ainda responsável por problemas de corrosão que derivam da formação de vanadatos de sódio, que possuem baixos pontos de ebulição, e os vanadatos fundidos reagem com a superfície do metal dos super aquecedores formando óxidos do metal. Este problema pode ocorrer, por exemplo, na câmara de combustão de usinas geradoras de energia (REID, 1971; TREJO, 2007).

Aerossóis de níquel e de seus compostos que podem ser gerados durante a combustão do óleo são classificados como substâncias perigosas devido a seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Todas estas propriedades tornam necessário que o conteúdo de níquel e vanádio em óleos crus seja monitorado rotineiramente, independente do fato de que os teores destes elementos possam ter uma influência sobre o preço do óleo cru no mercado (BETTINELLI, 1994).

Trabalhos anteriores mostram que Ni e V ocorrem nas frações de aromáticos e polares de óleo bruto essencialmente sob a forma de complexos organometálicos com núcleos tetrapirrólicos, chamados de porfirinas e que em condições reacionais podem se apresentar em forma de sulfetos metálicos como: Ni_3S_2 , V_3S_2 e V_3S_4 (GAO, 2013; SUNDARARAMAN, 1985; VERNE-MISMER, 1990).

A origem das petroporfirinas está relacionada com a degradação de grupos moleculares provenientes de organismos vivos sedimentados, como heme de animais e clorofila de bactérias e vegetais, sendo que sua composição e estrutura estão associadas às condições de deposição e maturação do óleo cru (DITTERT, 2010; HUSEBY, 1996; GAO, 2012). Reações de deshidrogenação e descarboxilação e substituição do centro metálico (ferro do grupo heme e magnésio da clorofila) por outros metais como níquel e vanádio ocorreram nas petroporfirinas ao longo do processo de maturação do óleo cru (CAUMMETTE, 2009b). Há registro de mais de 50 classes de petroporfirinas (SCHAEFFER, 1993), sendo os principais compostos identificados são a Deoxifiloeitroporfirina (DPEP) e a Etioporfirina (Etio), cujas estruturas estão representadas na figura 12. Os metais estabelecem uma ligação covalente com os núcleos tetrapirrólicos, formando quelatos. O V(IV) ocorre sob a forma de íon vanadila (VO^{2+}) que forma uma estrutura em pirâmide com base quadrada, com o oxigênio situado no topo permitindo interações polares (ligação H). O Ni(II) forma complexos planares de menor polaridade, resultando em baixa solubilidade em solventes polares, como os álcoois (ACEVEDO, 2012; SHRIVER, 2008; DECHAIINE,2010).

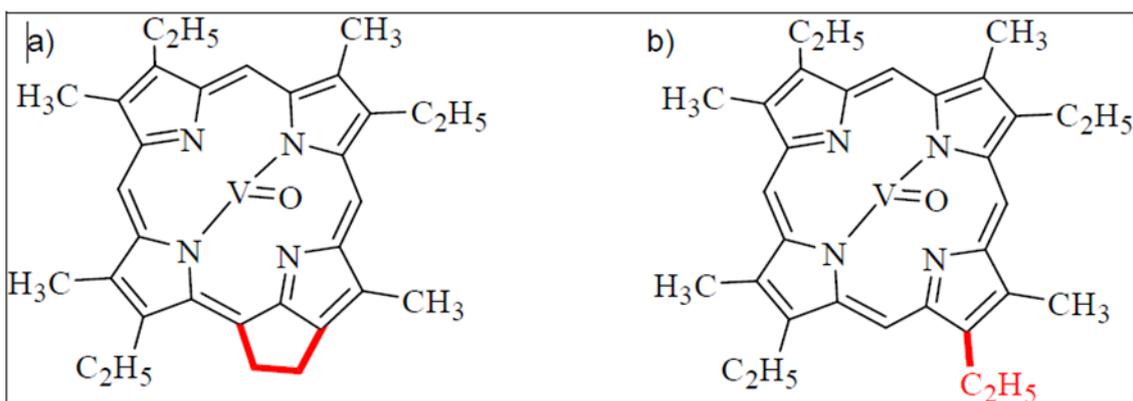


Figura 12: Porfirinas de V: a) DPEP e b) ETIO. Fonte: PETERS, 2004.

A estrutura característica das porfirinas é encontrada em diversos tipos de organismos. São compostos que participam em processos respiratórios envolvendo o transporte de oxigênio, como a hemoglobina (ACLEY, 2002). Dependendo do organismo de origem da porfirina, esta se complexa a metais presentes no local, o que, juntamente com mudanças em sua estrutura, permite

que esta porfirina seja associada a precursores biológicos, gerando informações relevantes sobre a matriz que as possui (PETERS, 2004). As porfirinas encontradas no petróleo recebem a denominação de geoporfirinas ou petroporfirinas. As petroporfirinas de Ni e V têm evidências de origem da clorofila-a. O processo de transformação desta em petroporfirinas passa por uma série de desidrogenações e descarboxilações até chegar à estrutura característica de tetrapirrol. A complexação do Ni e V pelas petroporfirinas ocorreriam a partir da sedimentação em ambiente marinho durante a diagênese do óleo (TISSOT, 1978; OCAMPO, 1993; FILBY, 1994).

Em geral, as porfirinas fornecem aos metais a elas complexados, características físico-químicas diferentes daquelas apresentadas pelos seus óxidos correspondentes que se apresentam em forma de complexos não-porfirínicos, como pode ser visto na figura 13 (DITTERT, 2010; SILVA, 2007; LEPRI, 2006). Por exemplo, as porfirinas de Ni e V exibem volatilidade muito superior em comparação com os óxidos de Ni e V. Por este motivo, durante a destilação do óleo cru esses metais se comportam de maneira diferente em relação a outros que não estão sob a forma de metaloporfirina, gerando efeitos negativos sobre os processos e produtos, sobretudo, no craqueamento catalítico da fração pesada do óleo cru.

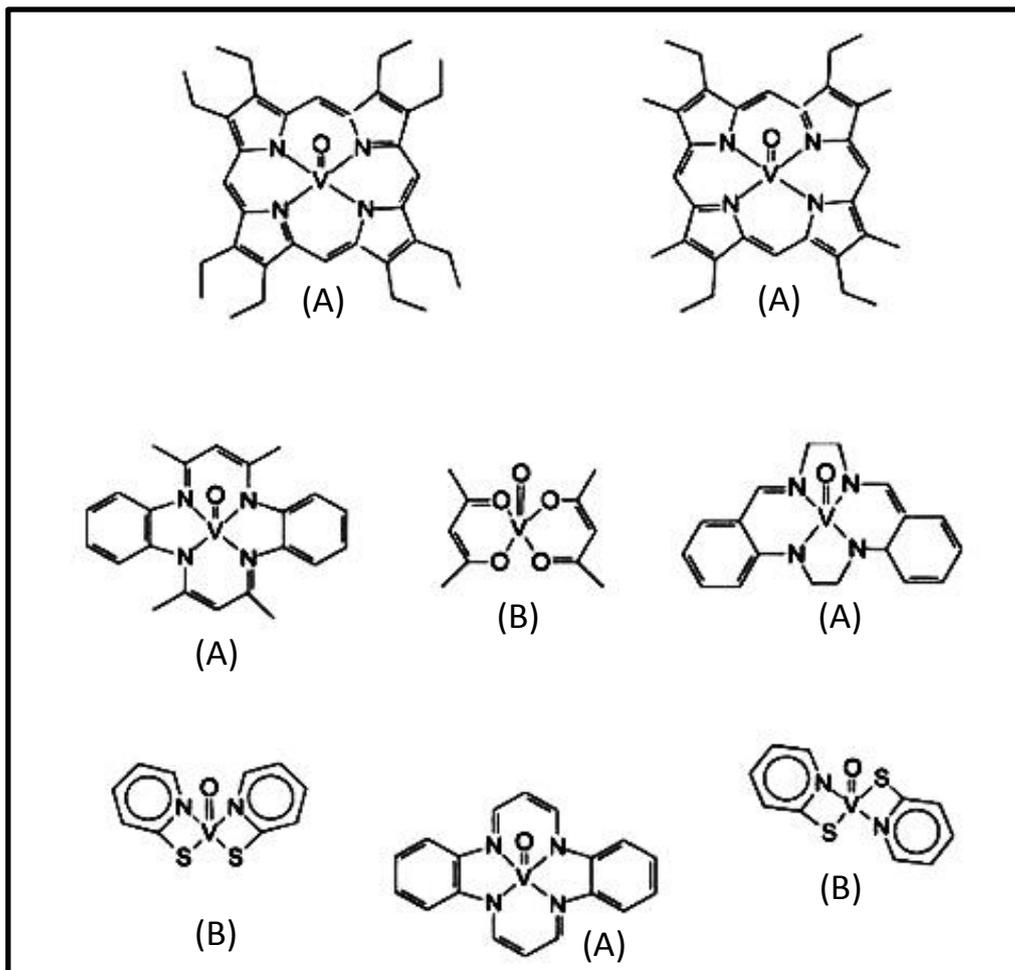


Figura 13: Modelos de estruturas de complexos porfirínicos (A) e não-porfirínicos (B) de vanádio.

O monitoramento das concentrações de Ni e V em amostras de petróleo, juntamente com outros fatores, pode ser uma excelente ferramenta para estudos geoquímicos ligados ao petróleo e seus derivados (BARWISE, 1990). Na geoquímica orgânica de exploração utilizam-se biomarcadores para investigação dos efeitos da origem, da maturação e da biodegradação no petróleo durante seu processo de formação e acumulação. A razão entre as concentrações de Ni e V (V/Ni) fornecem informações importantes a respeito da procedência do petróleo. Segundo GALARRAGA, 2008, as razões V/Ni como um parâmetro na caracterização da formação e origem geológica do óleo cru, possibilita correlacionar a razão V/Ni no óleo cru com a sua origem. Razões V/Ni superiores a 3 e concentrações de Ni menores que 90 ppm, sugerem que o óleo tenha sido proveniente de material orgânico marinho de fontes como rocha de calcário e xisto carbonáceo. As razões de V/Ni entre 1,9

e 3,0 indicam que se trata de amostras provenientes de material orgânico de origem mista/continental e predominante marinho. Óleo cru com razões V/Ni menores que 1,9 sugerem origem de material orgânico terrestre. Já amostras com valores de V/Ni superiores a 3,0 e que apresentam concentrações de Ni superiores a 90 ppm, são possivelmente, provenientes de fontes como rochas carbonáceas depositadas em ambientes marinhos.

Já a razão DPEP/Etio diminui com o aumento da temperatura, em consequência do efeito da maturação e varia com o ambiente deposicional da rocha geradora (BARWISE, 1990; HUSEBY, 1996). Portanto, a separação e quantificação de Ni e V associados aos núcleos porfirínicos na fração de aromáticos e polares pode ajudar na compreensão desses fenômenos geoquímicos. As porfirinas se caracterizam por serem frações mais voláteis, e portanto, são vaporizadas em temperaturas em torno de 400°C (ACEVEDO, 2012). O comportamento das frações porfirínicas de Ni e V já foi avaliado previamente por LEPRI, 2006 e VALE, 2008 mostrando que em temperatura superior a 400 °C há a redução da intensidade do sinal analítico devido a perdas por volatilização dos analitos ligados a frações porfirínicas, tanto para o Ni como para o V.

Uma variedade de técnicas espectroscópicas tem sido usadas para determinar níquel e vanádio em óleo cru e produtos derivados do petróleo, como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (BROWN, 1985; SAINT'PIERRE, 2002; SOUZA, 2007A; SOUZA, 2007B; PEREIRA, 2009) espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (ELLIS, 2011; HEILLMANN, 2004; RAHMAN, 2010), cromatografia líquida (LC) com detecção por ultra-violeta (UV) (ALI, 1993; EL-SABAGH, 1998); Entretanto, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) é a técnica de escolha na maioria dos trabalhos (VALE, 2008; LEPRI, 2006; KORN, 2007; AUCÉLIO, 2007; DUYCK, 2007; BUTCHER, 2013). Esta técnica possui uma série de vantagens, em especial a possibilidade de determinar diretamente o analito na matriz de hidrocarbonetos após uma diluição apropriada com solvente orgânico, uma vez que a concentração de Ni e V no óleo cru é alta o suficiente para permitir uma diluição razoável do mesmo para eliminar efeitos de matriz.

3.5 Fracionamento químico dos CAPs

Como foi visto anteriormente, a composição química do asfalto é complexa, pois é dependente do tipo de petróleo e do processo de refino utilizado. Por isso os métodos utilizados para fracionamento do ligante asfáltico baseiam-se na separação química por grupamentos funcionais, uma vez que a separação individual de seus componentes se tornaria muito difícil, devido ao número muito grande de compostos existentes (MICHALICA, 2008).

A separação e classificação em grupos funcionais, possibilita uma posterior caracterização química dos componentes, auxiliando na determinação de como diferentes tipos de moléculas podem afetar as propriedades químicas e físicas dos CAPs, e como estes se diferem quimicamente um do outro. (MICHALICA, 2008; GUARÇONI, 1996). 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. (BERNUCCI, 2010). 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. (GUARÇONI, 1996; GUSMÃO, 2009; LEITE, 1990).

Existem na literatura várias metodologias de fracionamento químico baseadas no princípio da solubilidade, reatividade química e adsorção, com a finalidade de separar conjuntos de substâncias semelhantes entre si, descritas a seguir (GUARÇONI, 1996):

- Método de Schweyer e Traxler

Baseia-se no fracionamento por solvente, com a utilização de duas etapas.

Na 1ª etapa, o asfalteno é separado por adição de n-butanol.

Na 2ª etapa, elimina-se o n-butanol por evaporação e o óleo é fracionado por acetona, que após dissolver o malteno, é resfriada, promovendo assim a precipitação dos saturados (parafinas), separando-os da fração solúvel composta por cíclicos (aromáticos e resinas).

Este método fraciona o CAP em:

- ✓ Asfaltenos
- ✓ Cíclicos (resinas e aromáticos)
- ✓ Saturados (Parafinas)

- Método de Rostler e Sternberg

É padronizado pela ASTM D2006 e baseia-se na separação dos asfaltenos através de sua insolubilização em n-pentano, e posterior separação seletiva das frações maltênicas com ácido sulfúrico de densidades crescentes.

A 1ª etapa separa a fase micelar de um colóide liófilo (cujas micelas formam ligações com as moléculas da fase dispersora), pela solubilização da fase dispersante e dos peptizantes ou solventes em solvente que não dissolva as micelas.

A 2ª etapa separa as frações maltênicas por diferença de reatividade química com determinado reagente em função da sua concentração.

Nessa metodologia o asfalto é separado em cinco frações:

- ✓ Insolúveis em n-pentano - Asfaltenos
- ✓ Solúveis em n-pentano - Maltenos
 - ❖ Moléculas nitrogenadas
 - ❖ Acidafinas I
 - ❖ Acidafinas II
 - ❖ Hidrocarbonetos saturados ou parafinas

- Técnicas Cromatográficas

Estas técnicas baseiam-se nos fenômenos de adsorção e dessorção combinados com a separação da fase micelar (asfaltenos) por destruição da estabilidade do sistema, através de extração com solvente.

- Método da Sílica e Gel (Método Rostler Modificado)

È padronizado pela ASTM D-2007 e baseia-se na insolubilização dos asfaltenos em n-pentano, e depois, pela separação dos maltenos pela coluna cromatográfica.

Usa-se a sílica gel e a argila Attapulugus como fase estacionária adsorvente e solvente de polaridade crescente, como fase móvel.

Nesta metodologia, o asfalto é separado em quatro frações:

- ✓ Insolúveis em n-pentano - Asfaltenos
- ✓ Solúveis em n-pentano - Maltenos
 - ❖ Resinas ou compostos polares
 - ❖ Compostos aromáticos
 - ❖ Saturados

- Método de Corbert

È padronizado pela ASTM D-4124 e também é conhecido como método SARA (Fracionamento químico em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). Baseia-se na separação de asfaltenos por n-heptano, seguida da adsorção dos maltenos em alumina e subsequente eluição com solventes de polaridade crescente, separando em saturados, nafteno-aromáticos e polar-aromáticos.

Nesta metodologia o asfalto é separado em quatro frações:

- ✓ Insolúveis em n-heptano - Asfaltenos
- ✓ Solúveis em n-heptano - Maltenos
 - ❖ Saturados
 - ❖ Aromáticos naftênicos
 - ❖ Aromáticos polares

Esta metodologia separa as frações maltênicas através de solventes de polaridade seletiva:

- Saturados: eluem com n-heptano
- Aromáticos naftênicos : eluem com tolueno e tolueno/metano
- Aromáticos polares: eluem com tricloroetileno.

- Método da Permeação em Gel (GPC)

O método é regulamentado pela ASTM D 3953 e fundamenta-se na separação dos constituintes dos CAP através do tamanho molecular após diluídos em solvente apropriado, onde moléculas menores são retidas por mais tempo no interior do gel entrando no meio poroso da coluna, enquanto as maiores não conseguem entrar nos poros e são liberadas, possibilitando desta forma que ocorra a separação destas.

Os CAPs são dissolvidos no tetrahydrofurano para serem injetadas no equipamento.

A distribuição de tamanho dos constituintes pode ser avaliada através do cromatograma resultante, começando pelos maiores e finalizando pelos menores. Efetua-se a comparação dos CAP pelos perfis cromatográficos, ou pela divisão da área dos cromatogramas em três partes (figura 14), denominadas alto, médio e baixo tamanhos moleculares.

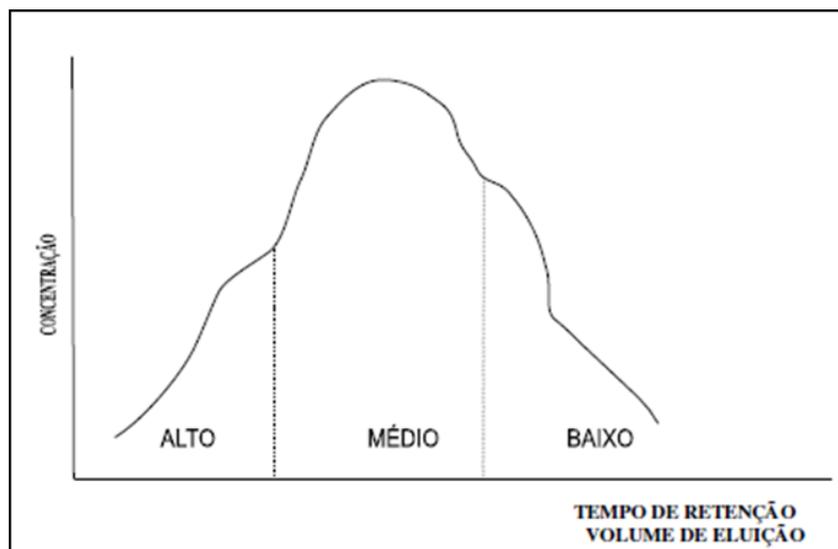


Figura 14: Modelo cromatograma Permeação em Gel (GUARÇONI, 1996).

É utilizado na forma comparativa, pois não se tem padrões de CAP. O método pode avaliar também evolução do envelhecimento do asfalto, pois comparativamente acompanha o crescimento das moléculas. O rejuvenescimento do CAP na reciclagem, também pode ser verificado, através da comparação de gráficos de CAP virgens (GUARÇONI, 1996).

Devido, então, aos agentes químicos utilizados nas diversas metodologias, verifica-se que é muito difícil uma comparação das frações entre os métodos (GUARÇONI, 2009).

3.5.1 Especificação de Enxofre em CAPs

A especificação de enxofre em cimentos de asfalto tem se tornando uma questão importante do ponto de vista científico e tecnológico, uma vez que os compostos de enxofre são considerados precursores das reações de oxidação de asfalto. Neste contexto, já se sabe que as mudanças nas propriedades físico-químicas e reológicas de cimentos asfálticos causadas pela alteração na química de grupos funcionais sulfurados, na viscosidade e no equilíbrio entre os grupos polar/apolar (SIDDIQUI, 1999, CARVALHO, 2015). Entre os processos envolvidos no envelhecimento do asfalto, a oxidação é considerado o mais significativo, uma vez que ocorre durante o processo de aplicação do CAP e continua lentamente durante o tempo de uso do pavimento (WHITEOAK, 1990) .

Neste contexto, alguns autores como PAYZANT, 1989; GREEN, 1984; GREEN, 1993, estudaram as transformações químicas envolvendo classes específicas de compostos de enxofre, como tiofenos, sulfetos, sulfóxidos, cujas técnicas estão resumidamente descritas a seguir:

- Método gravimétrico de PAYZANT

O método gravimétrico PAYZANT(1989), se baseia na oxidação dos sulfetos S(-2) a sulfóxidos S(+2) com periodato de tetrabutilamônio e posterior redução dos sulfóxidos S(+2) com hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4), para a obtenção dos sulfetos alifáticos S(-2), os quais são separados por cromatografia em colunas de sílica; na oxidação dos sulfetos S(-2) a sulfonas

S(+4) com ácido m-cloroperbenzóico, e posterior redução das sulfonas S(+4) com hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4), para a obtenção dos compostos tiofenos S(-2), os quais são separados por cromatografia em colunas de sílica. As eluições nas colunas cromatográficas com fase estacionária de sílica se dão a partir de solventes com polaridades específicas para uma das frações de interesse.

Neste método são obtidas três classes:

- ✓ Sulfetos aromáticos e saturados
 - ✓ Compostos tiofênicos
 - ✓ Sulfetos alifáticos.
-
- Cromatografia Líquida de Troca-Iônica em Meio Não-Aquoso (NIELC)

Este método de extração de compostos de enxofre de asfalto relaciona a obtenção das frações com a polaridade das resinas utilizadas e a consequente separação dos compostos de enxofre. O método NIELC (Nonaqueous Ion Exchange Liquid Chromatography), foi desenvolvido por GREEN (1984), para caracterização de asfalto Venezuelano, mas pode ser adaptado para o asfalto brasileiro, uma vez que não há metodologias específicas para a caracterização do asfalto brasileiro em relação a compostos de enxofre.

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

- ✓ Fração ácida: sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos, tiofenos, mercaptanas (sulfetos orgânicos), e ácidos sulfônicos.
- ✓ Fração básica: sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos e tiofenos.
- ✓ Fração neutra: sulfóxidos, sulfetos alifáticos, sulfetos aromáticos e tiofenos.

A figura 15 ilustra o modelo esquemáticos de colunas com resinas de troca iônica e catiônica utilizadas no processo de separação de GREEN .

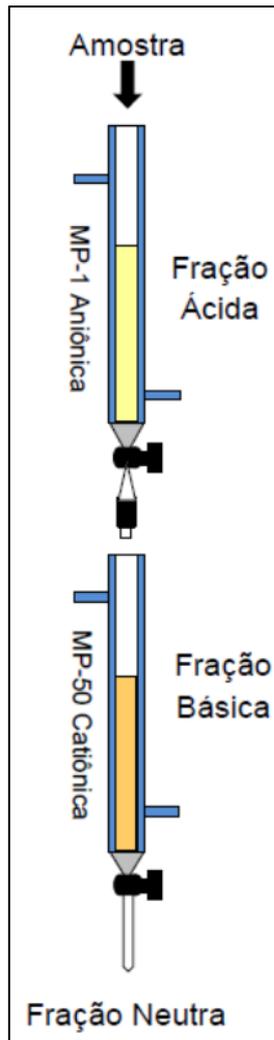


Figura 15: Ilustração esquemática de colunas utilizadas no processo de separação segundo GREEN (1984).

- Determinação de Sulfóxidos

O método de determinação de sulfóxidos por IR (Espectroscopia de Infravermelho) para determinação de sulfóxidos em CAPs e em óleo cru é amplamente utilizado por diversos autores (GREEN, 1993; SILVA, 2005; HERRINGTON, 1995; LINS, 2008; ZHANG, 2011; LU, 2002; MICHALICA, 2008) e se baseia na medida da absorvância de IR em 1030 cm^{-1} , onde é utilizado como padrão de sulfóxido uma solução de referência de tetrametileno sulfóxido (TMSO) em diclorometano que apresenta uma absortividade molar (ϵ) de $313\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Na figura 16 pode ser visto um espectro de FTIR típico de um ligante asfáltico e alguns índices estruturais. Apesar do padrão não representar todas as espécies de sulfóxidos presentes no asfalto, ele é

utilizado para a quantificação devido ao fato de as amostras de asfalto contendo sulfóxidos possuírem absorvidades molares que podem variar de 150 a 350 L.mol⁻¹ cm⁻¹ e também por não existirem padrões de referência para sulfóxidos em asfalto disponíveis no mercado.

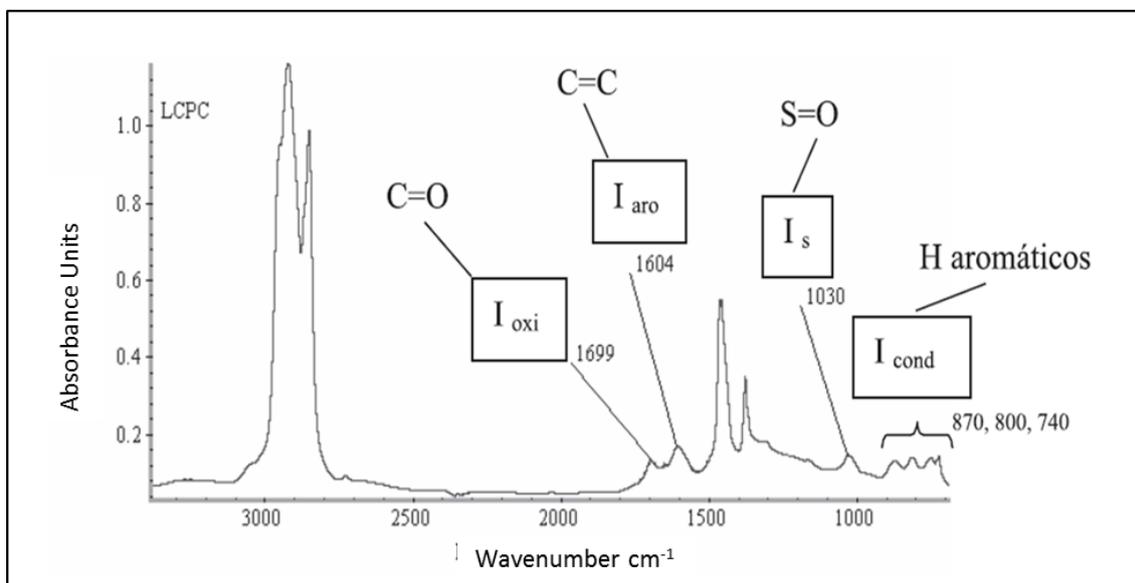


Figura 16: Espectro de FTIR típico de um ligante asfáltico e índices estruturais. Fonte SILVA, 2005.

3.6 Envelhecimento dos CAPs

O envelhecimento, como é denominado este fenômeno de comprometimento progressivo das propriedades físicas e mecânicas do CAP, é um processo de natureza complexa. É influenciado basicamente pelas características químicas do próprio cimento asfáltico, desde sua fabricação na refinaria até os intemperismos ao qual fica submetido no decorrer de sua vida útil como pavimento, que são agravados com altas temperaturas no verão, radiação UV, tráfego intenso, excesso de carga dos veículos e teor de vazios após a compactação do pavimento. (WHITEOAK, 1990; LUCENA, 2005).

O envelhecimento de um ligante asfáltico ocorre principalmente em três etapas (BERNUCCI, 2010; DNIT, 2006b; GUARÇONI, 2009):

- Fabricação da mistura ligante asfáltico e agregado pétreo (USINAGEM): o ligante é aquecido a altas temperaturas (160-180°C) na presença de O₂, sob a forma de película fina (5 a 15 µm) para entrar em

contato com o agregado aquecido. Após esta etapa o ligante asfáltico já não possui as mesmas características de saída da refinaria.

- Espalhamento e aplicação: o ligante asfáltico está em constante contato com oxigênio e sob altas temperaturas.

- Utilização na estrada: o ligante está sujeito a temperaturas mais baixas, não ultrapassando 60-70°C na superfície do revestimento, porém este continua a envelhecer devido às condições climáticas, tráfego de veículos e teor de vazios na mistura asfáltica.

A figura 17 mostra o índice de envelhecimento do ligante asfáltico que é representado pela razão η_a/η_o , onde η_a representa a viscosidade em uma dada condição de envelhecimento e η_o representa a viscosidade inicial.

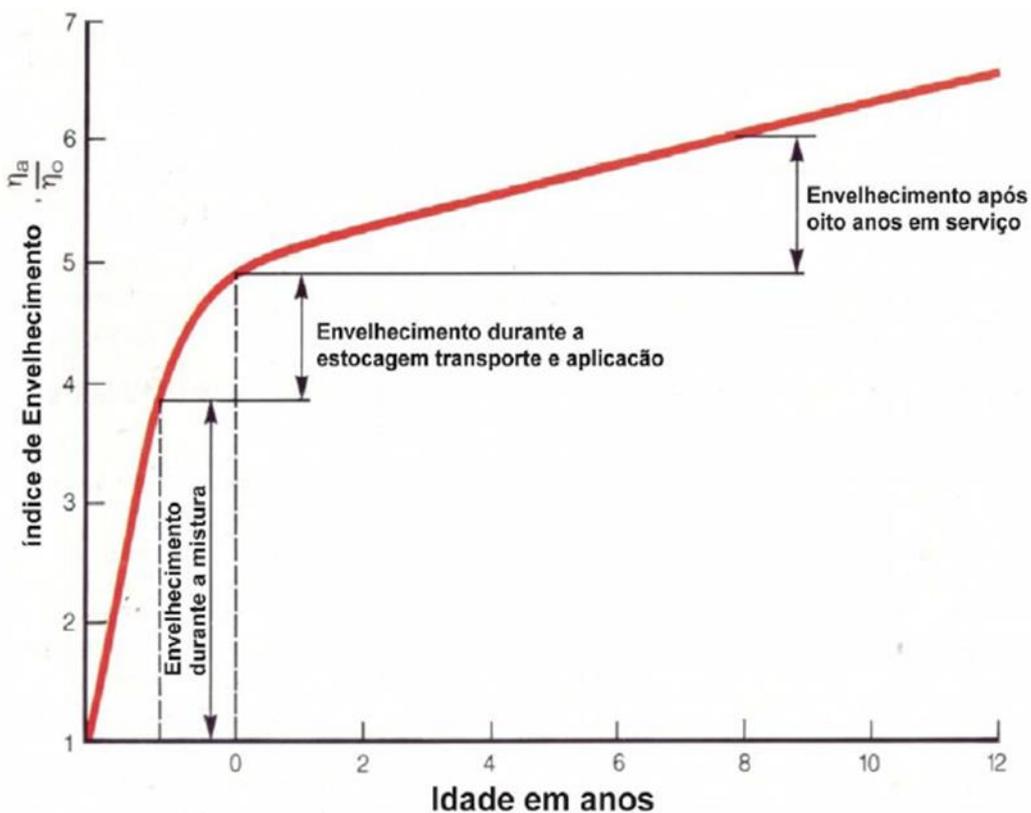


Figura 17: Índice de envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e utilização do pavimento. (WHITEOAK, 1990).

O envelhecimento do asfalto é explicado por quatro mecanismos: oxidação, endurecimento exsudativo, endurecimento físico e perda de voláteis (WHITEOAK, 1990).

O endurecimento exsudativo é resultante da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral. O endurecimento físico, fenômeno reversível que acontece à temperatura ambiente, é atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas da fração saturada do ligante asfáltico (SILVA, 2005; WHITEOAK, 1990).

O envelhecimento do ligante asfáltico leva a evaporação de parte de sua fração maltênica e, por oxidação, transforma estes óleos aromáticos em resinas e as resinas em asfaltenos, resultando em um aumento da consistência do ligante e em maior rigidez da mistura betuminosa acarretando em fissuras e degradação no pavimento (GUARÇONI, 2009). Com isso, ao longo da vida do CAP no pavimento, ele vai gradativamente aumentando a quantidade de asfaltenos e na mesma proporção, diminuindo a quantidade de maltenos. Isto leva o CAP a um endurecimento gradativo, já que o equilíbrio coloidal está permanentemente se deslocando no sentido do aumento dos constituintes GEL, que aparece quando as cadeias estão suficientemente associadas para formar uma rede. Em consequência, o CAP vai perdendo as propriedades SOL (solução) e com a suscetibilidade térmica cada vez maior. Isto significa que um CAP pode apresentar uma suscetibilidade térmica dentro da faixa desejada, e logo após a usinagem (quando ocorre o maior grau de envelhecimento do CAP), apresentar na pista uma suscetibilidade completamente fora da faixa desejada. Por esta razão, torna-se necessário um profundo conhecimento da suscetibilidade térmica do CAP, e principalmente, a forma como ela se altera durante o processo de usinagem e ao longo da sua vida útil (GUARÇONI, 1998).

A aromatização que ocorre durante o envelhecimento foi confirmada por estudos com ressonância magnética nuclear (RMN), que indicam que a aromatização acontece em conjunto com a condensação das estruturas internas dos ligantes. Além disso, existem outras rotas de reações possíveis durante o envelhecimento de ligantes que podem entrar em competição com a aromatização: fragmentação, desalquilação, condensação e a ruptura de ciclos naftênicos. (PETERSEN, 1986).

Também em pesquisas realizadas por LIN, 1995, este verificou uma correlação linear entre ensaios de envelhecimento acelerado e o teor de

asfaltenos do ligante asfáltico. Em termos de grupamentos funcionais, ocorre um aumento do teor de grupamentos carbonilas, hidroxilas e sulfóxidos, visualizados facilmente por espectroscopia do infravermelho IR.

Compostos sulfurados como os sulfóxidos (S=O) já estão presentes desde a origem do ligante asfáltico e também são formados durante o envelhecimento destes. No início do processo de envelhecimento a concentração de sulfóxidos aumenta e a partir de um determinado período esta concentração pode diminuir, indicando que estes foram consumidos. Alguns autores atribuem o consumo de S=O à decomposição destes para formar ácidos sulfônicos. Os grupamentos S=O seriam então intermediários de reação (HERRINGTON, 1996), mas sua estabilidade é fortemente dependente dos grupamentos vizinhos, como a ausência de hidrogênio na posição β e impedimento estérico, da temperatura, concentração de oxigênio (sob pressão) e teor de enxofre (DORRENCE, 1974; PETERSEN, 2009; PAGE, 1985). HERRINGTON, 1995, observou que a 100°C o consumo de S=O é desprezível e que a 163°C é de 10% em 1,9 h. O consumo de S=O viria acompanhado de uma diminuição da viscosidade do ligante asfáltico.

A susceptibilidade ao envelhecimento de um ligante asfáltico também depende da presença de certos metais em sua composição química. Estudos anteriores destacam que ligantes asfálticos susceptíveis à oxidação, ou envelhecimento, apresentam entre outras características, traços de metais (TRAXLER, 1971; GLOVER, 2003; QUDDUS, 1990). TRAXLER, 1971 verificou a existência de uma relação entre o endurecimento do ligante asfáltico e o teor de vanádio; GREEN, 1984, atribuiu a este elemento poder catalítico no processo de foto-oxidação do asfalto, e observou que o vanádio pode ser um agente de agregação durante o envelhecimento do ligante asfáltico, pois está presente principalmente na fração de maior peso molecular, ou seja, nos asfaltenos. Segundo (TRAXLER, 1971; GREEN, 1984), a análise do ligante após envelhecimento mostrou um aumento do teor de vanádio nas frações de asfaltenos, o que indicaria uma migração dos agregados formados por moléculas menores e vanádio na porção oleosa para a porção de asfaltenos.

Sabe-se também que a incorporação de oxigênio no ligante asfáltico é bem mais rápida nos compostos que apresentam heteroátomos, podendo

haver associações intra e intermoleculares por pontes de hidrogênio. Sendo assim, a formação de moléculas mais complexas e de maior massa molar pode também ser explicada por interações moleculares envolvendo compostos polares (LIN, 1995).

Conhecer as características físico-químicas do CAP, antes da usinagem, não é suficiente para prever as alterações do seu comportamento físico, ao longo de sua vida de serviço. Para isto, é necessário realizar ensaios de caracterização química em cimentos asfálticos, submetidos a algum tipo de condicionamento, que simule o nível de agressividade ao qual estarão sujeitos. Com isso torna-se possível prever as alterações que os asfaltos sofrerão ao longo do tempo e, assim, selecionar o tipo adequado de material de forma mais racional (MOSCHOPEDIS, 1975).

A adição de polímeros ao CAP tende a melhorar suas propriedades viscoelásticas proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento. Em relação ao CAP, asfaltos modificados por polímeros reduzem a susceptibilidade térmica e a deformação permanente causados pela alta frequência de cargas e tráfego, aumentando assim, a vida útil dos pavimentos em serviço (MULLINS, 2003).

3.6.1 Envelhecimento do CAP a curto prazo

O Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) simula o envelhecimento do ligante asfáltico durante o processo de usinagem, que acontece na sua aplicação e é regulamentado pela (ASTM D 2872-88), sendo aceito e utilizado pelas normas brasileiras, européias e americanas. O ensaio simula a usinagem a quente. Nele, a estufa é de filme rotativo como pode ser visto na figura 18.

O teste avalia o efeito de calor e de ar em uma película rotativa de ligante por 85 minutos a 163°C. Neste ensaio 35 gramas de amostra são colocados em cada cilindro de vidro que com aquecimento e rotação forma um filme fino na parede interna do cilindro RTFOT. O método foi desenvolvido na Califórnia nos anos 60, e o tempo e a temperatura de envelhecimento foram selecionados para simular o envelhecimento que ocorre em um típico lote de estrada operado a aproximadamente 150°C. O ensaio do RTFOT é conduzido

a 163°C, uma temperatura muito próxima dos 150°C. O resíduo do RTFOT é usado para simular as condições do ligante logo após a aplicação do ligante no pavimento. Os efeitos são determinados correlacionando-os com algumas propriedades, antes e depois do RTFOT, que podem ser viscosidade a 60°C, ductilidade, penetração a 25°C e ponto de amolecimento. (MICHALICA, 2008; YAMAGUCHI, 2005).

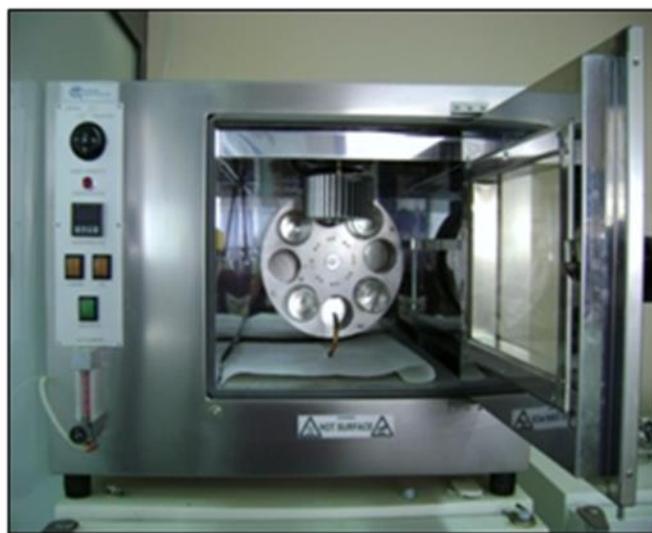


Figura 18: Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).

3.6.2 Envelhecimento do CAP a longo prazo

Pressure Aging Vessel (PAV), foi desenvolvido pelo Strategic Highway Research Program (SHRP) para simular o envelhecimento do ligante asfáltico in situ, ou seja, durante a sua utilização como pavimento e segue a norma (ASTM 6521). O PAV é realizado no ligante asfáltico após o ensaio de RTFOT e a sequência dos testes de envelhecimento RTFOT + PAV chama-se “envelhecimento clássico”. (RAHIMI, 2006; MICHALICA, 2008; MIGLIORI, 1988).

Um ligante asfáltico submetido ao envelhecimento clássico apresenta as mesmas características de um ligante asfáltico com três a seis anos de uso, dependendo da sua composição, do tipo de agregado e da maneira como este foi aplicado no pavimento. (MIGLIORI, 1998)

O envelhecimento a longo prazo (PAV) é realizado a temperaturas de 90 ou 100°C, por 20 horas com pressão de ar igual a 2,1 MPa conforme figura 19. Sendo capaz de simular o envelhecimento a longo prazo que ocorre no ligante já compactado e em serviço na pavimentação, para isso foi estabelecido um procedimento de envelhecimento acelerado, que pode ser feito em laboratório aumentando a temperatura de envelhecimento ou aumentando a disponibilidade de oxigênio. O vaso de envelhecimento sob pressão (PAV) faz os dois. O tempo e a temperatura de envelhecimento foram selecionados para reduzir o tempo de envelhecimento por uma questão de produtividade e para minimizar a temperatura de modo que a química do procedimento acelerado se assemelhe à química do envelhecimento a longo prazo. Para isso ocorre a passagem da amostra na estufa RTFOT, onde são usadas 50 gramas desta amostra que na sequência é introduzida em uma placa dentro do vaso sob pressão de ar com temperatura controlada (YAMAGUCHI, 2005; RAHIMI, 2006; MICHALICA).



Figura 19: Equipamento utilizado para o ensaio de envelhecimento a longo prazo (PAV).

3.6.3 Envelhecimento do CAP por radiação UV

Na busca por um ensaio de envelhecimento que simule as condições do ligante já em serviço no pavimento, foi desenvolvido no Laboratório Central de Pontes e estradas da França – LCPC uma metodologia de envelhecimento de filme de ligante asfáltico submetido à radiação ultravioleta – UV no

weatherometer (equipamento que simula intemperismo em películas delgadas de tintas). Segundo alguns pesquisadores (SILVA 2005), a radiação UV do sol é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico. A luz do sol atinge a superfície do pavimento e desencadeia reações radiculares *in situ*, formando uma fina camada bastante oxidada na superfície da amostra. A radiação UV contribui para a formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos na superfície do ligante (YI, 2014; LIU, 2014; JIANG,2014). YAMAGUCHI estudou os efeitos solares na degradação do ligante em função de diferentes espessuras do filme submetido à radiação num equipamento denominado SUNTEST da Atlas que simula radiação solar através de lâmpada de xenônio e filtro especial, mostrado na figura 20. A intensidade de exposição é de 78 W/m^2 no comprimento de onda na faixa de 300 a 400 nm. A luz é irradiada por 48 horas a 60°C (temperatura superficial do pavimento) em dose de ultravioleta de $13,4 \text{ MJ/m}^2$ (YAMAGUCHI, 2005).

Este método não é normalizado, no entanto é utilizado em pesquisas sob condições de ensaio e equipamento usado no Japão. O ensaio é realizado após passagem da amostra na estufa RTFOT, empregando 40 gramas de amostra envelhecida no RTFOT colocando-a em uma placa de modo que a espessura do filme seja 0,5mm (YAMAGUCHI, 2005).

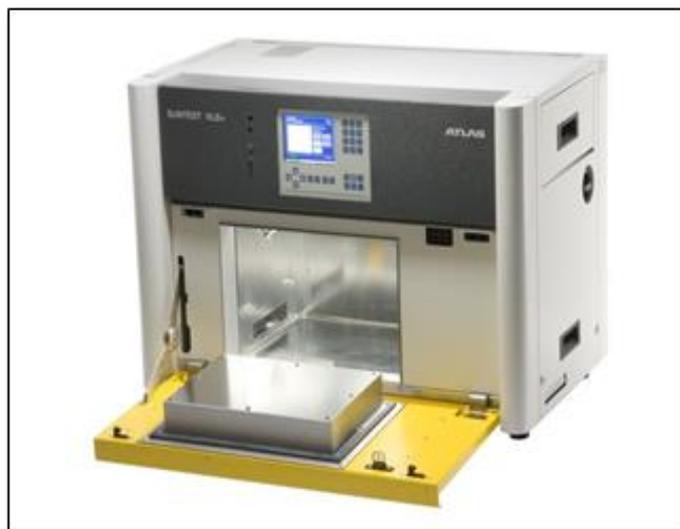


Figura 20: Simulador de envelhecimento UV geralmente adaptado para o uso em asfaltos.

3.6.4 Aspectos Reológicos dos CAPs.

Reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma quando submetida a esforços externos, ou seja, descreve a deformação de um corpo sob a influência de tensões (MACHADO, 2002; SCHRAMM, 2006). O asfalto é classificado como um material viscoelástico, pois exhibe simultaneamente características elásticas e viscosas quando submetidos a esforços mecânicos. A resistência à deformação permanente desse material viscoelástico depende da temperatura e do tempo de aplicação de carga. Quando a deformação é conduzida a uma taxa de cisalhamento infinitamente pequena, a componente viscosa pode, às vezes, ser desprezada, uma vez que as características elásticas predominam. Porém, em condições extremas de baixa temperatura e pequeno tempo de carregamento os CAP se comportam como sólidos elásticos (LEITE, 1999; CÁRDENAS, 2009 e MACHADO, 2002).

O controle das propriedades de um ligante asfáltico é realizado segundo um conjunto de normas, denominadas especificações. A antiga especificação brasileira para Cimento Asfáltico de Petróleo, vigente até julho de 2005, classificava os asfaltos de acordo com a sua viscosidade para as regiões Norte, Centro-Oeste, Sudeste e Sul e por penetração para a região Nordeste. A especificação em vigor a partir de julho de 2005 classifica os CAPs de acordo com o ensaio de penetração para todas as regiões. A penetração de um CAP é medida, em décimos de mm (dmm), que uma agulha padrão penetra em uma amostra de 100 g de asfalto, durante 5 s à temperatura de 250°C. Sendo assim, o cimento asfáltico pode denominar-se CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 ou CAP 150/200. O CAP normalmente utilizado em pavimentação no Brasil é o CAP 50/70, antigamente chamado de CAP-20 (NOGUEIRA, 2008; BERNUCCI, 2010). Foram adicionados na legislação ensaios que devem ser realizados com o material asfáltico para que se tenha uma avaliação mais completa. Foram reduzidas as faixas de variação do índice de susceptibilidade térmica dos asfaltos e foi introduzido ensaio de perda de voláteis mais rigoroso que na norma anterior (NOGUEIRA, 2008). A Tabela 4 apresenta a classificação por penetração válida a partir de 2005 .

Tabela 4: Especificação brasileira (NORMA DNIT 095/2006) para Cimento Asfáltico de Petróleo – CAP

CARACTERÍSTICAS	Unid.	LIMITES			
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 – 45	50 - 70	85 -100	150 - 200
Ponto de amolecimento, mín	°C	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol					
- a 135 °C, mín	S	192	141	110	80
- a 150°C, mín		90	50	43	36
-a 177°C, mín		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60
Viscosidade Brookfield					
- a 135°C, SP 21 mín. 20 rpm	cP	374	274	214	155
- a 150°C, SP 21 mín.		203	112	97	81
- a 177°C, SP 21 mín		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114
Índice de susceptibilidade térmica		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 min					
Variação em massa, máx	%	0,5	0,5	0,5	0,5
Ductilidade a 25° C, mín	Cm	10	20	50	50
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8
Penetração retida, mín*	%	60	55	55	50

(*) Relação entre a penetração após o efeito do calor e do ar em estufa RTFOT e a penetração antes do ensaio. Fonte: Adaptada da ANP, 2014.

De acordo com BERNUCCI, 2008, as especificações do Superpave para ligantes asfálticos são baseadas em ensaios reológicos e seus parâmetros estabelecem a relação entre as propriedades do ligante e o desempenho das misturas asfálticas em serviço. São utilizados para esse fim os seguintes equipamentos:

- reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR (ASTM D 7175)
- viscosímetro rotacional – RV (ASTM D 4402)
- reômetro de fluência em viga – BBR (ASTM D 6648)

- prensa de tração direta – DDT (ASTM D 6723)
- estufa de película delgada rotacional – RTFOT (ASTM 2872)
- vaso de pressão de envelhecimento – PAV (ASTM 6521)

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR – dynamic shear rheometer) é utilizado para realizar ensaios capazes de medir dois parâmetros reológicos importantes para a caracterização de ligantes asfálticos, o G^* (módulo complexo) e o δ (ângulo de fase). O módulo complexo é formado por dois componentes, o G' (recuperável) e o G'' (não recuperável) chamados, respectivamente, de módulo de armazenamento e módulo de perda. O G' está associado a uma tensão aplicada à 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 em cada ciclo (LUCENA , 2005).

A razão entre G'' e G' é denominada tangente do ângulo de fase ($\tan \delta$), que pode ser descrita pela equação seguinte:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Esta razão também é conhecida como coeficiente de amortecimento (LUCENA, 2004).

O DSR é utilizado no método Superpave para medir as propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico a temperaturas elevadas e intermediárias. As temperaturas nas quais o ensaio é realizado, de fato, são baseadas na temperatura de serviço onde o CAP será utilizado. O ligante asfáltico é submetido a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas, em reômetros de cisalhamento dinâmico, onde serão avaliados o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ). Quando se tem o módulo complexo grande (G^*) e um pequeno ângulo de fase (δ), ou seja, um módulo de armazenamento grande (G'), isto indica uma maior rigidez e resposta elástica do material (LUCENA , 2004; BRINGEL, 2007).

- Reômetro de fluência em viga – BBR (*Bending Beam Rheometer*)

Segundo Leite (1999), o reômetro de fluência em viga é usado na determinação e caracterização da rigidez do ligante quando submetidos a baixas temperaturas. Os parâmetros do ensaio são a rigidez estática (S) e o logaritmo do módulo de relaxação (m). Estas propriedades são definidas a partir da resposta ao carregamento estático (*creep*) sobre uma vigota de ligante a baixas temperaturas ($-36^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}$) (BERNUCCI, 2006).

Quanto menor o valor da rigidez (S), maior será a resistência ao trincamento, por isso se limita o valor máximo para S. Conforme m diminui, há um alívio das tensões térmicas na mistura asfáltica, sendo esse o motivo de se ter um valor mínimo requerido para (m) (BERNUCCI, 2006).

Segundo VANELSTRAETE E TEUGELS,(2003), apud MAGALHÃES, 2004; o ensaio com o reômetro de fluência em viga (BBR) é apropriado para a previsão do comportamento a baixas temperaturas tanto para ligantes puros quanto para modificados por polímeros. A máxima temperatura resultante de $S(60\text{ s}) = 300\text{ MPa}$ pode ser usado como um indicador de desempenho adequado para este defeito.

O CAP também pode ser caracterizado por um conjunto de ensaios físicos, que permitem prever o comportamento que vai apresentar em determinada faixa de temperaturas. Segundo BERNUCCI, 2006, os principais ensaios são:

- ruptura Fraass;
- penetração;
- ponto de amolecimento;
- viscosidade;
- ductilidade;

a) Ruptura Fraass

Mede a maior temperatura em que o CAP se comporta nas condições de sólido frágil.

b) Viscosidade

Avalia o comportamento do CAP no estado líquido, onde a tensão limite de cisalhamento é zero e o CAP flui permanentemente sob a ação de tensão constante.

c) Penetração

Quantifica a força da estruturação do CAP na faixa de temperaturas onde o mesmo é quase sólido. À medida que aumenta a temperatura, o valor da energia de coesão (u_K) vai diminuindo, logo, também vai diminuindo a resistência interna do sistema à aplicação de trabalho externo, assim, quanto maior a temperatura maior será a penetração. Em termos energéticos, podemos considerar que 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 CAP.

d) Ponto de Amolecimento

Mede a temperatura onde todos os CAPs têm o mesmo grau de desestruturação, pela aplicação de um trabalho padrão. Nesse ponto todos os CAPs têm a mesma consistência, logo, a mesma energia de coesão e a mesma entropia.

e) Ductilidade

Avalia o grau de fluxo plástico possível para o CAP. Como no ensaio é usada uma baixa velocidade de cisalhamento, a deformação é extremamente grande. E, como já foi visto anteriormente, para velocidade de cisalhamento fixa, a deformação será tanto maior quanto maior for a temperatura, em virtude das flutuações térmicas, que ajudam a reabsorção das fendas de destruição que aparecem, como também pela facilidade da reorganização das ligações de longo alcance, já que a coesão vai se tornando mais fraca em consequência do aumento da entropia, sendo o fluxo sempre maior para os CAPs do tipo SOL do que para os do tipo GEL.

Como visto anteriormente, durante o processamento e aplicação da mistura asfáltica, bem como ao longo de sua vida de serviço, seus constituintes estão em permanente mudança devido aos mais variados fatores tais como a exposição ao ar, calor, luz e umidade. Como consequência, verifica-se um decréscimo nas características de plasticidade do ligante, ocasionando seu endurecimento progressivo que, finalmente, o torna quebradiço. Esse fenômeno é conhecido como "envelhecimento" do ligante (GUARÇONI, 1996). Para minimizar estes efeitos foram desenvolvidos materiais com a finalidade de devolver aos ligantes envelhecidos as condições adequadas para a sua reutilização, que são os agentes rejuvenescedores, também chamados agentes recuperadores, modificadores, agentes reciclantes, agentes amaciantes, óleos diluentes e óleos aromáticos (GUARÇONI, 1996). Os agentes rejuvenescedores são produtos compostos por hidrocarbonetos selecionados com características químicas que restauram os ligantes envelhecidos, de forma tal, que estes voltem a enquadrar-se nas especificações de um produto novo (IBP, 1999). A característica de termoviscoelasticidade desse material manifesta-se no comportamento mecânico, sendo suscetível à velocidade, ao tempo e à intensidade de carregamento, e à temperatura de serviço. O comportamento termoviscoelástico é mais comumente assumido do que o termoviscoplastico, com suficiente aproximação do real comportamento do material (GUARÇONI, 2009). Desta forma, conhecer as características físicas do asfalto, antes da usinagem, não é suficiente segundo o pesquisador MASTROFINI, 2000. Por isso é de suma importância os ensaios de caracterização química e reológica em ligantes asfálticos, tais informações ajudam a prever alterações do seu comportamento ao longo de sua vida de util, sendo que a caracterização deve simular propriedades semelhantes às ocorridas em campo e selecionar o tipo adequado de material a ser utilizado (FAXINA, 2009).

Os agentes modificadores de asfalto têm sido bastante estudados, buscando-se novas opções, com o objetivo de melhorar as propriedades reológicas do ligante asfáltico, a estabilidade térmica e o grau de desempenho dos pavimentos (aumentando a resistência à deformação permanente e ao aparecimento de trincas por fadiga).

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

Os equipamentos e instrumentação utilizados na realização deste trabalho estão descritos abaixo.

- Balança analítica: Shimadzu BL 320 H, capacidade 320 g, precisão 0,001 g.
- Bomba de vácuo: Tecnal TE-058
- Chapas de aquecimento com agitação: Fisatom
- Estufa: Quimis
- Rotaevaporador: IKA RV 10 control/ IKA HB 10 control
- Bomba de vácuo: Tecnal
- Chapa de aquecimento com agitação
- Manta de aquecimento
- Colunas cromatográficas de vidro de 55 cm comprimento e 3 cm de diâmetro.
- Espectrômetro de absorção atômica Jena Zeenit 600 equipado com forno de grafite com aquecimento transversal, amostrador automático e corretor Zeemann.
- Espectrômetro Infravermelho BRUKER TENSOR 27.

4.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram da marca Sigma & Aldrich e Vetec. Para o preparo dos padrões, foi utilizada água destilada e purificada em sistema Milli-Q (resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

- Isooctano grau HPLC
- Toueno P.A.
- Pentano P.A.
- Éter Etílico Seco P.A.

- Metanol P.A.
- Diclorometano P.A.
- Dioxano P.A.
- Sílica Gel 60 (70-230 mesh)
- Solução HNO₃ 10%
- Solução NaOH 5%
- Tetrametileno sulfóxido (TMSO) P.A.
- Soluções de Níquel e Vanádio - certificados NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) em concentração de 1000 mg.L⁻¹.
- Periodato de tetrabutílamônio P.A.
- Ácido m-cloroperbenzóico P.A.
- Hidreto de alumínio e lítio (LiAlH₄) P.A.
- Bicarbonato de sódio P.A.
- Tiosulfato de Sódio P.A.

4.3 Amostras e tipos de envelhecimento

As amostras de CAP utilizadas neste trabalho foram fornecidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras - CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello), possuindo uma identificação própria, que neste trabalho serão numeradas e denominadas de A1 a A23. Os CAPs produzidos e fornecidos foram originados a partir de quatro refinarias diferentes do Brasil. Os CAPs em estudo apresentam classificação de penetração 50/70 e foram produzidos nas regiões sul e sudeste, derivado de óleos crus brasileiros e obtidos a partir de dois processos de fabricação: resíduo de vácuo de destilação (RV) e de resíduos de desasfaltação (RASf).

Os testes de envelhecimento também foram realizados pelo CENPES/PETROBRÁS para um grupo de 6 destas amostras (A1, A2, A3, A4, A6 e A21), as quais foram submetidas a três diferentes processos de

envelhecimento (RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST) para serem analisadas de forma comparativa.

4.3.1 Envelhecimento do CAP a curto prazo (RTFOT)

O método laboratorial mais utilizado para simular e quantificar o efeito do envelhecimento no processo da usinagem é o teste em estufa de película delgada rotacional – RTFOT(Rolling Thin Film Oven Test), que segue a norma ASTM D 2872. O ensaio simula a usinagem à quente. O teste avalia o efeito de calor e de ar em uma película rotativa de ligante asfáltico por 85 minutos a 163°C. Neste ensaio 35 gramas de amostra são colocados em cada cilindro de vidro que com aquecimento e rotação formam um filme fino na parede interna do cilindro RTFOT.

A amostra obtida após o RTFOT é usado para simular as condições do ligante durante a usinagem, transporte, espalhamento e aplicação como revestimento asfáltico. Os efeitos são determinados correlacionando-os com algumas propriedades, antes e depois do RTFOT, que podem ser viscosidade a 60°C, ductilidade, penetração a 25°C e ponto de amolecimento. (YAMAGUCHI, 2005).

4.3.2 Envelhecimento do CAP a longo prazo (PAV)

A segunda técnica, vaso de pressão de envelhecimento – PAV(Pressure Aging Vessel), foi desenvolvida pelo Strategic Highway Research Program (SHRP) e segue a norma (ASTM 6521) que simula o endurecimento oxidativo que ocorre no ligante asfáltico *in situ*, ou seja, durante a sua utilização como pavimento em cerca de 10 anos. O envelhecimento PAV é realizado no CAP após o ensaio RTFOT e a sequência dos testes de RTFOT + PAV chama-se “envelhecimento clássico” ou método combinado. (RAHIMI, 2006; MICHALICA, 2008; MIGLIORI, 1988). Para este ensaio são utilizadas 50 gramas de CAP envelhecidas por RTFOT que são colocadas em placas rasas de aço inox e envelhecidas num vaso por 20 horas a 2,1 MPa de pressão de ar e temperaturas

de 90 a 100°C de acordo com o tipo de CAP. Depois do envelhecimento, a amostra é colocada numa estufa a vácuo para desaerar (BERNUCCI, 2010; YAMAGUCHI, 2005).

4.3.3 Envelhecimento do CAP por ação da radiação UV (longo prazo)

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

Este método não é normalizado, mas se emprega no CENPES-PETROBRÁS, sob as mesmas condições de ensaio e equipamento usado no Japão. O ensaio é realizado após passagem da amostra na estufa RTFOT. Desta são utilizados 40 gramas, que são colocados em uma placa de modo que a espessura do filme seja 0,5 mm. (YAMAGUCHI, 2005)

4.4 Fracionamento dos CAPs

O fracionamento dos CAPs foi realizado em duas etapas, iniciando com a separação das amostras em duas frações: asfaltenos e maltenos. Na sequência se realizou o fracionamento das amostras de CAP bruto e suas

respectivas frações maltênicas previamente separadas em outras 3 frações de compostos sulfurados: compostos aromáticos e saturados, tiofênicos e sulfetos alifáticos.

4.4.1 Separação dos CAPs em Maltenos e Asfaltenos

Nesta etapa foram utilizadas as 23 amostras virgens e o grupo de 6 amostras submetidas aos envelhecimentos RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST, em um total de 41 amostras.

A separação dos CAPs em Maltenos e Asfaltenos é a primeira etapa do fracionamento e foi realizada de acordo com a ASTM D4124 (Método CORBETT, 1969).

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

- a) Primeiramente, foi realizada a pesagem da amostra e a sua transferência para o erlenmeyer do equipamento de refluxo. O aparato de refluxo, foi montado de acordo com a descrição da ASTM D4124. Para cada grama de amostra foram adicionados 100 mL de isooctano, que é o solvente de separação utilizado por esta norma. Juntamente com a amostra e o solvente foi colocada uma barra de agitação magnética;
- b) Em seguida, aqueceu-se lentamente a solução até ser observado o começo do refluxo. A temperatura da solução foi mantida perto do ponto de ebulição do isooctano (99°C). Uma vez iniciado o refluxo, começou-se a agitar a solução moderadamente. Manteve-se essa agitação por 1 ou 2 h, ou até nenhuma evidência visual de asfalto aderido. Uma vez dissolvido, agitou-se a solução por mais 1 h;
- c) Passado esse tempo, foi desligado o aquecimento, deixou-se a solução esfriar com agitação, sendo que, depois de resfriada foi agitada por mais 2 h. Posteriormente, foi retirado o condensador, tapada a amostra e deixada em repouso por mais 2 h antes da filtragem. Durante a etapa de

agitação, o condensador deve ser lavado de cima para baixo com 10 a 20 mL de isooctano;

- d) Após esse tempo, a solução é filtrada á vácuo. Imediatamente, adicionam-se aproximadamente 100 mL de isooctano no erlenmeyer com a finalidade de lavar os asfaltenos que ainda permaneceram aderidos às paredes do mesmo, colocando novamente em refluxo com agitação e aquecimento por 30 minutos, permitindo que a solução esfrie por 1 a 2 h. Filtrar novamente a solução como descrito anteriormente. No final do processo de filtração, lavar a torta de asfaltenos até que o líquido (isooctano) saia incolor;
- e) O filtrado representa os maltenos que são solúveis nos n-alcenos, sendo que neste procedimento foi utilizado como solvente de separação o isooctano. O que ficou no funil representa os asfaltenos, também denominados insolúveis;
- f) Foi obtida a amostra de asfaltenos, pesou-se para a balanço de massas e armazenou-se em frasco com tampa;
- g) Os maltenos foram rotaevaporados até a secagem, para eliminar o solvente utilizado no procedimento de separação.

Na figura 21, segue a descrição do fluxograma detalhado da especificação acima descrita, o processo leva 2 dias para ser finalizado.

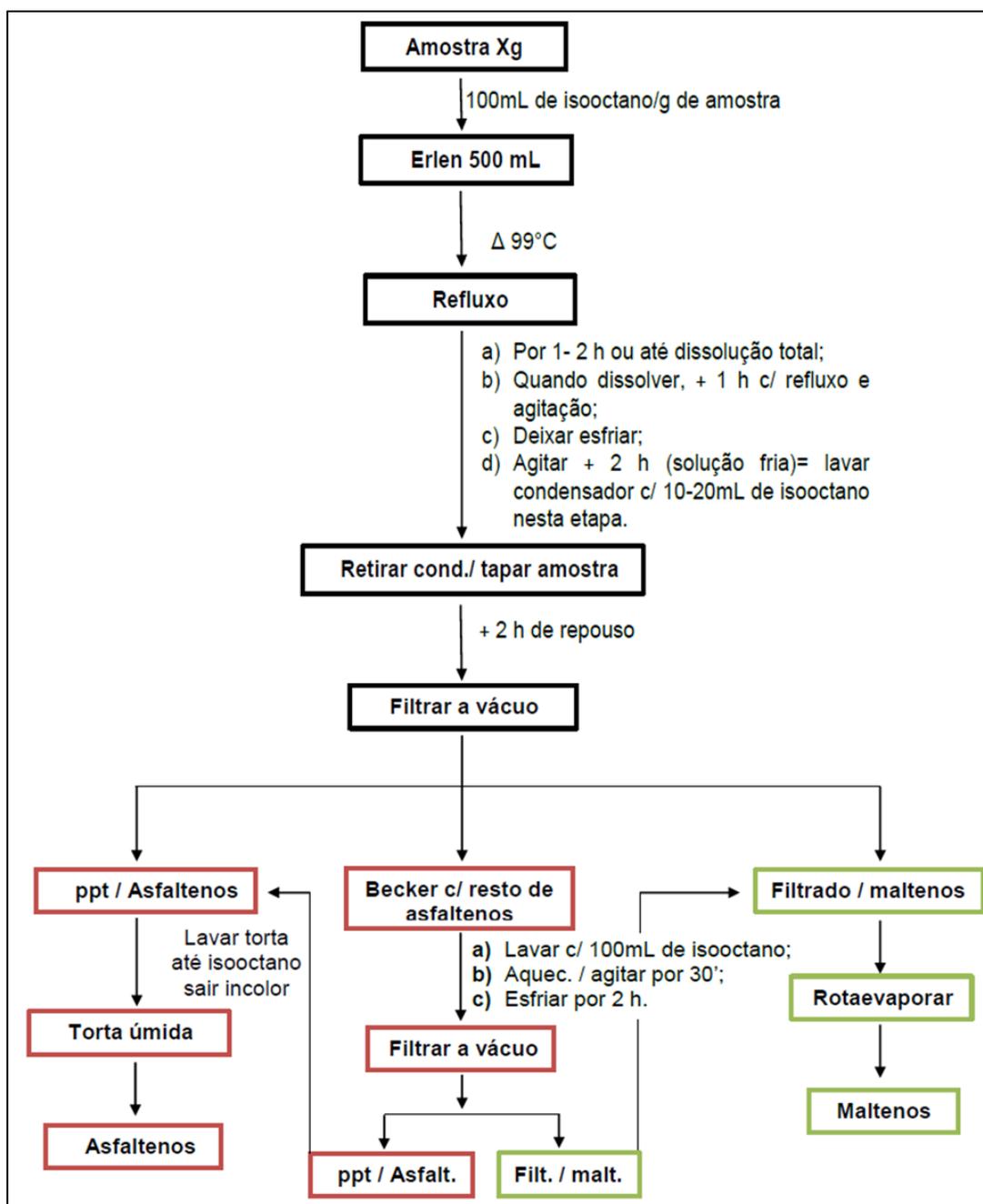


Figura 21: Fluxograma detalhado do fracionamento dos CAPs em Asfaltenos e Maltenos.

4.4.1.1 Especificação dos CAPs em compostos Sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofenos e Sulfetos Alifáticos.

Esta etapa de especificação foi realizada nas 23 amostras brutas, no grupo de 6 amostras envelhecidas pelos 3 diferentes métodos e suas respectivas frações maltênicas, perfazendo um total de 82 amostras.

O fracionamento das amostras de CAP em compostos sulfurados aromáticos/saturados, tiofênicos e sulfetos alifáticos foi adaptado do método gravimétrico proposto por PAYZANT, 1989, e dividido em 4 etapas que podem ser observadas esquematicamente nas figuras 24 a 27. Na etapa 1, ocorre a oxidação dos sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutylamônio. Nesta etapa, a coluna cromatográfica foi empacotada com 140 g de sílica e condicionada com 250 mL de pentano. A primeira eluição foi feita com 50 mL de pentano, seguida de 200 mL de tolueno, onde se obteve a fração dos compostos aromáticos não oxidados; na segunda etapa, foi utilizada uma mistura de 200 mL de metanol/tolueno 20% para se obter a fração de sulfóxidos.

Na etapa 2 ocorre a oxidação da fração de sulfetos não oxidados a sulfonas com agente oxidante ácido m-cloroperbenzóico. Nessa etapa a coluna cromatográfica utilizada também foi empacotada com 140 g de sílica e condicionada com 250 mL de pentano. A primeira eluição foi feita com 150 mL de tolueno, onde se obteve a fração dos compostos Saturados/aromáticos; na segunda eluição foi utilizada uma mistura de 200mL de metanol/tolueno 20% para se obter a fração mais polar, as sulfonas.

Na etapa 3, ocorre a redução com LiAlH_4 das sulfonas obtidas na etapa 2 a compostos tiofênicos. A coluna cromatográfica foi empacotada com 70 g de sílica e condicionada com 125 mL de pentano. Para a eluição, foi utilizado 75 mL de tolueno para se obter a fração dos compostos tiofênicos.

Na etapa 4, temos a redução da fração de sulfóxidos obtidos na etapa 1 a sulfetos alifáticos. A coluna utilizada foi empacotada com 70 g de sílica e condicionada com 125 mL de pentano. Para a eluição e obtenção dos compostos de sulfetos alifáticos se utilizou uma mistura de 100 mL de pentano/tolueno 20%.

Na figura 28, pode ser visto o fluxograma resumido de todo o processo do método gravimétrico utilizado.

Os rendimentos do método gravimétrico aplicado foram calculados baseados na massa inicial, comparada com a soma das massas das três frações obtidas de cada amostra. O tempo necessário para a realização das 4

etapas e obtenção das 3 frações após otimização do método foi de 1 semana por amostra. Tendo em vista a grande quantidade de amostras (n=82), foi necessário se estabelecer uma rotina e estrutura física adequada para se trabalhar com duas amostras simultaneamente. Nas figuras 22 e 23 podem ser vistas algumas imagens deste processo em laboratório.

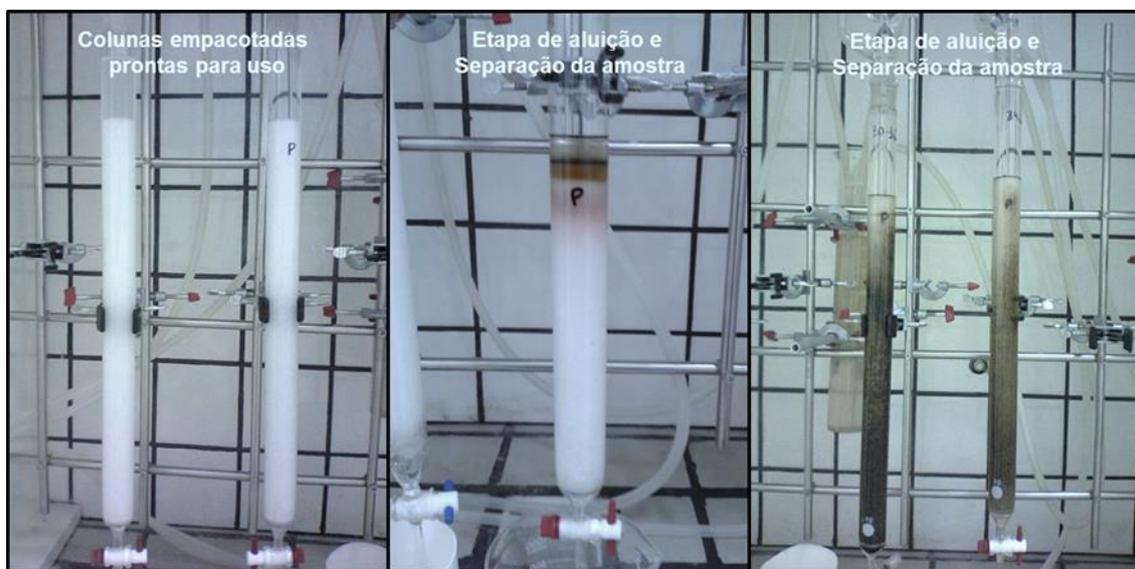


Figura 22: Fotos das colunas cromatográficas utilizadas para o método de obtenção das frações.



Figura 23: Foto do rotaevaporador e sistema de refluxo em óleo.

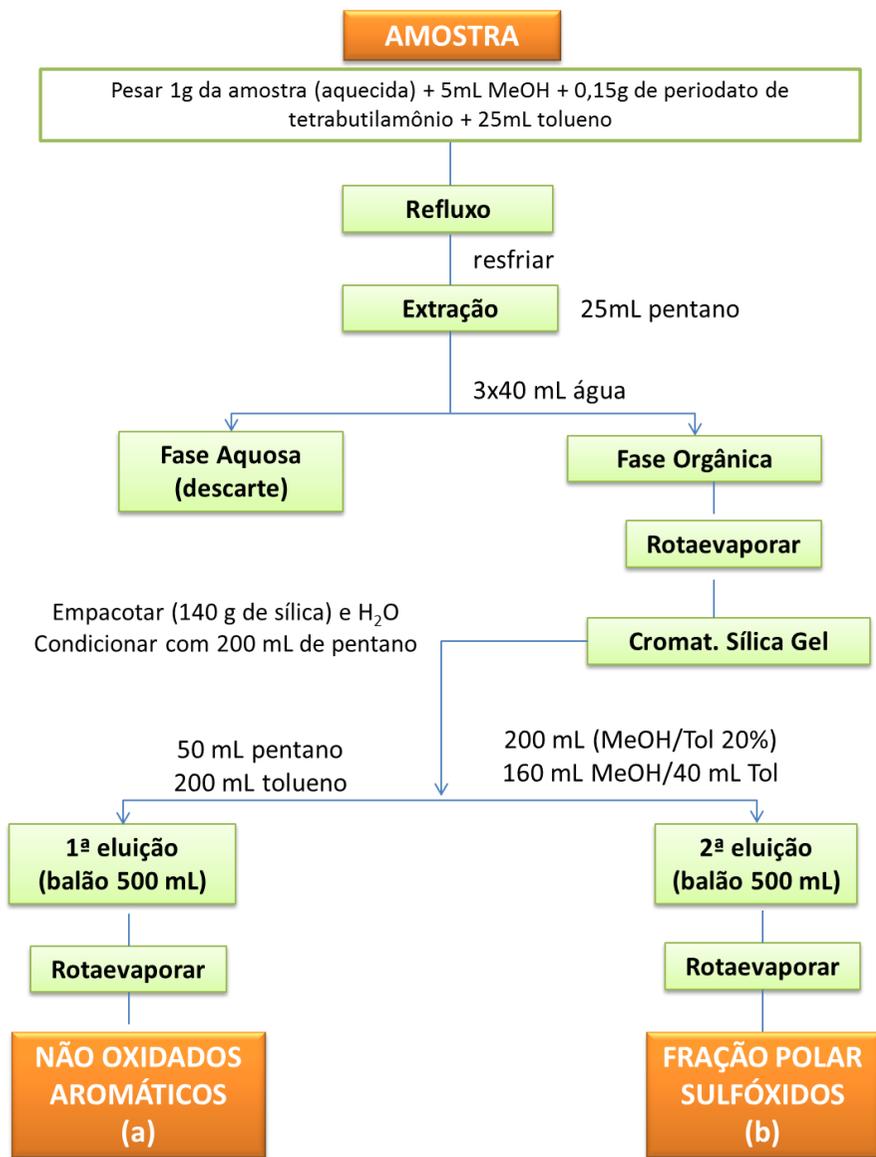


Figura 24: Etapa 1 -Oxidação dos sulfetos e sulfóxidos com periodato de tetrabutilamônio.

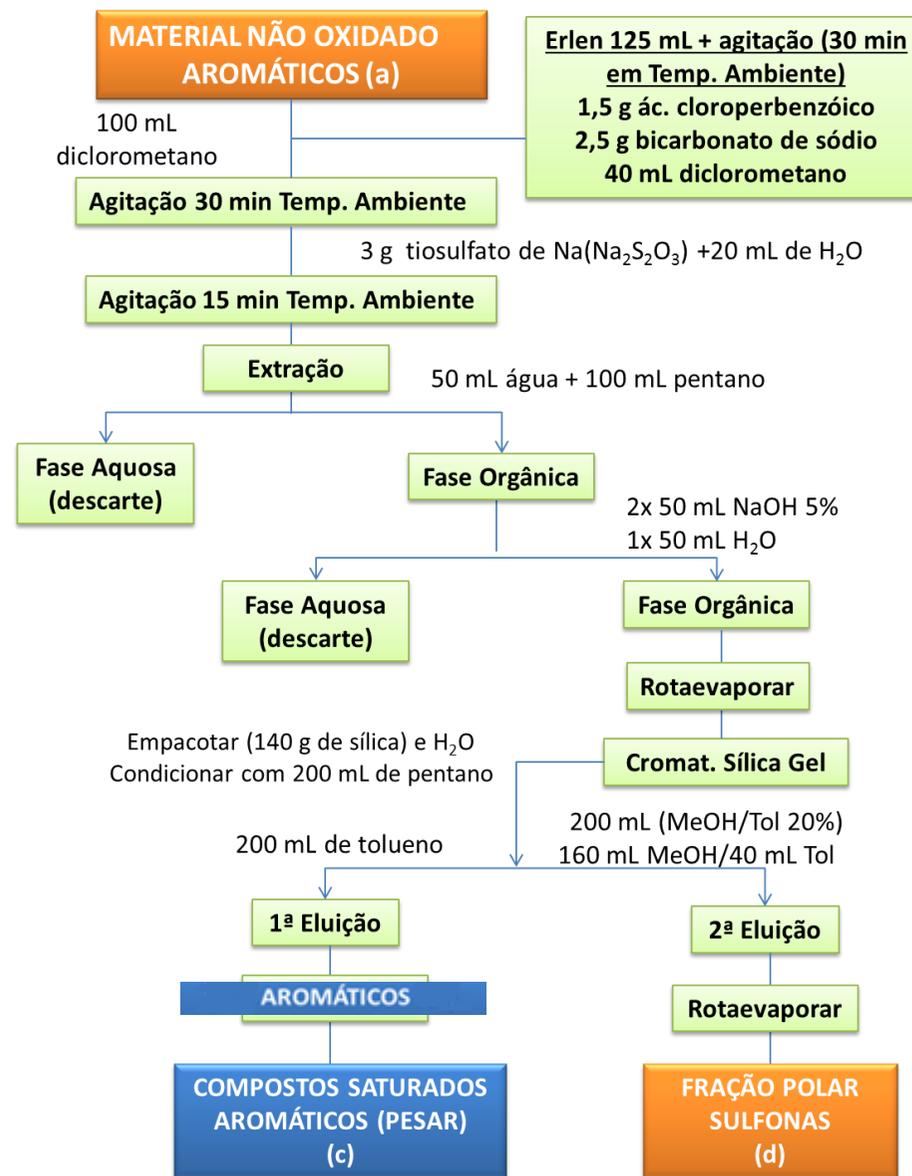


Figura 25: Etapa 2 - Oxidação dos sulfetos a sulfonas com ácido m-cloroperbenzóico

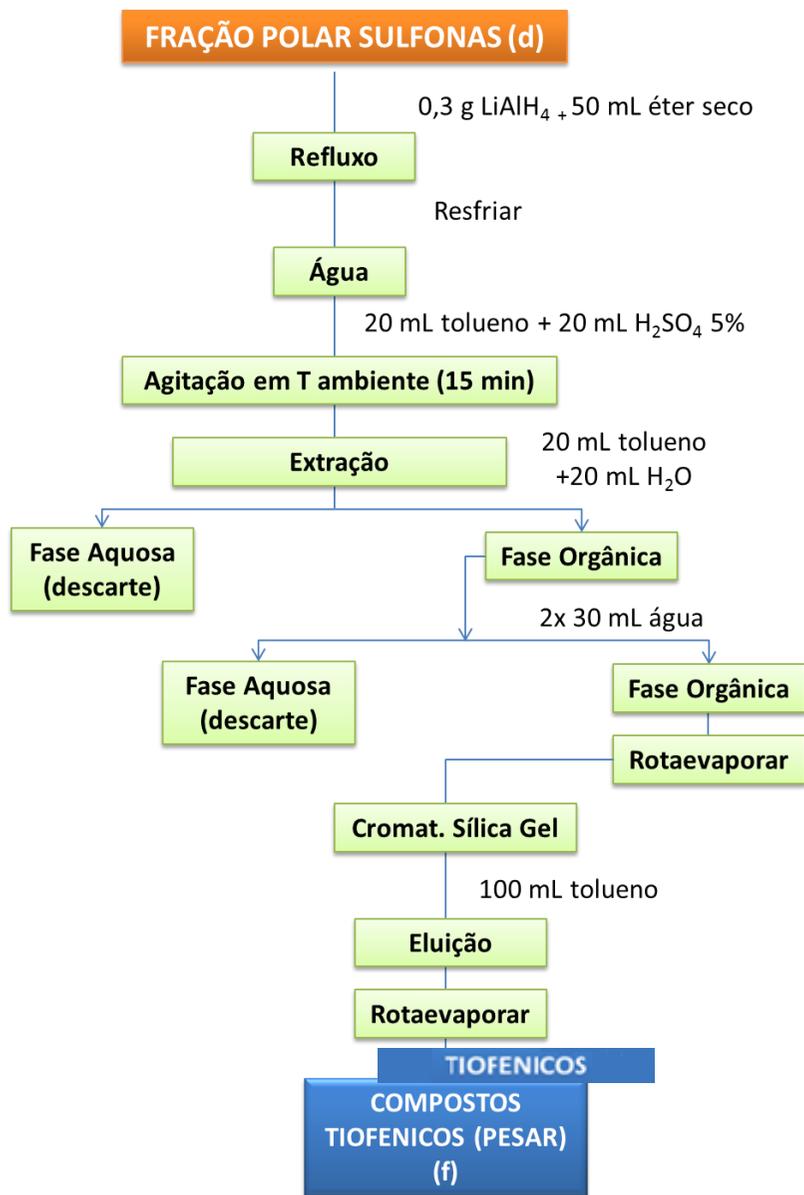


Figura 26: Etapa 3 - Redução das sulfonas com LiAlH_4 , para obtenção dos compostos tiofênicos

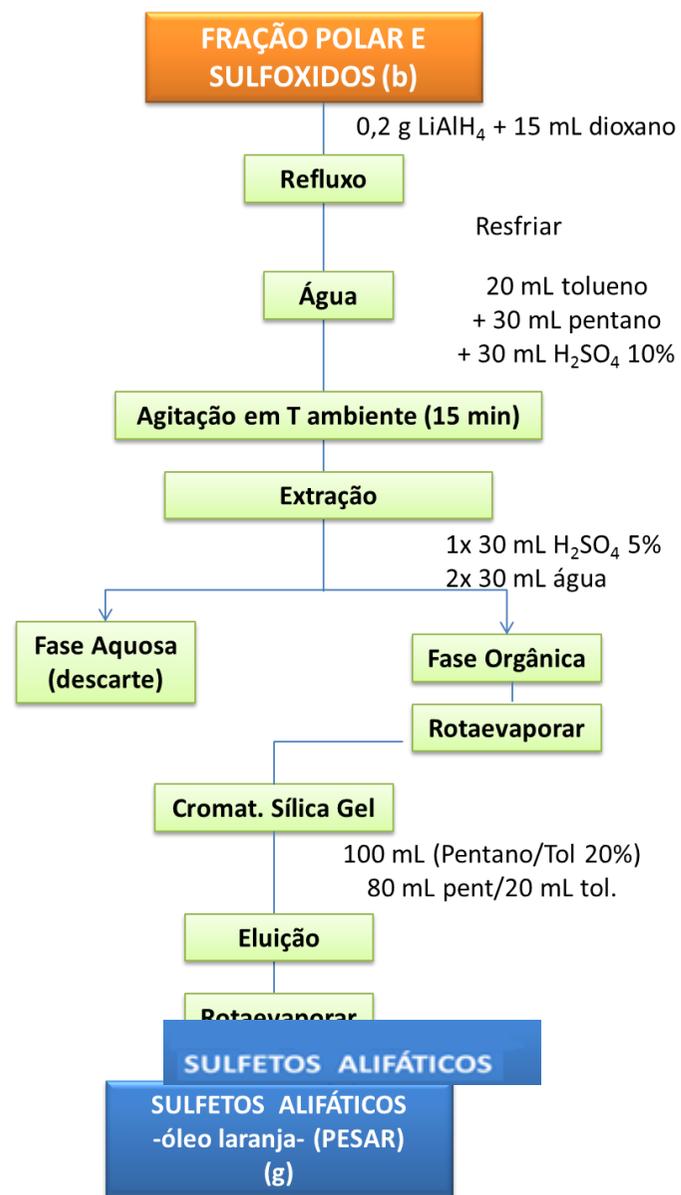


Figura 27: Etapa 4 - Redução dos sulfóxidos com LiAlH_4 , para a obtenção dos sulfetos alifáticos

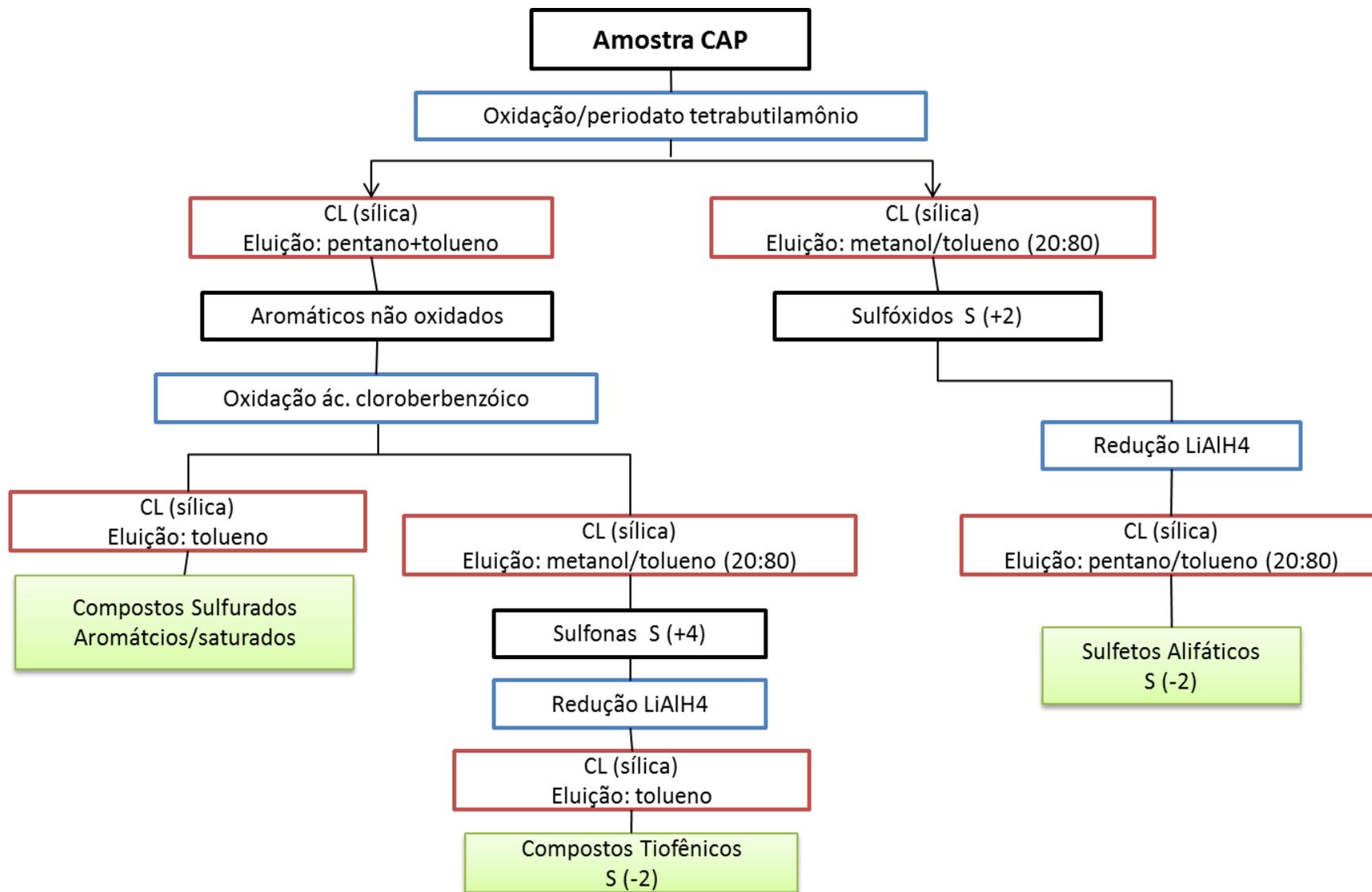


Figura 28: Fluxograma resumido do método gravimétrico adaptado de PAYZANT para CAPs.

4.5 Análise de Enxofre total nas frações dos compostos Sulfurados Aromáticos e Saturados, Tiofenos e Sulfetos Alifáticos

A determinação de enxofre total foi realizada nas 23 amostras de CAP virgem e nas 3 frações obtidas pelo método adaptado de (PAYZANT, 1989) para o grupo das 6 amostras de CAP bruto/virgem usadas para estudo comparativo.

A análise de enxofre total foi realizada em 2 laboratórios externos, certificados pela ANP (LABCOM/UFRGS e FURB), seguindo as normas da ASTM D5453/2009, que se baseia na combustão da amostra e oxidação do enxofre à SO_2 que é excitado emitindo um comprimento de onda cujo sinal é reconhecido por detector de Fluorescência no UV.

Para se obter uma melhor representatividade da amostra do CAP bruto, foram realizadas repetidas amostragens do mesmo, bem como foram analisadas amostras de material certificado de Oléo Cru (NIST 1620c), para que se pudesse verificar a exatidão e eficiência dos métodos utilizados. Do material certificado foram enviadas amostras com 2 diluições diferentes (12x e 100x), afim de se verificar a interferência da amostra nas medidas.

Para o grupo das 6 amostras em estudos comparativos, foram enviadas além da amostragem sólida do CAP bruto/virgem, suas frações obtidas pelo método gravimétrico, a fim de se verificar possíveis interferências baseadas na concentração da matriz para as medidas de enxofre total. Todas as amostras de CAP e suas frações foram enviadas dissolvidas em tolueno.

4.6 Determinação de Sulfóxidos

Para a determinação de sulfóxidos foram utilizadas as 6 amostras do grupo em estudo comparativo na forma de CAP virgem e envelhecido por RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST, com um total de 24 amostras analisadas.

A determinação de sulfóxidos adaptada para a medida em asfalto brasileiro é baseada na medida da absorvância de IR em 1030 cm^{-1} . Como padrão de sulfóxido é utilizado uma solução de referência de tetrametileno

sulfóxido (TMSO) em diclorometano que apresenta uma absorvidade molar (e) de $313 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Apesar do padrão não representar todas as espécies de sulfóxidos presentes no asfalto, ele pode ser utilizado para a quantificação devido ao fato de as amostras de asfalto contendo sulfóxidos possuírem absorvidades molares que variam de 150 a $350 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e também por não existirem padrões de referência para sulfóxidos em asfalto disponíveis no mercado (HERRINGTON, 1995; SPEIGHT, 2001; LUCENA, 2005; GREEN, 1993).

O equipamento de IR utilizado foi o Tensor 27 Standard System, OPUS 5.5, (Fabricante BRUKER). Foi utilizado célula para amostra líquida de KBr com adição de $0,1 \text{ mL}$ de amostras e padrões. Para a determinação de sulfóxidos utilizou-se uma massa de $3,0 \text{ g}$ da amostra que foi dissolvida em 30 mL de diclorometano e as intensidades de IR obtidas foram comparados com a curva analítica em TMSO para a determinação quantitativa de sulfóxidos ($n=3$), utilizando o método de regressão linear dos mínimos quadrados. Nas figuras 29 e 30 podem ser vistos os Espectros de IR do padrão de sulfóxidos TMSO (em diclorometano) e o espectro de IR de uma amostra de asfalto (em diclorometano), respectivamente.

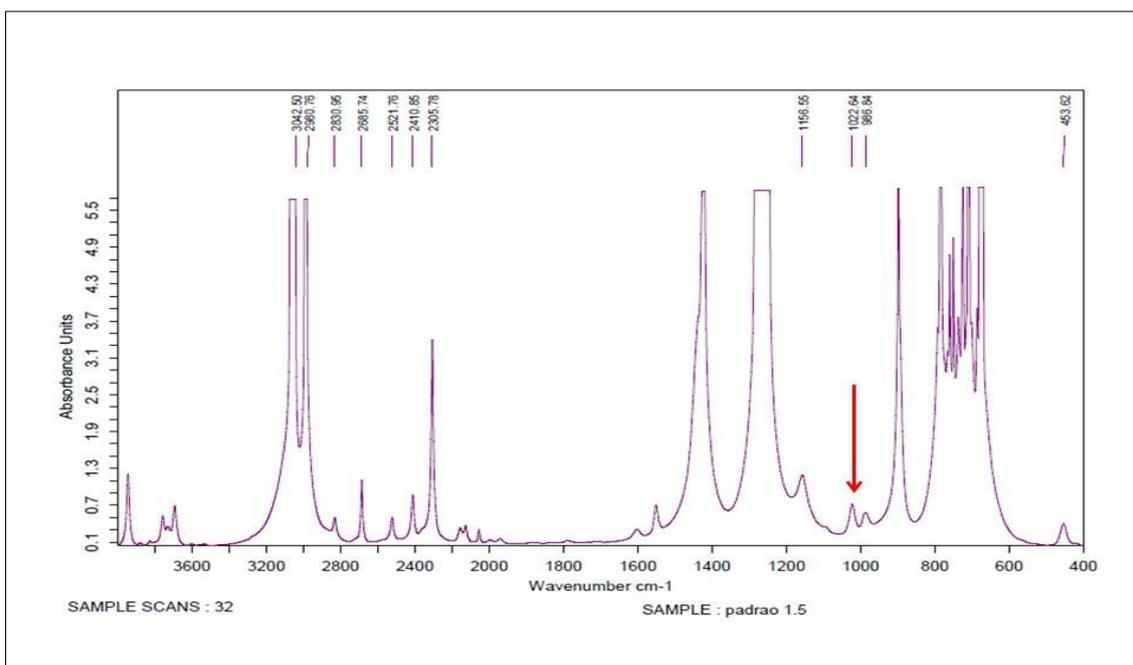


Figura 29: Espectro IR do padrão de sulfóxidos TMSO (em diclorometano).

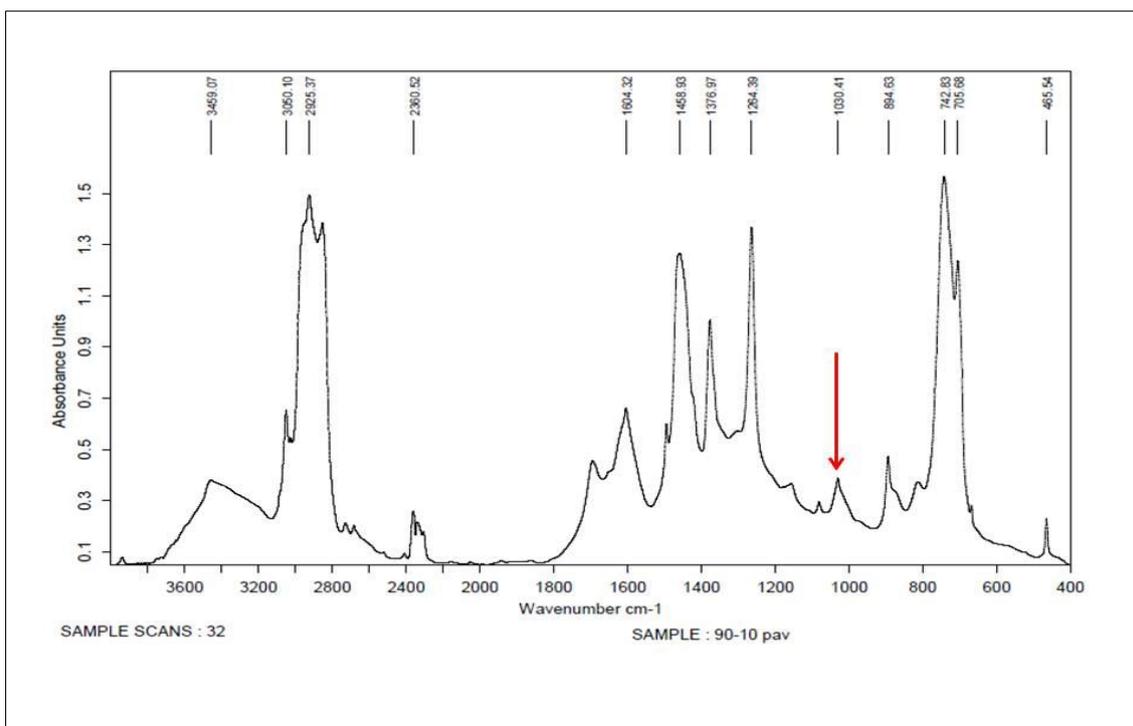


Figura 30: Espectro IR de uma amostra de CAP (em diclorometano).

A curva analítica com o padrão TMSO foi preparada na faixa de concentração de 0,20 a 2 g/L como pode ser vista na figura 31. As recuperações foram feitas a partir das medidas de 3 concentrações do padrão de TMSO (0,2, 1 e 2 gL⁻¹), cujas recuperações ficaram na faixa de 94,8 e 105,7%.

A partir da curva de calibração e das medidas do branco, foram calculados os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) através da fórmula equação descrita pela ANVISA, 2003 e ICH, 1996. Os valores de LD e LQ, são respectivamente (0,0039 e 0,1313 g/L) para sulfóxidos como TMSO.

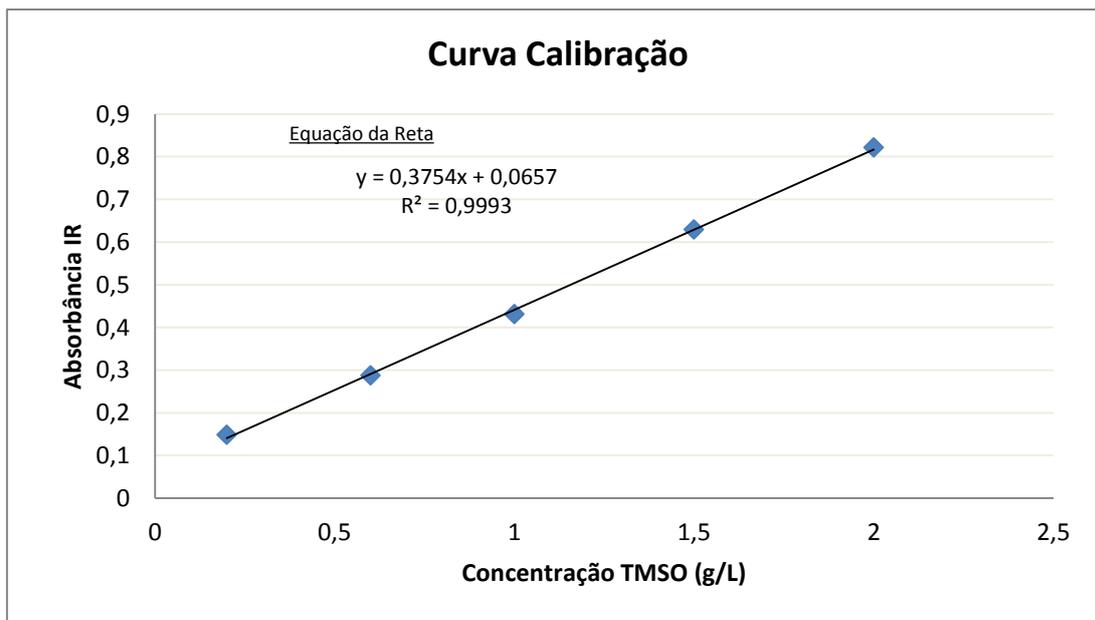


Figura 31: Curva analítica com o padrão TMSO, nas faixas de concentração de 0,20 a 2,0 g.L⁻¹, sua equação da reta e R².

4.7 Determinação de Níquel e Vanádio

Para a determinação dos teores de Ni e V, foram analisadas as frações maltênicas e asfaltênicas das 23 amostras de CAP virgem e o grupo das 6 amostras envelhecidas por RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST em um total de 82 determinações.

4.7.1.1 Metodologia para determinação de Níquel e Vanádio

As determinações de Níquel e Vanádio foram realizadas empregando-se Espectrometria de Absorção Atômica Forno de Grafite – GFAAS, onde foram otimizados alguns parâmetros como: temperatura de pirólise e atomização. Nas tabelas 5 e 6 encontra-se a descrição dos programas de temperatura, comprimento de onda, fenda e corrente da lâmpada para a determinação de Ni e V, além dos percentuais de recuperação, R², LD e LQ obtidos para o método. O gás inerte utilizado nas medidas foi o argônio ultrapuro e a correção de fundo foi realizada por corretor Zeemann.

O preparo das soluções padrão para Ni e V seguiram o mesmo procedimento. A partir de uma solução contendo 1 g/L do metal (Ni ou V),

prepara-se uma solução intermediária de 10 mg/L e a partir desta solução intermediária se prepara a solução de 50 µg/L que será usada como padrão para as curvas de calibração nas medidas por GFAAS. Todas as soluções padrões devem ser preparadas diariamente. As curvas de calibração para ambos os metais foram feitas na faixa de 3 a 30 ppb. Foi utilizado como branco água ultrapura já que a solução padrão dos metais é aquosa sendo insolúvel em tolueno, solvente utilizado para dissolver a amostra. Sendo assim mediu-se o tolueno separadamente e se observou que os resultados obtidos eram muito semelhantes ao do branco com água Milli-Q.

Todas as frações se apresentavam diluídas em tolueno. Para as medidas no GFAAS as frações foram novamente diluídas, sendo os maltenos 50 vezes e os asfaltenos 500 vezes).

Tabela 5: Descrição do programa de temperatura para determinação de Ni por GFAAS e parâmetros de validação do método.

Elemento	Comprimento de onda (λ)	Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada	
Níquel	232,0 nm	0,2 nm	5,0 mA	
Programa de Temperatura				
Etapa	T°C	Rampa (°C.s ⁻¹)	Aquecimento (s)	Tempo (s)
Secagem	90	5	20	34,2
Secagem	105	3	20	25
Secagem	110	2	10	12,5
Pirólise	1300	250	10	14,8
Auto Zero	1300	0	6	6
Atomização	2600	FP	5	5,8
Limpeza	2700	500	4	4,2
R ²	0,9955			
Recuperação	105,2%			
Equação da reta	y=0,00830x + 0,006301			
LD	0,5548 µg.L ⁻¹			
LQ	1,8495 µg.L ⁻¹			

Tabela 6: Descrição do programa de temperatura para determinação de V por GFAAS e parâmetros de validação do método.

Elemento	Comprimento de onda (λ)	Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada	
Vanádio	318,4 nm	0,8 nm	6,0 mA	
Programa de Temperatura				
Etapa	T°C	Rampa (°C.s⁻¹)	Aquecimento (s)	Tempo (s)
Secagem	90	5	20	34,2
Secagem	105	3	20	25
Secagem	110	2	10	12,5
Pirólise	1300	250	10	14,8
Auto Zero	1300	0	6	6
Atomização	2650	FP	5	5,9
Limpeza	2700	500	4	4,1
R ²			0,9972	
Recuperação			102,3%	
Equação da reta			y= 0,01382 x + 0,00513	
LD			0,4205 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
LQ			1,4019 $\mu\text{g.L}^{-1}$	

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes às quatro etapas deste estudo estão apresentados e discutidos neste capítulo. Inicialmente serão avaliados os resultados obtidos através do fracionamento dos CAPs em Asfaltenos e Maltenos e sua relação com os diferentes tipos de envelhecimento. Na sequência a avaliação se estende para a especificação dos CAPs em compostos de enxofre Aromáticos/Saturados, tiofênicos e alifáticos seguida pela análise de enxofre total em todas as frações. Também serão avaliados e discutidos o comportamento dos CAPs no processo de envelhecimento em relação à formação de sulfóxidos e da distribuição de Níquel e Vanádio nas frações de asfalto.

5.1 Fracionamento dos CAPs para caracterização química

5.1.1 Separação de Asfaltenos e Maltenos

Nesta primeira etapa, fez-se a separação da amostra bruta em maltenos e asfaltenos, tanto para as 23 amostras virgens como para o grupo das 6 amostras envelhecidas pelos diferentes métodos. Foi utilizada a ASTM D-4124, (Método Corbert), que separa o asfalto em quatro frações: asfaltenos e maltenos (saturados, naftênicos aromáticos e polares aromáticos). No entanto, como o objetivo dessa primeira etapa era apenas a separação em maltenos e asfaltenos, foi realizada apenas uma parte do processo de separação, sendo desprezada a parte que separa os maltenos em mais três subfrações.

Na separação do grupo de 6 amostras Virgens e resultantes dos envelhecimentos (RTFOT, PAV e SUNTEST) em maltenos e asfaltenos, obteve-se uma quantidade significativamente maior de maltenos em relação aos asfaltenos, isso para todas as amostras analisadas, e independente do tipo de envelhecimento. De acordo com a literatura (LUCENA, 2005; SIDDIQUI, 2009; ZHANG, 2011, LU, 2002), em CAPs os asfaltenos podem representar até 30% da amostra, sendo o restante constituído pela fração maltênica.

Pode-se observar analisando as figuras 32 e 33, onde estão apresentadas as médias das frações de maltenos e asfaltenos no grupo de 6

amostras virgens e envelhecidas que, quando o CAP é submetido ao envelhecimento ocorre um decréscimo em sua fração maltênica e um acréscimo na fração asfáltica. Esse comportamento observado nos CAPs é descrito na literatura, onde se aponta uma conversão dos compostos da fração maltênica em compostos de cadeia maior constituintes da fração asfáltica.

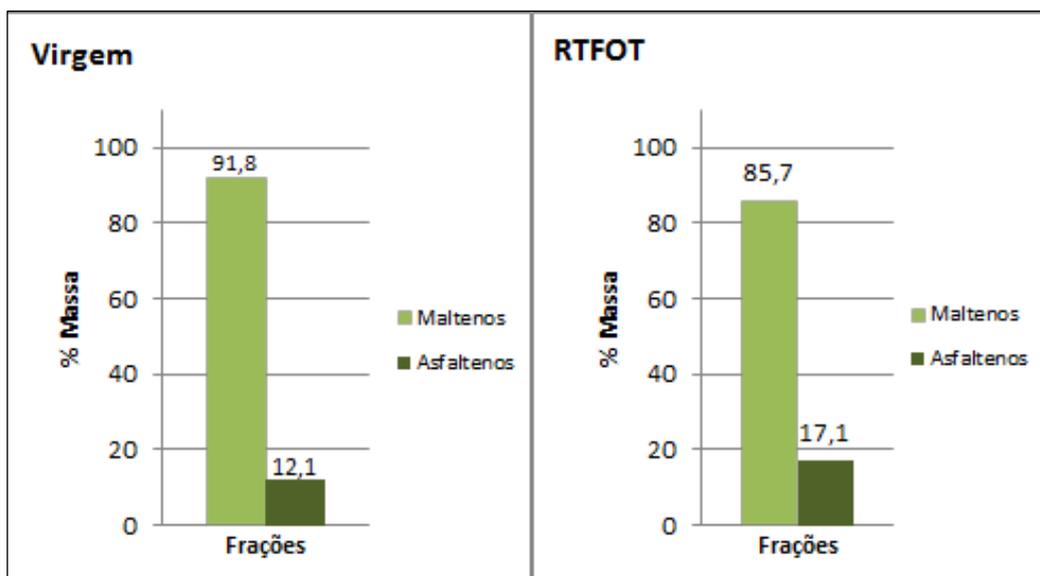


Figura 32: Gráficos comparativos das médias das frações de Asfaltenos e Maltenos, no grupo de 6 amostras de CAP Virgem e envelhecidas pelos métodos RTFOT.

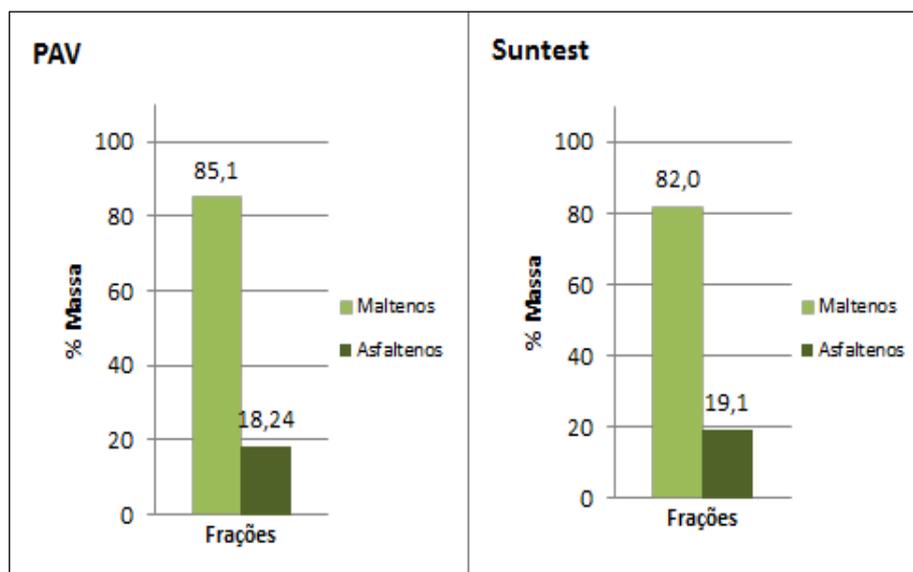


Figura 33: Gráficos comparativos das médias das frações de Asfaltenos e Maltenos, no grupo de 6 amostras de CAP envelhecidas pelos métodos combinados, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.

Para que se possa visualizar melhor essa conversão que ocorre durante o processo de envelhecimento, podemos analisar a tabela 7, que mostra a variação das frações, maltênica e asfáltica, do grupo de 6 amostras nos diferentes processos de envelhecimento em relação a amostra virgem. Considerando que o envelhecimento por RTFOT simula um envelhecimento a curto prazo, o RTFOT+PAV a longo prazo e o SUNTEST é o resultado do método combinado RTFOT+Radiação UV, podemos observar que o acréscimo das frações asfáltica e decréscimo das frações maltênica está relacionado com o grau de exposição do CAP ao envelhecimento, sendo que esse acréscimo e correspondente decréscimo se dá na ordem de envelhecimento: RTFOT < PAV < SUNTEST.

Sendo assim, considerando o comportamento individual das amostras, podemos observar que as amostras A3 e A6, foram as que apresentaram maior variação das frações asfáltica e maltênica nos diferentes processos de envelhecimento. Durante o envelhecimento ocorre uma conversão de compostos da fração maltênica em compostos de cadeia maior pertencentes a fração asfáltica, o que confere ao CAP algumas características físicas específicas, como por exemplo, o aumento da viscosidade.

Tabela 7: Variação de Asfaltenos (Asfat.) e Maltenos (Malt.) no grupo de 6 amostras envelhecidas pelos métodos RTFOT, PAV e SUNTEST em relação ao CAP Virgem.

Amostras	A1		A2		A3		A4		A6		A21	
	Asfalt %	Malt. %	Asfalt. %	Malt. %	Asfalt %	Malt. %	Asfalt %	Malt. %	Asfalt %	Malt. %	Asfalt %	Malt. %
RTFOT	+3,0	-4,7	+2,5	-3,8	+2,8	-21,6	+0,5	-3,1	+3,7	-6,5	+0,1	-0,6
PAV	+1,1	-1,1	+6,5	-5,9	+10,5	-13,9	+0,2	-4,6	+10,4	-12,6	+7,3	-2,5
SUNTEST	+4,5	-1,9	+10,4	-10,3	+12,2	-18,2	+3,3	-5,8	+8,7	-13,9	+7,4	-8,6

5.1.2 Separação de compostos Sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos

Na segunda etapa, fez-se a separação das frações dos compostos sulfurados aromáticos/saturados, tiofênicos e sulfetos alifáticos em 23 amostras de CAP virgem e para o grupo das 6 amostras envelhecidas pelos diferentes métodos e suas respectivas frações maltênicas. O método foi adaptado do trabalho de PAYZANT (1989), que realizou a especificação desses compostos em amostras de petróleo.

De acordo com os dados obtidos na literatura, observou-se que o método gravimétrico adaptado levou ao mesmo perfil de distribuição das frações observado em trabalhos anteriores descritos na literatura (PAYZANT, 1989) onde as frações dos compostos sulfurados aromáticos/saturados são majoritários, seguidos dos compostos tiofênicos e alifáticos. Na figura 34, se pode observar a distribuição gravimétrica das frações dos compostos sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Alifáticos para as 23 amostras de CAP Virgem, onde fica evidenciada a tendência na proporção da distribuição das frações para todas as amostras. Pode-se observar também a variação que ocorre entre as amostras quando se compara o percentual relativo a cada fração individualmente, devido à diferença na composição química de cada amostra que é dependente de sua formação geológica, localização, idade de formação e profundidade (FILBY, 1994). Os percentuais de recuperação do método gravimétrico para as 21 amostras foram de 94 a 113%, o que analiticamente é aceitável, considerando a complexidade da matriz em questão.

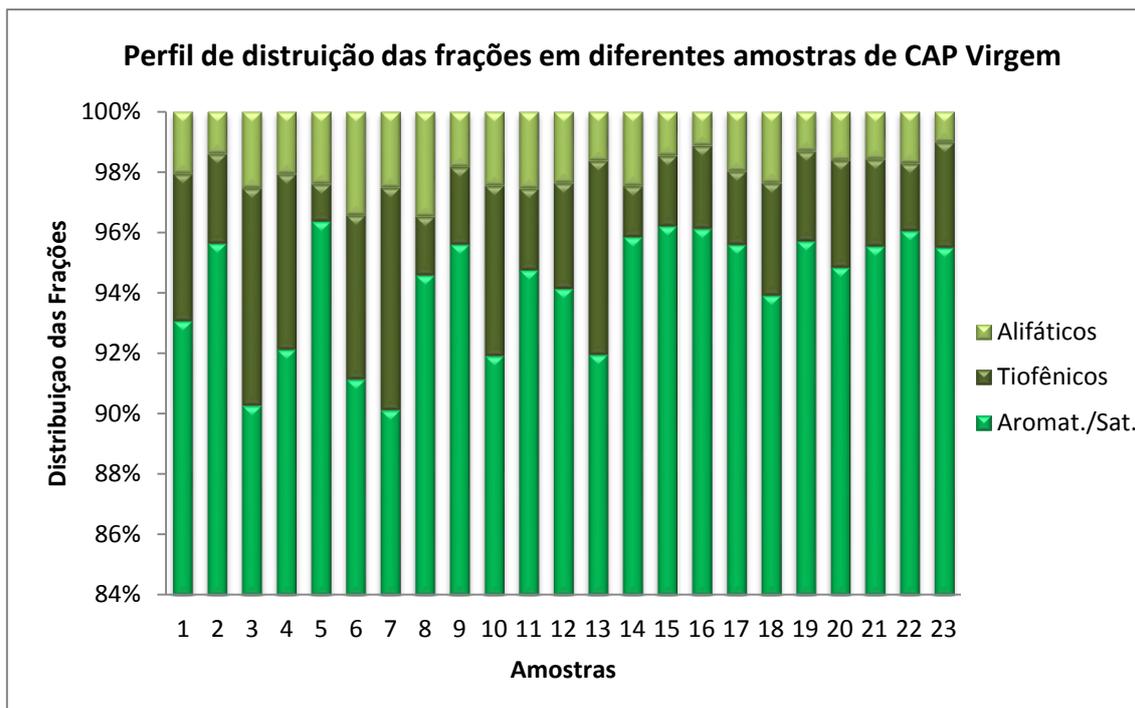


Figura 34: Distribuição gravimétrica do percentual das frações de compostos sulfurados aromáticos/saturados, tiofênicos e sulfetos alifáticos em 21 amostras de CAP virgem.

Considerando o grupo das 6 amostras escolhidas para o estudo comparativo das variações químicas que ocorrem nos 3 diferentes métodos de envelhecimento, pode-se observar na tabela 8 que, em relação a distribuição gravimétrica e suas respectivas recuperações, as amostras mantiveram o mesmo perfil das amostras que não sofreram envelhecimento, independente do processo empregado. Nos gráficos da figura 35 e 36, podemos visualizar o perfil das médias da distribuição das frações para o grupo das 6 amostras nos diferentes processos de envelhecimento e observar que os valores de desvio são significativos em decorrência do perfil individual de cada amostra.

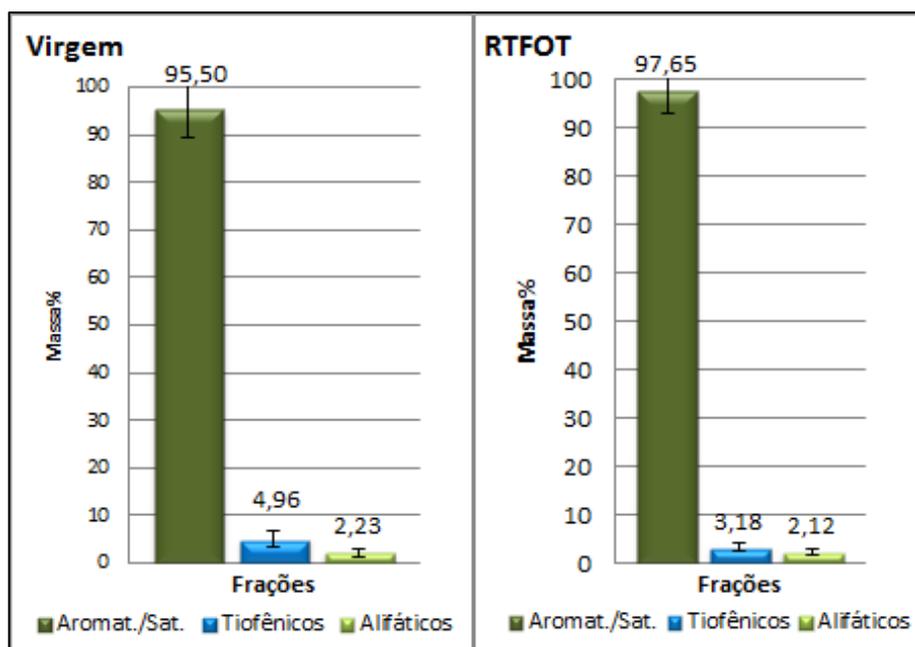


Figura 35: Gráficos comparativos da distribuição gravimétrica em compostos Sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, em um grupo de 6 amostras de CAP bruto virgem e envelhecidas pelo método RTFOT.

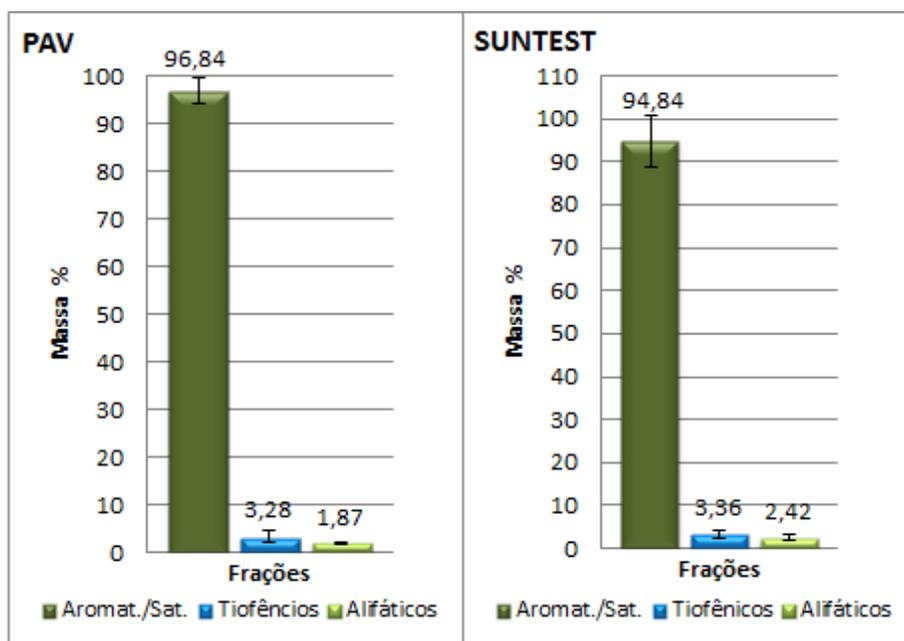


Figura 36: Gráficos comparativos da distribuição gravimétrica em compostos sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Alifáticos, em um grupo de 6 amostras de CAP envelhecidas pelo método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.

Tabela 8: Percentual de recuperações do método gravimétrico do grupo de 6 amostras de CAP bruto Virgem e envelhecidas pelos métodos RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.

Percentual de Recuperação do Método Gravimétrico de amostras de CAP Bruto																
Sample	CAP-Virgem				CAP - RTFOT				CAP- RTFOT+PAV				CAP- RTFOT+SUNTEST			
	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %
A1	101,90	5,33	2,23	109,46	95,06	4,74	2,18	101,98	98,82	5,78	2,25	106,85	97,84	3,43	2,26	103,53
A2	97,00	3,01	1,40	101,41	97,64	2,16	2,06	101,86	95,54	2,57	1,98	100,10	98,12	1,69	1,22	101,04
A3	85,57	6,81	2,38	94,76	97,66	3,11	2,82	103,61	94,76	2,89	1,96	99,61	91,93	4,48	3,09	99,50
A4	91,20	5,74	2,03	98,97	94,44	3,96	3,46	101,86	94,87	2,68	1,21	98,76	93,05	3,91	2,94	99,90
A6	99,23	5,9	3,71	108,84	98,14	3,24	2,06	103,44	95,57	3,24	1,77	100,58	82,01	3,28	1,97	87,25
A21	99,23	5,90	3,71	108,84	98,13	3,23	2,05	103,41	95,57	3,24	1,77	100,78	96,63	3,27	2,57	102,48

* Ar/Sat: Aromáticos/Saturados; Tiof: Tiofênicos; Alif: Alifáticos

* As massas utilizadas para a separação gravimétrica foram de $\pm 1g$.

Avaliando o mesmo grupo das 6 amostras e considerando suas frações maltênicas, pode-se observar na tabela 9 que o comportamento diante da distribuição gravimétrica e suas respectivas recuperações se manteve igual ao de suas respectivas amostras brutas. Inclusive o perfil individual das amostras em relação a variação dentro das classes também se evidencia, como pode ser observado nas figuras 37 e 38.

Tabela 9: Percentual de recuperações do método gravimétrico do grupo de 6 amostras das frações Maltênicas dos CAP bruto Virgem e envelhecidas pelos métodos RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST.

Percentual de Recuperação do Método adaptado de Payzant, das amostras das Frações Maltenicas obtidas dos CAPs.

Sample	CAP-Virgem				CAP – RTFOT				CAP- RTFOT+PAV				CAP- RTFOT+SUNTEST			
	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %	Ar/Sat %	Tiof %	Alif %	Σ %
A1	100,89	2,97	1,98	105,84	92,33	5,61	2,97	100,91	91,96	3,17	1,02	96,17	93,22	2,63	2,03	97,88
A2	99,07	5,09	1,38	105,56	89,13	2,52	2,26	93,91	92,75	2,29	1,65	96,7	93,81	4,38	1,52	99,71
A3	93,33	2,33	1,5	97,17	88,26	2,78	2,52	93,57	94,64	1,42	0,98	97,05	101,18	2,75	2,16	106,10
A4	96,22	3,58	1,69	101,51	101,08	3,60	1,89	106,57	96,60	2,04	1,55	100,19	90,59	3,53	3,14	97,25
A6	91,15	4,33	2,03	97,52	98,86	3,71	2,09	104,66	89,92	2,79	2,02	94,73	84,56	11,02	1,78	97,36
A21	95,46	2,92	1,76	100,15	96,61	3,66	2,77	103,04	105,41	2,97	2,16	110,54	98,83	1,27	0,78	100,88

* Ar/Sat: Aromáticos/Saturados; Tiof: Tiofênicos; Alif: Sulfetos Alifáticos

* As massas utilizadas para a separação gravimétrica foram de ± 1g.

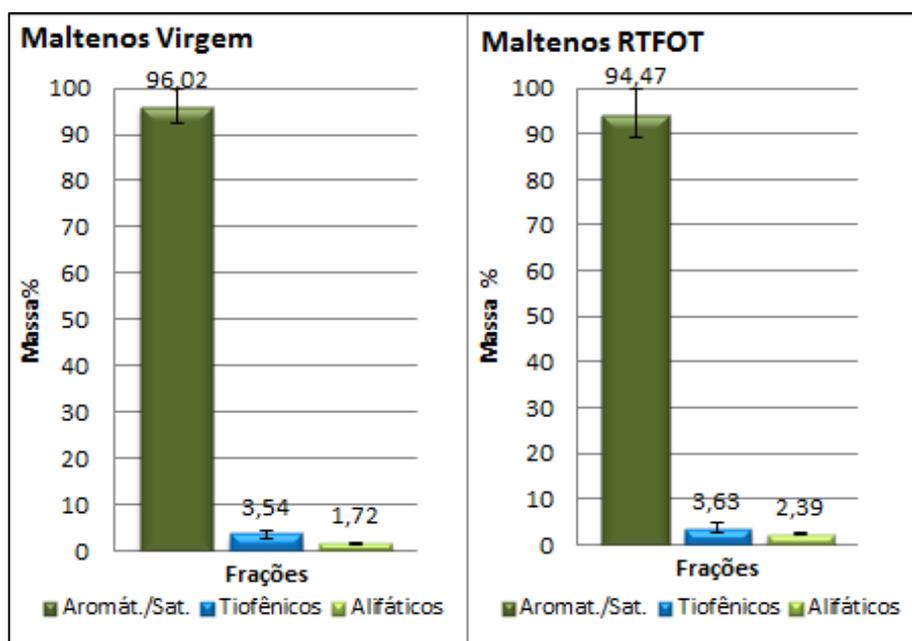


Figura 37: Média da distribuição de compostos sulfetos Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e sulfetos Alifáticos, na fração maltênica de 6 amostras de CAP virgem e envelhecidas pelo método RTFOT

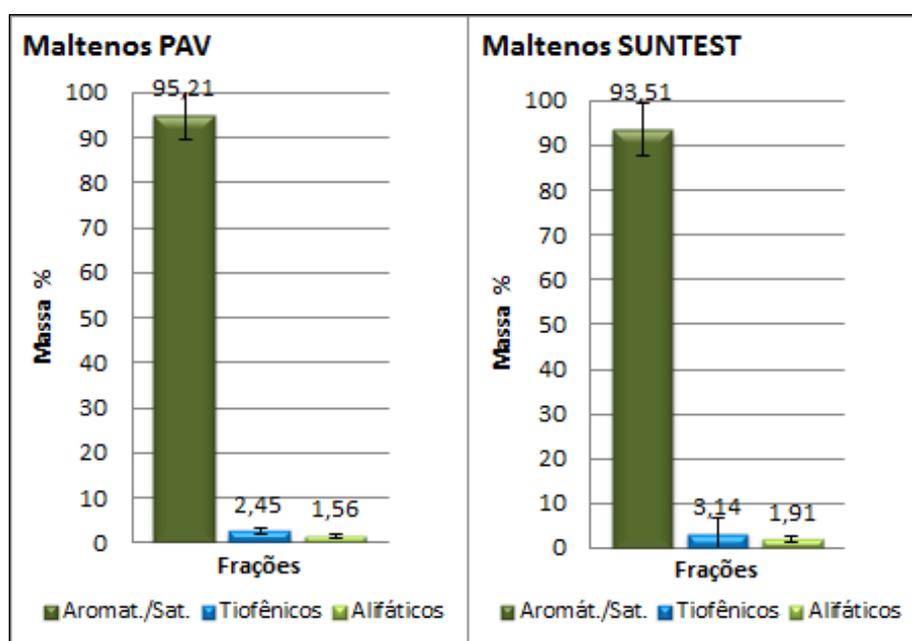


Figura 38: Média da distribuição de compostos sulfurados Aromáticos/Saturados, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, na fração maltênica de 6 amostras de CAP envelhecidas pelo método combinado, RTFOT+PAV, RTFOT+SUNTEST.

5.2 Análise de Enxofre total para estudos de especiação em CAP.

Em relação às medidas de enxofre feitas em cada uma das frações do grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas, estas foram realizadas em 2 laboratórios certificados pela ANP (LABCOM/UFRGS e FURB). Para que se pudesse analisar a coerência e a confiabilidade dos dados que estavam sendo gerados, também foram realizadas amostragens repetidas do mesmo CAP para que se pudesse verificar a representatividade das amostragens do sólido (CAP).

Além das amostras das frações, foram analisadas amostras de um material certificado de Óleo Cru (Sulfur in residual fuel oil, NIST 1620c), com concentração de enxofre total certificada, para verificar a exatidão dos métodos aplicados. O estudo sistemático do enxofre total para as 23 amostras pode ser observado na tabela 10, para um grupo de 17 amostras.

As faixas de concentração propostas para S total justificam-se quando se observam os desvios-padrão relativos (RSD) para as médias obtidas para as 23 amostras, os quais podem variar de 5 a 41% no estudo realizado.

As amostras do padrão certificado (óleo cru) foram envidas em duas diluições diferentes (12 vezes e 100 vezes), onde a partir dos resultados ficou evidente a possível interferência da matriz, sendo que os valores obtidos para a amostra mais diluída ficaram em 4,50% para S total, o que está bem próximo das concentrações da matriz certificada que apresenta percentual de enxofre de 4,56%. No entanto, a mesma amostra em diluição menor, resultou em concentrações bem acima das especificadas (7,58%). Isso nos mostra que, os resultados das análises de enxofre total para esse tipo de amostra é dependente da concentração e das características das frações que são analisadas, o que justifica se trabalhar com uma faixa de concentração de enxofre total e não valores absolutos em termos de enxofre total. Portanto, o teor de enxofre total em amostras de CAP pode ser melhor visualizado em termos de 4 faixas de concentração, teores baixos (0,5–1 e 1-3%), médios (3-5%) e altos (5-7%). A figura 39 mostra a distribuição das 23 amostras estudadas neste trabalho em relação às faixas de concentração de S total. Pode-se observar que a maior parte das amostras de CAP estudadas

apresentam teores de S total baixos entre 0,5-1% (~40% dos CAPs) e 1-3% (26% dos CAPs). Um grupo menor de amostras (~34% dos CAPs) apresenta um valor maior de S total (3 e 5%).

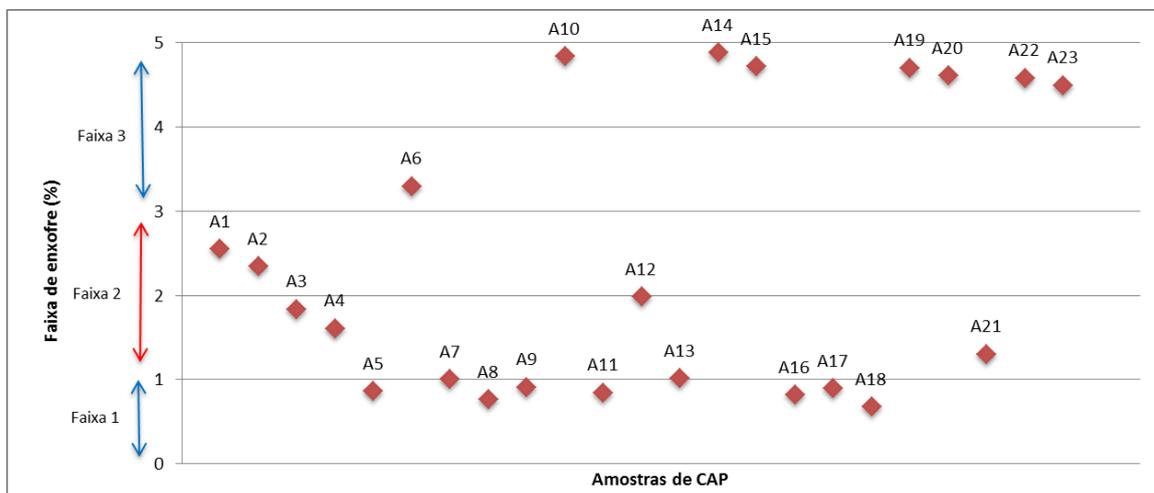


Figura 39: Distribuição de enxofre total das 23 amostras em relação às faixas de concentração.

Tabela 10: Determinação de enxofre total em 17 amostras de CAPs, em diferentes laboratórios.

Amostra CAP/ Código CENPES	Origem	S total % (LABCOM)	S total % (LABCOM)	S total % (FURB)	Média S Total %	Faixa de Concentração %
A1/ 2011-012784-61 ^a	REFAP	3,55 ^b	3,37 ^b	0,72 ^c	2,55	1 - 3
A2/ 2011-015390-10 ^a	REGAP	3,67 ^b	2,47 ^b	0,89 ^c	2,34	1 - 3
A3/ 2012-002813-12 ^a	REFAP	1,91 ^b	2,67 ^b	0,93 ^c	1,84	1 - 3
A4/ 2011-002233-53 ^a	REPAR	2,74 ^b	1,10 ^b	0,98 ^c	1,61	1 - 3
A5/ 2011-001167-86		0,72	0,83 ^c	1,03 ^c	0,86	0,5 - 1
A6/ 2011-017108-00 ^a	REMAN	3,92 ^b	5,00 ^b	0,97 ^c	3,30	3 - 5
A7/ 2011-025116-40		0,93 ^c	1,07 ^c	1,00 ^c	1,00	0,5 - 1
A8/ 2011-017033-40		0,69 ^c	0,79 ^c	0,80 ^c	0,76	0,5 - 1
A9/ 2011-017027-00		0,83 ^c	0,96 ^c	0,94 ^c	0,91	0,5 - 1
A10/ 2011-001801-07		4,03 ^c	4,62 ^c	5,85 ^c	4,83	3 - 5
A11/ 2011-016345-19		0,70 ^c	0,81 ^c	1,02 ^c	0,84	0,5 - 1
A12/ 2011-025115-69		3,72 ^c	1,21 ^c	1,01 ^c	1,98	1 - 3
A13/ 2012-000372-41		0,93 ^c	1,07 ^c	1,03 ^c	1,00	0,5 - 1
A14/ 2012-001055-06		3,88 ^c	4,45 ^c	6,31 ^c	4,88	3 - 5
A15/ 2011-017702-93		3,48 ^c	4,00 ^c	6,67 ^c	4,72	3 - 5
A16/ 2011-027430-01		0,67 ^c	0,77 ^c	1,02 ^c	0,82	0,5 - 1
A17/ 2011-001169-48		0,82 ^c	0,95 ^c	0,91 ^c	0,89	0,5 - 1
A18/ 2012-001057-78		0,68 ^c	0,77 ^c	0,57 ^c	0,67	0,5 - 1
A19/ 2011-025113-05		3,76 ^c	4,31 ^c	6,03 ^c	4,70	3 - 5
A20/ 2011-001802-80		3,35 ^c	4,29 ^c	6,18 ^c	4,61	3 - 5
A21/ 2011-001168-67 ^a	REPLAN	2,13 ^b	0,88 ^b	0,90 ^c	1,30	1 - 3
A22/ 2011-015385-52		3,72 ^c	4,22 ^c	5,80 ^c	4,58	3 - 5
A23/ 2011-025114-88		3,61 ^c	4,15 ^c	5,72 ^c	4,49	3 - 5

- ^a: Grupo de 6 amostras utilizadas no estudo comparativo nos processos de envelhecimento.
- ^b: Enxofre total a partir da soma de enxofre das frações Arom/Sat, Tiofenos e Sulfetos Alifáticos.
- ^c: Enxofre total a partir de amostras brutas de CAP.

5.3 Especificação de enxofre em CAP

Sobre a distribuição de enxofre total nas frações das diferentes amostras, novamente se observou que estas apresentam uma composição química e conseqüente distribuição de enxofre característica de cada uma. No entanto, se analisarmos as figuras 41 e 42, onde estão representadas as médias de distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicas e de Sulfetos Alifáticos, para o grupo das 6 amostras virgens e envelhecidas, pode-se observar que a partir dessas médias se gerou uma tendência no comportamento da distribuição do enxofre nas frações durante os diferentes processos de envelhecimento. Analisando essa tendência na variação da distribuição em relação ao CAP virgem, observou-se que para todos os tipos de envelhecimento ocorre uma diminuição do percentual de enxofre nas frações tiofênicas e um aumento nas frações de Aromáticos/Saturados e Sulfetos Alifáticos. Isso permite concluir que a partir dos processos de envelhecimento ocorre a conversão de compostos tiofênicos em compostos sulfurados Aromáticos/Saturados e Sulfetos Alifáticos devido à exposição dos CAPs a altas temperaturas, pressão e radiação UV, levando à ruptura dos anéis tiofênicos e formação de novas associações moleculares de compostos termodinamicamente mais estáveis que os tiofenos. Assim compostos sulfurados aromáticos/saturados e estruturas de cadeia aberta como os sulfetos alifáticos são formados, mudando com isso não só suas características químicas, mas também físicas.

De acordo com essa observação é possível se propor algumas rotas reacionais, como pode ser visto na figura 40. Aqui é possível inferir também, que no processo de envelhecimento oxidativo se pode ter presentes nas frações Aromát./Sat. os sulfóxidos, as sulfonas e ainda os sulfetos remanescentes não oxidados. Portanto, as formas oxidadas (sulfóxidos e sulfonas) e reduzidas (sulfetos e tiofenos) de enxofre coexistem no CAP mesmo após o envelhecimento de curto e longo prazo. Além disso, essas formas parecem estar parcialmente na forma de compostos de cadeia aberta formados a partir dos tiofenos, uma vez que o mesmo comportamento foi observado em 5 das 6 amostras de CAP de origens diferentes. Portanto, tal

comparativo entre as variações de S nas classes em estudo neste trabalho nos permitem o estabelecimento de marcadores mais específicos dentro de cada uma delas, favorecendo o estudo das alterações que ocorrem nas propriedades reológicas dos CAPs.

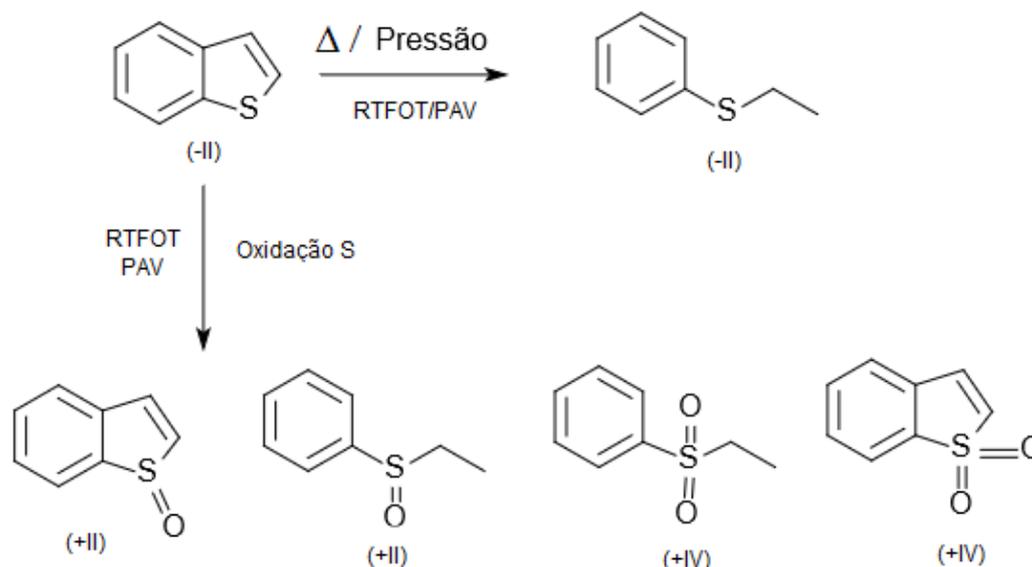


Figura 40: Possível rota reacional da conversão dos anéis tiofênicos em compostos aromáticos e alifáticos, após processos de envelhecimento dos CAPs.

Podemos observar também, que a diminuição do enxofre nas frações tiofênicas está relacionada com o nível de envelhecimento que o CAP sofre, já que essa diminuição se acentua a medida que o CAP envelhece mais, como mostrado nas figuras 40 e 41, onde os compostos de enxofre na fração tiofênica passam de 52,72% em CAPs virgens para, 39,38% e 23,57%, para CAPs após envelhecimento RTFOT e método combinado RTFOT+PAV, respectivamente. Por outro lado, para as amostras envelhecidas pelo método combinado RTFOT+SUNTEST, o comportamento do enxofre nas frações tiofênicas se mantém próximo ao das amostras envelhecidas por RTFOT, indicando que a radiação UV não é a principal responsável pelas modificações químicas e físicas dos CAPs nesse tipo de envelhecimento combinado, e sim a primeira etapa (RTFOT), diferentemente do que ocorre no envelhecimento combinado RTFOT+PAV.

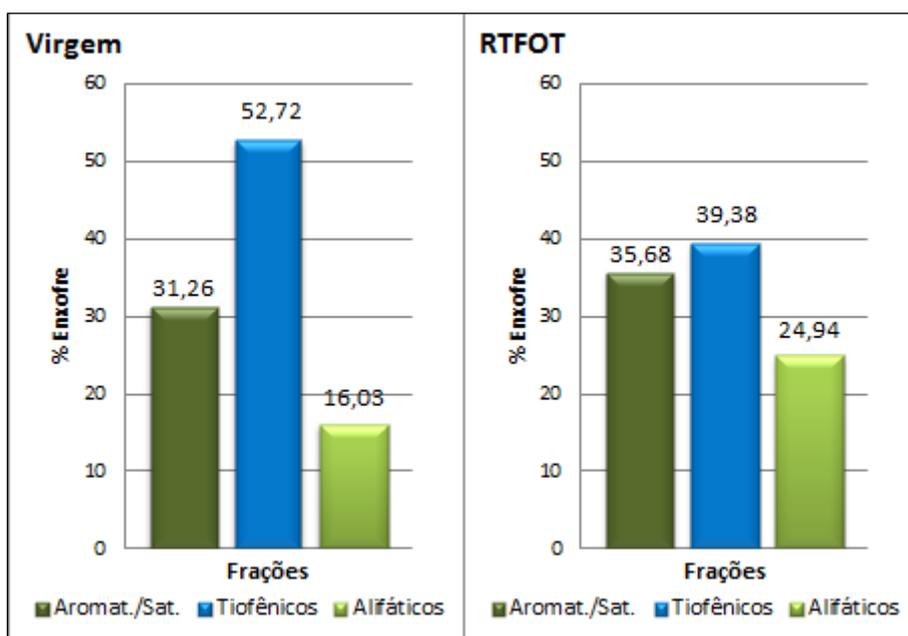


Figura 41: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, do grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas pelo método RTFOT.

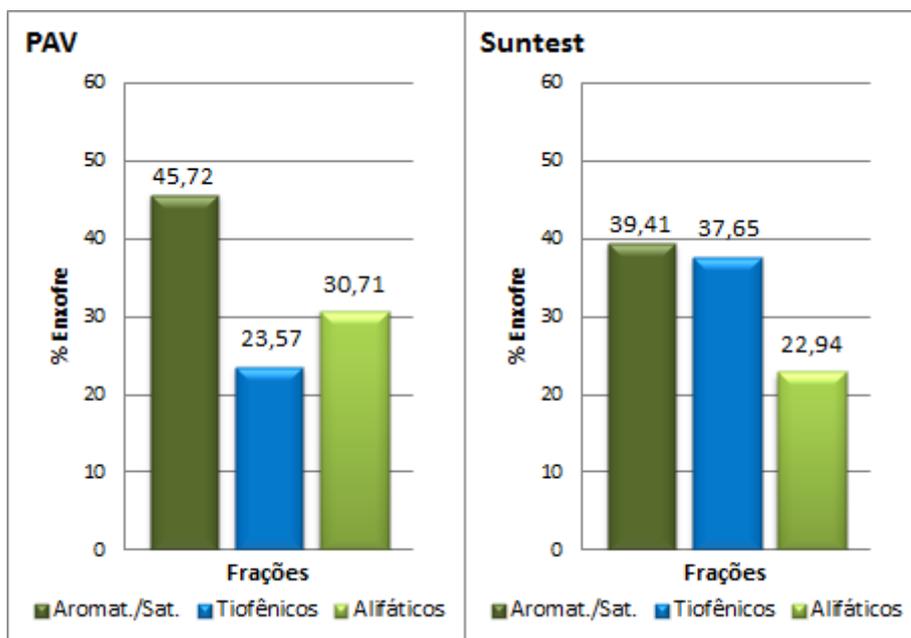


Figura 42: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, do grupo de 6 amostras envelhecidas pelo método combinado RTFOT+ PAV e RTFOT+ SUNTEST.

Na análise do comportamento da distribuição de enxofre em relação as 3 classes de compostos em estudo, que pode ser visto na tabela 11, se observa que embora haja uma tendência para a maioria das 6 amostras analisadas,

ocorrem algumas exceções como para a amostra A6, que apresenta um comportamento inverso à tendência após ser submetida aos envelhecimentos RTFOT e RTFOT+SUNTEST. Nesta amostra se observou um aumento da fração de compostos tiofênicos e diminuição das frações de compostos sulfurados aromáticos/saturados e sulfetos alifáticos, exibindo um comportamento diferente diante das mudanças químicas que são provocadas frente aos processos de envelhecimento, sendo que as transformações a nível molecular ocorrem por diferentes vias que as demais. Assim, novamente fica evidente que o comportamento químico e físico-químico dos CAPs é dependente de sua origem e composição, fato que nos leva a crer que a origem dessa amostra é bem diferente das demais.

Além do comportamento diferenciado da amostra A6, pode-se observar que após o envelhecimento combinado RTFOT+SUNTEST, mais duas amostras A2 e A4, apresentaram comportamento diferente das do perfil para a fração de sulfetos alifáticos e compostos sulfurados aromáticos/saturados respectivamente. A amostra A2, além de apresentar uma diminuição na fração de compostos alifáticos, também foi a que apresentou a menor diminuição da fração de compostos tiofênicos, o que nos leva a supor que o envelhecimento RTFOT+SUNTEST possa atuar de forma diferente sobre os CAPs, favorecendo rotas químicas de envelhecimento até então não observadas para RTFOT e RTFOT+PAV. Assim, seu estudo é de grande importância, já que se está tratando de CAPs que estarão expostos ao clima basicamente tropical e subtropical brasileiro com grandes incidências de radiação UV durante todo o ano.

Em trabalho anterior (CARVALHO, 2105), a mesma amostra apresentou comportamento muito diferente em relação à presença de compostos polares de caráter ácido e básico. A amostra A6 apresentou um teor inicial de compostos ácidos de 84,2%, muito superior às demais que apresentaram valores entre 9,3 e 18,9%. Portanto, os resultados de especificação e S observados nesta tese, corroboram os resultados obtidos para amostra A6 em relação a compostos ácidos e básicos, uma vez que quimicamente esse CAP se apresenta muito diferente em relação aos demais estudados.

Tabela 11: Variação de Enxofre nas diferentes frações das amostras de CAP envelhecidas pelo método RTFOT e método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST em relação ao CAP virgem

Variação de Enxofre nas diferentes frações de amostras de CAP envelhecidos em relação ao CAP virgem.										
Amostras	S Total (%)	Aromáticos/Saturados			Tiofênicos			Sulfetos Alifáticos		
		RTFOT (%)	PAV (%)	SUNTEST (%)	RTFOT (%)	PAV (%)	SUNTEST (%)	RTFOT (%)	PAV (%)	SUNTEST (%)
A1	2,9±0,9	+26,0	+34,9	+34,0	-41,3	-47,5	-53,5	+15,2	+12,6	+19,51
A2	3,4±0,4	+14,6	+19,4	+32,8	-17,7	-24,4	-6,9	+3,1	+5,1	-25,8
A3	2,6±0,7	+16,4	+5,9	+25,2	-20,4	-19,7	-23,0	+4,0	+13,8	+2,2
A4	2,4±0,8	+25,7	+24,7	-1,5	-28,4	-36,2	-23,1	+2,6	+11,5	+24,6
A6	2,5±0,7	-9,5	+31,3	-11,3	+21,6	-49,9	+22,1	-12,0	+19,2	-10,8
A21	1,8±0,7	+10,2	+23,1	+27,4	-22,2	-34,8	-34,4	+11,5	+11,7	+7,1

O mesmo estudo de distribuição de enxofre nas três classes em estudo (Aromat./Sat., Tiofênicos e Alifáticos), foi realizada para a fração maltênica dessas 6 amostras. Nos gráficos das figuras 42 e 43, se pode observar essa distribuição. No entanto, o perfil dessa distribuição nas frações maltênica se mostrou diferente das amostras de CAP bruto, onde a distribuição de enxofre nas classes em estudo para maltenos envelhecidos por RTFOT e PAV se mantem bem próximas e com o mesmo perfil das amostras virgens. Isso nos permite inferir que as transformações químicas e associações moleculares majoritárias durante o envelhecimento ocorrem na fração asfáltica. É importante salientar que a separação de asfaltenos em frações, como feito para CAPs brutos e fração maltênica não é viável devido às características químicas e físicas que impedem sua separação pelo método utilizado. Por isso as considerações feitas acima são embasadas pela diferença do perfil obtido das amostras brutas e da fração maltênica.

Novamente para as amostras de maltenos envelhecidas pelo método RTFOT+SUNTEST, se observa um comportamento diferenciado das demais, sugerindo que este método desencadeia uma rota química diferenciada durante o processo de envelhecimento também para maltenos.

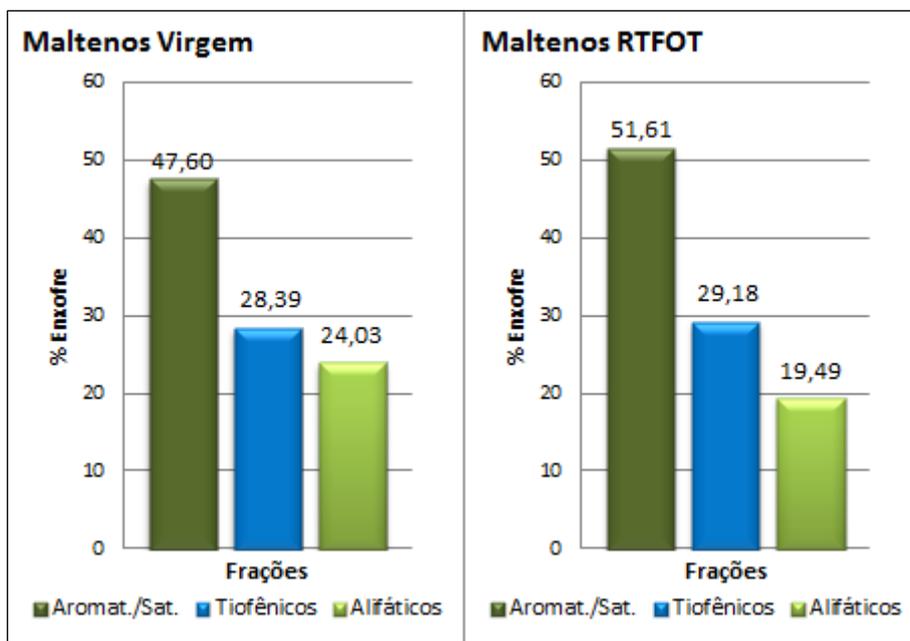


Figura 43: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, da fração maltênica do grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas pelo método RTFOT.

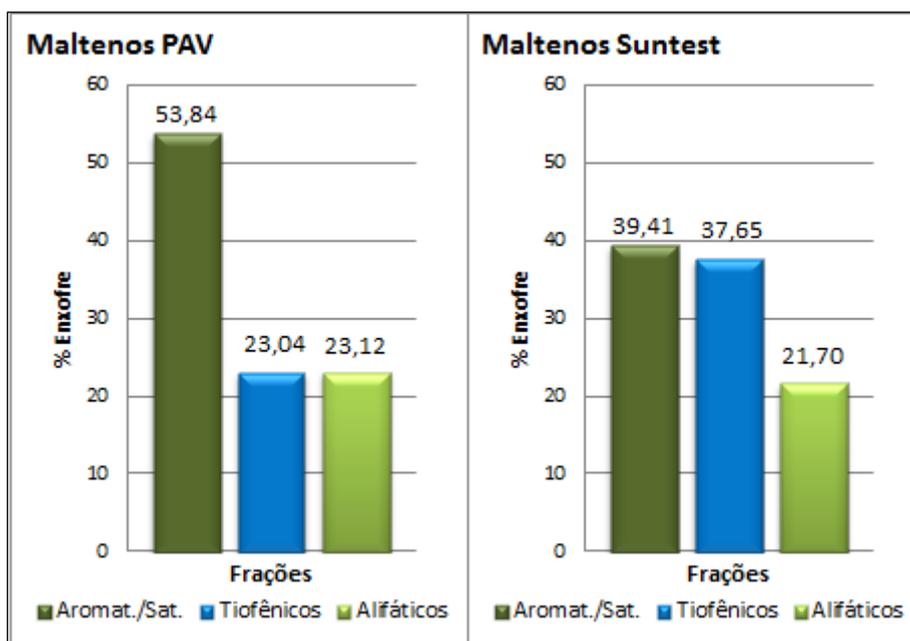


Figura 44: Média da distribuição de enxofre nas frações Aromáticas/Saturadas, Tiofênicos e Sulfetos Alifáticos, da fração maltênica do grupo de 6 amostras envelhecidas pelo método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST .

5.4 Determinação de Sulfóxidos

A determinação de sulfóxidos foi realizada no grupo de 6 amostras submetidas a três diferentes processos de envelhecimento, a fim de se observar a variação na concentração dos sulfóxidos frente aos diferentes processos de envelhecimento em relação ao CAP virgem.

A distribuição do percentual de sulfóxidos presentes nas amostras virgem e envelhecidas pode ser vista na figura 45, onde se observa um aumento da concentração à medida que a amostra é submetida a níveis mais elevados de envelhecimento (RTFOT e RTFOT+PAV). No caso do envelhecimento pelo método combinado RTFOT+SUNTEST, o comportamento é diferenciado entre as amostras. Para as amostras A1 e A3 o envelhecimento SUNTEST apresenta o maior percentual de formação de sulfóxidos dentre os demais envelhecimentos; já para as amostras A2 e A4 esse percentual é o menor e para as amostras A21 e A6 se mantém entre os percentuais formados por RTFOT e RTFOT+PAV. Considerando as amostras A2 e A4 que apresentam um percentual de formação de sulfóxidos após envelhecimento RTFOT maior que as amostras submetidas ao método combinado RTFOT+SUNTEST, pode-se sugerir que o mecanismo de oxidação que ocorre para estas duas amostras no processo SUNTEST leva à formação de outros compostos, como cetonas (C=O), indicando que a formação de sulfóxidos não seja a rota preferencial. Diante deste cenário, novamente cabe salientar as diferenças de comportamento químico das amostras diante dos diferentes processos de envelhecimento e até mesmo na sua composição inicial de sulfóxidos que variou de 0,05 a 22%, indicando que cada amostra é única em sua composição.

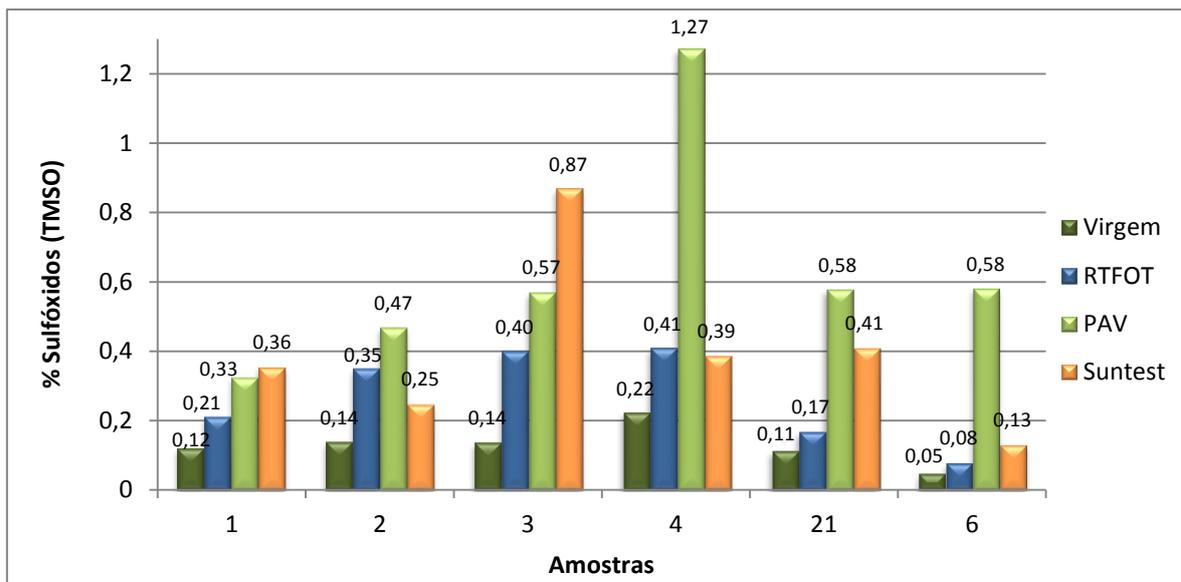


Figura 45: Percentual de sulfóxidos presentes no grupo de 6 amostras virgens e envelhecidas pelos métodos RTFOT, RTFOT+PAV e SUNTEST.

As variações dos percentuais de sulfóxidos no decorrer dos diferentes processos de envelhecimento em relação ao CAP virgem podem ser vistos na figura 46, onde se observa que a amostra A4 teve a maior variação após envelhecimento RTFOT+PAV e amostra A6 e A21 as menores variações, respectivamente, após envelhecimento RTFOT. Considerando apenas os envelhecimentos RTFOT e RTFOT+PAV, pode-se observar uma tendência indicando que o envelhecimento a longo prazo (PAV) leva a uma formação maior de sulfóxidos e conseqüentemente maior grau de envelhecimento dos CAPs.

No entanto, de modo geral, através dos resultados obtidos se confirma a relação entre os processos de envelhecimento e os processos oxidativos, onde ocorre o agrupamento desses compostos, formando estruturas de alto peso molecular que aumentam a viscosidade dos CAPs e diminuem sua vida útil.

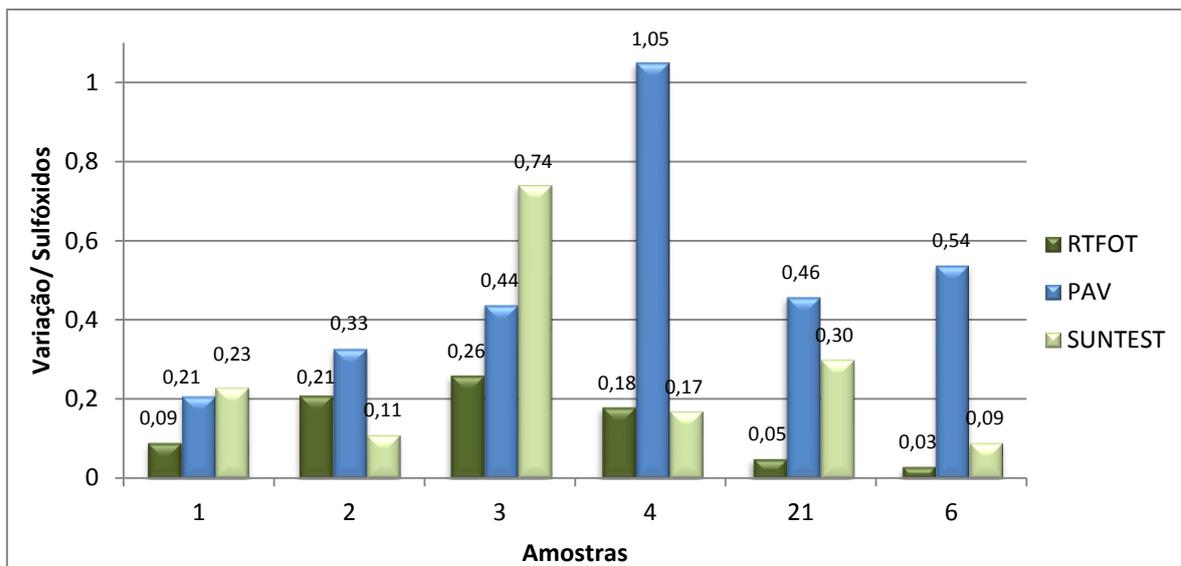


Figura 46: Variação de sulfóxidos (valores absolutos) nas amostras de CAP envelhecidas pelo método RTFOT e método combinado RTFOT+PAV e RTFOT+SUNTEST em relação ao CAP virgem.

5.5 Determinação de Níquel e Vanádio

As determinações de Ni e V foram realizadas nas frações maltênica e asfaltênica do grupo de 6 amostras submetidas a três diferentes processos de envelhecimento, afim de se obter as concentrações desses metais bem como observar a distribuição destes nas frações maltênica e asfaltênica e as possíveis alterações nessa distribuição durante os processos de envelhecimento. Também foram realizadas as mesmas análises nas 17 amostras do conjunto em estudo que não foram submetidas a processos de envelhecimento.

A concentração total de Ni e V para todas as amostras foram obtidas através da soma das frações asfaltênica e maltênica, já que o método de análise para amostras de CAP bruto não foi bem sucedido, devido à grande interferência causada pela matriz nas medidas por AAS.

5.5.1 Níquel em CAPs

A partir da soma das concentrações de Ni das frações de cada uma das 6 amostras, pode-se observar na figura 47 que ocorre uma diminuição no

teor de Ni em todas as frações após serem submetidas aos processos de envelhecimento. Esse fenômeno pode ser justificado pela presença de complexos porfirínicos de Ni (petroporfirinas de Ni) que segundo estudos são estruturas mais voláteis que seus óxidos, acarretando na perda de heteroátomos de metais nos processos de envelhecimento aos quais os CAPs são submetidos em altas temperaturas (ALI, 1993). É possível se observar também que, para 5 das 6 amostras, essa diminuição ocorre no sentido de maior grau de envelhecimento, ou seja, a perda de Ni é maior após envelhecimento RTFOT+PAV que em amostras envelhecidas apenas por RTFOT.

Para melhor visualização das perdas por volatilização, na figura 48 estão representadas as médias de Ni total após envelhecimento RTFOT e RTFOT+ PAV comparadas com as concentrações de Ni nos CAPs virgem. A média de perda após envelhecimento varia de 12,23 a 58,26 ppm, mostrando novamente que as alterações químicas nos CAPs estão intrinsecamente ligadas à sua composição.

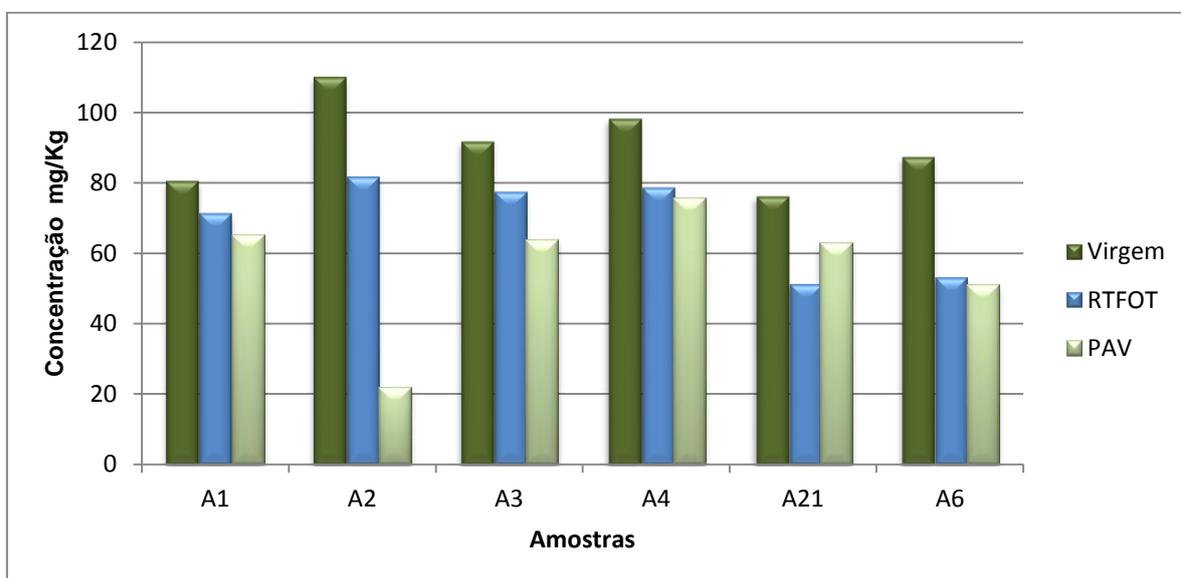


Figura 47: Concentração de Ni Total em amostras virgens e envelhecidas por RTFOT e RTFOT+PAV.

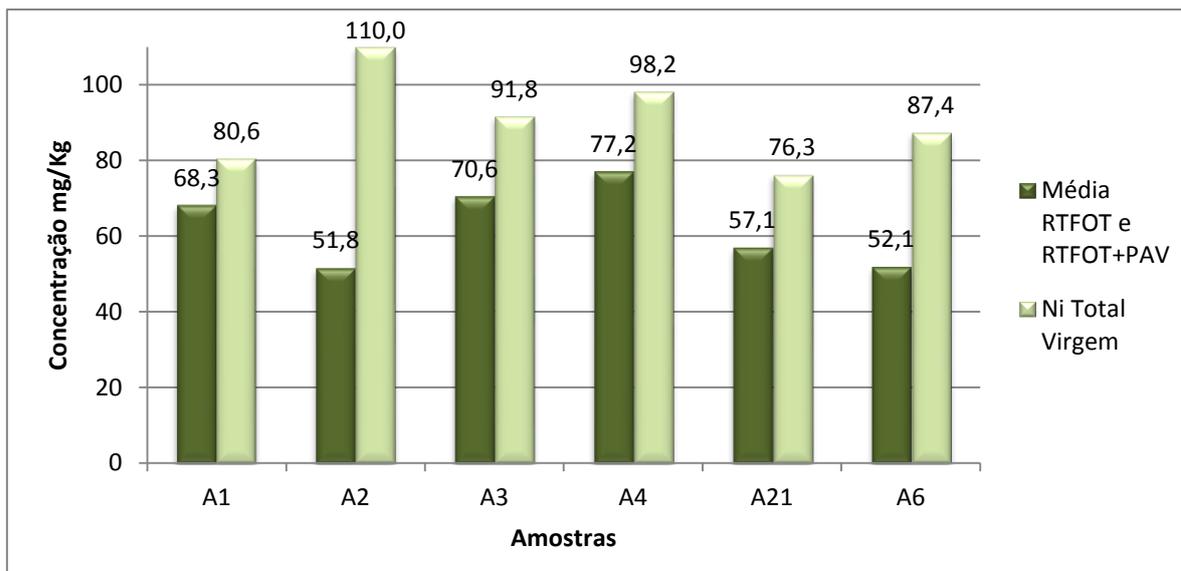


Figura 48: Média de Ni após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.

A distribuição de Ni nas frações asfáltica e maltênica pode ser visto nas figuras 49, onde fica evidente para todas as amostras que os maiores teores de Ni estão presentes na fração asfáltica. O Ni se encontra na faixa de 8 a 21% na fração maltênica e de 79 a 92% na fração asfáltica. A média de Ni nas frações asfáltica e maltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV pode ser observada nas figuras 50 e 51.

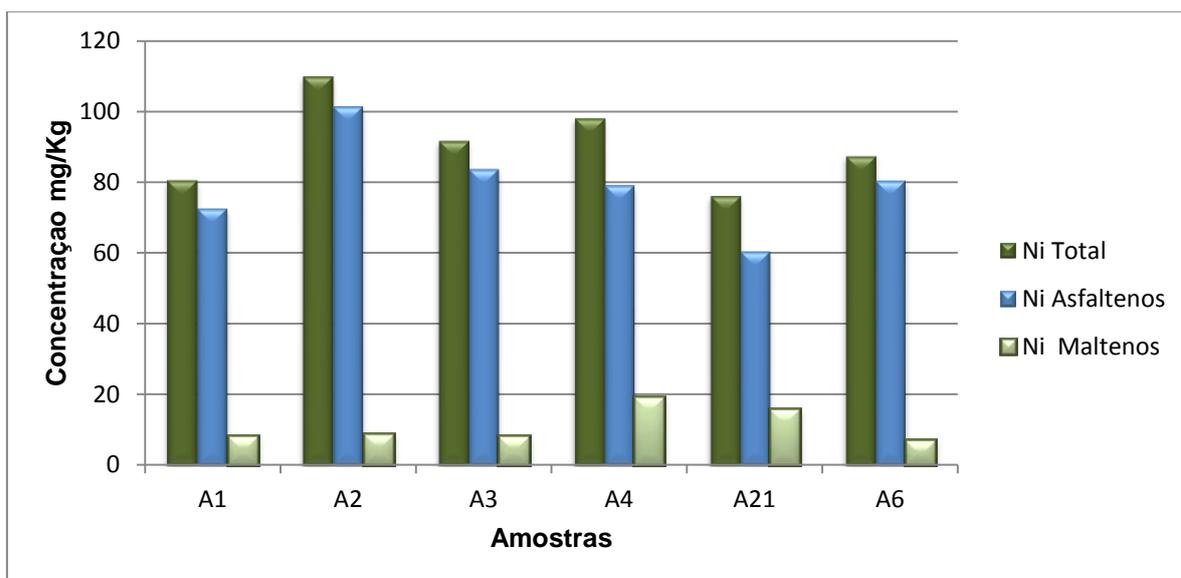


Figura 49: Distribuição de Ni nas frações asfáltica e maltênica de CAP virgem em comparação com os teores de Ni total.

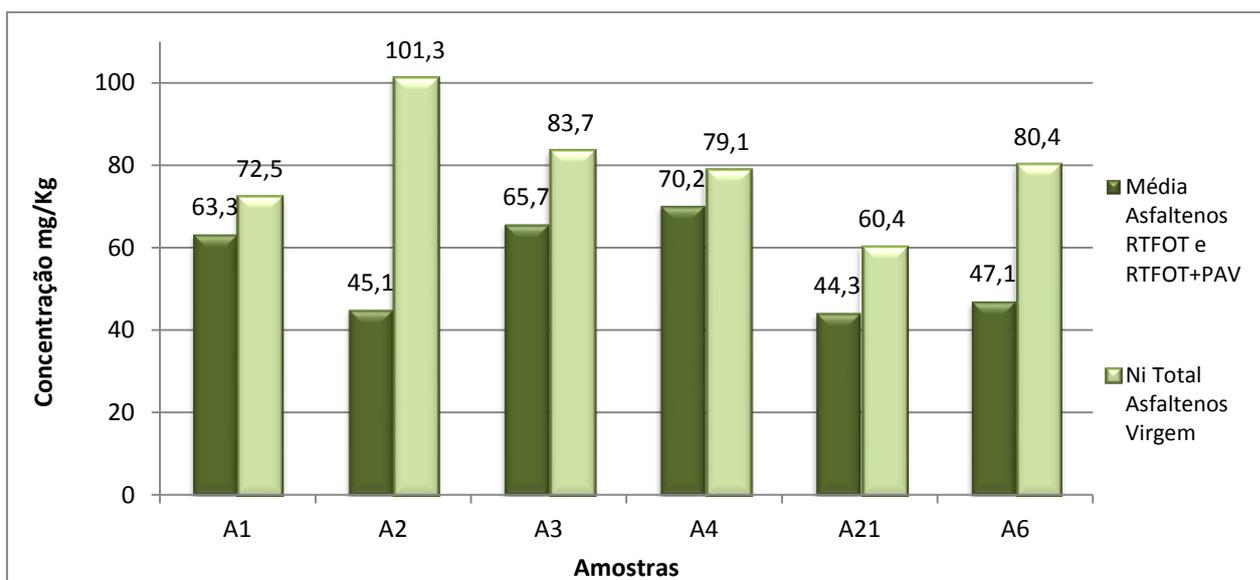


Figura 50: Média de Ni na fração Asfáltica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.

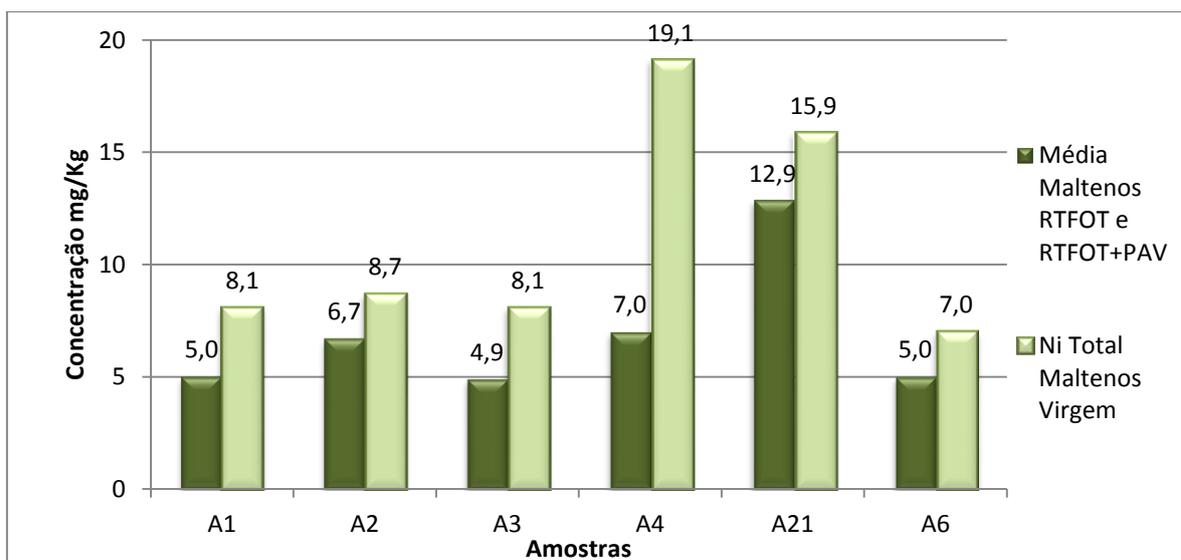


Figura 51: Média de Ni na fração Maltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.

Como pode ser observado, as perdas de Ni-porfirinas ocorrem tanto em Asfaltenos como em Maltenos, indicando a presença de complexos porfíricos volatilizáveis em ambas as frações de CAP.

5.5.2 Vanádio em CAPs

As análises de vanádio foram feitas seguindo a mesma linha de raciocínio usado para o níquel. Através da soma das concentrações de V nas frações de cada uma das 6 amostras, pode-se observar na figura 52 que, da mesma forma que para Ni, ocorre uma diminuição no teor de V em todas as frações após os processos de envelhecimento, o que é justificado novamente pela presença de complexos porfirínicos de V voláteis presentes nos CAPs (OCAMPO, 1993). O perfil anteriormente observado de diminuição de Ni após envelhecimento a longo prazo (RTFOT+PAV) para V ocorre para 5 das 6 amostras em estudo, evidenciando novamente o comportamento individual de cada amostra frente a susceptibilidade à mudanças e transformações químicas e físicas.

As médias de concentração total de V após envelhecimento RTFOT e RTFOT+ PAV, comparadas com as concentrações totais a partir das amostras Virgens podem ser observados na figura 53, onde a média de perda após envelhecimento varia de 10,0 a 89,0 ppm.

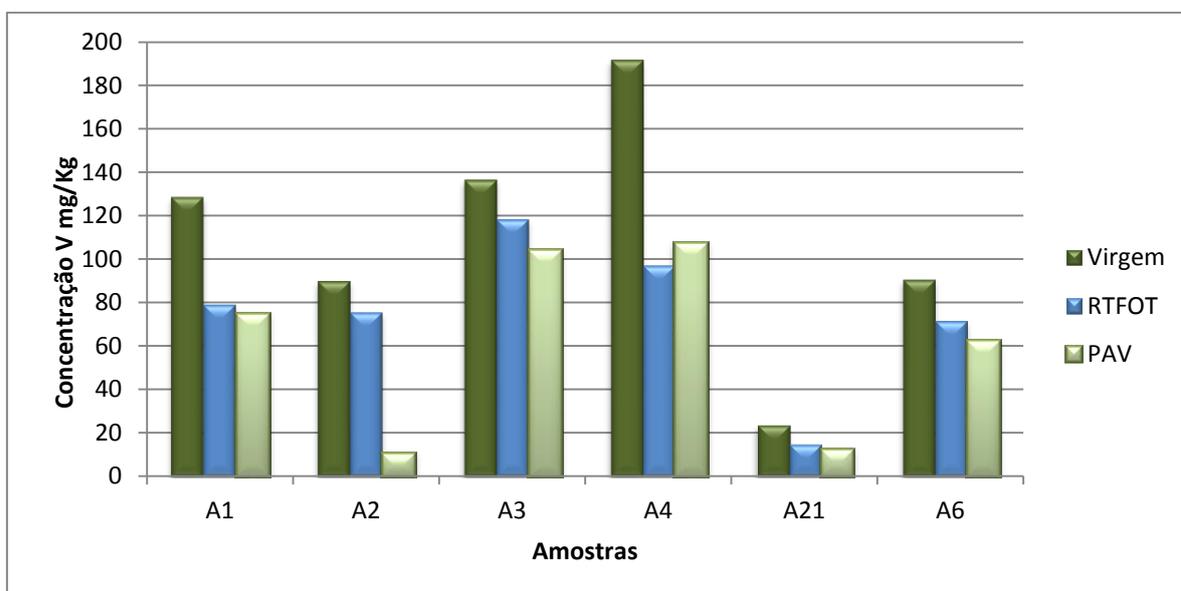


Figura 52: Concentração de V Total em amostras virgens e envelhecidas por RTFOT e RTFOT+PAV.

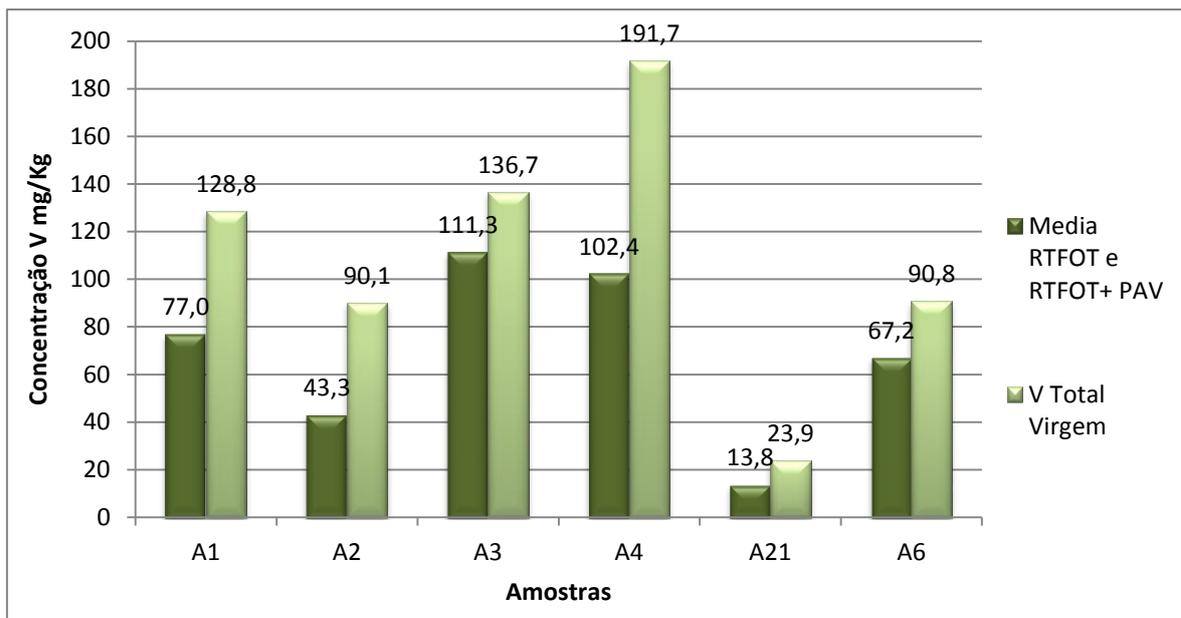


Figura 53: Média de V após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.

A distribuição de vanádio nas frações asfáltica e maltênica em comparação com as concentrações das amostras virgens pode ser observada na figura 54, cuja distribuição segue a mesma tendência do Ni, com o maior teor de V nas frações asfáltica (79 a 94%) e o menor teor na fração maltênica (6 a 21%). Essa distribuição está de acordo com a literatura, onde a presença de metais se encontra majoritariamente na fração mais pesada dos óleos, o que lhe confere suas características polares e grande tendência a formar aglomerados (ACEVEDO, 2012).

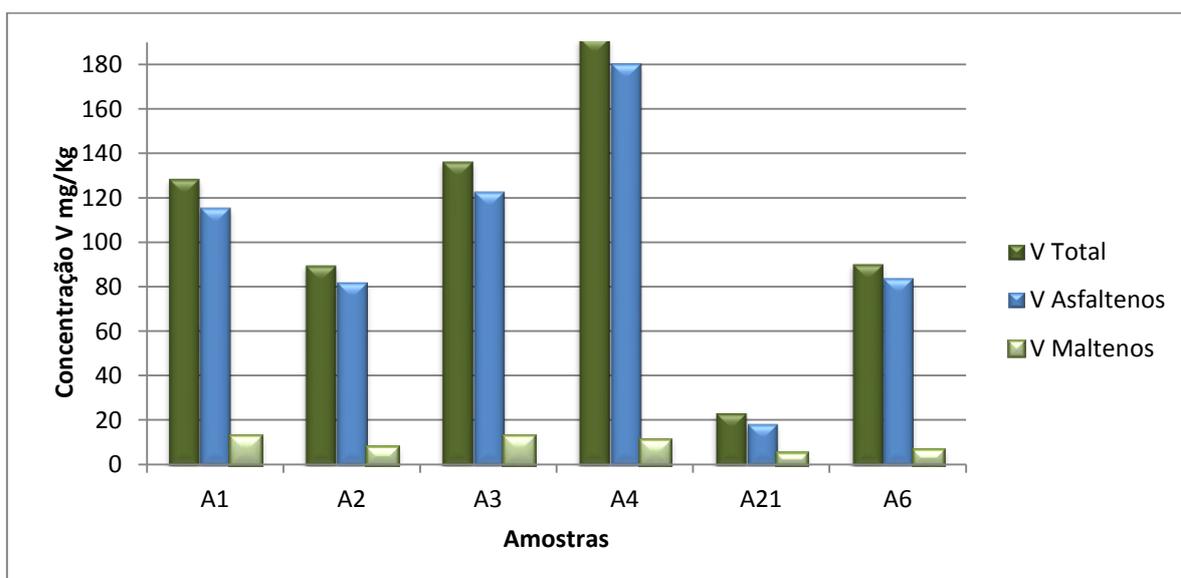


Figura 54: Distribuição de V nas frações asfáltica e maltênica de CAP virgem em comparação com os teores de V total.

As médias de V nas frações asfáltica e maltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV em comparação ao V total obtido em CAP virgem podem ser vistas na figura 55 e 56, onde pode se observar uma diminuição de 8,0 a 85,0 ppm na fração de asfáltica e de 1,2 a 6,5 ppm na fração maltênica.

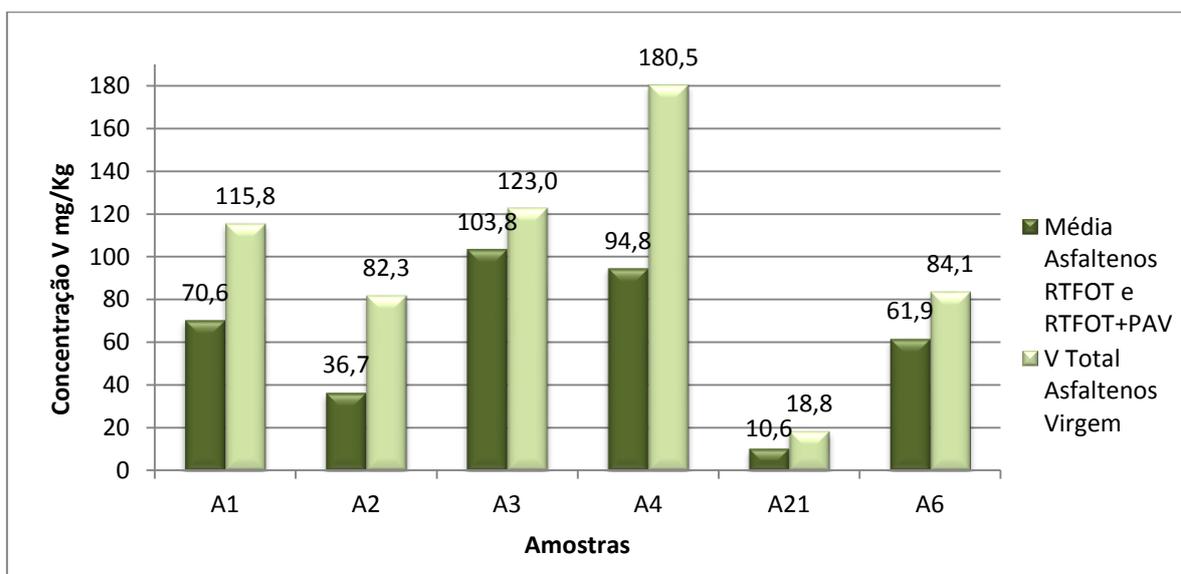


Figura 55: Média de V na fração Asfáltica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.

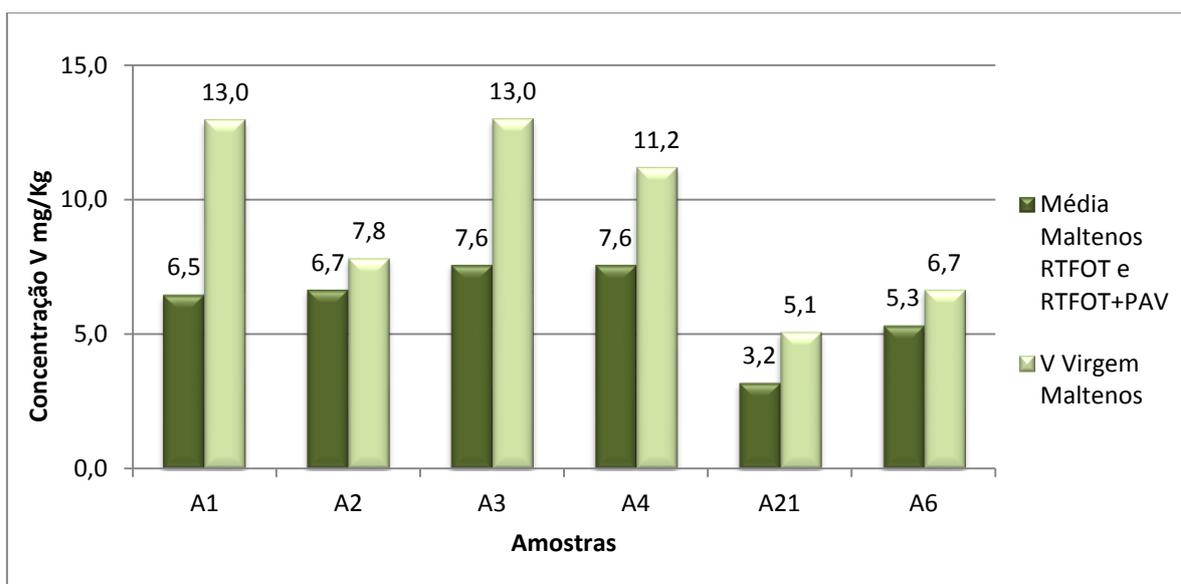


Figura 56: Média de V na fração Maltênica após envelhecimento RTFOT e RTFOT+PAV, comparados com amostra virgem.

5.5.3 Visão Geral da Especificação de Níquel e Vanádio em CAPs

As concentrações de Ni e V são empregadas como indicadores geológicos dos asfaltos, dando informações sobre sua formação e processo de maturação. A formação de petroporfirinas ocorre durante o processo de maturação do óleo cru, por processos de desidrogenação, descarboxilação e substituição do centro metálico original (Fe do grupo heme e Mg da clorofila) por outros metais como Ni e V como pode ser visto na figura 59 (CAUMETE, 2009).

Baseado em estudos prévios descritos na literatura (BARWISE, 1990), a razão existente entre as concentrações de V e Ni oferecem informações importantes sobre a origem do petróleo e neste caso dos CAPs em estudo. Em estudos realizados por GALARRAGA, 2008, este enquadra os petróleos segundo sua provável origem em três grupos. Os que apresentam V/Ni entre 1,9 e 3, indicam que se trata de amostras provenientes de material orgânico de origem mista (continental e predominantemente marinho). Razões entre V e Ni menores que 1,9 sugerem origem de material orgânico terrestre. Já amostras com razão de V/Ni superiores a 3 e com concentrações de Ni superiores a 90 ppm, são possivelmente provenientes de rochas carbonáceas depositadas em ambientes marinhos.

Na tabela 12 podem ser observadas para as 23 amostras em estudo, as concentrações de Ni e V distribuídas nas frações maltênicas e asfaltênicas e as razões entre vanádio e níquel e sua possível origem geológica.

Tabela 12: Concentração de Níquel e Vanádio para 23 amostras de CAP e a razão entre as concentrações de V/N com sua indicação de origem e formação geológica.

Amostras	Asfaltenos		Maltenos		Razão V/Ni	Indicação da Origem e formação Geológica
	V (ppm)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni (ppm)		
A1	115,8	72,53	12,98	8,10	1,60	Material Orgânico Terrestre
A2	82,31	101,30	7,83	8,71	0,82	Material Orgânico Terrestre
A3	123,03	83,66	13,62	8,10	1,49	Material Orgânico Terrestre
A4	180,46	79,07	11,25	19,13	1,95	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A5	145,18	55,53	10,55	10,68	2,35	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A6	18,76	60,38	5,10	15,88	0,31	Material Orgânico Terrestre
A7	173,79	66,72	6,63	12,62	2,27	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A8	41,63	54,41	2,85	19,37	0,43	Material Orgânico Terrestre
A9	129,49	57,08	12,34	16,88	2,52	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A10	175,67	65,42	10,62	5,42	8,14	Rochas Carbonáceas Marinho
A11	392,67	21,38	21,39	14,94	1,22	Material Orgânico Terrestre
A12	35,65	23,54	8,04	9,67	1,32	Material Orgânico Terrestre
A13	25,84	24,56	9,81	10,73	1,01	Material Orgânico Terrestre
A14	153,25	42,03	13,56	7,34	3,38	Rochas Carbonáceas Marinho
A15	24,16	17,92	20,15	7,60	2,79	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A16	17,17	32,08	11,59	14,50	0,62	Material Orgânico Terrestre
A17	37,54	32,39	9,70	12,54	1,05	Material Orgânico Terrestre
A18	8,25	170,17	2,81	20,67	0,06	Material Orgânico Terrestre
A19	64,48	27,16	13,90	6,06	2,36	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A20	49,76	17,26	18,53	9,87	2,52	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A21	84,09	80,38	6,66	7,02	1,04	Material Orgânico Terrestre
A22	46,43	20,40	28,34	5,61	2,92	Material Org. de Origem Mista Continental e Marinho
A23	129,50	25,12	12,53	3,21	5,01	Rochas Carbonáceas Marinho

Segundo estudos realizados por (ALI, 1993; ELLIS, 2011 VALE, 2008) em amostras de óleo cru, os compostos metaloporfirínicos começam a se degradar após serem submetidos a altas temperaturas ($\pm 240^{\circ}\text{C}$), sendo que

parte destes podem se volatilizar ou se converter em VO_5 (pentóxido de vanádio). Esse fenômeno é descrito na literatura como coadjuvante nos processos de envelhecimento dos CAPs.

Na tabela 13 é possível se observar as concentrações totais de Ni e V para as 6 amostras em estudo a partir da soma das frações asfálticas e maltênicas de CAP virgem. As amostras A1, A2, A3 e A4 foram as que apresentaram maior teor total de Ni e V, entre 200 e 290 ppm. Também podem ser observados os percentuais de variação dos teores desses metais nas frações asfálticas e maltênicas após serem submetidas a 3 diferentes métodos de envelhecimento. Sendo essas variações calculadas em função dos CAPs virgens. Observa-se então que, os maiores percentuais de perda de Ni (84,7%) e V (94,8%) se dão na fração asfáltica após envelhecimento RTFOT+PAV. Essas reduções foram observadas na mesma amostra A2 que possui um dos mais altos teores totais desses metais. Já os menores percentuais de perda observados ocorreram na fração maltênica após envelhecimento RTFOT, sendo 5,6% (Ni) e 4,2%(V) na amostra com os menores teores totais desses metais.

Isso nos leva a considerar que o fato de Ni e V estarem presentes na forma de porfirinas voláteis (ou volatilizáveis) majoritariamente na fração asfáltica, justifica a maior variação química observada nessa fração, além do fato de ter ocorrido em uma amostra com teores altos desses metais. O mesmo raciocínio justifica a menor perda na fração maltênica, o que indica que a fração mais reativa e susceptível ao envelhecimento em CAP seja a fração asfáltica, que dentre outras características é a mais polar.

De modo a confirmar a perda de Ni e V presentes na forma de porfirinas voláteis, foram realizados testes com a amostra A4 submetendo esta a temperaturas de 100°C por 30, 70 e 90 min. Nos gráfico das figuras 57 e 58 é possível se observar o comportamento da amostra após cada período de exposição às diferentes temperaturas nas frações asfálticas e maltênicas. Analisando os resultados fica evidente a redução na concentração de Ni e V em função do período de exposição e consequente envelhecimento do CAP, demonstrando experimentalmente a perda dos compostos porfirínicos voláteis.

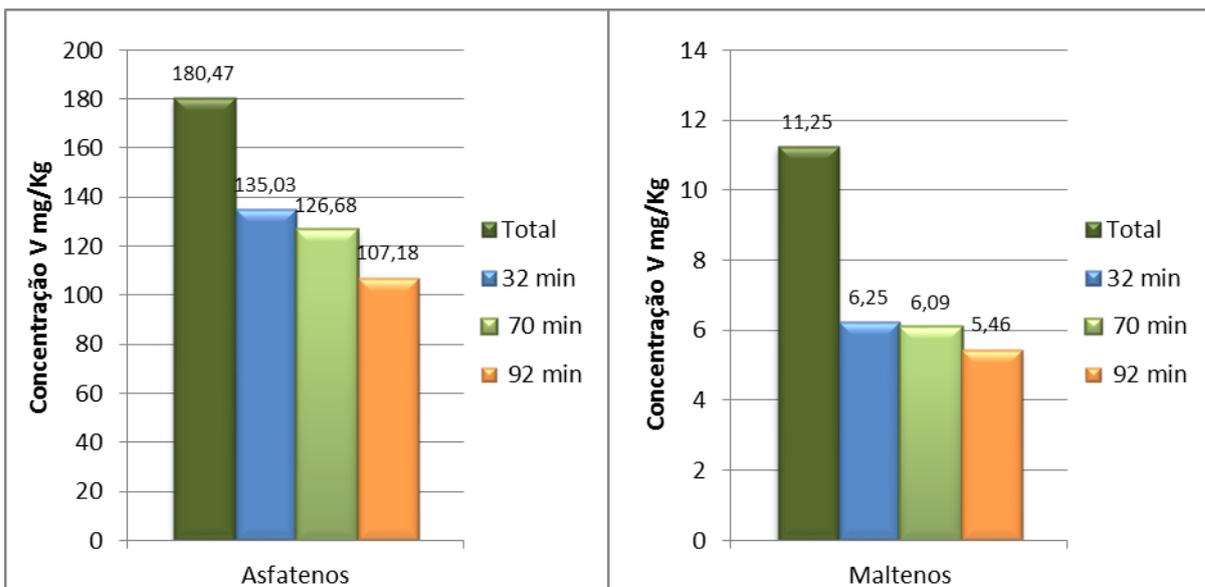


Figura 57: Comparativo das concentrações de Vanádio antes e após a amostra ser submetida à temperatura de 100°C por 32, 70 e 92 min.

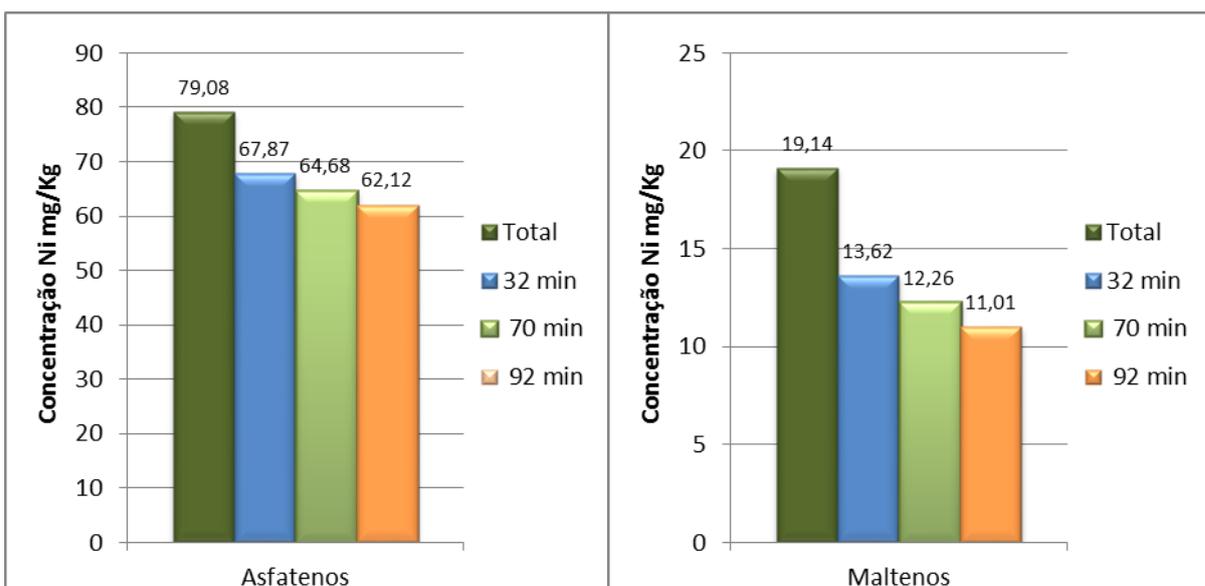


Figura 58: Comparativo das concentrações de Níquel antes e após a amostra ser submetida à temperatura de 100°C por 32, 70 e 92 min.

No entanto, não é possível se fazer uma relação ou indicar uma tendência para todas as amostras em relação à concentração total de metais presentes e o percentual de perda destes, já que existem mais de 50 espécies diferentes de compostos metaloporfirínicos já identificados e encontrados em petróleo e conseqüentemente em CAPs (GAO, 2013; SUNDARARAMAN, 1985). Dessa forma, a formação geológica do petróleo irá determinar quais

estruturas estarão majoritariamente presentes, o que individualiza o comportamento químico de cada CAP frente aos processos de envelhecimento, favorecendo ou não a perda desses metais como voláteis ou a formação de seus óxidos como VO_5 ou NiO (FILBY, 1994).

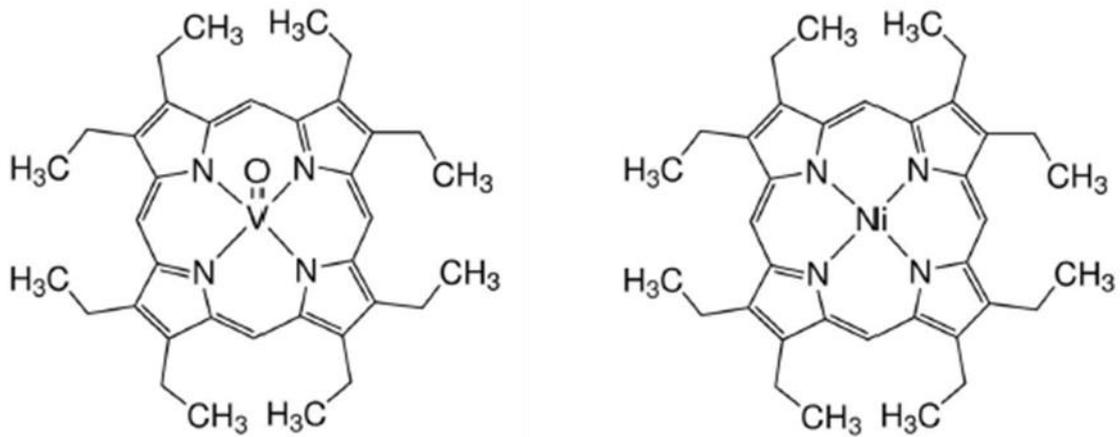


Figura 59: Estruturas de petroporfirinas de Vanádio e Níquel (FILBY, 1994).

Tabela 13: Variação percentual de Ni e V em amostras envelhecidas por RTFOT, PAV e SUNTEST em relação a amostras virgens nas frações Asfálticas e Maltênicas.

Variação percentual de Ni e V em amostras envelhecidas por RTFOT, PAV E SUNTEST em relação à amostra virgem nas frações de Asfaltenos e Maltenos.

Amostras	Ni Total (ppm)	V Total (ppm)	Asfaltenos						Maltenos					
			RTFOT (%)		PAV (%)		SUNTEST (%)		RTFOT (%)		PAV (%)		SUNTEST (%)	
			Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V	Ni	V
A1	80,63	128,78	-8,25	-35,71	-17,25	-42,44	-38,98	-27,91	-41,60	-63,79	-34,32	-36,29	-45,43	-38,52
A2	110,02	90,14	-26,44	-16,11	-84,67	-94,82	-26,70	-40,65	-18,48	-15,20	-26,87	-16,22	-25,72	-9,45
A3	91,76	136,65	-12,13	-8,51	-30,82	-22,81	-31,09	-39,62	-51,98	-57,78	-26,67	-30,90	-39,28	-50,14
A4	98,20	191,68	-8,42	-50,41	-14,05	-44,53	-13,51	-55,63	-67,69	-32,20	-59,12	-32,47	-61,16	-23,82
A21	87,40	90,75	-41,02	-22,30	-41,85	-30,47	-19,96	-8,73	-17,66	-4,35	-39,46	-35,59	-9,54	-10,36
A6	76,26	23,86	-39,95	-38,38	-13,37	-49,04	-25,84	-5,60	-5,67	-33,73	-32,43	-40,20	-4,28	-28,04

5.6 Correlação entre os dados obtidos após envelhecimento RTFOT dos CAPs e suas transformações reológicas.

Os dados dos parâmetros reológicos apresentados neste capítulo foram obtidos no CENPES, sendo os principais parâmetros para estudos comparativos (penetração a 25°C, ponto de amolecimento, viscosidade capilar a 60°C, módulo complexo $G^*/\sin \delta$ e ângulo de fase). Na tabela 14, podem ser observados os resultados obtidos através da especificação química das 6 amostras de CAP usadas para o estudo comparativo dos diferentes processos de envelhecimento e os parâmetros reológicos obtidos para as mesmas amostras. Correlacionando-se os dados de propriedades químicas e físicas dos CAPs, algumas considerações podem ser feitas:

- A amostra A3 apresenta a maior variação após o envelhecimento RTFOT em relação à formação de sulfóxidos, redução da fração de maltenos e aumento da fração de asfaltenos. Além destes fatores, ela apresenta um dos maiores teores totais de Ni e V no grupo estudado. Considerando todas as variáveis, pode-se dizer que esta amostra reúne o maior grupo de indicadores que a classificam como a amostra que apresentou maior grau de envelhecimento em relação às características químicas após envelhecimento RTFOT. No entanto, embora os parâmetros ponto de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade não tenham sido os que mais variaram dentre as amostras, o ponto de penetração se reduziu em 35%, dentre os mais altos observados, o que representa um aumento da rigidez no envelhecimento do CAP. Quanto ao ponto de amolecimento e viscosidade, embora tenham aumentado em relação ao CAP virgem, esse aumento não se mostrou tão expressivo como para as demais amostras.

- A amostra A6, após envelhecimento RTFOT, apresentou o menor percentual de variação em relação ao enxofre na forma de compostos tiofênicos, o maior percentual de perda de compostos porfirínicos de Ni e o maior percentual de variação dos pontos de penetração, amolecimento, viscosidade capilar e ângulo de fase, indicando ser a amostra que reologicamente apresenta as maiores transformações após envelhecimento. Também cabe salientar que esta amostra apresenta o maior teor de enxofre

total, o que pode ser um indicador para a maior susceptibilidade do CAP às transformações principalmente físicas.

Tabela 14: Percentual de variação dos parâmetros químicos e reológicos do grupo de 6 amostras em estudo após RTFOT, em relação ao CAP virgem.

Variação percentual dos parâmetros químicos e reológicos do grupo de 6 amostras em estudo após RTFOT, em relação ao CAP virgem.						
Propriedades	Amostras					
	A1	A2	A3	A4	A21	A6
	Variação (%)					
Sulfóxidos	+75,0	+150,0	+185,7	+81,8	+45,5	+75,0
S Total Fração Tiofênica	-55,8	-27,5	-65,8	-54,7	-40,3	+32,5
Asfaltenos	+34,90	+23,5	+25,4	+3,4	+0,74	+25,0
Maltenos	-1,1	-3,2	-22,2	-3,5	-2,2	-7,8
Níquel	-12,3	-25,5	-16,3	-19,4	-32,9	-39,1
Vanádio	-38,8	-15,6	-13,9	-49,5	-40,0	-20,9
Penetração a 25 (°C)	+36,7	+34,5	+35,0	-	+28,7	+38,8
Ponto de Amolecimento (°C)	+6,4	+8,8	+6,1	-	+6,3	+13,5
Viscosidade Capilar 60°C	+90,9	+102,4	+96,3	+214,6	+78,8	+275,9
G*/sinδ	+211,7	+23,66	+130,15	+215,17	+272,02	-
Ângulo de fase (δ)	-0,2	-1,9	-3,5	-4,0	-0,5	-6,1

* Origem dados reológicos: CENPES-PETROBRÁS

Algumas relações entre propriedades reológicas e químicas podem ser estabelecidas tomando como referencial as variações ocorridas no CAP após envelhecimento em termos quantitativos. Essas correlações permitem a verificação de uma relação que possivelmente exista entre essas transformações que reflitam nas propriedades físico-químicas dos CAP. A tabela 15 apresenta a variação de algumas propriedades químicas e físicas e a ordem de reatividade das amostras baseadas no percentual de variação após envelhecimento RTFOT.

Tabela 15: Percentual de variação das propriedades químicas e físicas de um grupo de 5 amostras de CAP após RTFOT em relação ao CAP virgem e sua classificação.

Propriedades	Amostras de CAP				
	A1	A2	A3	A4	A21
Sulfóxidos	Posição de acordo com a variação: A21 < A1 < A4 < A3 < A2				
Variação (%)	+75,0	+150,0	+185,7	+81,8	+45,5
Asfaltenos	Posição de acordo com a variação: A21 < A4 < A2 < A3 < A1				
Variação (%)	+34,90	+23,50	+25,40	+3,40	+0,74
S Total Fração Tiofênica	Posição de acordo com a variação: A2 < A21 < A4 < A1 < A3				
Variação (%)	-55,8	-27,5	-65,8	-54,7	-40,3
Compostos ácidos/básicos S	Posição de acordo com a variação: A21 < A4 < A3 < A2 < A1				
Variação (%)	+187,1	+89,1	+78,7	+48,8	+57,2
Penetração a 25 (°C)	Posição de acordo com a variação: A21 < A2 < A3 < A1				
Variação (%)	+36,7	+34,5	+35,0	-	+28,7
G*/sinδ	Posição de acordo com a variação: A2 < A3 < A1 < A4 < A21				
Variação (%)	+211,7	+23,66	+130,15	+215,17	+272,02

* Compostos caráter ácido/básico (CARVALHO, 2015).

* Origem dados reológicos: CENPES-PETROBRÁS

As variações nas propriedades viscoelásticas ($G^*/\sin\delta$) foram obtidas a partir da diferença da curva mestra (anexo 1) para CAPs virgens e envelhecidos por RTFOT referente às frequências aproximadas de $1,00 \times 10^{-4}$ Hz. Com base nestes valores podemos observar que existe uma relação inversa em função da variação de ($G^*/\sin\delta$) e as variações de sulfóxidos, asfaltenos e compostos ácidos e básicos. Também se pode observar que a variação no aumento do ponto de penetração pode estar relacionado com a variação de asfaltenos e de compostos de caráter ácido e básico, que segundo estudos também podem ser relacionados com as mudanças viscoelásticas dos CAPs. Essas relações só não podem ser estabelecidas em CAPs que já apresentam um teor muito elevado de compostos polares, como a amostra A6, a qual também apresentou uma variação anômala para vários parâmetros estudados neste trabalho (CARVALHO, 2015).

Apesar de ser possível fazer algumas correlações, o estabelecimento de um perfil com características qualitativas e quantitativas específicas que indicariam uma maior ou menor susceptibilidade dos CAPs frente aos

processos de envelhecimento é ainda precoce, já que tal condição depende de um conjunto de variáveis que precisam ser avaliadas de forma integrada, não considerando apenas as variações que ocorrem no processo de envelhecimento, mas as características químicas e reológicas iniciais do CAP virgem para que se possa ter uma ideia real de que estas variações são representativas ou não. Por exemplo: consideremos inicialmente um CAP(x) que possui indicadores iniciais como ponto de penetração baixo, alto ponto de amolecimento e alto percentual de sulfóxidos e asfaltenos em relação à outro CAP(y); se após o envelhecimento o CAP(y) apresentar um percentual de variação maior que o CAP(x), isso não significa necessariamente que o CAP(y) seja a amostra com maior tendência ao envelhecimento, mas sim que apresenta características que poderiam levá-la a um maior “envelhecimento” por apresentar “reservas” tanto químicas como físicas para tal. Portanto, a maior variação química no CAP(y) estaria associada à sua maior reserva química inicial, o que poderia configurar também uma maior durabilidade do CAP em relação ao tempo e suas transformações e variações viscoelásticas.

6.0 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho e as perguntas colocadas inicialmente, pode-se observar que durante os processos de envelhecimento:

- 1) Ocorre o aumento das frações asfálticas e consequente diminuição das frações maltênicas à medida que o envelhecimento dos CAPs aumenta (RTFOT<RTFOT/PAV<RTFOT/SUNTEST).
- 2) Para o grupo de amostras brutas de CAP: ocorre uma diminuição de compostos de enxofre nas frações de compostos tiofênicos e um aumento nas frações dos compostos aromáticos e alifáticos frente a todos os métodos de envelhecimento. A mudança do perfil obtido na especificação dessas classes de compostos sulfurados indica que o envelhecimento do CAP ocorre principalmente com a oxidação e a ruptura de anéis aromáticos TIOFÊNICOS formando compostos aromáticos e alifáticos de cadeia aberta.
- 3) Para o grupo de amostras das frações maltênicas: não se observa uma variação significativa dos compostos de enxofre nas frações decorrentes dos processos de envelhecimento RTFOT e RTFOT/PAV. Já para as amostras envelhecidas pelo método RTFOT/SUNTEST, o comportamento observado é atípico, onde se observa um aumento de compostos de enxofre na fração tiofênica e diminuição nas frações aromáticas e alifáticas, o que nos permite inferir que as transformações químicas e associações moleculares majoritárias ocorrem na fração asfáltica.
- 4) Os compostos de enxofre na forma de sulfóxidos apresentaram um aumento decorrente dos processos de envelhecimento, no entanto, esse aumento só foi crescente para os envelhecimentos RTFOT e RTFOT/PAV respectivamente, sendo que os teores de sulfóxidos para as amostras envelhecidas por RTFOT/SUNTEST, se mostraram para algumas amostras abaixo do envelhecimento RTFOT, o que nos indica que o envelhecimento por UV leva o CAP a rotas oxidativas diferentes dos outros métodos, com o possível favorecimento de compostos oxidados na forma C=O.

5) A distribuição dos metais de Ni e V nas frações asfálticas e maltênicas sofreu uma diminuição nos teores destes metais decorrente das perdas por volatilização na forma de metaloporfirinas, as maiores perdas se deram na fração asfáltica após envelhecimento RTFOT/PAV e as menores perdas na fração maltênica após envelhecimento RTFOT.

6) As variações nas propriedades viscoelásticas ($G^*/\sin\delta$) do CAP podem estar inversamente relacionadas com as variações de sulfóxidos, asfaltenos e compostos ácidos e básicos.; variação no aumento do ponto de penetração pode estar relacionado com a variação de asfaltenos e de compostos de caráter ácido e básico, que segundo estudos também podem ser relacionados com as mudanças viscoelásticas dos CAPs.

Enfim, este estudo propiciou uma compreensão ainda maior do que ocorre no processo de envelhecimento com relação aos compostos sulfurados, de níquel e vanádio, onde foi possível se estabelecer alguns marcadores específicos (alifáticos, aromáticos ou tiofênicos), que podem auxiliar em trabalhos futuros que permitam definir um ligante asfáltico de acordo com uma maior ou menor resistência aos processos de envelhecimento.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO S.; GUZMÁN K.; LABRADOR H.; CARRIER H., BOUYSSIERE B., LOBINSKI R. Trapping of Metallic Porphyrins by Asphaltene Aggregates: A Size Exclusion Microchromatography With High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection Study. *Energy & Fuel*, v.26, p. 4968-4977, 2012.

ACLEY, K. L.; DAY, J. A.; CARUSO, J. A. Separation of metalloporphyrins by electrophoresis with UV detection and inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, v. 888, p. 293- 298, 2002.

ALI M.F.; PERZANOWSKI H.; BUKHARI A.; AL-HAJI A. A. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. *Energy Fuels*, v.7 (2), p. 179–184, 1993.

ANCHEYTA, J.; CENTENO, G.; TREJO, F., Precipitation, Fractionation and Characterization of Asphaltenes from Heavy and Light Crude Oils. *Fuel*, v. 83, p. 2169-2175, 2004.

ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 12 de setembro de 2015.

ANVISA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução–RE nº 899, de 29 de maio de 2003.

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

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

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

AUCÉLIO, R. Q.; SOUZA, R. M.; CAMPOS, R. C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L. P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 62, p. 952-961, 2007.

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

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

BERNUCCI, L. B.; MOTTA L. M. G.; CERATTI J. A. P.; SOARES J.B.S. *Pavimentação Asfáltica. Formação Básica para Engenheiros*. Rio de Janeiro, 2006.

BETTINELLI, M.; TITTARELLI, P. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils, *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 9, p. 805-812, 1994.

BROWN, R.J. Determination of trace-metals in petroleum and petroleumproducts using an inductively coupled plasma optical-emission spectrometer, *Spectrochim. Acta Part B*, v.38, p. 283-289, 1985.

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

CALEMMA, V.; IWANSKI, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L.; Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. *Energy & Fuels*, v. 9, p. 225-230; 1995.

CANUTO, J. R., *Petróleo*. Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo (USP), 2002. Disponível em < <http://www.igc.usp.br/index.php?id=309>>. Data de acesso em 24 de set. 2015.

CÁRDENAS, J.; FONSECA, E. Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiada desde la

relación viscosidad-temperatura, Rev.EIA.Esc.Ing.Antioq , v.12, p. 125-137, 2009.

CARVALHO, C.C.V. Extração e Fracionamento da Asfaltenos de Petróleo. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro; 100p, 2003.

CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; CLAUSSEN, L. E.; FERRAZ, L. ; GRASSMANN, C. ; BRAIBANTE, H. T. S. ; DIAS, D ; CRAVO, M.; LEITE, L. F. M. Distribution of Total Sulfur in Acidic, Basic, and Neutral Fractions on Brazilian Asphalt Cements and Its Relationship to the Aging Process. *Energy & Fuels*, v. 29, p. 1431-1437, 2015.

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

DECHAINED, G. P.; GRAY, M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy Fuels*, v. 24, p. 2795-2808, 2010.

DEO, M. D.; OH, K.; RING, T. A.; Asphaltenes Aggregation in Organic Solvents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 271, p. 212-219, 2004.

DITBERT, I.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 25, p. 590-595, 2010.

DNIT- Manual de Pavimentação, IPR-719, 3ª Edição, Rio de Janeiro, 2006b.

DORRENCE, S. M, BARBOUR, F. A, PETERSEN, J. C., Direct Evidence of Ketones in Oxidized Asphalt, *Analytical Chemistry*. v. 46 (1), p. 2242-2244, 1974.

DUYCK, C., MIEKELEY, N., PORTO DA SILVERIA, C.L., AUCELIO, R.Q., CAMPOS, R.C., GRINBERG, P., BRANDAO, G. P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B, At. Spectrom.* v.62, p. 939-951, 2007.

ELLIS, J.; RECHSTEINER, C.; MOIR, M.; WILBUR, S. Determination of volatile nickel and vanadium species in crude oil and crude oil fractions by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 26, p. 1674-1678, 2011.

EL-SABAGH, S.M.. Occurrence and distribution of vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils. *Fuel Processing Technology*, Elsevier, v.57, p. 65-78, 1998.

FAXINA, A.L.; SÓRIA, M.H.; FABBRI, G.T.P.; Propriedades reológicas relacionadas à deformação permanente de ligantes asfálticos modificados. In: *Minerva*. 2009.

FILBY, R. Origin and nature of trace elements species in crude oil, bitumens and kerogen: implications for correlation and other geochemical studies. In: Parnell, J. (ed.) *Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*. Geological Society, sp. pub. v. 78, p. 203-219, 1994.

GALARRAGA, F., REATEGUI, K., MARTINEZ, A., MARTINEZ, M., LLAMAS, J.F., MÁRQUEZ G. V/Ni ratio as a parameter in palaeo environmental characterization of nonmature médium-crude oils from several Latin American basins. *J. Pet. Science and engineering* v. 61, p. 9-14, 2008.

GAO, Y. Y.; SHEN, B. X.; LIU, J. C. Distribution of Niquel e Vanadium in Venezuela Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, v. 31, p. 509-505, 2013.

GAO, Y. Y.; SHEN, B. X.; LIU, J. C. The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela crude oil. *Energy Sources*, v. 34, p. 2260-2267, 2012.

GAUTHIER T., DANIAL-FORTAIN P., MERDRIGNAC I., GUIBARD I., ANNE-AGATHE Q. Studies on the evolution of asphaltene structure during

hydroconversion of petroleum residues. *Catalysis Today* v. 130, p. 429–438, 2008.

GLOVER, J., DAVISON, R. R., VASSILIEV, N., New look for asphalt aging device., *Texas Transportation, Researcher*, v. 39 (1). p.15 -19, 2003.

GREEN, J.B.; HOFF, R.J.; WOODWARD, P.W.; STEVENS, L.L. 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.; REYNOLDS, J.W. Analysis of sulfur compound types in asphalt. *Energy and Fuels*, v. 7, p. 119-126, 1993.

GUARÇONI, D. S.; *Materiais, Misturas Asfálticas e Reciclagem de Revestimentos; DNIT-IPR, Misturas Betuminosas*, v.1; 2009

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

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

HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN K. G.; Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave assisted digestion, *Anal. Bional. Chem.* v.380, p. 190-197, 2004.

HERRINGTON P. R. Thermal decomposition of asphalt sulfoxides. *Fuel*, v.74(8), p.1232-1235, 1995.

HERRINGTON P. R.; BALL G.F.A. Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism. *Fuel*, v. 75 (9), p.1129-1131, 1996.

HUSEBY, B.; OCAMPO, R.; BAUDER, C.; CALLOT, H. J.; RIST, K.; BARTH, T. Porphyrins in upper jurassic source rock and correlations with other rocks descriptors. *Organic Geochemistry*, v. 24, p. 691–703, 1996.

IBP. COMISSÃO DE ASFALTO. Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos. 2ed. Rio de Janeiro: Gráfica do IBP, 1999

ICH, Harmonised Tripartite Guideline. VALIDATION of analytical procedures: Methodology. London: ICH, 9 p, 1996.

JIANG, C.; LI, B.; WANG, Y.; WANG, J. Influence of Ultraviolet Irradiation Quantity on Asphalt Rheological Performance. Key Engineering Materials, v. 599, p.173-177, 2014.

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

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B. Effects of Petroleum Resins on Asphaltenes Aggregation and Water-in-Oil Emulsion Formation. Colloids and Surfaces, v. 220, p. 9-27, 2003 b.

KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. Talanta, v. 73, p. 1-11, 2007.

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

LEITE, L.F.M. Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

LEITE, L.F.M. Estudos reológicos em cimentos asfálticos. Resumo da Dissertação (Mestrado em Ciências) – COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

LEÓN, O.; ROGEL, E.; CONTRERAS, E. Amphiphile Adsorption on Asphaltene Particles: Adsorption Isotherms and Asphaltene Stabilization. *Colloids and Surfaces*, v. 189, p. 123-130, 2001.

LEPRI, F.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v.558, p. 195-200, 2006.

LIN, M. S., The formation of asphaltenes and its impact on the chemical and physical properties of asphalts., Ed. UMI, 1995.

LINS, V.F.C.; ARAÚJO, M.F.A.S.; YOSHIDA, M.I.; FERRAZ, V.P.; ANDRADA, D.M.; LAMEIRAS, F.S. Photodegradation of hot-mix asphalt. *Fuel*, v. 87, p.3254-61, 2008.

LIU, P.; ZHENG, J.; WU, S. UV Performance of Asphalt Containing LDHs. *Key Engineering Materials*, v. 599, p.265-270, 2014.

LU, X., ISACSSON, U., Effect of ageing on bitumen chemistry and Rheology., *Construction and Building Materials*, v. 16. p.15-22. 2002.

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

LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. Reologia de asfaltos brasileiros modificados por SBS, *Anais do 28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, Florianópolis, Brasil*, p. 15-27, 2004.

MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos - Ênfase na Indústria do Petróleo, Editora Interciência, 2002.

MAGALHÃES, S. T. Misturas asfálticas de módulo elevado para pavimentos de alto desempenho. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 184 p., 2004.

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

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

MICHALICA, P.; DAUCIK P.; ZANZOTTO L., Monitoring of compositional changes occurring during the oxidative aging of two selected asphalts from different sources. *Petroleum & Coal.* v. 50(2), p.1-10, 2008.

MIGLIORI, F. AND 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.

MOSCHOPEDIS, S.E., AND SPEIGHT, J.G., "Oxidation of a bitumen", *Fuel*, v.54, p. 210-212, 1975.

MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN, S. I.; GALEANA, C. L., Molecular Size of Asphaltene Fractions Obtained from Residuum Hydrotreatment. *Fuel*, v.82, p.1075-1084, 2003.

MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J. M.; ARAY, Y.; Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels*, v. 10, p. 68-76, 1999.

NOGUEIRA, M.G., Comparação do comportamento em campo de concretos asfálticos com CAP 30-45 e com CAP 50-70 para revestimentos de pavimentos, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

OCAMPO, R., RIVA, A., TRENDEL, J. M., RIOLO, J., CALLOT, H. J. and ALBRECHT, P. Petroporphyrins in oil-oil and oil-source rock correlations. *Energy & Fuels*, v. 7, p. 191-193, 1993.

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

PAGE, G.C., MURPHY, K.H., RUTH, B.E. AND ROQUE, R. Asphalt binder hardening. *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists.* v. 54. p.140-167. 1985.

PAYSANT, 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 & Fuels*, v. 3, p. 449-454, 1989.

PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTA, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 64, p. 554-558, 2009.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOLWAN, J. M. The biomarker guide: biomarkers and isotopes in petroleum systems and earth history, 2^a ed., Cambridge University Press: New York, v. 2, 2004.

PETERSEN, J. C., A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. Transportation Research Board 500 Fifth Street, NW.Washington, DC 20001, 2009.

PETERSEN, J.C., Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical reactions – theory and application. *Transportation Research Record*, v. 1096, p. 1-11, 1986.

PIZZORNO, B.S. Efeito do solvente e da temperatura na morfologia superficial do cimento asfáltico de petróleo, Dissertação de Mestrado – COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

QUDDUS, M.A., KHAN, F., Factors Influencing Asphalt Oxidation. Fuel, v.69(4), p. 509-511, 1990.

QUINTERO, L.C.N., Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

RAHIMI, P. M., GENTZIS, T.; Chapter 19 Bitumen and Heavy Oil Processing - Practical Advances in Petroleum Processing, p.597-634, 2006.

RAHMAN, G. M. M.; FAHRENHOLZ, T. M.; KINGSTON, H. M. S.; PAMUKU, M.; HWANG, J. D.; YOUNG, L. A. Speciation of Mercury in Crude Oil Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry. spectroscopy, v. 25, 2010.

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

SAINT'PIERRE, T.D., L.F. Dias, D. Pozebon, R.Q. Aucélio, A.J. Curtius, B. Welz, Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction, Spectrochim. Acta Part B, v. 57, p.1991-200, 2002.

SALAZAR, R. K.; BLOHM, N.; MOLINA, R. Asphaltene Deposition: Experience in Deep Production Wells, Boqueron Field, Northeastern Venezuela – International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltenes and Wax Deposition, IS COP, 168-179, 1995.

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

SCHRAMM, G., Reologia e Reometria Fundamentos Teóricos e Práticos. Tradução e adaptação: Mothé, C.G.; Correia, D.Z.; Petri, H.M.; Gonçalves, M. e Carestiato, T., Artliber Editora SP, p.236, 2006.

- SHELL. The Shell bitumen handbook. 5. ed. Cambridge, 2003.
- SHEU, E.Y. Petroleum asphaltene properties, characterization and issues. Energy and Fuels, v. 16, p. 74- 82, 2002.
- SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.J. Indústrias de Processos Químicos, 4. ed., São Paulo, Ed. Guanabarra Koogan S.S., 717 p., 1977.
- SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W. Química Orgânica. Porto Alegre. Ed. Bookman Companhia, 4ª ed., 848p. 2008.
- SHRP Superior Performing Asphalt Pavements (SUPERPAVE): the Product of SHRP Asphalt Research Program, Strategic Highway Research Program A-410, National Research Council, Washington, DC, 1994.
- SIDDIQUI, M. N.; Alkylation and oxidation Reactions of Arabian Asphaltenes. Fuel v. 82, p. 1323-1329; 2003.
- SIDDIQUI, M.N.; ALI, M.F. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. Fuel. v. 78, p. 1005-1015, 1999.
- SILVA, L. S.; Contribuição do envelhecimento de ligantes asfálticos influenciada 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 (PPGEM). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2005.
- SILVA, M. M.; DAMIN, I. C. F.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. Talanta, v. 71, p. 1877-1885, 2007.
- SILVA, S.M.C. Estudo Experimental do Tamanho de Asfaltenos Dispersos em Meios Solventes e Petróleo. Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 123 p., 2003.
- SOUZA, R. M. Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traço em amostras oleosas e pastosas por ICP-OES e ICP-MS.

Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

SOUZA, R. M.; SARACENO, A. L.; DUYCK, C.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation. *Microchemical Journal*, v. 87, p. 99-103, 2007b.

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

SPEIGHT, J. G. *Molecular Models for Petroleum Asphaltenes and Implications for Processing*. Kentucky University e U.S. DOE EAST, oil Shale Symposium Proceedings, 177, 1992.

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

SPEIGHT, J. G.; ANDERSEN, S. I., *Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.22, p. 53-66, 1999.

SPEIGHT, J. G.; LONG R.B. *On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes*, *Chemistry of Asphaltenes*, Bunger, J.W.; Li, N.C., Ed. American Chemical Society, Washington, 1981.

SPEIGHT, J. G.; LONG R.B. *The concept of asphaltene revisited*. AICHE: Spring National Meeting Preprint, 78a, 1995.

SPEIGHT, J. G.; LONG R.B.; TROWBRIDGE, T.O. *Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstock's*. *Fuels*, v. 63, p.616-621, 1984.

SPEIGHT, J. G; YEN, T.F.; CHINLIGARIAN, G.V. *Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes*. *Asphaltenes and Asphalts*. *Developments in Petroleum Science*, Elsevier Science, Amsterdam; v. 40, p. 7-61, 1994.

SUNDARARAMAN, S. High-performance liquid chromatography of vanadyl porphyrins. *Analytical Chemistry*, v. 57 (12), p. 2204-2206, 1985.

TRAXLER, R.N., SCRIVNER, F. H. Hardening of Asphalts by Actinic Light. American Chemical Society. Preprints 16 (1), 1971.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C.M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, T. Decifrando a Terra – São Paulo: USP - Oficina de Textos, 2003.

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, p. 271, 2001.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration. Ed. Springer-Verlog, Berlin, Heidelberg, 1978.

TREJO, F., ANCHEYTA J. Characterization of Asphaltene Fractions from Hydrotreated Maya Crude Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.46, p. 7571-7579, 2007.

VALE, M. G. R.; SLVA, M. M.; DAMIM, I. C. F.; SANCHES FILHO, P. J.; WELZ, B. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. *Talanta*, v. 74, p. 1385-1391, 2008.

VERNE-MISMER, J., OCAMPO, R., BAUDER, C., CALLOT, H. J. and ALBRECHT, P. Structural comparison of nickel, vanadyl, copper and free base porphyrins from oulad abdoun oil shale (Maastrichtian, Marocco). *Energy and Fuels*, v. 4, p. 639-643, 1990.

WHITEOAK, D. Shell Bitumen Handbook. Inglaterra, Shell, 1990

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

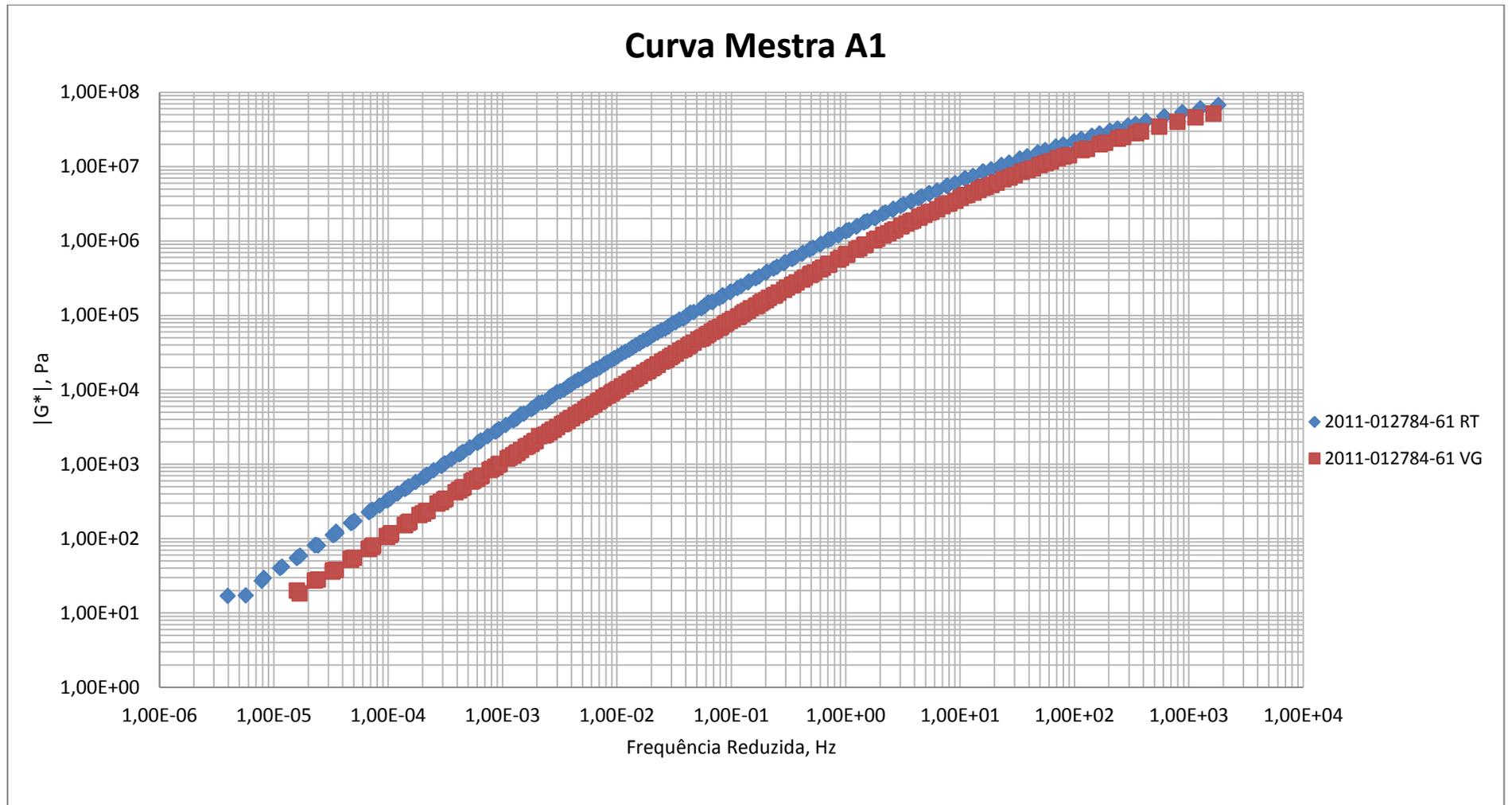
YASAR M., AKMAZ S., ALI GURKAYNAK M. Investigation of glass transition temperatures of Turkish asphaltenes. *Fuel*, v. 86, p. 1737–1748, 2007.

YEN, T.F.; EDERMAN J.G; POLLACK, S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Analytical Chemistry*, v.33, 1961.

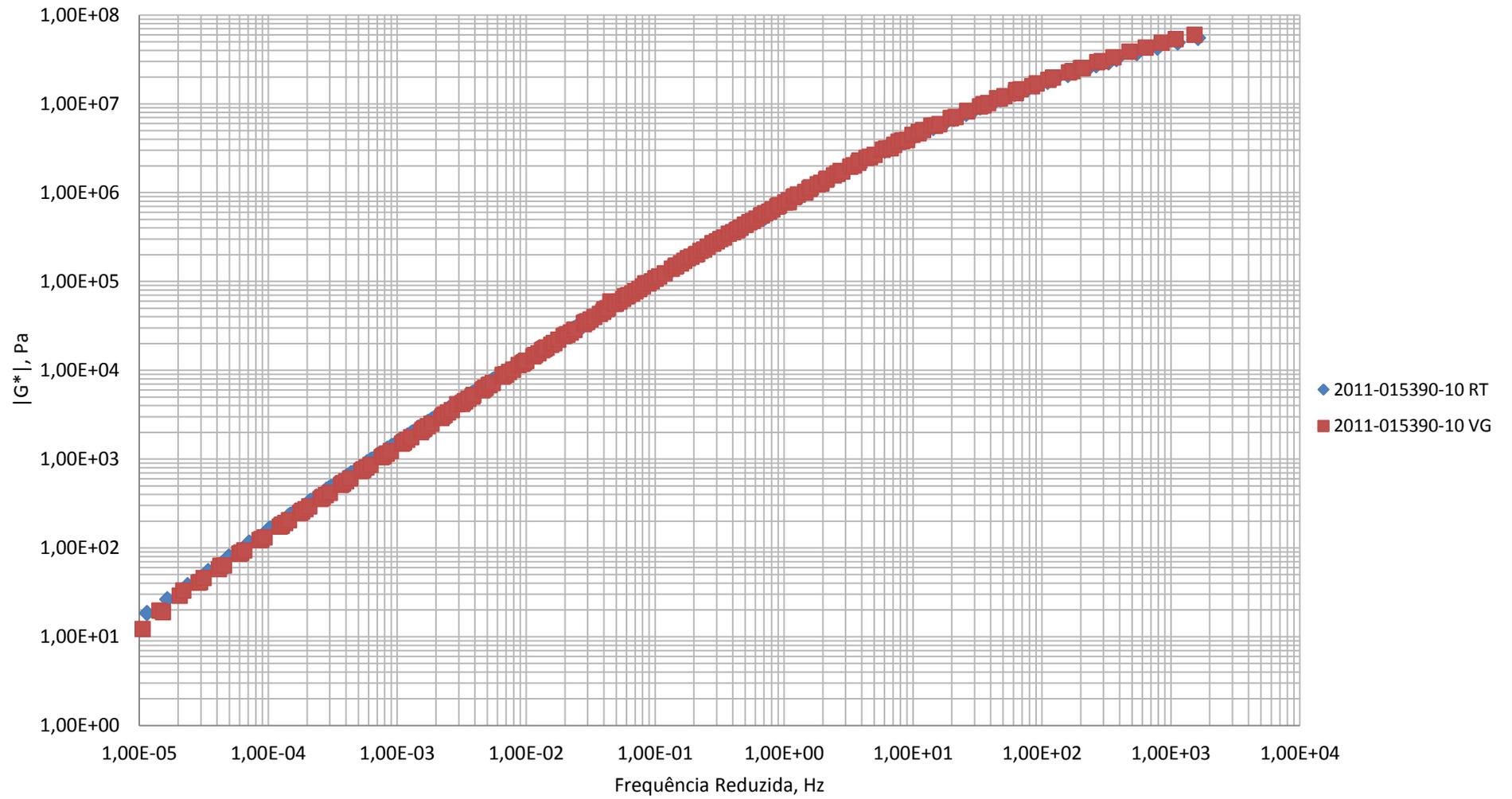
YI, M.; DELEHEI; WANG, J.; FENG, X. Effect of Ultraviolet Light Aging on Fatigue Properties of Asphalt. *Key Engineering Materials*, v. 599, p.125-129, 2014.

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

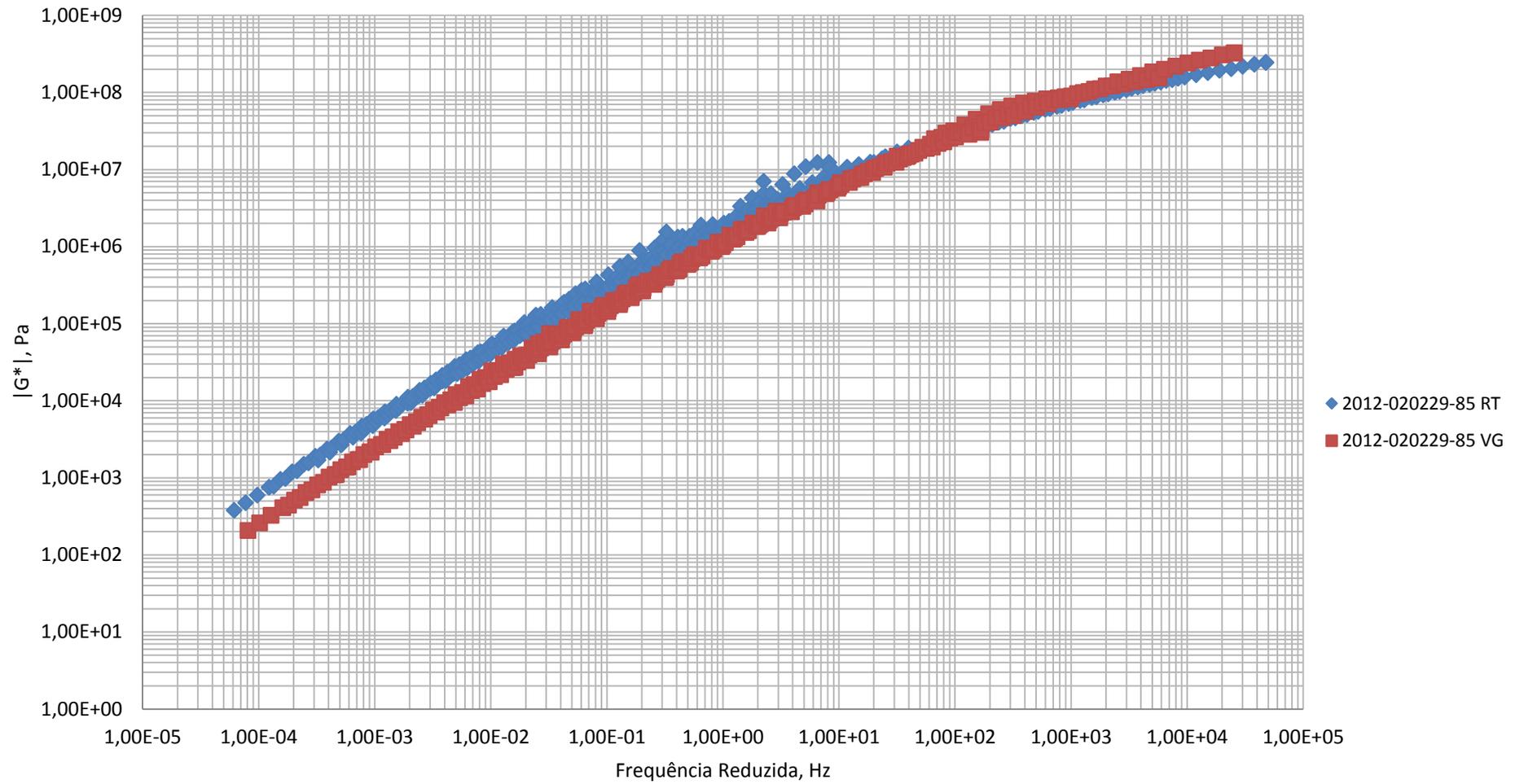
Anexo 1: Curvas mestras para amostras A1, A2, A3, A4 e A21.



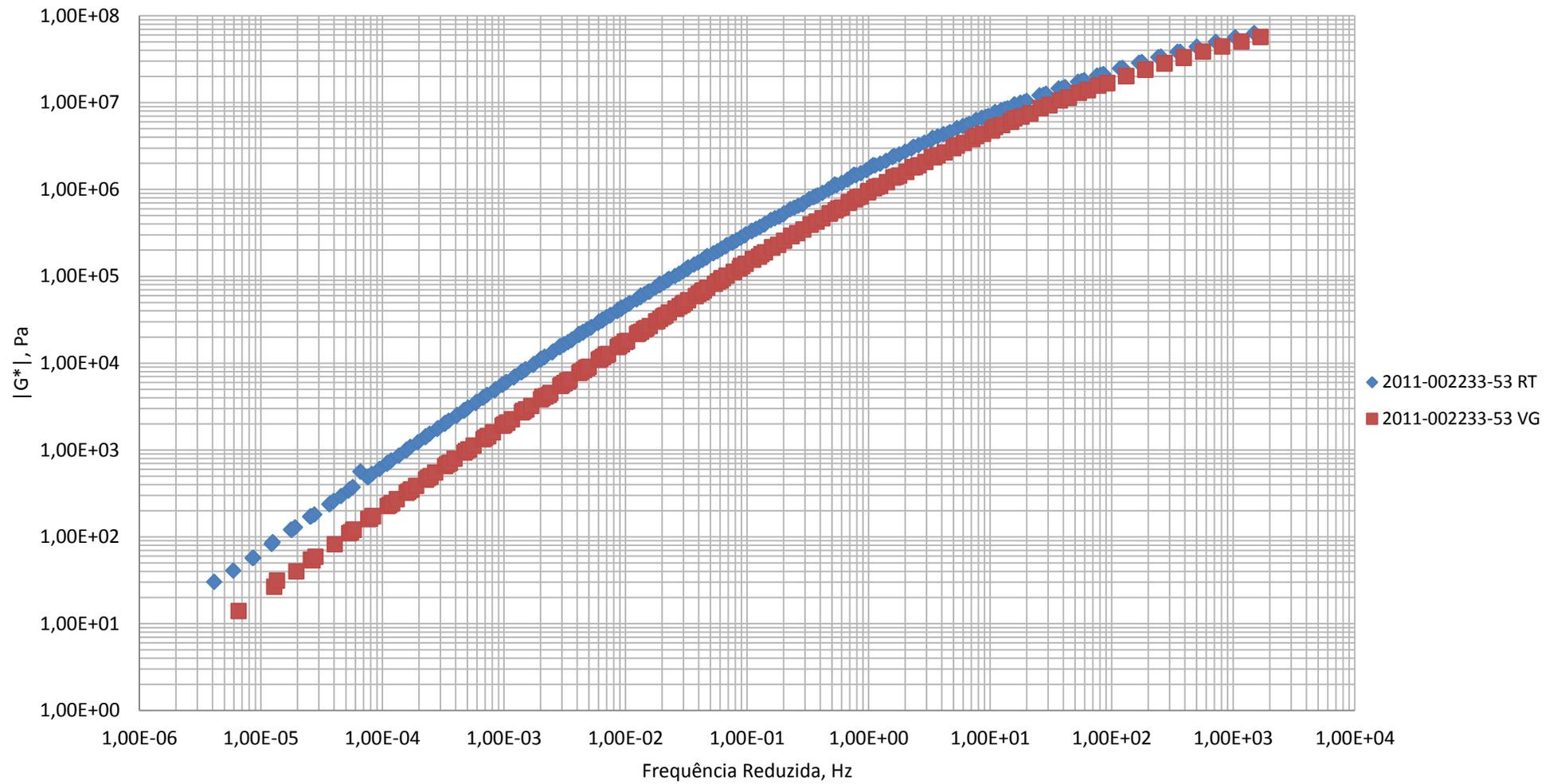
Curva Mestre A2



Curva Mestre A3



Curva Mestre A4



Curva Mestre A21

