

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo de Compostos Sulfurados em Cimento  
Asfáltico de Petróleo por Espectrometria de Massas de  
Altíssima Resolução ESI(+) FT-ICR MS e Espectroscopia  
de RMN de <sup>13</sup>C**

**Study of Sulfur Compounds in Petroleum Asphalt Ciment by Ultrahigh-  
Resolution Mass Spectrometry ESI(+) FT-ICR MS and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy**

**Christiane Feijó de Castro Porto**

**Dissertação de Mestrado**

**Vitória**

**2018**

Christiane Feijó de Castro Porto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:**

Química do Petróleo e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.

Co-orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

**VITÓRIA**

**2018**

**Estudo de Compostos Sulfurados em Cimento Asfáltico de  
Petróleo por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução  
ESI(+) FT-ICR MS e Espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$**

**Christiane Feijó de Castro Porto**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção  
do grau de Mestre em Química.**

**Aprovada em 29/05/2018 por:**

---

**Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Orientador**

---

**Prof. Dr. Wanderson Romão**

**Instituto Federal do Espírito Santo**

**Co-orientador**

---

**Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz**

**Universidade Federal de Goiás**

**Universidade Federal do Espírito Santo**

**Vitória, Maio de 2018**

A Deus, meus pais Jairo e Vera, ao meu esposo Pablo

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita misericórdia e amor, o meu maior agradecimento.

Aos meus pais, Vera e Jairo, por me ensinaram os valores da vida, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu esposo, Pablo, pelo amor, paciência e conforto nas horas mais difíceis.

A toda minha família, pelo carinho e palavras de ânimo ao longo dessa jornada.

Aos meus irmãos em Cristo, pelas orações e palavras de incentivo.

A todos os meus colegas de trabalho do IFES Vila Velha, em especial Carol, Danillo, Ariel e Marcos, pelo apoio e por tornarem meus dias mais alegres.

Aos amigos do laboratório de Orgânica e RMN, que contribuíram grandemente através de discussões, sugestões e tornaram mais leve e divertida a minha rotina no laboratório.

A todos do laboratório de Espectrometria de Massas, em especial à Fernanda, pela paciência e conhecimentos compartilhados.

Ao professor Dr. Valdemar Lacerda Júnior, pela confiança, orientação, e por me guiar nos primeiros passos na vida acadêmica e profissional.

Ao professor Dr. Wanderson Romão por todo apoio e conhecimentos transmitidos, e por ter acreditado nesse trabalho.

Aos professores Álvaro Cunha Neto e Boniek Vaz Contijo, por aceitarem o convite para esta banca de avaliação.

A toda a equipe do NCQP/LabPetro, CENPES e PETROBRAS.

A CAPES, FAPES e CNPq.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de destilação atmosférica e destilação à vácuo. ....	21
<b>Figura 2.</b> Esquema de fracionamento de ligante asfáltico proposto por Corbett (1969). .....	24
<b>Figura 3.</b> Exemplo de composto saturado. ....	25
<b>Figura 4.</b> Exemplo de composto aromático. ....	25
<b>Figura 5.</b> Exemplo genérico da estrutura das resinas. ....	26
<b>Figura 6.</b> Estrutura genérica dos asfaltenos. ....	27
<b>Figura 7.</b> Modelo de micelas proposto por Yen. ....	28
<b>Figura 8.</b> Representação das estruturas dos ligantes tipo SOL e GEL. ....	29
<b>Figura 9.</b> Reações hipotéticas que ocorrem no envelhecimento do ligante. ....	31
<b>Figura 10.</b> Exemplos de compostos sulfurados encontrados do ligante asfáltico, onde R = cadeia carbônica. ....	33
<b>Figura 11.</b> Possível mecanismos de oxidação de sulfetos alifáticos. ....	33
<b>Figura 12.</b> Esquema experimental de espectrômetro de massas. ....	35
<b>Figura 13.</b> Esquema de uma fonte de ESI. ....	36
<b>Figura 14.</b> Esquema do funcionamento de uma cela de ICR. ....	38
<b>Figura 15.</b> Spins na ausência de campo (A) e na presença de um campo magnético externo $B_0$ (B). ....	42
<b>Figura 16.</b> Diferença de energia entre os estados de $spin = 1/2$ na presença de um campo magnético externo $B_0$ . ....	43
<b>Figura 17.</b> Magnetização resultante dos spins na presença de $B_0$ . ....	44
<b>Figura 18.</b> Movimento de precessão dos spins na presença de $B_0$ . ....	45
<b>Figura 19.</b> Processo de ressonância, quando $\omega = \nu$ . ....	46
<b>Figura 20.</b> Transformada de Fourier sendo aplicada a um FID, gerando sinal no domínio de frequência. ....	46
<b>Figura 21.</b> Efeito da blindagem dos elétrons. ....	47
<b>Figura 22.</b> Efeito da desblindagem dos elétrons $\pi$ do benzeno. ....	48
<b>Figura 23.</b> Quadro de correlação simplificada entre valores de deslocamento químicos de prótons. ....	49
<b>Figura 24.</b> RMN no estado sólido de $^{33}\text{S}$ de sulfatos. As linhas abaixo dos espectros são espectros de segunda ordem obtidos de cálculos teóricos. ....	50

<b>Figura 25.</b> Exemplo geral de uma reação de metilação. ....	51
<b>Figura 26.</b> Comparação entre os espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ do petróleo não metilado (A), metilado com iodometano comum (B) e metilado com iodometano marcado com $^{13}\text{C}$ (C). ....	52
<b>Figura 27.</b> Fluxograma experimental da extração da fração dos maltenos. ....	56
<b>Figura 28.</b> (A) Modificação da fase estacionária e condicionamento dos cartuchos de SCX. (b) Procedimento de extração das frações sulfuradas. ....	58
<b>Figura 29.</b> Esquema experimental da metodologia de reação de metilação adaptada para o CAP. ....	60
<b>Figura 30.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ do dibenzotiofeno não metilado (A), metilado pela metodologia 1 (B) e metilado pela metodologia 2 (C). ....	66
<b>Figura 31.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ do Difenilsulfeto não metilado (A), metilado pela metodologia 1 (B) e metilado pela metodologia 2 (C). ....	67
<b>Figura 32.</b> Espectros de massa ESI(+) FT-ICR MS dos CAPs antes (a-c) e após a reação de metilação (d-f). Expansão dos espectros de massa do CAP 2 antes (g) e após a metilação (h). ....	69
<b>Figura 33.</b> Espectro de massa de ESI(+) FT-ICR MS dos maltenos antes (a-c) e após a reação de metilação (d-f). ....	70
<b>Figura 34.</b> Distribuição da abundância relativa das classes heteroatômicas dos CAPs e maltenos antes (a,c) a após reação de metilação (b,d). ....	71
<b>Figura 35.</b> Distribuição relativa das classes $\text{S}_1[\text{H}]$ e $\text{S}_2[\text{H}]$ em função do DBE para as amostras de CAPs (a,b) e maltenos (c,d) metilados e não-metilados, respectivamente. ....	72
<b>Figura 36.</b> DBE em função do número de carbonos para as classes $\text{S}[\text{H}]$ , $\text{S}_2[\text{H}]$ e $\text{NS}[\text{H}]$ das amostras de CAP 1-M (a-c); CAP 2-M (d-f) e CAP 3-M (g-i). Estruturas de compostos sulfurados propostas estão representadas para os DBEs indicados em vermelho. ....	74
<b>Figura 37.</b> Espectros de massas de ESI(+) FT-ICR das frações do CAP 2, antes da metilação (a-c) e após a metilação (d-e). Abaixo o gráfico de distribuição de classes das frações antes (g) e após a metilação (h). ....	76
<b>Figura 38.</b> Distribuição relativa das classes sulfuradas em função do DBE, detectadas nas frações F1-M, F2-M e F3-M do CAP 2. ....	77
<b>Figura 39.</b> Distribuição de DBE em função do número de carbonos das classes $\text{S}_1[\text{H}]$ e $\text{S}_2[\text{H}]$ para as frações F1-M, F2-M e F3-M do CAP 2. ....	78

<b>Figura 40.</b> Espectros de massas de ESI(+) FT-ICR das frações do CAP 1, antes da metilação (a-c) e após a metilação (d-e). Abaixo o gráfico de distribuição de classes das frações antes (g) e após a metilação (h). .....	80
<b>Figura 41.</b> Espectros de massas de ESI(+) FT-ICR das frações do CAP 3, antes da metilação (a-c) e após a metilação (d-e). Abaixo o gráfico de distribuição de classes das frações antes (g) e após a metilação (h). .....	81
<b>Figura 42.</b> Distribuição relativa das classes sulfuradas em função do DBE, detectadas nas frações F1-M, F2-M e F3-M dos CAP 1 (a-c) e CAP 3 (d-f).....	83
<b>Figura 43.</b> Distribuição de DBE em função do número de carbonos das classes S <sub>1</sub> [H] e S <sub>2</sub> [H] para as frações F1-M e F2-M dos CAP 1 e 3.....	84
<b>Figura 44.</b> Comparação entre os espectros de RMN de <sup>13</sup> C do CAP 2 e seu malteno antes a após a metilação. ....	87
<b>Figura 45.</b> Comparação entre os espectros de RMN de <sup>13</sup> C do CAP 2 e seu malteno antes a após a metilação. ....	91
<b>Figura 46.</b> Comparação entre os espectros de RMN de <sup>13</sup> C do CAP 2 e seu malteno antes a após a metilação. ....	92
<b>Figura 47.</b> Gráficos do teor de SARA (a) aumento do ponto de amolecimento (b) e razão viscosidade (c) das amostras de CAP.....	95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição elementar de diferentes asfaltos. ....	23
<b>Tabela 2.</b> Composição do cimento asfáltico de petróleo.....	54
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros das análises de RMN de $^{13}\text{C}$ . ....	62
<b>Tabela 4.</b> Deslocamento químico de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ para metila adicionada correlacionados aos tipos de compostos sulfurados. ....	62
<b>Tabela 5.</b> Deslocamentos químicos dos $^{13}\text{C}$ das metilas adicionadas correlacionadas suas prováveis estruturas encontrados nos espectros do CAP metilado.....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACE – Acetona

ACN – Acetonitrila

ANP – Agência Nacional De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

APCI – Ionização Química a Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*)

APPI – Fotoionização a Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Photoionization*)

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CAP – Cimento Asfáltico De Petróleo

CAP 1-M – Cimento Asfáltico 1 Metilado

CAP 2-M – Cimento Asfáltico 2 Metilado

CAP 3-M – Cimento Asfáltico 3 Metilado

CENPES – Centro de pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello

CG – Cromatografia Gasosa

CI - Ionização Química (*Chemical Ionization*)

Da – Dalton

DBE – Índice de deficiência de hidrogênio (*Double Bond Equivalent*)

DCM – Diclorometano

EI – Ionização por Elétrons (*Electron Ionization*)

ESI – Ionização por Electrospray (*Electrospray Ionization*)

ESI FT-ICR MS – Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (*Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

ESI(+) – Ionização por Electrospray Modo Positivo (*Positive Electrospray Ionization*)

F1 – Fração dos não reativos

F1-M – Fração dos não reativos metilada

F2 – Fração dos reativos

F2-M – Fração dos reativos metilada

F3 – Fração das mercaptanas

F3-M – Fração das mercaptanas metilada

FID – *Free Induction Decay*

Fig – Figura

GLP – Gás liquefeito de petróleo

ICR – Ressonância ciclotrônica de Íons (*Ion cyclotron resonance*)

LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo

M – Mega point

m/m – Relação massa-sobre-massa

m/z – Relação massa-sobre-carga

MALDI – Dessorção/Ionização por Matriz Assistida por Laser (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*)

MALTENO CAP 1-M – Malteno do cimento asfáltico 1 metilado

MALTENO CAP 2-M - Malteno do cimento asfáltico 2 metilado

MALTENO CAP 3-M - Malteno do cimento asfáltico 3 metilado

MS – Espectrometria de Massas (*Mass Spectrometry*)

Mw – Massa molecular média (*Molecular weight*)

NC – número de carbonos

NCQP – Núcleo De Competências Químicas em Petróleo

ppm – Partes por milhão

r.f. – Radio frequência

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RTFOT – *Rolling Thin-Film Oven Test*

SARA – Saturados, aromático, resinas e asfaltenos

S<sub>N</sub>2 – Substituição nucleofílica bimolecular

SPE – *Solid-phase extraction*

TLC-FID – Cromatografia de Camada Delgada com Detecção por Ionização de Chama (*Thin Layer Chromatography-Flame Ionization Detection*)

TOF – Tempo de voo (*time off light*)

TOL – Tolueno

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UOP – *Universal Oil Products*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\omega$  – Frequência de *Larmor*

$\sigma$  – Constante de blindagem

$\pi$  – Número pi

$\nu$  – Frequência absorvida

Da - Dalton

$\Delta E$  – Diferença de energia entre os estados de maior e menor energia

$\delta$  - Deslocamento químico

$\gamma$  – Constante giromagnética

$\beta$  – Estado de maior energia

$\alpha$  – Estado de menor energia

T – temperatura absoluta

$N_\beta$  – Número de núcleos no estado de maior energia

$N_\alpha$  – Número de núcleos no estado de menor energia

nm – Nanômetro

meq – Mili equivalente

MHz – Mega Hertz

$M_0$  – Magnetização resultante

$K_B$  – Constante de Boltzmann

$I$  – Spin nuclear

$h$  – Constante de Planck

$B_1$  – Radiação incidente

$B_0$  – Campo magnético externo

$\mu$  - Momento de dipolo magnético

$^1\text{H}$  – isótopo 1 do hidrogênio

$^{13}\text{C}$  – isótopo 13 do carbono

$^{33}\text{S}$  – isótopo 33 do enxofre

## RESUMO

A caracterização de compostos sulfurados em cimento asfáltico de petróleo (CAP) é essencial para entender os processos de envelhecimento que ocorrem nesta matriz, uma vez que tais compostos participam das reações de oxidação nesses processos. Com objetivo de caracterizar os compostos sulfurados em amostras de CAP utilizamos a espectrometria de massas por ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier utilizando a ionização por electrospray no modo positivo de ionização (ESI(+)-FT ICR MS) em conjunto com um procedimento de extração em fase sólida SPE, e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN de  $^{13}\text{C}$ ). Três amostras de CAP foram submetidas a um procedimento de separação por SPE onde foram extraídas as frações reativas (sulfetos), não reativas (tiofenos) e as mercaptanas, gerando um total de 9 frações (3 frações para cada CAP). As frações produzidas, os CAPs originais e seus maltenos foram metilados e analisados pela técnica de ESI(+)-FT ICR MS. As amostras de CAPs e seus maltenos foram analisados pela RMN de  $^{13}\text{C}$  antes e após a metilação, e os resultados foram comparados. Em geral, o processo de ionização de ESI(+)-FT ICR MS das frações sulfuradas produzidas pela técnica de SPE foi muito mais eficiente em relação às suas amostras originais, sendo possível detectar organosulfurados com uma maior amplitude de distribuição de massas molecular ( $M_w$ ). Através da ESI(+) FT-ICR MS e RMN de  $^{13}\text{C}$  foram detectados diversos tipos de compostos sulfurados como sulfetos, dissulfetos, tiofenos e dibenzotiofenos. Por fim, o perfil químico dos compostos sulfurados dos CAP foi correlacionado com algumas das suas propriedades físico-químicas como viscosidade e ponto de amolecimento.

**Palavras-chave:** compostos organosulfurados, cimento asfáltico de petróleo, ESI(+) FT-ICR MS, extração por fase sólida, RMN de  $^{13}\text{C}$

## ABSTRACT

The characterization of sulfur compounds in asphalt petroleum cement (PAC) is essential to understand the aging processes that occur in this matrix, since such compounds participate in the oxidation reactions in these processes. In order to characterize the sulfur compounds in PAC we used positive-ion mode electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI(+)-FT-ICR MS) associated with solid-phase extraction (SPE), and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance ( $^{13}\text{C}$  NMR). Three PAC samples were submitted to SPE separation where the reactive (sulfide), non-reactive (thiophene) and mercaptan fractions were extracted, generating a total of nine fractions (three fractions for each PAC). The fractions, the original PACs and their maltenes were methylated and analysed by the ESI(+)-FT-ICR MS technique. The PACs and their maltenes were also analysed by  $^{13}\text{C}$  NMR before and after methylation, and the results were compared. ESI(+)-FT-ICR ionization process of the sulfur fractions produced by the SPE technique was much more efficient in relation to its original samples, and it was possible to detect organosulfur with a greater amplitude of average molecular mass distribution. Through ESI(+)-FT-ICR and  $^{13}\text{C}$  NMR several types of sulfur compounds have been detected, such as sulfides, disulfides, thiophenes and dibenzothiophenes. Finally, the chemical profile of PACs sulfur compounds was correlated with some of their physicochemical properties like viscosity and softening point.

**Keywords:** organosulfur compounds, petroleum asphalt cements, ESI(+)-FT-ICR MS, solid phase extraction,  $^{13}\text{C}$  NMR.

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	PETRÓLEO.....	20
1.2	CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO.....	20
1.2.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA .....	22
1.2.2	ESTRUTURA COLOIDAL DO CAP .....	27
1.2.3	ENVELHECIMENTO ASFÁTICO.....	29
1.2.4	A IMPORTÂNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO ENVELHECIMENTO ASFÁTICO 31	
1.3	A ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	34
1.3.1	FONTES DE IONIZAÇÃO.....	35
1.3.2	ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-ICR MS) .....	37
1.4	A ESPECTROSCOPIA DE RMN.....	41
1.5	ANÁLISE DOS COMPOSTOS HETEROATÔMICOS POR RMN .....	49
2.	OBJETIVOS.....	52
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	52
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	53
3.	PARTE EXPERIMENTAL .....	53
3.1	AMOSTRAS E REAGENTES.....	53
3.2	EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO DOS MALTENOS .....	55
3.3	EXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA .....	56
3.4	REAÇÃO DE METILAÇÃO.....	58
3.4.1	METILAÇÃO DOS PADRÕES SULFURADOS.....	58
3.4.2	METILAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	59
3.5	ANÁLISES DE ESI(+)-FT-ICR MS.....	60
3.6	ANÁLISE DE RMN .....	61
3.6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS POR RMN .....	62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
4.1	METILAÇÃO DOS PADRÕES SULFURADOS .....	65

4.2	METILAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAP, MALTENOS E FRAÇÕES SULFURADAS.....	67
4.3	ANÁLISES DE ESI(+)-FT ICR MS.....	68
4.3.1	ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE CAP E MALTENOS.....	68
4.3.2	FRAÇÕES EXTRAÍDAS POR SPE.....	74
4.4	ANÁLISES DE RMN.....	85
4.5	COMPARAÇÃO ENTRE A POPULAÇÃO DE ORGANOSULFURADOS NOS CAPS E RELAÇÃO COM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	93
5.	CONCLUSÃO.....	96
6.	BIBLIOGRAFIA.....	98

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 PETRÓLEO

A palavra petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), é usada para descrever uma mistura complexa de hidrocarbonetos, como compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos, podendo conter compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, além de alguns metais.<sup>1</sup>

A formação do petróleo se dá a partir da matéria orgânica depositada junto com sedimentos. A combinação da matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas apropriadas dá início ao processo de formação do petróleo. O tipo de hidrocarboneto obtido é determinado pela constituição da matéria orgânica que foi formado e pelas condições do processo térmico que atuou sobre ela.<sup>1,2</sup>

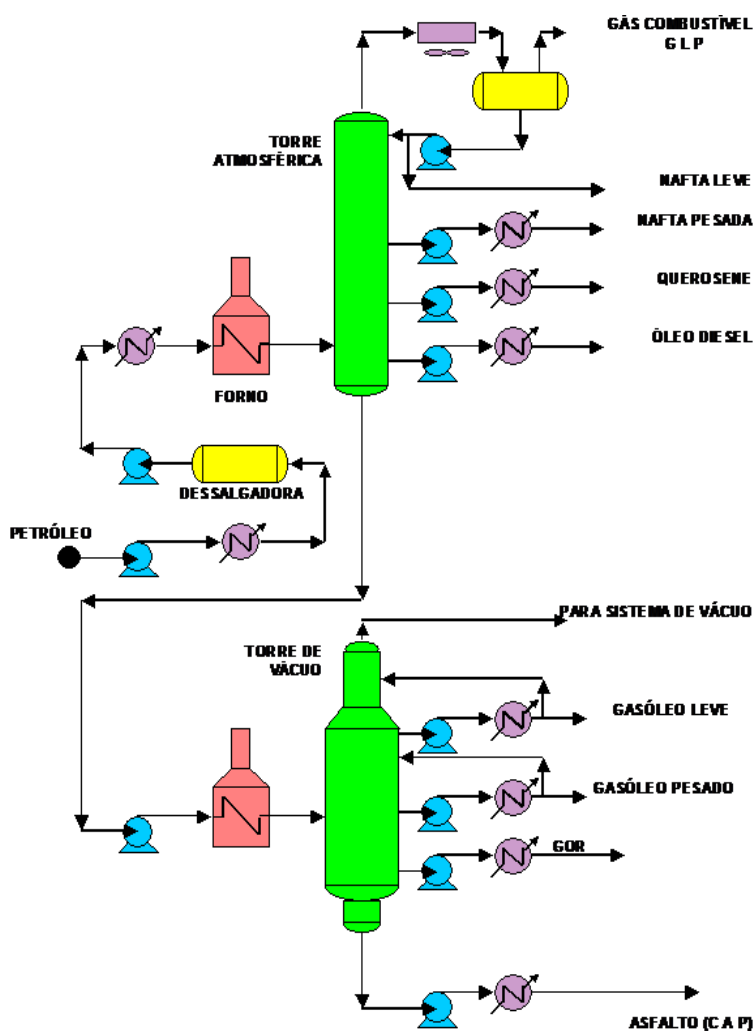
As características químicas e físicas do petróleo dependem do tipo de matéria orgânica depositada e das condições a qual ela foi exposta durante o período de formação. Dessa forma, a composição irá variar dependendo do local de sua formação.<sup>1</sup>

O petróleo extraído do reservatório passa por um processo de refino, onde seus componentes são separados em diversas frações, também chamadas de cortes, através do processo de destilação fracionada. Cada fração corresponde a grupos de compostos que se diferem pelo ponto de ebulição e peso molecular. As frações mais leves do petróleo são utilizadas nas indústrias petroquímicas e como fonte de energia, como é o caso da gasolina. As frações mais pesadas podem ser utilizadas para outros diversos fins, como é o caso do resíduo de destilação à vácuo, que é utilizado na pavimentação de estradas e rodovias.<sup>1,3</sup>

## 1.2 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é composto da fração pesada obtida da destilação do petróleo. De maneira geral, as refinarias brasileiras que produzem

asfalto possuem duas unidades, ou torres, de destilação, onde uma opera à pressão atmosférica e a outra à vácuo. O petróleo bruto inicialmente é encaminhado para a torre de destilação à pressão atmosférica, onde são separadas as frações mais leves como o GLP, nafta e o querosene. Após a destilação atmosférica, o resíduo gerado, que são as frações mais pesadas do petróleo, é submetido à destilação à vácuo. Na destilação à vácuo se consegue separar ainda algumas frações como o gásóleo leve e o gásóleo pesado, e é gerado o resíduo de vácuo, que foi o resíduo que sobrou desta destilação. Na **Figura 1** está apresentado um esquema geral da destilação atmosférica e à vácuo.<sup>1</sup>



**Figura 1.** Esquema de destilação atmosférica e destilação à vácuo.<sup>4</sup>  
Fonte: BERNUCCI *et al.*, 2010.

Quando o resíduo de vácuo se enquadra nas especificações contidas na Resolução 19 de 11 de julho de 2015 da ANP, ele passa a ser classificado como CAP.<sup>4,5</sup>

O CAP é um produto tipicamente utilizado como ligante asfáltico em pavimentação por possuir características interessantes como propriedades aglutinantes, flexibilidade, durabilidade, entre outras.<sup>4</sup>

### 1.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O CAP é um material constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevada massa molar, cujos componentes principais são o carbono e o hidrogênio, contendo também outros elementos como o oxigênio, enxofre, nitrogênio e alguns metais. Os hidrocarbonetos compõem cerca de 90 a 95% do CAP, onde as suas moléculas possuem de 38 a 150 átomos de carbono. Os heteroátomos representam cerca de 5 a 10% da sua composição química. Os principais heteroátomos presentes no CAP são o enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de metais como níquel, vanádio e ferro. De forma geral, a análise elementar do CAP pode variar da seguinte forma: <sup>4</sup>

- Carbono: 82 – 88%
- Hidrogênio: 8 – 11%
- Enxofre: 0 – 6%
- Oxigênio: 0 – 1,5%
- Nitrogênio: 0 – 1%

Os valores de teor de carbono do CAP estão dentro de uma faixa que é semelhante ao encontrado em petróleo. Por outro lado, os valores de teor de hidrogênio do CAP são menores do que o do petróleo, devido à alta aromaticidade dos CAPs, que resulta em uma menor razão H/C.<sup>4,6</sup> A composição química do CAP irá depender da origem do óleo que o gerou, das modificações sofridas nos processos de refino e do envelhecimento na usinagem. Além disso, a composição química está relacionada diretamente com suas propriedades físicas, e conseqüentemente, sua performance. Assim, a variação dos elementos que o compõem, interfere nas suas

propriedades mecânicas, reatividade química e no processo de envelhecimento oxidativo.<sup>6</sup>

A **Tabela 1** exemplifica a composição elementar de diferentes asfaltos de acordo com sua origem.<sup>4,7,8</sup>

**Tabela 1.** Composição elementar de diferentes asfaltos.<sup>4,7</sup>

Elemento	Origem do Asfalto				
	México	Boscan	Califórnia	Cabiúnas	Oriente médio
Carbono (%)	83,77	82,90	86,77	85,4	83,9
Hidrogênio (%)	9,91	10,45	10,94	10,9	9,8
Nitrogênio (%)	0,28	0,78	1,10	0,9	0,5
Enxofre (%)	5,25	5,43	0,99	2,1	4,4
Oxigênio (%)	0,77	0,36	0,29	0,7	1,4
Vanádio (ppm)	180	0,29	0,20	210	78
Níquel (ppm)	22	109	6	66	24

O CAP é uma matriz extremamente complexa, porém, para facilitar a análise deste produto, ele geralmente é separado por solubilidade em dois grupos: maltenos e asfaltenos. A separação de maltenos e asfaltenos pode ser feita pela extração por solvente, utilizando como solvente *n*-heptano. Segundo Corbett (1969), o ligante asfáltico pode ser fracionado pela sua diferença de solubilidade e polaridade, dando origem a quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, também conhecida de SARA. O esquema de separação utilizado por Corbett (1969) está apresentado na **Figura 2**.<sup>9</sup>

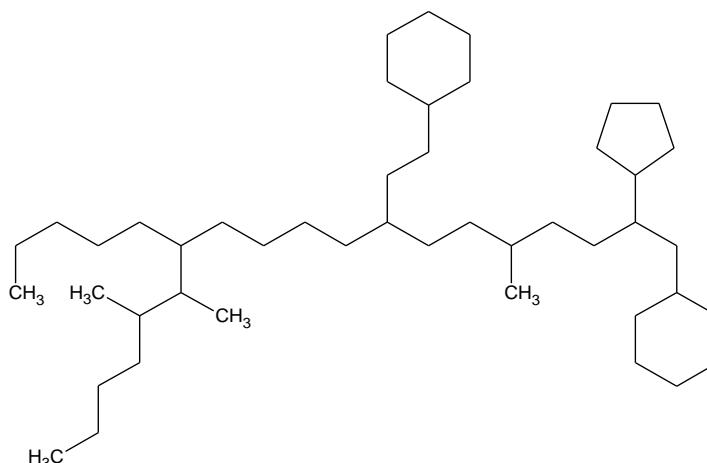


**Figura 2.** Esquema de fracionamento de ligante asfáltico proposto por Corbett (1969).<sup>9</sup>

Com a adição do *n*-heptano ocorre a precipitação dos asfaltenos, que são insolúveis neste solvente, e tudo que ficou na solução é chamado de malteno. A fração dos maltenos é formada por três classes de compostos: saturados, aromáticos e as resinas. Assim, o CAP é composto basicamente por quatro grupos principais que são os asfaltenos, saturados, resinas e aromáticos, os quais serão discutidos a seguir.<sup>4,7,8</sup>

### 1.2.1.1 SATURADOS

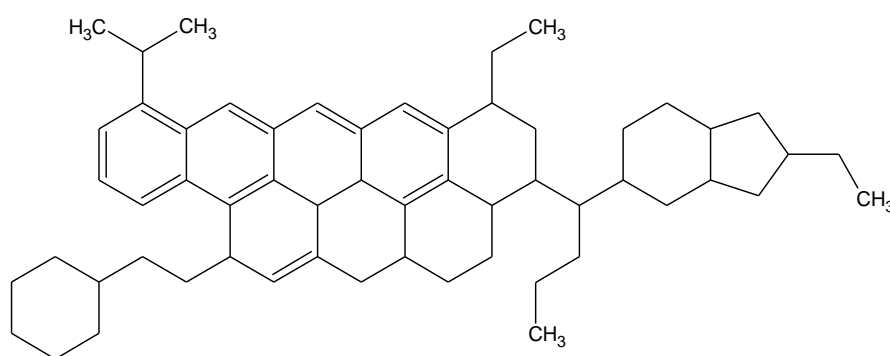
Dentro do CAP os saturados são encontrados na forma de compostos alcanos de cadeia linear (parafinas lineares), alcanos de cadeias ramificadas (isoparafinas) e os alcanos cíclicos (naftênicos). A fração dos saturados é oleosa, incolor ou amarelada e representa de 5 a 10% do ligante asfáltico e tem massa molar em torno de 300 a 2000 g/mol. A proporção dos saturados diminui com o aumento da massa molecular das frações, ou seja, quanto mais pesado, menor é a fração dos saturados. A **Figura 3** mostra um exemplo dos saturados.<sup>1,8,10</sup>



**Figura 3.** Exemplo de composto saturado.<sup>10</sup>

### 1.2.1.2 AROMÁTICOS

São os hidrocarbonetos aromáticos, os nafteno-aromáticos, os benzotiofenos e seus derivados (aromáticos contendo heterociclos com enxofre). Constituem uma fração oleosa mais viscosa, de cor vermelho-marrom. Os aromáticos possuem maior viscosidade em relação aos saturados e dão elasticidade ao asfalto. A massa molecular dos aromáticos é similar aos saturados, possuindo a mesma ordem de grandeza. A classe dos aromáticos representa de 40 a 65% do ligante asfáltico. A **Figura 4** mostra um exemplo de composto aromático.<sup>1,8,10</sup>

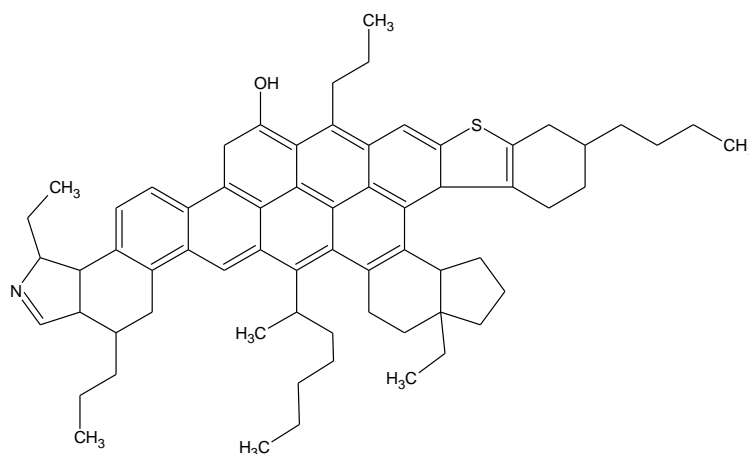


**Figura 4.** Exemplo de composto aromático.<sup>10</sup>

### 1.2.1.3 RESINAS

As resinas são solúveis em *n*-heptano, possuem coloração marrom escuro, são polares, apresentam consistência de sólido ou semissólido, e são fortemente

adesivas.<sup>11</sup> A fração das resinas é composta por policíclicos nafteno-aromáticos de alto peso molecular, podendo conter heteroátomos como nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais, como mostra a **Figura 5**.<sup>1</sup> Apesar de serem estruturas similares aos asfaltenos, as resinas se diferenciam dos asfaltenos por terem menor peso molecular. A razão hidrogênio/carbono das resinas está entre 1,2 e 1,7, enquanto nos asfaltenos a razão fica entre 0,9 e 1,2, indicando que as resinas são menos aromáticas que os asfaltenos.<sup>11</sup> A fração das resinas agem como dispersantes dos asfaltenos na fração maltênica, proporcionando homogeneidade no meio e conferindo ductilidade ao asfalto. Alto teores de resinas no asfalto elevam a viscosidade e a dureza.<sup>12</sup>

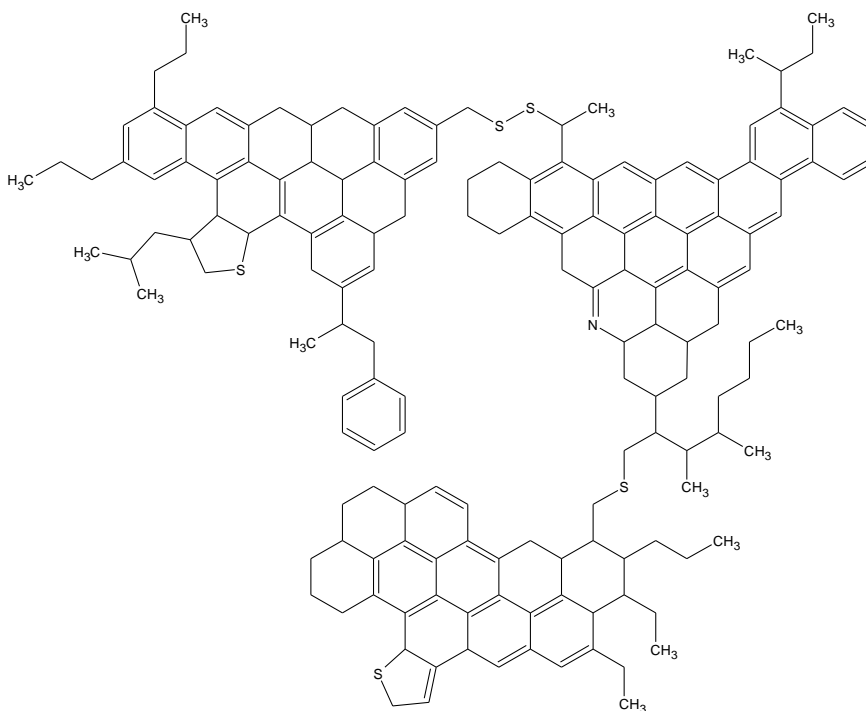


**Figura 5.** Exemplo genérico da estrutura das resinas.<sup>10</sup>

#### 1.2.1.4 ASFALTENOS

Os asfaltenos são insolúveis em *n*-heptano, se apresentam como sólidos de cor preta, muito polares e amorfos. A fração dos asfaltenos representa cerca de 5 a 25% do ligante.<sup>11</sup> Assim como as resinas, são compostos por policíclicos nafteno-aromáticos de alto peso molecular, podendo conter heteroátomos como nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais.<sup>1</sup> A fração dos asfaltenos é definida por solubilidade, sendo considerada a fração que precipita na presença de alcanos leves, como *n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano, em contrapartida essa fração é altamente solúvel em solventes aromáticos como o tolueno e benzeno. Os asfaltenos conferem ao asfalto a alta viscosidade e o comportamento coloidal do ligante.<sup>12</sup> De acordo com estudos feitos, acredita-se que a estrutura dos asfaltenos seja uma junção de vários anéis aromáticos policíclicos substituídos com várias cadeias alquílicas laterais. Além disso, os

asfaltenos contém maior percentual de heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio) e organometálicos (níquel, vanádio e ferro).<sup>13</sup> Segundo Sheu (2002) a massa molar dos asfaltenos está estimada na ordem de 500 a 2000 g/mol, mas de acordo com Read e Whiteoaka (2003), da Shell Bitumen, a massa molar varia entre 1000 e 100000 g/mol, possuindo um tamanho de partícula entre 5 a 30 nm.<sup>8,14</sup> A **Figura 6** traz um exemplo genérica da estrutura dos asfaltenos.



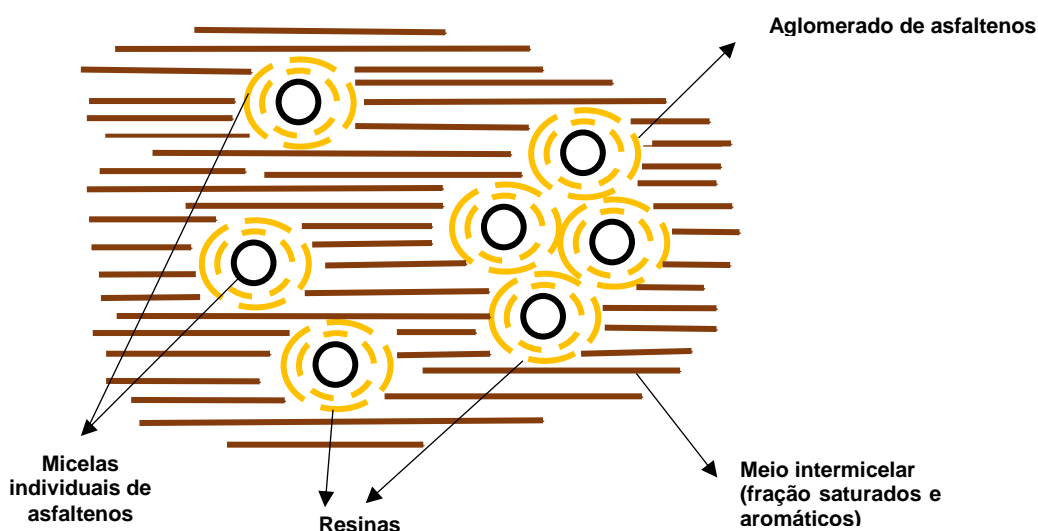
**Figura 6.** Estrutura genérica dos asfaltenos.<sup>10,15</sup>

O conhecimento das propriedades químicas do CAP é de grande importância visto que a partir delas é possível prever e minimizar processos de degradação desse material como o envelhecimento. Assim, o conhecimento da composição química do ligante asfáltico é de vital importância na tentativa de produzir asfaltos mais resistentes a processos de deterioração ou minimizar a ação desses processos no pavimento.<sup>4</sup>

### 1.2.2 ESTRUTURA COLOIDAL DO CAP

O cimento asfáltico de petróleo, ou ligante asfáltico, é tradicionalmente reconhecido como um sistema coloidal, consistindo nos asfaltenos dispersos em uma matriz oleosa, que é a fração maltênica, contendo os saturados aromáticos e as resinas. O modelo de Yen (1972) é um dos modelos mais aceitos para representar

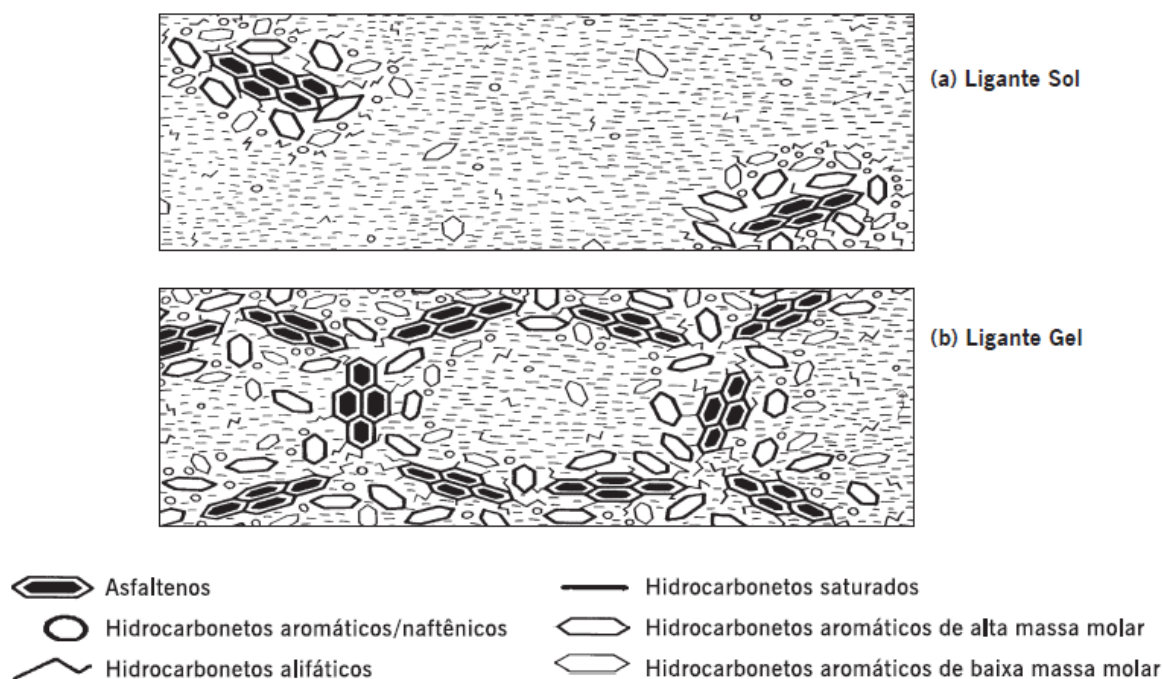
esse sistema coloidal, onde ele considera o asfalto como um sistema onde se tem aglomerados de micelas (asfaltenos) dispersos em um meio contínuo (maltenos).<sup>16</sup> No modelo de micelas de Yen<sup>17</sup> as resinas atuam como agentes peptizantes, que se aderem nas moléculas de asfaltenos permitindo a dispersão das mesmas na matriz oleosa de saturados e aromáticos. A **Figura 7** apresenta o modelo de micelas proposto por Yen.



**Figura 7.** Modelo de micelas proposto por Yen.<sup>4,15</sup>

O equilíbrio do sistema coloidal no ligante asfáltico está profundamente relacionado às propriedades reológicas do ligante, sendo a função das resinas de suma importância no processo de aglomeração e precipitação dos asfaltenos, e conseqüentemente na estabilidade da estrutura coloidal.<sup>18</sup>

Em um sistema onde há quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltenos irão formar micelas com boa mobilidade, resultando do sistema conhecido como SOL. O sistema SOL ocorre geralmente quando concentração e a massa molar dos asfaltenos forem relativamente baixas.<sup>4,10</sup> Entretanto, quando as frações não estão suficientemente balanceadas, pode ocorrer a formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos, resultando na estrutura conhecida como GEL, característico de asfaltos oxidados.<sup>4,8</sup> A **Figura 8** mostra as representações dos sistemas SOL e GEL.



**Figura 8.** Representação das estruturas dos ligantes tipo SOL e GEL.<sup>8</sup>  
 Fonte: READ & WHITEOAK, 2003.

Existe também uma estrutura intermediária chamada de SOL-GEL, que possuem características equilibradas. Os ligantes utilizados em pavimentações geralmente possuem este tipo de estrutura, e exibem comportamento viscoelástico.<sup>10</sup> As propriedades viscoelásticas do asfalto à temperatura ambiente são definidas pelas interações entre asfaltenos e resinas.<sup>8</sup> Segundo Ramos e colaboradores (1995), asfaltos tipo SOL tem maior suscetibilidade térmica por terem óleos muito aromáticos entre as micelas, os que os torna menos resistentes à aplicação de cargas, por outro lado são mais fáceis de retornar à posição inicial após submetidos à cargas. Ao contrário dos asfaltos tipo SOL, os tipo GEL são mais resistentes à cargas, porém menos suscetíveis ao retorno, e por consequência, são mais propensos ao trincamento prematuro.<sup>19</sup>

### 1.2.3 ENVELHECIMENTO ASFÁTICO

O envelhecimento asfáltico se caracteriza pelo aumento da resistência do ligante e da rigidez da mistura asfáltica, resultando em fissuras e desagregação do pavimento asfáltico. O envelhecimento se dá principalmente pela presença de

oxigênio, radiação ultravioleta, por variações de temperatura e fatores de intemperismo. El Beze (2008) lista os principais fatores que contribuem para o envelhecimento do ligante:<sup>20</sup>

- 1) Luz: A exposição à luz induz reações de foto-oxidação. Como resultado as resinas se polimerizam em asfaltenos.
- 2) Temperatura: o aumento da temperatura acelera a difusão do oxigênio e contribui com a energia de ativação das reações de oxidação. Além disso, o aumento da temperatura pode aumentar a evaporação dos componentes mais voláteis do asfalto.
- 3) Água: a água age favorecendo a degradação do asfalto solubilizando os produtos do envelhecimento.
- 4) Oxigênio: o oxigênio penetra no pavimento asfáltico por difusão e participa das reações de oxidação.

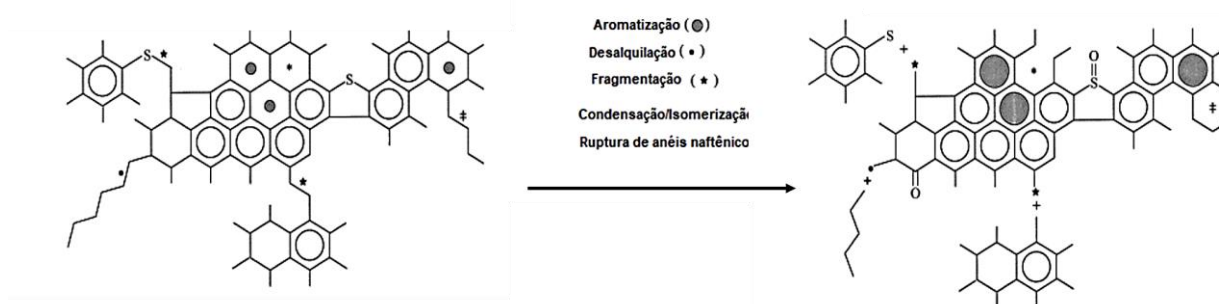
O processo de oxidação eleva o número de moléculas polares no ligante envelhecido, mudando o estado de dispersão dos componentes presentes. Essa mudança altera a mobilidade e a reatividade química nas moléculas do ligante suscetíveis a oxidação.<sup>10,21,22</sup> Devido ao aumento da concentração de grupos polares no envelhecimento oxidativo, há um aumento das associações intramoleculares, levando a uma imobilização das moléculas. Assim, o asfalto ao ser submetido a tensão mecânica e altas temperaturas, não consegue fluir, pois não tem mobilidade necessária. Esse fato torna o ligante mais sensível e suscetível a ocorrência de trincas e fraturas, e mais resistente à deformação permanente.<sup>10,12,23</sup>

O envelhecimento oxidativo tende a aumentar a concentração de moléculas maiores e diminuir a de moléculas menores, levando a um aumento da massa molar média do ligante asfáltico. Essa variação ocorre devido as diferentes reatividades à oxidação dos compostos presentes no ligante. O que é observado durante o envelhecimento é um aumento dos teores de resinas e asfaltenos juntamente com uma diminuição do teor de aromáticos.<sup>24,25</sup>

Petersen e Harnsberger (1998) propuseram dois mecanismos de oxidação ocorrendo em sequência para o processo de envelhecimento do ligante. A primeira

etapa da sequência é a reação entre o oxigênio com os hidrocarbonetos altamente reativos. Esta primeira etapa ocorre de forma rápida e tem como produtos finais sulfóxidos e compostos aromáticos. A segunda etapa é uma reação lenta de oxidação de carbonos benzílicos, gerando como produtos finais sulfóxidos e cetonas. Foi observado ainda que a relação entre cetonas e sulfóxidos formados e a taxa de endurecimento oxidativo dependem da temperatura, e da pressão do oxigênio. As reações de oxidação irão modificar as quantidades relativas das frações contidas no asfalto, levando a um aumento da fração dos asfaltenos e a diminuição da fração dos maltenos. Em relação a fração dos maltenos, haverá uma diminuição da fração nafteno-aromática, porém as frações de saturados e resinas não mudam significativamente. Logo, a hipótese é que a origem do envelhecimento se inicia nos maltenos, evoluindo da seguinte forma: Aromáticos - Resinas - Asfaltenos.<sup>10,26</sup>

Siddiqui e Ali (1999) propuseram uma série de possíveis reações que podem ocorrer no envelhecimento do asfalto, como mostra a **Figura 9**.<sup>27</sup> Foi proposto que durante algumas etapas da usinagem pode ocorrer reação radicalar, e em temperatura elevada, maior será a formação dos radicais livres e mais reações cruzadas internas ocorrerá.<sup>28</sup> Outros trabalhos indicaram que a desidrogenação de anéis naftênicos é uma das principais reações que ocorre durante a soproagem dos asfaltos.<sup>29,30</sup>



**Figura 9.** Reações hipotéticas que ocorrem no envelhecimento do ligante.<sup>27</sup>  
Fonte: SIDDIQUI & ALI, 1999.

#### 1.2.4 A IMPORTÂNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NO ENVELHECIMENTO ASFÁLTICO

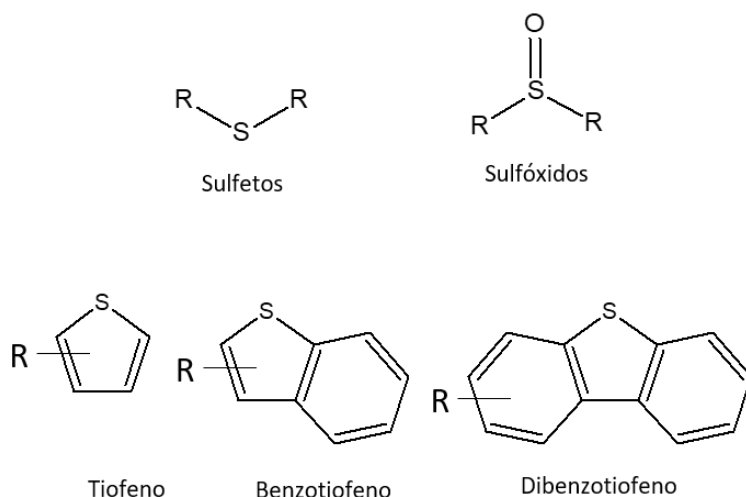
O processo de degradação sofrido pelo asfalto deriva das diversas alterações

químicas que danificam a qualidade do pavimento. No envelhecimento do ligante ocorre uma série de reações como oxidação, polimerização, fragmentação e condensação que ocorrem simultaneamente e até mesmo competem umas com as outras.<sup>10,27</sup>

A composição química do asfalto governa o conjunto de suas propriedades físicas, por consequência, irá influenciar a qualidade do seu desempenho em serviço.<sup>6</sup> A presença dos compostos heteroatômicos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, bem como os metais, contribuem no comportamento físico e químico do asfalto, de maneira que, esses átomos podem substituir os átomos de carbono nas moléculas do ligante e ter a capacidade de interagir com outras moléculas por ligações de hidrogênio.<sup>10,12</sup> A ocorrência dos heteroátomos, bem como os produtos de oxidação formados no envelhecimento, aumentam a polaridade do sistema, o que irá interferir no equilíbrio entre os componentes polares e não-polares, e, conseqüentemente nas suas propriedades físicas.<sup>10,22</sup>

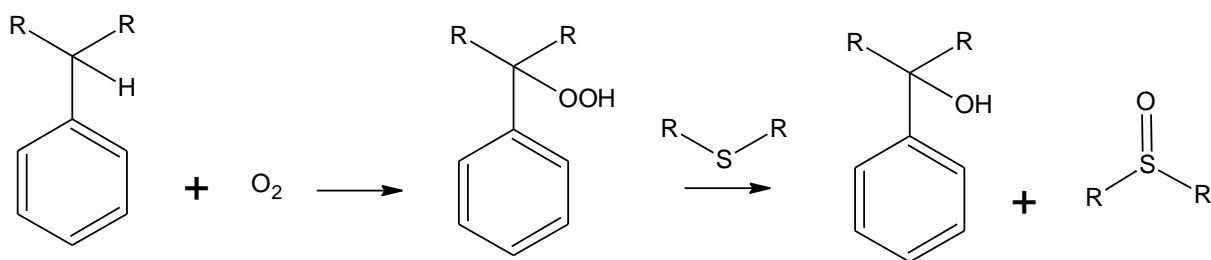
Siddique e Ali (1999) destacaram a importância da especiação química dos compostos heteroatômicos no asfalto na determinação das características de desempenho do asfalto.<sup>27</sup> Petersen (1986) em seu estudo verificou que as frações com maiores porcentagens de espécies heteroatômicas tendiam a sofrer mais mudanças no processo de envelhecimento, indicando que a polaridade dos componentes pode ser um aspecto importante na estabilidade do asfalto.<sup>31</sup>

Dentre os heteroátomos presentes no ligante, o enxofre é o mais abundante em massa, sendo o terceiro mais abundante na análise elementar do asfalto, após o carbono e hidrogênio.<sup>1</sup> De acordo com a literatura, o enxofre se encontra no ligante asfáltico principalmente sob a forma de tiofenos, sulfetos e sulfóxidos.<sup>32-34</sup> A **Figura 10** apresenta alguns exemplos de classes de compostos sulfurados encontrados no ligante asfáltico.



**Figura 10.** Exemplos de compostos sulfurados encontrados do ligante asfáltico, onde R = cadeia carbônica.<sup>1</sup>

Segundo Mill (1996), os sulfetos alifáticos são mais reativos frente ao ataque do oxigênio no processo de envelhecimento, sendo oxidados à sulfóxido, já os grupos tiofênicos são mais resistentes à oxidação. O mecanismo de oxidação dos sulfetos envolve a ação de hidroperóxidos em sulfetos alifáticos e está representado na **Figura 11**.<sup>35</sup>



**Figura 11.** Possível mecanismos de oxidação de sulfetos alifáticos.<sup>35</sup>

Sarret *et al.* (1999) observaram que quanto maior a proporção de espécies de enxofre oxidadas (sulfonas, sulfóxidos, sulfonatos e sulfato) no asfalto, menor é a quantidade de sulfetos restantes. Ainda, foi constatado que a especiação do enxofre está diretamente relacionada com o estado de oxidação dos asfaltos, ou seja, os tipos

de enxofre presentes no ligante pode dar um indicativo de estado de envelhecimento.<sup>33</sup>

Carvalho *et al.* (2015) realizaram um estudo da distribuição do enxofre nas frações ácidas, básicas e neutras, tanto nos maltenos quanto nos asfaltenos do ligante asfáltico não envelhecido e envelhecido, e puderam observar as transformações ocorridas nessas frações no processo de envelhecimento. Foi observado tanto para maltenos quanto para asfaltenos, a fração neutra é a que possui maior teor de sulfurados. Um outro ponto importante é que nos testes com envelhecimento por radiação ultravioleta, houve aumento das frações mais reativas (ácida e básica) e diminuição da fração menos reativa (neutra).<sup>32</sup> Esse fato se deve provavelmente a fatores como volatilização, aglomeração e reações de condensação, gerando no aumento de compostos sulfurados de alta polaridade. Tais reações podem levar também a mutação de compostos aromáticos em resinas, e em sequência, resinas à asfaltenos. A transformação dos compostos sulfurados neutros em polares (resinas) pode estar relacionada a reações de quebra de anel dos compostos tiofênicos, que são reativos durante o processo de envelhecimento.<sup>10,32</sup> Portanto, este estudo demonstrou a possibilidade da utilização das espécies sulfuradas como marcadores do envelhecimento, bem como indicativo da qualidade do ligante.<sup>32</sup>

Dessa forma, a especificação dos compostos polares no ligante asfáltico demonstra ser uma ferramenta promissora na previsão da qualidade do asfalto, principalmente ao que se refere ao processo de envelhecimento, bem como no desenvolvimento de asfaltos mais resistentes.

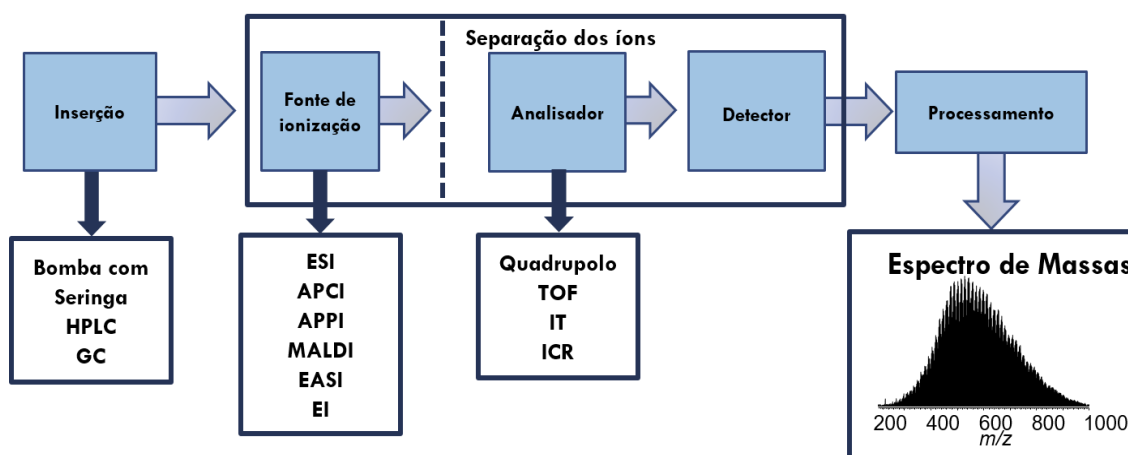
### 1.3 A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A espectrometria de massas (MS - *mass spectrometry*) é uma técnica analítica utilizada para obter informações da massa molar e de características estruturais de amostras como aromaticidade, estrutura molecular, perfil isotópico e composição elementar. Dentre suas vantagens estão a altíssima sensibilidade, velocidade, limite de detecção e grande variedade de aplicações. Todas essas características fizeram com que a técnica se difundisse em várias áreas distintas se destacando entre as diversas técnicas analíticas.<sup>36</sup>

Na espectrometria de massas os átomos ou moléculas de uma amostra são ionizados e separados de acordo com suas relações massa/carga ( $m/z$ ). Além disso, a MS é capaz de quantificar os diferentes íons gerados em uma determinada relação  $m/z$ .<sup>36-38</sup>

Para que a análise por MS seja aplicada é necessário que os átomos ou moléculas estejam na forma de íons pois a MS não é capaz de detectar espécies neutras. Logo, é necessário que o analito seja previamente transformado em íon através de sistemas ou fontes de ionização. Assim, a aplicabilidade da MS dependerá da forma de ionização em conjunto com o tipo de analisador de massas.<sup>39</sup>

A **Figura 12** apresenta o esquema instrumental de um espectrômetro de massas. De forma geral, os espectrômetros de massas são constituídos basicamente por: sistema de introdução de amostra; fonte de ionização; analisador de massas e detector. No detector ocorre a “contagem” dos íons, que será transformada em sinal elétrico, processado e convertido em função da razão  $m/z$ , gerando um espectro de massas correspondente.<sup>39-41</sup>



**Figura 12.** Esquema experimental de espectrômetro de massas.<sup>40,41</sup>

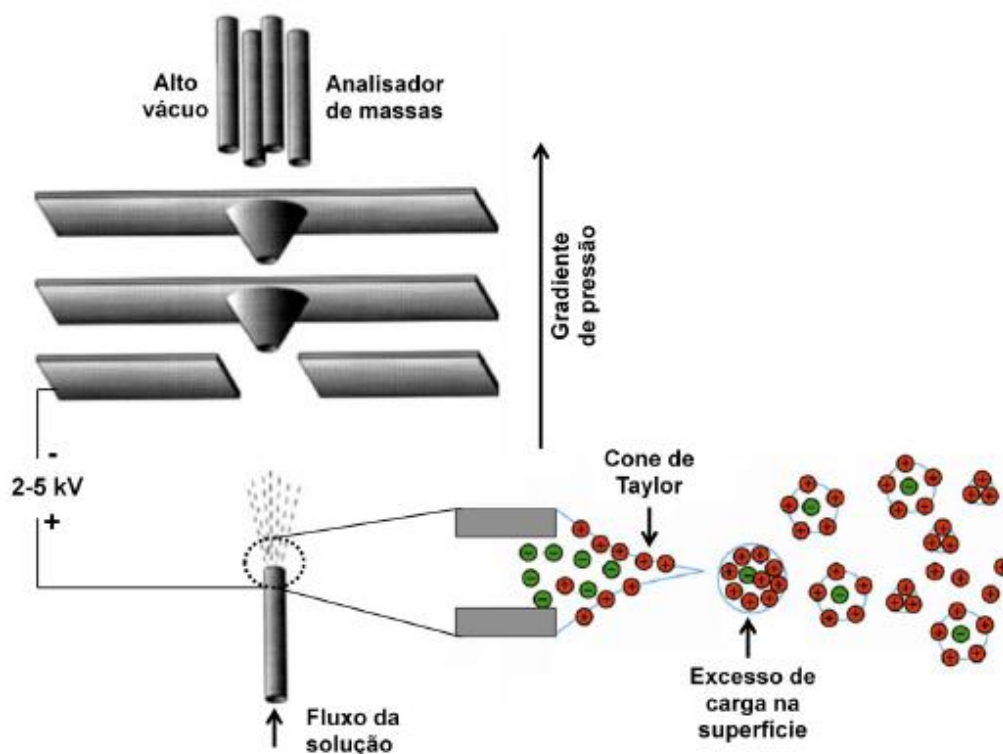
### 1.3.1 FONTES DE IONIZAÇÃO

As fontes de ionização são utilizadas para gerar íons em fase gasosa ou transformar espécies iônicas que estão em solução para fase gasosa. Ao longo dos

anos, inúmeros métodos de ionização foram desenvolvidos possibilitando grande diversidade de aplicações da MS. Atualmente existem diversos tipos de fonte de ionização, como: ionização por elétrons (EI); ionização química (CI); ionização por *electrospray* (ESI); ionização química a pressão atmosférica (APCI); fotoionização a pressão atmosférica (APPI) e dessorção/ionização por matriz assistida por laser (MALDI).<sup>36,38</sup> Neste trabalho daremos ênfase à ionização por *electrospray* (ESI).

### 1.3.1.1 IONIZAÇÃO POR ELECTROSPRAY (ESI)

A ionização por *electrospray* (ESI - *Electrospray ionization*), tem sido largamente empregada em análises de moléculas complexas. A ESI possui habilidade de ionizar moléculas de variada massa molecular, polares e de grande complexidade.<sup>42,43</sup> Além disso, a baixa energia requerida no processo de ionização por ESI faz com que os íons formados sofram pouca fragmentação, produzindo espectros menos complexos, facilitando a identificação das diversas classes presentes.<sup>44,45</sup> A **Figura 13** mostra um esquema de uma fonte de ESI.



**Figura 13.** Esquema de uma fonte de ESI.<sup>42,45</sup>

Fonte: ROMÃO, 2010; DALMASCHIO, 2013.

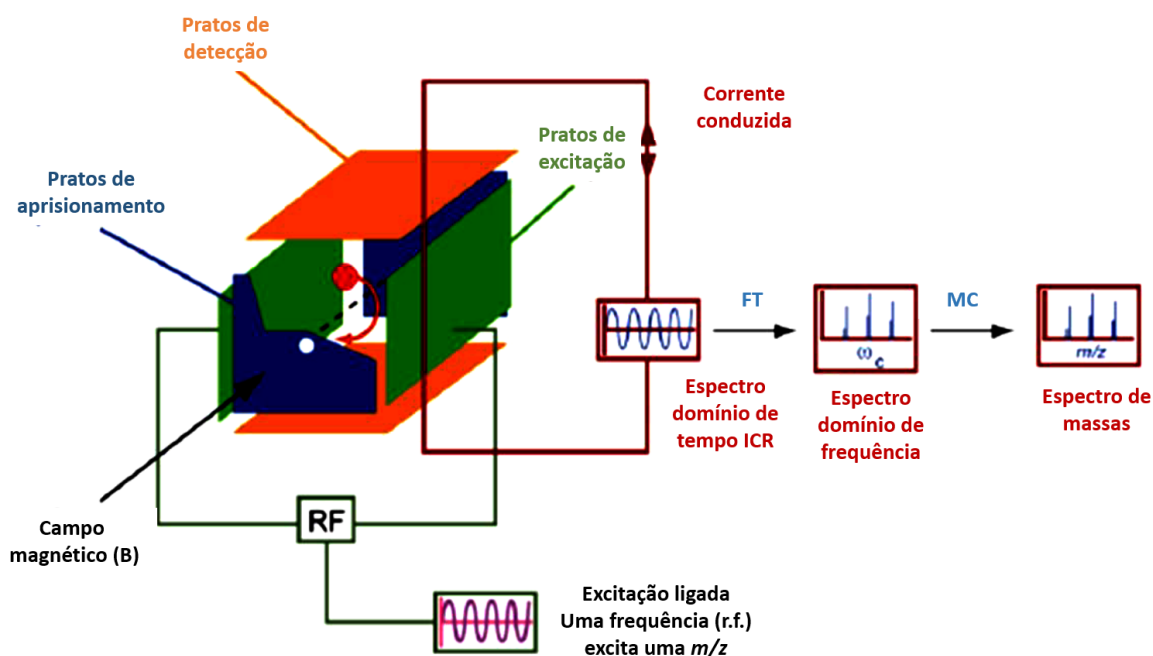
Antes de ser infundida na fonte de ESI, a amostra é dissolvida em solvente volátil, em meio ácido ou básico, para que ocorra a protonação ou desprotonação do analito. A solução é então injetada através de um tubo capilar, sob em alto potencial elétrico. Este potencial gera uma dupla camada elétrica na interface capilar/solução, formando o chamado cone de Taylor, onde a ponta do tubo capilar torna-se carregada de cátions e ânions. A partir daí, são ejetadas gotas de íons, que irão reduzir de tamanho gradativamente pela evaporação do solvente até ocorrer a subdivisão da gota, devido à alta densidade da carga. Este fenômeno é chamado de explosão coulômbica. Assim, são formadas micro gotas, que liberam íons do tipo  $[M+H]^+$  ou  $[M-H]^-$ , que então são transportados até o analisador para serem discriminadas (45).<sup>45</sup>

### **1.3.2 ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE RESSONÂNCIA CICLOTRÔNICA DE ÍONS COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-ICR MS)**

A FT-ICR MS é uma das técnicas mais avançadas da MS pois possibilita a obtenção de espectros de ultra resolução em pouco tempo, podendo ser aplicada em misturas complexas como o petróleo e seus derivados, que contém inúmeros compostos diferentes.<sup>39,40</sup> O potencial analítico da FT-ICR MS é resultado de características como: altíssimo poder de resolução e exatidão em massas, garantindo uma determinação inequívoca da fórmula química dos íons produzidos; capacidade de analisar misturas altamente complexas; e fácil adaptação com os mais diversos tipos de fontes de ionização externas.<sup>45</sup>

A razão para altíssima resolução da FT-ICR MS é que a determinação das razões  $m/z$  no analisador de ICR é feita a partir da frequência ciclotrônica dos íons em um campo magnético uniforme.<sup>39,40</sup> Os íons gerados nas fontes de ionização são confinados dentro da cela de ICR por um período de tempo suficiente para que suas frequências sejam determinadas com precisão.<sup>40</sup> Dentro da cela de ICR os íons começam a fazer um movimento circular devido à ação do campo magnético. Para que os mesmos sejam detectados é necessário que eles se movimentem de maneira sincronizada. Para que isto ocorra, é aplicado um campo elétrico (r.f.) com a mesma

frequência do movimento ciclotrônico dos íons, fazendo com que eles adquiram um movimento sincronizado. A intensidade da r.f. aplicada é proporcional à quantidade de íons com mesma razão  $m/z$ .<sup>39</sup> Assim, é gerado um sinal de ICR no domínio de tempo que é convertido para domínio da frequência através da transformada de Fourier (FT). Esse sinal do domínio da frequência será convertido posteriormente em um espectro de massas, que correlaciona as diferentes razões  $m/z$  com suas intensidades relativas.<sup>36</sup> A **Figura 14** apresenta um esquema de funcionamento de uma cela de ICR.



**Figura 14.** Esquema do funcionamento de uma cela de ICR.<sup>39</sup>  
Fonte: ROMÃO, 2010.

### 1.3.2.1 A ESI FT-ICR MS NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS HETEROATÔMICOS EM PETRÓLEO E DERIVADOS

A FT-ICR MS possui altíssima habilidade para caracterizar inúmeros componentes de misturas complexas pela combinação da alta resolução e acurácia da técnica.<sup>46-49</sup> A FT-ICR MS aliada à ESI tem sido largamente utilizada para extrair informações sobre compostos polares de alto peso molecular em petróleo e derivados,

que não são possíveis de analisar por outras técnicas como cromatografia gasosa (CG), devido à baixa volatilidade de tais compostos.<sup>41,46-51</sup>

Porém, para que os compostos sejam detectáveis por ESI é necessário que os mesmos possuam carga. Rotineiramente, esses compostos são identificados em modo positivo de ionização se forem básicos ou em modo negativo se forem ácidos.<sup>50,52</sup> Os compostos sulfurados não são suficientemente ácidos ou básicos para serem detectados diretamente pela ESI, sendo necessário aplicar previamente um procedimento de derivatização química, para que os mesmos adquiram cargas e a ionização seja eficiente.<sup>46,48,50,51,53</sup> Uma das técnicas de derivatização que tem sido aplicada é a metilação. Dessa forma, quando metilados, os átomos de enxofre ficam com carga positiva, possibilitando a análise dos mesmos.<sup>52-54</sup>

Dalmaschio *et al.* (2012) demonstraram que a reação de metilação é um método eficiente para detecção de compostos sulfurados em resíduo de destilação. Nesse trabalho foram identificados de 11 a 12 tipos de compostos sulfurados, principalmente sulfetos e compostos tiofênicos.<sup>46</sup> Wang *et al.* (2015) utilizaram a reação de metilação para detectar compostos sulfurados isolados previamente de gasóleo de vácuo. Após a metilação, na fração tiofênica foram identificados compostos com DBE de 6 a 9, correspondendo a benzotiofenos e dibenzotiofenos, e na fração dos sulfetos foram encontrados compostos com DBE variando de 1 a 5, que corresponde sulfetos naftênicos ou aromáticos.<sup>54</sup> Assim, a ionização por *electrospray* acoplada a espectrometria de massas (ESI-MS) tem demonstrado ser uma técnica poderosa da determinação de compostos heteroatômicos, como os sulfurados, em petróleo e derivados, mesmo em matrizes mais complexas como os resíduos de destilação.

Quando a ESI é aplicada em análise de petróleo e derivados, é gerada uma quantidade muito grande de íons no espectro de massas, devido à natureza complexa da matriz, que torna difícil a atribuição das fórmulas moleculares aos íons identificados. Desse modo, algumas ferramentas são necessárias para facilitar a interpretação dos dados, como por exemplo, o diagrama dos valores de DBE (*double bond equivalente*) versus número de carbonos.<sup>47</sup> Geralmente, os dados obtidos pela análise de MS, após processados por *softwares* específicos, podem ser organizados e classificados por tipos de classes (hidrocarbonetos, sulfurados, oxigenados, etc), número de anéis e duplas ligações (DBE) e quanto ao número de carbonos. Através

de um gráfico de classes é possível designar o conteúdo de heteroátomos na molécula, como enxofre, oxigênio e nitrogênio.<sup>45</sup>

O DBE é uma medida do número de anéis somadas a duplas ligações em uma molécula (Equação 6), ou seja, o DBE indica o nível de insaturação de cada composto.

$$\text{DBE} = C - H / 2 + N / 2 + 1 \quad (\text{Eq.1})$$

Onde, C, H e N são os números de átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente, em uma fórmula molecular.<sup>45,46</sup>

### 1.3.2.1.1 UTILIZAÇÃO DE EXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA

A ESI ICR-MS tem sido uma poderosa ferramenta em diversos estudos na petroleômica. Contudo, uma forma de melhorar ainda mais a eficiência da ionização por ESI(+), é o uso de métodos de extração em fase sólida (do inglês – *solid phase extraction* – SPE) que ajudam a diminuir a complexidade da matriz e o efeito da supressão iônica dos compostos de menor valor de pK<sub>b</sub>, possibilitando a detecção de uma maior amplitude de compostos polares, como os organosulfurados.<sup>55,56</sup> O efeito da supressão iônica pode ocorrer durante o processo de ionização, e faz com que os sinais do analito diminuam devido à competição pela ionização entre os compostos da matriz e os de interesse.<sup>52,55,56</sup>

A SPE é uma das técnicas mais utilizadas para extração e/concentração de amostras complexas, permitindo que analitos que estão em concentração mais baixas possam ser detectados.<sup>57</sup> Os principais objetivos da SPE é remoção de interferentes da matriz, a concentração e o isolamento dos analitos. A SPE apresenta muitas vantagens como simplicidade de operação, baixo consumo de solventes e na capacidade de recuperação das amostras.<sup>57</sup> Por esse motivo, a SPE tem sido largamente utilizada para fracionamento de petróleo e seus derivados.<sup>52,58-60</sup>

Vasconcelos *et al.* (2017) utilizaram a SPE para extrair compostos nitrogenados em resíduo de vácuo. Neste trabalho eles observaram com a aplicação da SPE foi possível identificar mais de 3500 composições elementares de compostos

nitrogenado através da ESI-FT ICR MS. Além disso, detectaram-se compostos nitrogenados com número de carbonos (NC) acima de 100 e maior variedade de classes nitrogenadas em comparação à análise da amostra não fracionada.<sup>52</sup> Silveira *et al.* (2017) empregaram um método de limpeza utilizando SPE para determinação de organosulfurados em amostras de CAP.<sup>61</sup> Lobodin *et al.* (2015) aplicaram uma metodologia utilizando SPE para separar compostos sulfurados reativos (sulfetos e dissulfetos) e não reativos (tiofenos) de diversos cortes de petróleo.<sup>60</sup> Neste trabalho foi observado que o número de sinais detectados nas frações separadas foi muito maior em comparação à amostra original, demonstrando que a utilização da SPE amplia a caracterização das espécies sulfuradas em petróleo. Através da SPE e a técnica de ESI(+) FT-ICR MS, foram caracterizados na fração dos compostos não-reativos, compostos tiofênicos alquil-substituídos, benzotiofenos e estruturas com 2 moléculas de tiofenos. Já na fração dos reativos, foram caracterizados sulfetos onde o enxofre está presente na estrutura de anéis naftênicos, naftênico-aromáticos e bezil-sulfetos.<sup>60</sup>

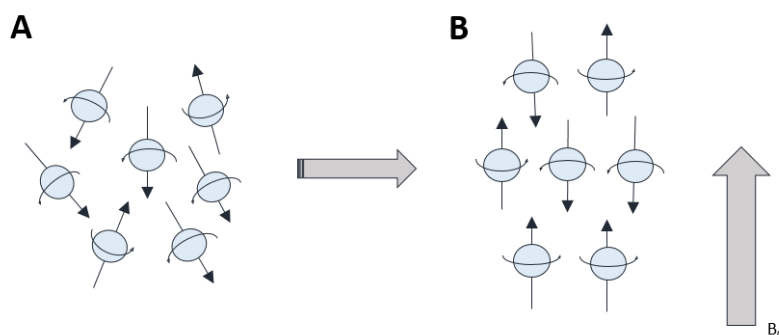
#### 1.4 A ESPECTROSCOPIA DE RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear pode ser tida como um exemplo de interação entre a matéria e a radiação eletromagnética. Os núcleos possuem algumas propriedades importantes, uma delas é a carga. Quando a carga de um núcleo gira em torno de um eixo nuclear, esse movimento gera um dipolo magnético ao longo do mesmo. O momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos de número de *spin* nuclear,  $I$ . Um núcleo pode assumir valores de *spin* nuclear de zero, semi-inteiro ou inteiro, de acordo com a quantidade de prótons e nêutrons que apresenta. Apenas os núcleos com valores de *spin* nuclear diferente de zero irão apresentar propriedades magnéticas. O momento de dipolo magnético ( $\vec{\mu}$ ) está relacionado com o *spin* nuclear através da seguinte equação:<sup>62</sup>

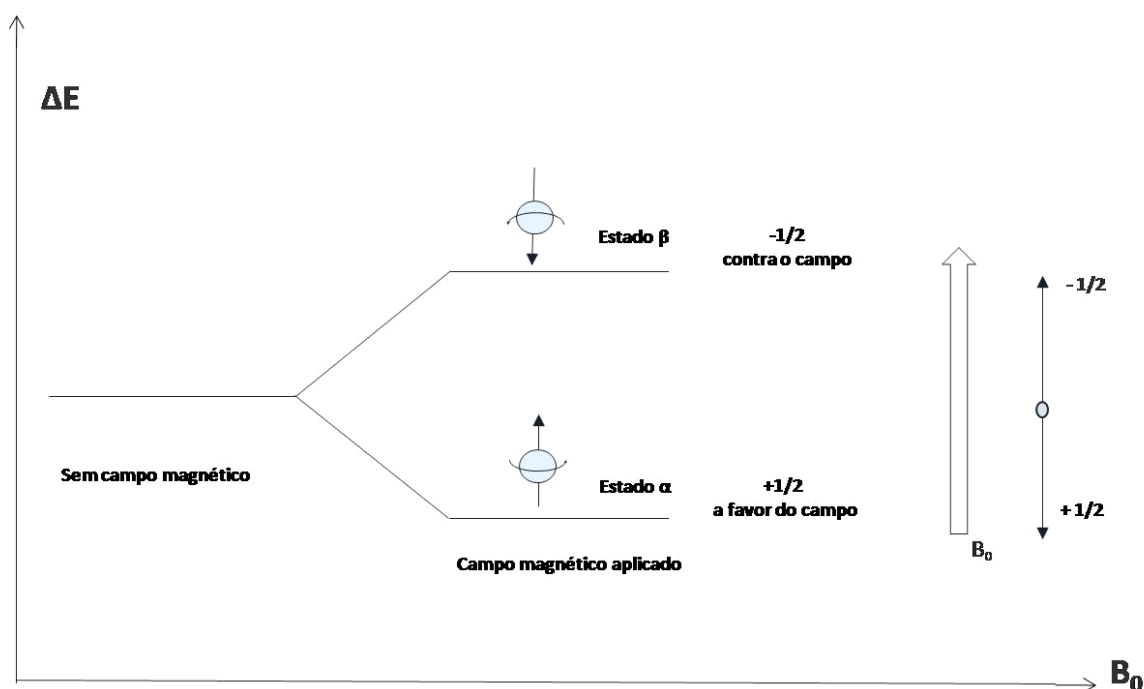
$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (\text{Eq.2})$$

Onde  $(\vec{\mu})$  é o momento de dipolo magnético,  $\gamma$  é a constante giromagnética, que é intrínseca para cada núcleo e  $(\vec{I})$  é o *spin* nuclear. A equação 1 nos mostra que quanto maior o valor de  $\gamma$ , maior será o momento magnético do núcleo, logo, maior a interação deste núcleo com o campo magnético externo. A abundância natural dos isótopos também é um fator importante na RMN, pois à baixa abundância isotópica de certos núcleos pode limitar a análise dos mesmos, como é o caso para o átomo de  $^{13}\text{C}$ , que possui abundância de 1% aproximadamente.<sup>62</sup>

Na ausência de um campo magnético externo, chamado de  $B_0$ , os spins nucleares estão em seu estado degenerado e a magnetização resultante é nula. Na presença de um campo magnético externo  $B_0$ , os spins tenderão a se alinhar na mesma direção do campo aplicado. Para núcleos com  $I = \frac{1}{2}$ , os spins podem se orientar em dois estados de energia: estado  $\alpha$  (estado de menor energia, no mesmo sentido de  $B_0$ ) ou estado  $\beta$  (estado de maior energia, sentido oposto a  $B_0$ ), como mostram as **Figuras 15 e 16**:



**Figura 15.** Spins na ausência de campo (A) e na presença de um campo magnético externo  $B_0$  (B).<sup>63</sup>



**Figura 16.** Diferença de energia entre os estados de  $spin = 1/2$  na presença de um campo magnético externo  $B_0$ .<sup>37</sup>

Haverá um pequeno excesso populacional existente no estado de menor energia em relação ao de maior energia ( $\beta$ ). Este excesso é definido pela distribuição de Boltzmann, conforme a equação 3:<sup>62</sup>

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\Delta E/K_B T} \quad (\text{Eq.3})$$

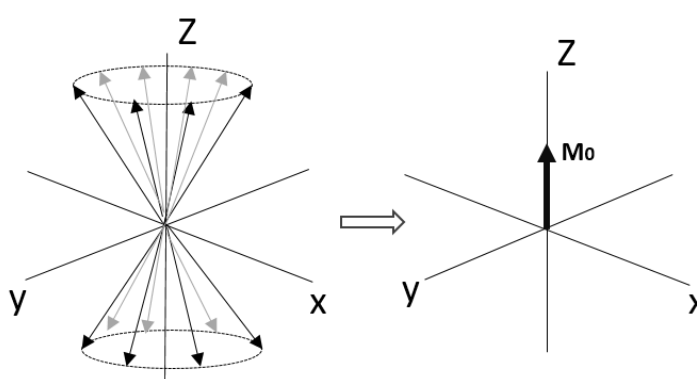
Onde  $N_\alpha$  e  $N_\beta$  representam o número de núcleos em cada uma das orientações dos *spins*,  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os dois estados e  $T$  a temperatura absoluta. A diferença entre os níveis de energia é sutil, o que leva RMN ser considerada uma técnica pouco sensível em comparação às outras técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de infravermelho e ultravioleta - visível. Apesar de pequena, essa diferença de energia é suficiente para detecção quando a condição de Bohr é realizada. A condição de Bohr entre níveis de energia é descrita pela equação 4:<sup>62</sup>

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 = h\nu \quad (\text{Eq.4})$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\gamma$  é a constante giromagnética,  $\nu$  é a frequência absorvida e  $B_0$  é o campo externo aplicado. Pela equação 5 obtemos a frequência da energia absorvida:<sup>62</sup>

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (\text{Eq.5})$$

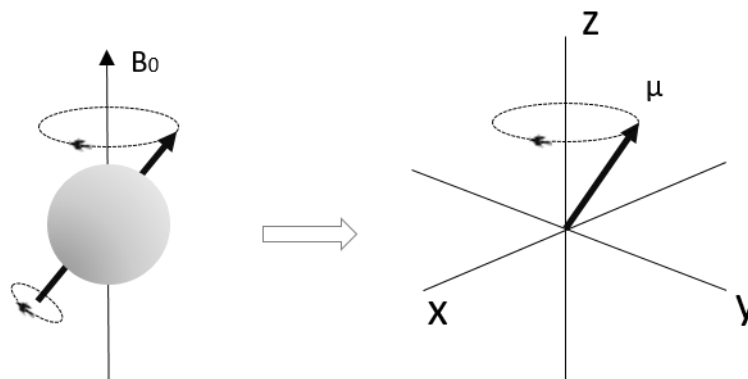
Quando estão em seu estado degenerado, os momentos magnéticos dos núcleos apresentam uma magnetização resultante nula, pois os momentos magnéticos de cada núcleo irão se cancelar. Quando um campo magnético externo  $B_0$  é aplicado, os momentos magnéticos se orientam de maneira que a soma de todas as contribuições gera uma magnetização resultante  $M_0$  na direção de  $B_0$ , que é convencionalmente na direção do eixo Z, como mostra a **Figura 17**.<sup>64</sup>



**Figura 17.** Magnetização resultante dos spins na presença de  $B_0$ .<sup>64</sup>

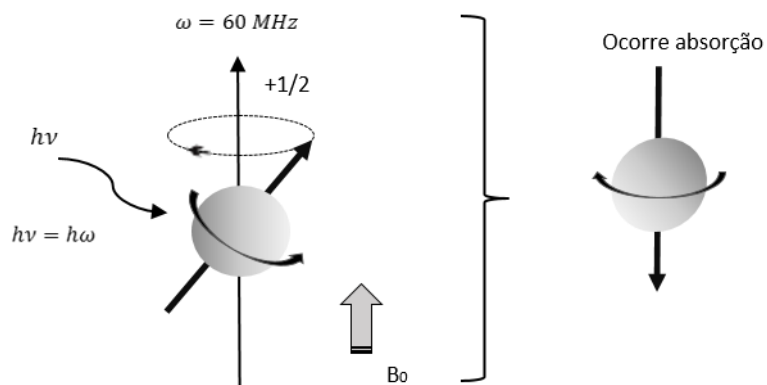
O efeito do campo magnético estático sobre os momentos magnéticos do núcleo pode ser explicado em termos de mecânica clássica. O campo cria um torque

sobre o momento magnético, que passa a descrever uma trajetória circular em torno de seu próprio eixo, como mostra a **Figura 18**. Esse movimento é chamado de movimento de precessão, onde a sua frequência é denominada de *frequência de Larmor* ( $\omega$ ).<sup>64</sup>



**Figura 18.** Movimento de precessão dos spins na presença de  $B_0$ .<sup>64</sup>

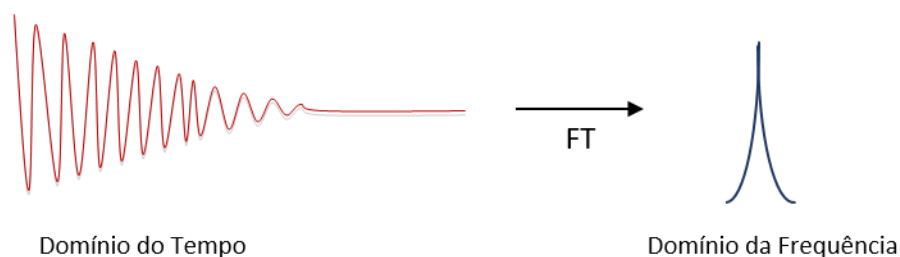
Quando um pulso de radiofrequência é aplicado, também chamado de campo magnético aplicado ( $B_1$ ), de frequência equivalente à frequência de precessão do núcleo ( $\nu = \omega$ ), o campo elétrico gerado pelo núcleo se acopla ao campo elétrico da radiação que está incidindo. Com isso a energia da radiação aplicada é transferida para o núcleo, fazendo com que ocorra uma mudança de spin, deslocando a magnetização resultante para o estado de maior energia ( $\beta$ ). Esse fenômeno é chamado de ressonância e se diz que o núcleo entra em ressonância com a onda eletromagnética incidente. A **Figura 19** ilustra esquematicamente esse processo de ressonância.<sup>37</sup>



**Figura 19.** Processo de ressonância, quando  $\omega = \nu$ .<sup>37</sup>

Quando a radiação incidente ( $B_1$ ) é cessada, os momentos magnéticos retornam à posição de equilíbrio, no sentido do eixo z, perdendo assim a energia transmitida pelo pulso de r.f., esse retorno é regido pelo fenômeno de relaxação.<sup>64</sup>

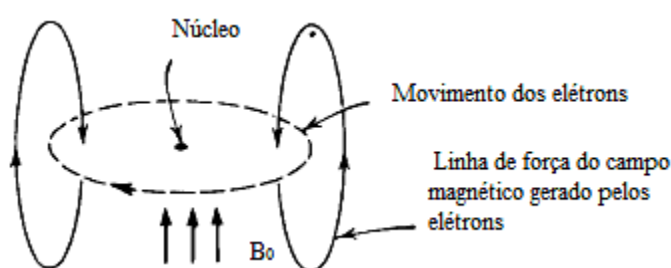
O sinal gerado no plano transversal é denominado de FID (*Free Induction Decay*), que decai exponencialmente com o tempo, à medida que os núcleos relaxam. O FID, também chamado *signal de domínio do tempo*, é uma superposição de diferentes decaimentos dos átomos de uma molécula. Através da *transformada de Fourier*, é possível separar cada um dos componentes individuais desse FID e converte-los em frequências, como mostra a **Figura 20**.<sup>37</sup>



**Figura 20.** Transformada de Fourier sendo aplicada a um FID, gerando sinal no domínio de frequência.<sup>65</sup>

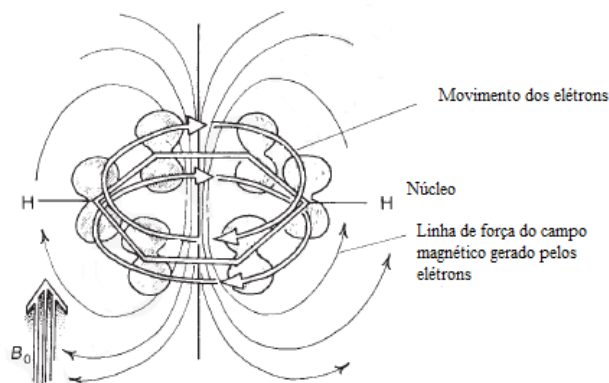
Pelo espectro de RMN de uma molécula é possível obter sinais de frequências distintas, ao invés de um só sinal para cada tipo de núcleo que se está estudando. Isso ocorre devido aos núcleos serem blindados, e em alguns casos serem

desblindados (aromáticos e olefinas, por exemplo), fracamente pelas nuvens eletrônicas que os cercam, onde a densidade eletrônica varia de acordo com o ambiente químico da molécula. Na presença do campo magnético aplicado ( $B_0$ ), os elétrons ao redor do núcleo adquirem um movimento circular gerando um campo magnético próprio. Esse campo magnético gerado pelos elétrons, por sua vez, age em oposição ao campo aplicado ( $B_0$ ), fazendo com que o campo magnético efetivo sentido pelo núcleo seja menor, como mostra a **Figura 21**.<sup>38</sup>



**Figura 21.** Efeito da blindagem dos elétrons.<sup>38</sup>

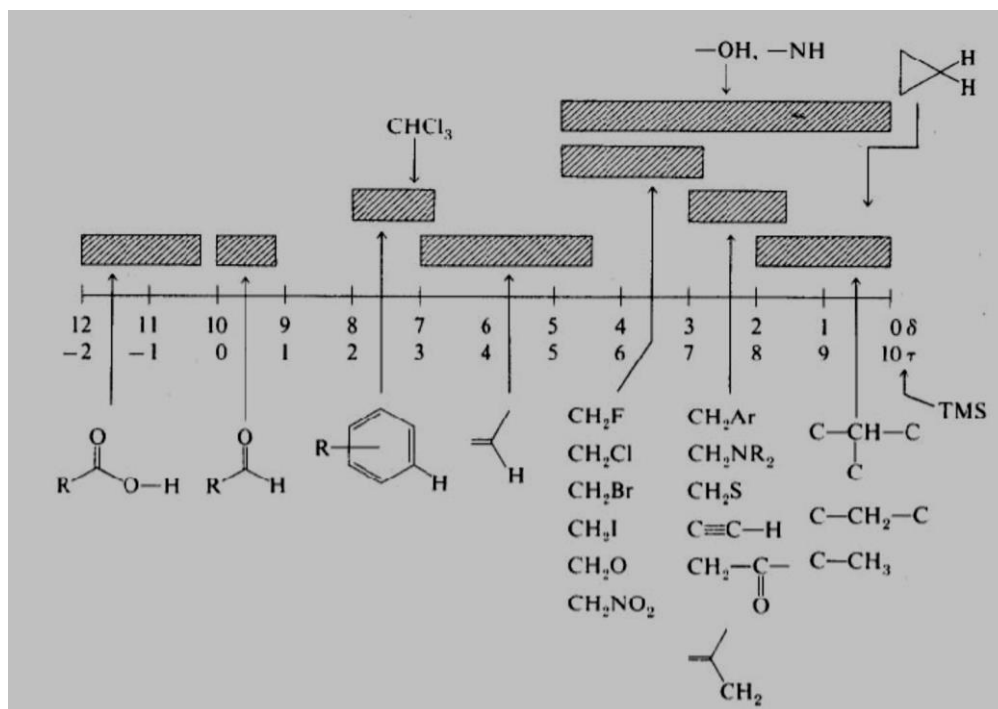
Assim, para um dado valor de  $B_0$ , a frequência efetiva da ressonância será menor do que a frequência aplicada. Logo o valor da frequência absorvida de cada núcleo depende da sua vizinhança. Por outro lado, em alguns casos, ao invés de blindar, a nuvem eletrônica age de forma contrária, ou seja, ela irá desblindar o núcleo. Isto ocorre, por exemplo, no caso das olefinas, aromáticos e aldeídos, onde o núcleo de hidrogênio se encontra numa posição onde o movimento dos elétrons gera um campo magnético que se soma ao campo magnético aplicado, logo, sua frequência será maior que a esperada, como mostra a **Figura 22**. A constante de blindagem ( $\sigma$ ) é uma constante cujo valor é proporcional ao grau de blindagem, que depende da densidade dos elétrons em movimento. De forma geral, o grau de blindagem será afetado pelo efeito indutivo dos grupamentos que estão ligados ou próximos ao núcleo de interesse. A diferença entre a frequência de absorção de um determinado núcleo e a frequência de absorção de um padrão é chamada de deslocamento químico ( $\delta$ ).<sup>38</sup>



**Figura 22.** Efeito da desblindagem dos elétrons  $\pi$  do benzeno.<sup>37</sup>  
 Fonte: PAVIA *et al.*,2010.

O deslocamento químico é influenciado vários fatores como efeitos de eletronegatividade, hibridização, ligação de hidrogênio, presença de hidrogênios intercambiáveis, dentre outros. Em relação à eletronegatividade, a tendência é que o deslocamento químico aumente conforme cresce a eletronegatividade do elemento ligado ao núcleo. Esse comportamento ocorre devido ao efeito retirador de elétrons do elemento eletronegativo vizinho, que reduz a densidade eletrônica de valência ao redor do núcleo de interesse, diminuindo assim a blindagem pelos elétrons do mesmo. Dessa maneira, tal núcleo estará mais desprotegido do campo magnético aplicado e irá apresentar um deslocamento químico maior.<sup>37,38</sup> Outro fator importante que influencia a tendência dos valores de deslocamento químico é hibridização do átomo a que o núcleo está ligado. Tomando como exemplo o núcleo de hidrogênio, os hidrogênios ligados a carbono  $sp^3$  têm deslocamento químico menor que hidrogênios ligados à carbono  $sp^2$ , como pode ser observado na **Figura 23**. Isso ocorre devido ao maior “caráter s” do átomo de carbono  $sp^2$ , que o torna mais “eletronegativo” do que o átomo de carbono  $sp^3$ . É importante destacar que no orbital s os elétrons estão mais próximos ao núcleo do que no orbital p do carbono. Dessa maneira, hidrogênios vinila têm deslocamentos químicos maiores que hidrogênios alifáticos. Porém, quando comparamos os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos percebemos que estes possuem valores mais elevados que os hidrogênios ligados a carbono  $sp$ , o que é o contrário ao que se esperava. Este comportamento anômalo se deve ao efeito de *anisotropia magnética*. Este efeito deve-se à presença de um sistema de elétrons  $\pi$  próximo do hidrogênio em questão, que interage com o campo magnético externo, resultando num movimento de circulação destes elétrons. Esse movimento é chamado *corrente de anel*, e irá produzir um campo magnético. Assim, os hidrogênios

ligados a sistema aromático serão influenciados por três campos magnéticos, que são: campo magnético externo, o campo magnético gerado pelos elétrons de valência ao redor do núcleo e pelo efeito de anisotropia advinda do sistema de elétrons  $\pi$ . Logo, os hidrogênios aromáticos irão apresentar deslocamento químico maior que o esperado.<sup>37,38</sup>

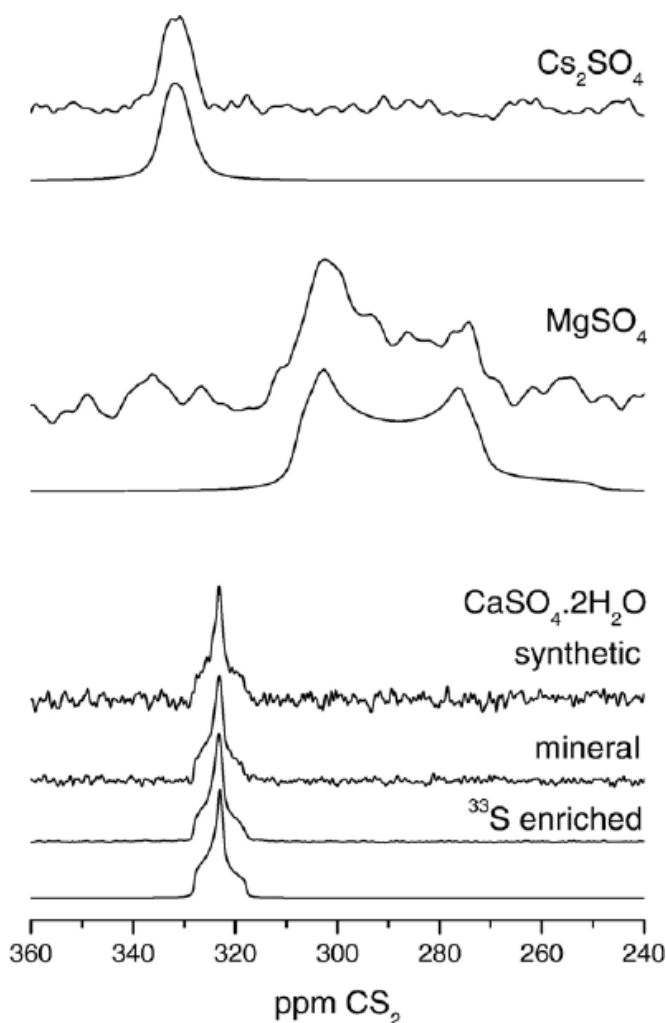


**Figura 23.** Quadro de correlação simplificada entre valores de deslocamento químicos de prótons. <sup>37</sup> Fonte: PAVIA et al.,2010.

## 1.5 ANÁLISE DOS COMPOSTOS HETEROATÔMICOS POR RMN

A RMN é uma das técnicas mais utilizadas na elucidação estrutural de moléculas orgânicas e inorgânicas. Vários núcleos podem ser estudados utilizando-se dessa técnica, sendo que os núcleos mais estudados são os de carbono e hidrogênio. No entanto, alguns núcleos possuem características que dificultam a análise direta por RMN, como é o caso do enxofre. O núcleo de enxofre ( $^{33}\text{S}$ ) que é sensível a RMN possui uma baixa abundância natural (0,76% em massa) e possui *spin* igual a  $3/2$ , o que gera um momento quadrupolo relativamente grande, não sendo adequado para análises de rotina, pois causa alargamento dos sinais nos espectros de RMN, prejudicando a resolução do espectro e conseqüentemente dificulta a sua

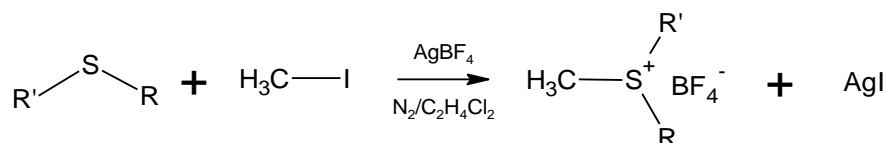
interpretação.<sup>64</sup> A **Figura 24** ilustra alguns espectros de  $^{33}\text{S}$  de RMN no estado sólido de sulfatos, onde observa-se o efeito das características do núcleo de  $^{33}\text{S}$  sobre a resolução dos espectros.<sup>67</sup>



**Figura 24.** RMN no estado sólido de  $^{33}\text{S}$  de sulfatos. As linhas abaixo dos espectros são espectros de segunda ordem obtidos de cálculos teóricos.<sup>67</sup>  
Fonte: LACAILLERIE, *et al.*, 2006.

Com o objetivo de facilitar as análises de enxofre por RMN desenvolveram-se métodos mais convenientes para determinação destes compostos. A técnica de derivatização é um método onde um composto é transformado em outro de estrutura semelhante através de uma reação química. Com esta técnica é possível obter um composto que possua um núcleo mais sensível a RMN, onde esse núcleo esteja ligado ao composto de interesse. Neste trabalho utilizaremos o iodometano como agente de

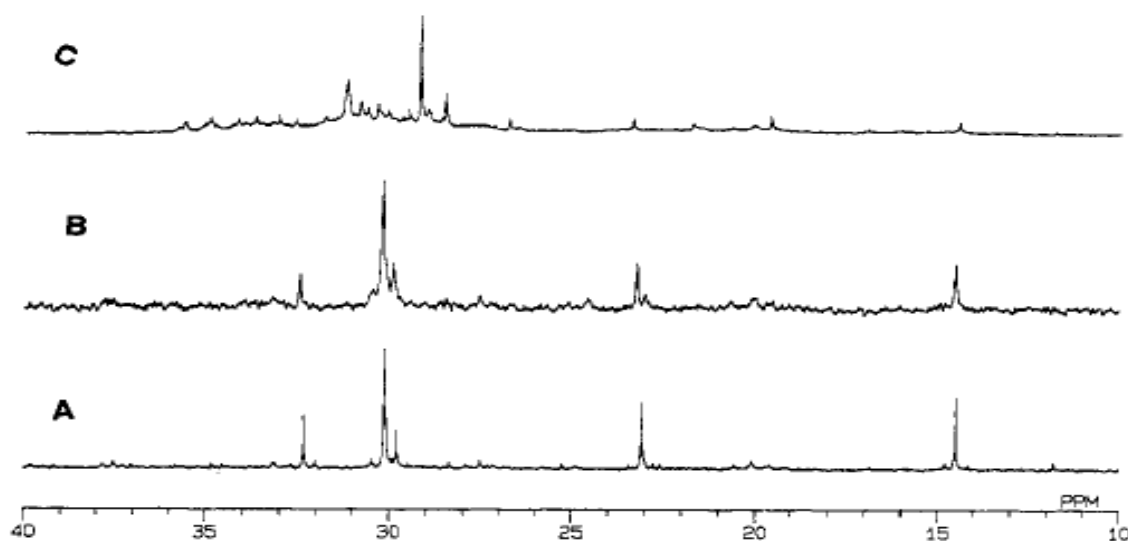
derivatização dos compostos heteroatômicos, com foco no núcleo de enxofre, que é o mais abundante na grande maioria das amostras. A **Figura 25** ilustra um exemplo geral de uma reação de metilação.<sup>68,69</sup>



**Figura 25.** Exemplo geral de uma reação de metilação.

A reação que ocorre é uma substituição nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2), onde o enxofre (nucleófilo) reage com o iodometano (substrato) através do deslocamento do iodo (grupo abandonador). O iodo é sequestrado pela prata formando o iodeto de prata (AgI), e a metila é ligada ao átomo de enxofre, gerando uma carga no átomo de enxofre. Essa carga é estabilizada pelo ânion tetrafluoroborato (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>). Esse novo composto possui uma metila ligada ao enxofre. Através do deslocamento químico do carbono da metila é possível fazer uma correlação com os compostos de enxofre, pois cada tipo de composto derivado gera um valor de deslocamento químico (δ) específico.<sup>68,69</sup>

Green *et al.* (1994) utilizaram a técnica de derivatização para análises dos compostos sulfurados em petróleo. Neste estudo foram metilados diversos padrões sulfurados que são encontrados no petróleo, e assim construíram um banco de dados do deslocamento químico da metila adicionada ao núcleo de enxofre correlacionado com a estrutura sulfurada. Após isso eles metilaram um petróleo tipo árabe leve e conseguiram identificar diversos tipos de compostos sulfurados, como benzotiofenos e naftobenzotiofenos. Na **Figura 26** está apresentada a comparação dos espectros de RMN de <sup>13</sup>C do petróleo não metilado, metilado com iodometano comum e metilado com iodometano marcado com <sup>13</sup>C.<sup>68</sup>



**Figura 26.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do petróleo não metilado (A), metilado com iodometano comum (B) e metilado com iodometano marcado com  $^{13}\text{C}$  (C).<sup>68</sup>  
Fonte: GREEN *et al.*, 1994.

Mais tarde, Joramillo *et al.* (2003) utilizaram uma metodologia de metilação semelhante a de Green para análise semiquantitativa de compostos tiofênicos em uma fração de petróleo médio. Neste trabalho foi possível detectar trinta e sete compostos sulfurados, demonstrando que com a espectroscopia de RMN aliada à técnica de derivatização é uma importante ferramenta para análise de compostos sulfurados em petróleo.<sup>69</sup>

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

- ✓ Estudar os compostos sulfurados presentes em CAP através das técnicas de ESI(+)-FT-ICR MS e RMN de  $^{13}\text{C}$ .

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estabelecer metodologias para análises de compostos sulfurados por RMN e ESI(+)-FT-ICR MS;
- ✓ Identificar os principais tipos de compostos sulfurados presentes no CAP;
- ✓ Estudar a relação entre os compostos sulfurados encontrados e propriedades físico-químicas do CAP.

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 AMOSTRAS E REAGENTES

A amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) foram cedidas pela Petrobras. As amostras foram denominadas CAP 1, CAP 2 e CAP 3, e suas propriedades químicas e físicas estão descritas na **Tabela 2**. Todos os ensaios descritos foram realizados pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES). As análises de teor de asfaltenos, aromáticos e resinas foram feitas através da determinação de SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) pela técnica TLC-FID (cromatografia de camada delgada com detecção por ionização de chama).<sup>70</sup> O nitrogênio total foi determinado de acordo com a norma UOP 384-76 por extração ácida ou procedimento Kjeldahl direto.<sup>71</sup> O nitrogênio básico total foi determinado e a acidez fraca foram determinados por titulação potenciométrica, de acordo com as normas UOP 269-90 e ASTM D664, respectivamente.<sup>72,73</sup> O enxofre total foi determinado pela norma ASTM D1552, por infravermelho e alta temperatura de combustão ou por condutividade térmica.<sup>74</sup> Os ensaios físicos realizados foram penetração retida pela ASTM D5, ponto de amolecimento pela ASTM D36, viscosidade capilar pela ASTM D2171 e o RTFOT (*Rolling Thin-Film Oven Test*) pela ASTM D2872.<sup>75-78</sup>

O ensaio RTFOT (ASTM D2872) simula o envelhecimento a curto prazo sofrido pelo CAP durante a usinagem e na compactação do pavimento. Este ensaio consiste em uma fina camada de CAP com determinada massa, que é girada dentro de um cilindro em alta temperatura, e com a injeção de ar periódica. Após o término do ensaio a amostra é pesada novamente e é feito o balanço de massa.<sup>4</sup> Alguns testes físicos são feitos com a amostra antes e após o RTFOT a fim de avaliar a influência do envelhecimento a curto prazo nas propriedades físicas do CAP. O ensaio de penetração retida (ASTM D5) mede da profundidade que uma agulha, de massa padronizada, penetra uma amostra, de volume padronizado, de CAP durante um determinado período de tempo e a uma determinada temperatura.<sup>4</sup> Este ensaio é uma medida da consistência do CAP.<sup>4</sup> O ponto de amolecimento (ASTM D36) é uma medida empírica que correlaciona a temperatura em que o asfalto amolece quando este é aquecido em condições específicas e atinge uma determinada condição de escoamento.<sup>4</sup> Tal medida é uma estimativa da suscetibilidade térmica, e pode ser comparada ao ensaio de ponto de fusão. A viscosidade capilar (ASTM D2171) mede consistência do cimento asfáltico por resistência ao escoamento.<sup>4</sup> Tal ensaio tem grande importância na determinação da consistência adequada que o CAP deve apresentar, de modo que, ao ser misturado aos agregados minerais, obtenha-se uma perfeita cobertura dos mesmos, e esta mistura possa ser aplicada na pavimentação.<sup>4</sup>

**Tabela 2.** Composição do cimento asfáltico de petróleo.

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>CAP 1</b>	<b>CAP 2</b>	<b>CAP 3</b>
<b>Nitrogênio Total (% m/m)</b>	0,65	0,41	0,3
<b>Nitrogênio Básico Total (mg/Kg)</b>	1160	739	3252,4
<b>Enxofre Total (%m/m)</b>	0,64	5,02	0,9
<b>Acidez Fraca (mg KOH/g)</b>	1,19	<0,1	1,02
<b>Asfaltenos (% m/m)</b>	34	20	19
<b>Aromáticos (% m/m)</b>	38	47	45
<b>Resinas (% m/m)</b>	20	28	28

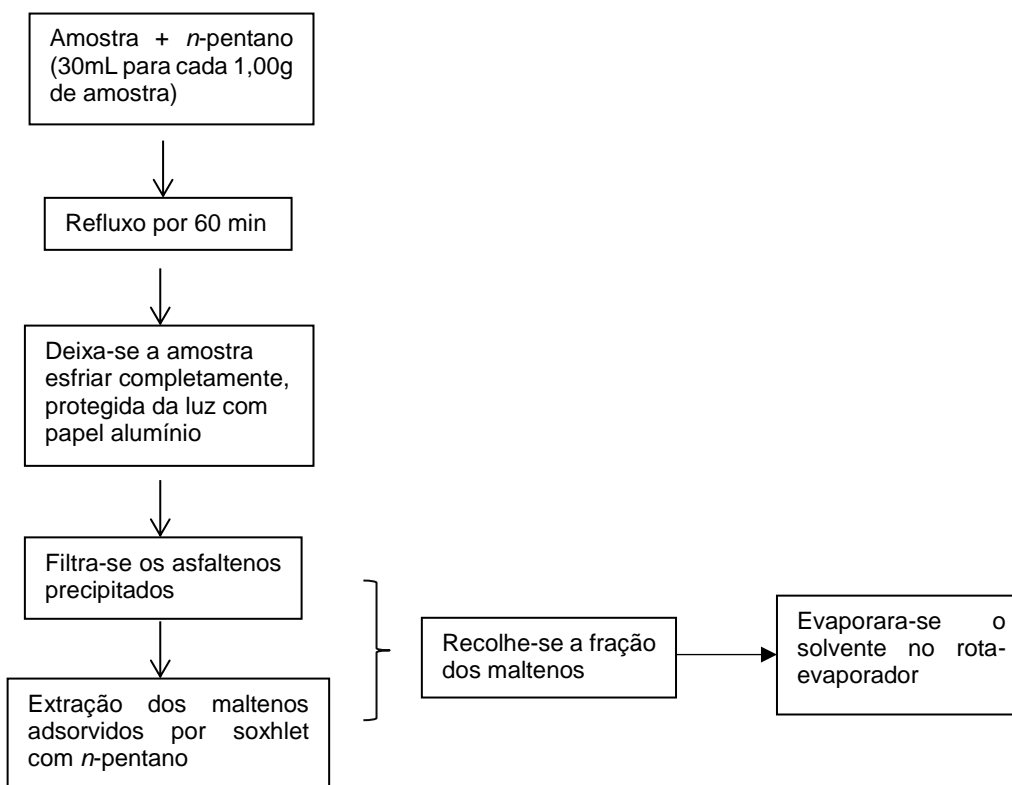
Penetração Retida	0,67	0,63	0,67
Aumento Ponto de Amolecimento °C	5,8	4,1	4,6
Razão De Viscosidade	3,12	1,93	2,35
RTFOT – Balanço De Massa (%)	(+) 0,027	(+) 0,0192	(-) 0,1259

Os reagentes empregados na reação foram iodometano (99% CH<sub>3</sub>I), iodometano enriquecido com <sup>13</sup>C (99% <sup>13</sup>C, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I), tetrafluoroborato de prata (98% AgBF<sub>4</sub>), 1,2-dicloroetano anidro (99,8% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), todos da marca Sigma Aldrich (St. Louis, USA) e *n*-hexano (95% C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) da marca Tédia (Rio de Janeiro, BR). Os reagentes empregados na análise de RMN foram clorofórmio-*d* (99,8% D, CDCl<sub>3</sub>), acetonitrila-*d*<sub>3</sub> (99,96% D, CD<sub>3</sub>CN) e o acetilacetato de cromo III (97% Cr(acac)<sub>3</sub>), todos da marca Sigma Aldrich (St. Louis, USA). Para a análise de ESI-FT-ICR MS foram utilizados metanol (99,9% CH<sub>3</sub>OH) e ácido fórmico (99% CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) da marca Sigma Aldrich (St. Louis, USA) e tolueno (98% C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) da marca Vetec (Rio de Janeiro, BR). Para o procedimento de extração foram utilizados diclorometano (DCM, 100 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) da marca Êxodo Científica (São Paulo, BR), acetona (ACE, 99,5% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) e ácido clorídrico concentrado (HCl, 37% HCl) da marca Proquímios (Rio de Janeiro, BR), acetonitrila (ACN, 99,5% CH<sub>3</sub>CN) e metanol (MeOH, 99,8% CH<sub>3</sub>OH) da marca Dinâmica (São Paulo, BR), tolueno (TOL, 99,9% C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) e nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>, <100%) da marca Sigma Aldrich (St. Louis, USA). Todos os reagentes foram utilizados como recebido. Os cartuchos de SPE utilizados foram Strata® SCX da marca Phenomenex (California, USA) contendo 2g de sílica ligada a ácido benzeno sulfônico, com capacidade de troca iônica de 1 meq/g.

### 3.2 EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO DOS MALTENOS

A extração dos maltenos das amostras de CAP foi realizada de acordo com a norma ASTM D6560-00, demonstrada na **Figura 27**.<sup>79</sup> Entretanto, com o intuito de remover também as resinas, foi utilizado o *n*-pentano ao invés do *n*-heptano, como

descreve a norma. Os maltenos extraídos dos seus respectivos CAPs foram denominados: MALTENO CAP 1, MALTENO CAP 2 e MALTENO CAP 3.



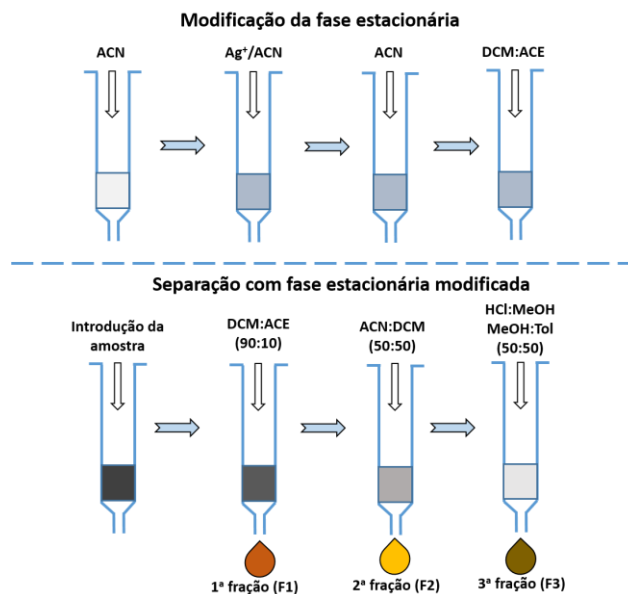
**Figura 27.** Fluxograma experimental da extração da fração dos maltenos.<sup>79</sup>

### 3.3 EXTRAÇÃO POR FASE SÓLIDA

A extração das frações sulfuradas foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Lobodin *et al.* (2015).<sup>60</sup> A **Figura 28** mostra o procedimento de extração, que é dividido em 2 etapas: modificação da fase estacionária e extração das frações sulfuradas. Na primeira etapa a fase estacionária é condicionada com 10 mL de ACN, tratada com 6 mL de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  (nitrato de prata) em ACN na concentração de  $30 \text{ mg mL}^{-1}$ , e lavada com 20 mL de ACN para remover os cátions  $\text{Ag}^+$  que não foram ligados. Assim, a fase estacionária é modificada para a forma  $\text{Ag}^+$ -SCX, permanecendo com a mesma capacidade de troca iônica original. A modificação da fase estacionária é feita para aumentar a seletividade da extração dos compostos sulfurados, já que os cátions  $\text{Ag}^+$  interagem fortemente com os mesmos. Após a

modificação dos cartuchos, os mesmos foram cobertos por folha de alumínio e guardados sob refrigeração por um período não superior a 7 dias.

A segunda etapa é a extração das frações sulfuradas. A massa de amostra que será inserida deve ser calculada considerando o percentual de enxofre da amostra e a capacidade de troca iônica da fase estacionária do cartucho de SPE, não devendo a quantidade de enxofre ultrapassar a capacidade de troca iônica. A massa de amostra utilizada no fracionamento continha 5 mg de enxofre. As amostras utilizadas possuíam alta viscosidade, por isso as mesmas foram previamente diluídas em 2 mL de DCM. Antes da inserção da amostra, a fase estacionária foi condicionada com 12 mL de DCM:ACE (90:10), e em seguida a amostra foi inserida. Após eluição da amostra, a primeira fração (F1), composta pelos sulfurados não reativos, foi extraída com 36 mL de DCM:ACE (90:10). A segunda fração (F2), composta pelos sulfurados reativos, foi extraída com 36 mL de ACN:DCM (50:50). A terceira fração (F3) é composta pelas mercaptanas, que ficam retidas na fase estacionária. A F3 foi extraída com 12 mL de HCl:MeOH (50:50), seguido da eluição de 24 mL de TOL:MeOH (50:50). Este procedimento é feito 2 vezes e finalizado com eluição de 12 mL de TOL. A composição de solventes da F3 forma um sistema de 2 fases, uma orgânica e outra inorgânica. A fase orgânica é separada por funil de decantação e seca com uma porção de sulfato de sódio anidro. Após alguns minutos em contato com o sulfato de sódio, a F3 é separada por filtração simples. Após as extrações, as frações obtidas (F1, F2 e F3) foram recolhidas em balão de fundo redondo e o solvente foi eliminado por evaporador rotatório. Após secarem completamente, as amostras foram cobertas por folha de alumínio. O procedimento de extração foi aplicado nas 3 amostras de CAP gerando um conjunto de 9 frações, sendo 3 frações de cada CAP.



**Figura 28.** (A) Modificação da fase estacionária e condicionamento dos cartuchos de SCX. (b) Procedimento de extração das frações sulfuradas.<sup>60</sup>

### 3.4 REAÇÃO DE METILAÇÃO

A reação de metilação foi feita com as amostras de CAP, suas frações de maltenos, suas frações separadas por SPE (F1, F2 e F3) e em dois padrões sulfurados, que foram o dibenzotiofeno e o difenilsufeto. Foram testadas duas metodologias de metilação, uma proposta por Green *et al.* (1994) e outra proposta por Joramillo *et al.* (2004) as quais foram denominadas metodologias 1 e 2, respectivamente, e serão descritas detalhadamente nos tópicos abaixo.<sup>68,69</sup>

#### 3.4.1 METILAÇÃO DOS PADRÕES SULFURADOS

Para efeito de comparação entre metodologias, foram feitas reações utilizando a metodologia 1 e 2.<sup>68,69</sup> Os padrões utilizados foram o dibenzotiofeno e o difenilsulfeto, por serem compostos comumente presentes em frações pesadas de petróleo. A diferença entre as duas metodologias está basicamente na proporção entre os reagentes e o tempo reacional. Além disso, na metodologia 2 o iodometado é adicionado na forma de solução, enquanto na metodologia 1 ele é adicionado na forma concentrada.

Conforme a metodologia 1, pesou-se uma massa de amostra contendo 0,91 mmol de enxofre em um balão, que foi dissolvida em aproximadamente 5,0 mL de 1,2 - dicloroetano anidro. Sob agitação e atmosfera de nitrogênio, adicionou-se 1,8 mmol de iodometano. Em seguida adicionou-se lentamente 1,8 mmol de tetrafluoroborato de prata ( $\text{AgBF}_4$ ) dissolvido em 3,0 mL de 1,2 - dicloroetano e deixou-se a reação ocorrer por 12h. Após o término da reação, a mistura foi centrifugada para separar o precipitado de iodeto de prata ( $\text{AgI}$ ) formado na reação. O líquido sobrenadante foi separado e o solvente foi evaporado em um evaporador rotatório. Secou-se a amostra em temperatura ambiente.

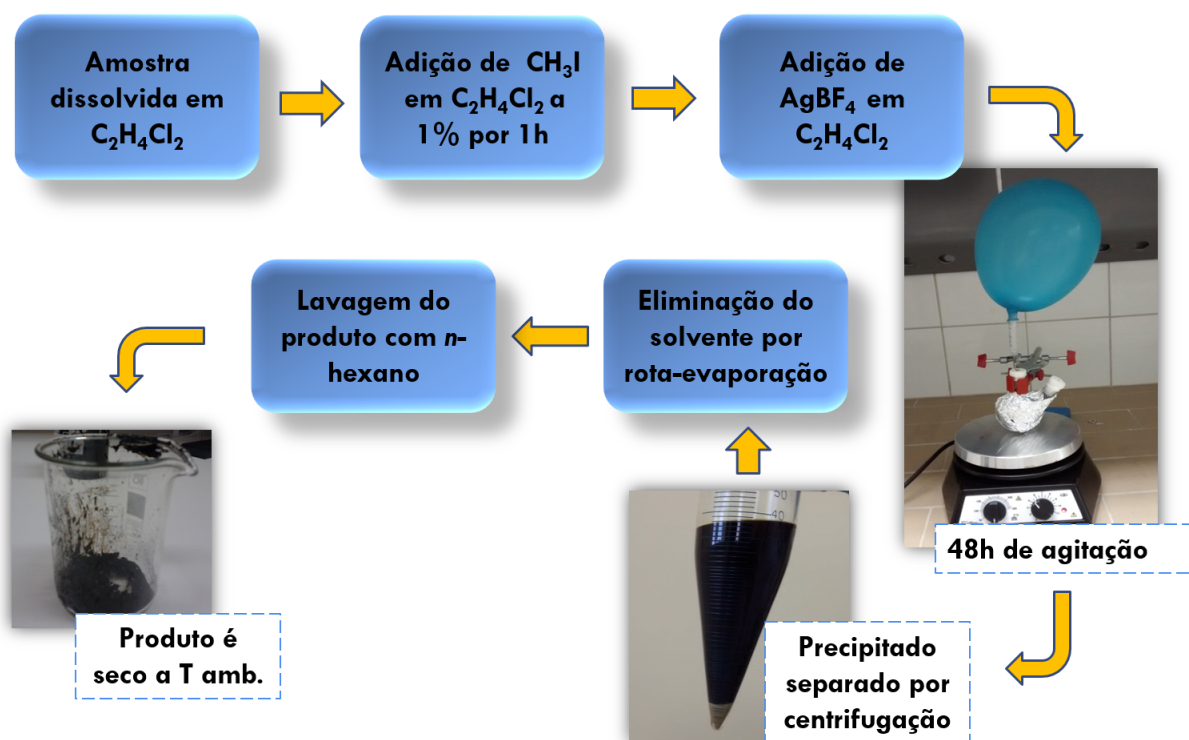
A metodologia 2 é semelhante à anterior, diferenciando-se basicamente pela proporção dos reagentes, o modo de adição do iodometano e o tempo reacional. Resumidamente, uma massa da amostra contendo 1,3 mmol de enxofre foi pesada e dissolvida em aproximadamente 5,0 mL de 1,2 - dicloroetano anidro. Sob agitação e atmosfera de nitrogênio, adicionaram-se gota a gota, 1,5 mmol de iodometano na forma de uma solução a 1% (m/v) em dicloroetano, durante aproximadamente 1h. Em seguida adicionou-se lentamente uma solução de 1,3 mmol de tetrafluoroborato de prata ( $\text{AgBF}_4$ ) em 3,0 mL de dicloroetano. Deixou-se a reação ocorrer por 20h, sob agitação e atmosfera de nitrogênio. A mistura foi então centrifugada para separar o precipitado de iodeto de prata ( $\text{AgI}$ ) formado na reação. O líquido sobrenadante foi separado e o solvente evaporado em evaporador rotatório. O produto obtido foi lavado com cinco porções de *n*-hexano, para retirar os compostos que não reagiram, e deixado no balão até secar completamente.<sup>69</sup>

### 3.4.2 METILAÇÃO DAS AMOSTRAS

As reações de metilação das amostras de CAP, maltenos e frações foram realizadas de acordo com a metodologia 2, com as seguintes modificações: aumento do tempo reacional de 20h para 48h e a redução da massa de amostra a ser pesada, sendo equivalente a uma massa que contenha a quantidade de 0,65 mmol de enxofre.

Para as análises de RMN de  $^{13}\text{C}$ , seguiu-se a mesma metodologia de metilação aplicada para as análises de ESI(+), porém utilizou-se o iodometano enriquecido

isotopicamente com  $^{13}\text{C}$  (99%  $^{13}\text{C}$ ). O intuito de utilizar este reagente é aumentar a sensibilidade da detecção para o núcleo de  $^{13}\text{C}$  metilas que foram adicionadas na reação. Assim, após a metilação, os sinais das metilas irão se destacar em relação aos sinais dos outros componentes na amostra, que estão em maior proporção. A **Figura 29** apresenta de forma simplificada o esquema experimental de metodologia adaptada utilizada.



**Figura 29.** Esquema experimental da metodologia de reação de metilação adaptada para o CAP.<sup>69</sup>

### 3.5 ANÁLISES DE ESI(+) FT-ICR MS

As análises de ESI(+) FT-ICR MS foram feitas no espectrômetro de massas Solarix 9.4T (Bruker Daltonics, Bremen, Germany) operando numa faixa de aquisição de íon na célula de ICR em  $m/z$  200 - 2000. As amostras foram diluídas a uma concentração de  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  em uma solução de tolueno: metanol (50:50 v/v) adicionada de 0,1% de ácido fórmico. A solução resultante foi infundida diretamente na fonte de ESI a um fluxo de  $20 \mu\text{L min}^{-1}$ . As condições de operação da fonte de ESI

(+) foram: pressão do gás nebulizador a 2.0 bar; voltagem do capilar a 2.8 kV e temperatura de transferência de íon de 180°C. As condições de aquisição foram: tempo de acumulação de íon e o tempo de voo (TOF) no hexapolo foram de 0.20 s e 1.0 ms, respectivamente. Cada espectro foi adquirido com acumulação de 200 scans de sinais transientes no domínio de tempo de 4M (mega point). O equipamento foi externamente calibrado a partir de uma solução de arginina na concentração de 0,05 mg mL<sup>-1</sup>.<sup>46</sup>

Os espectros obtidos foram analisados e processados nos softwares Composer® (Sierra Analytics, Pasadena, CA, USA) e Xcalibur 2.2 (Thermo Fisher Scientific). Para melhor visualização e interpretação dos dados, foram gerados gráficos de distribuição relativa das classes, distribuição relativa das classes em função do DBE (double-bond equivalent) e DBE em função do número de carbonos. O nível de insaturação de cada composto pode ser diretamente deduzido a partir do seu DBE, de acordo com a equação abaixo:

$$\text{DBE} = \text{C} - \text{H} / 2 + \text{N} / 2 + 1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde C, H e N corresponde aos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente, na fórmula molecular.<sup>46</sup>

### 3.6 ANÁLISE DE RMN

As análises de RMN foram realizadas em um espectrômetro Varian de 400 MHz, utilizando sonda de 5.0 mm BroadBand <sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F/X à 25°C. Para as análises de RMN de <sup>13</sup>C a massas pesadas foram 20,0 mg para os padrões sulfurados e 200 mg para o CAP. Para as amostras não metiladas o solvente utilizado foi o clorofórmio - *d*, e para as amostras metiladas o solvente foi uma mistura (1:2) de acetonitrila - *d*<sub>3</sub> e clorofórmio - *d*. Para as análises do CAP metilado e não metilado, foi utilizado ainda um agente de relaxação (Cr(acac)<sub>3</sub>) na concentração de 0,05 mol/L. O efeito nuclear *Overhauser* foi suprimido durante a operação do espectrômetro, onde o desacoplador do próton foi desligado durante o período de aquisição. A análise dos espectros foi realizada utilizando o software MestreNova, aplicando correção de fase e linha de

base manualmente. Os parâmetros utilizados nas análises estão descritos na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Parâmetros das análises de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

Parâmetros experimentais	Padrões	CAP
Nº de scans	1000	15000
Pulso	90°	90°
Delay	3s	7s
Temperatura	25°C	25°C

### 3.6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS POR RMN

Para identificar a estrutura dos compostos sulfurados foram analisados os valores de deslocamento químico ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}$  do grupo metílico adicionado na reação, utilizando os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Em seguida esses valores foram comparados com os valores de deslocamento químico dos diferentes tipos de compostos sulfurados encontrados na literatura. A **Tabela 4** apresenta os diversos tipos de compostos sulfurados na forma de sais de tetrafluoroborato ( $\text{S}^+\text{BF}_4^-$ ) correlacionados aos respectivos deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  das metilas ligadas ao átomo de enxofre.<sup>68,69</sup>

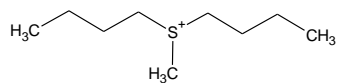
**Tabela 4.** Deslocamento químico de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para metila adicionada correlacionados aos tipos de compostos sulfurados.<sup>68,69</sup>

Estrutura (cátion)	Deslocamento químico de $^1\text{H}$ (ppm)	Deslocamento químico de $^{13}\text{C}$ (ppm)
<p>1)</p>	2,7	21,1

2)

2,7

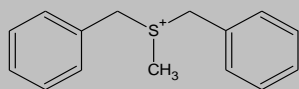
22,8



3)

2,5

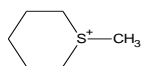
21,8



4)

2,8

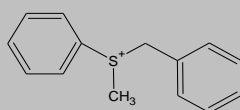
22,3



5)

3,1

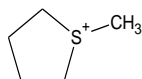
25,4



6)

2,7

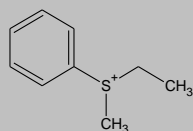
26,0



7)

3,2

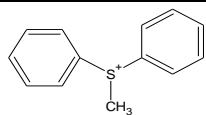
26,2



8)

3,6

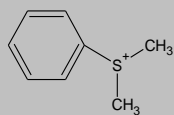
28,5



9)

3,2

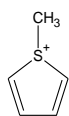
29,4



10)

3,2

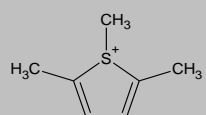
28,4



11)

-

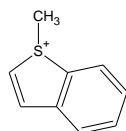
27,1



12)

3,2

31,8

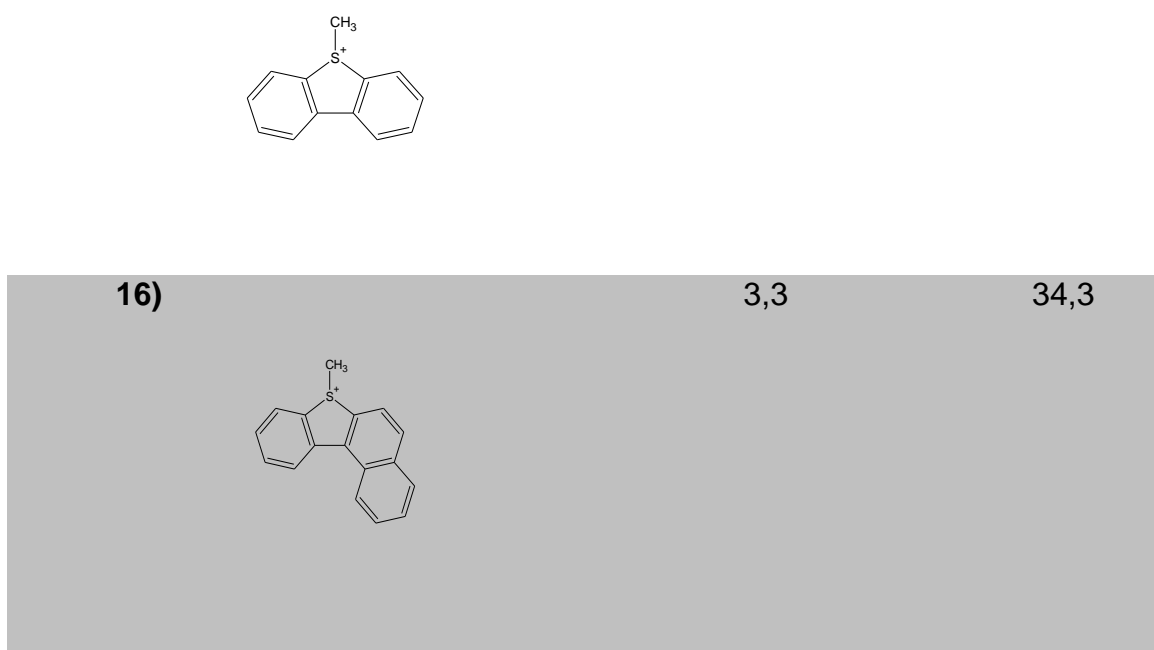
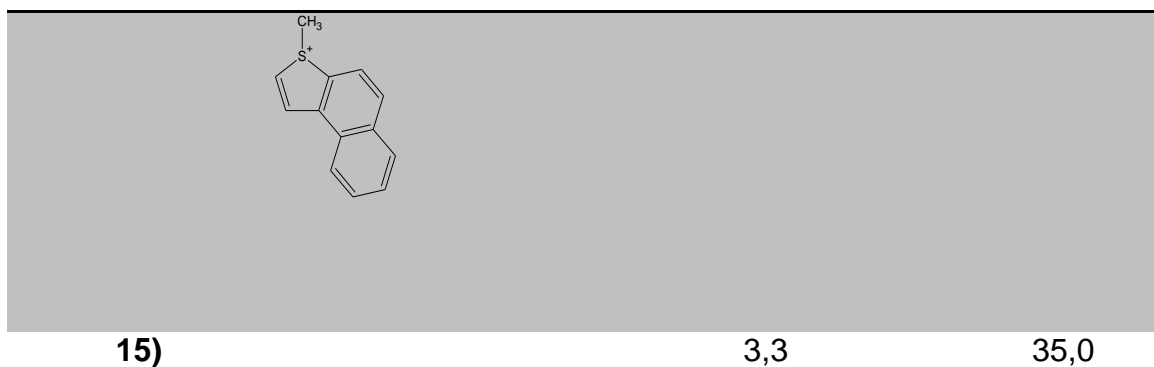


14)

3,3

31,3">

---

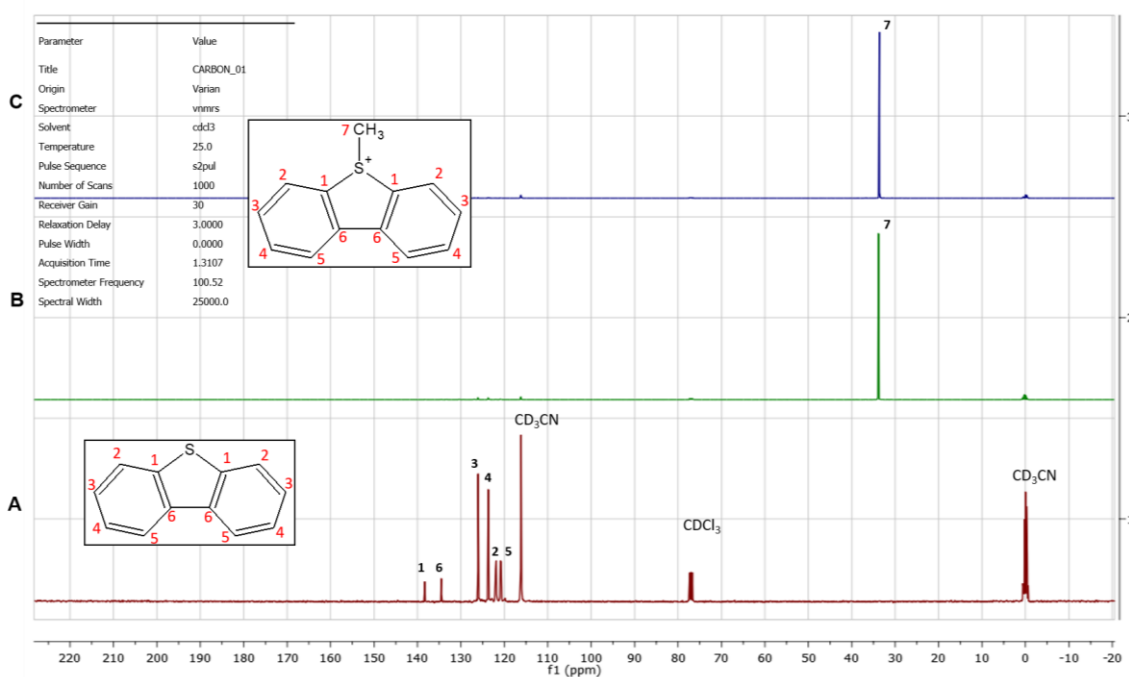


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

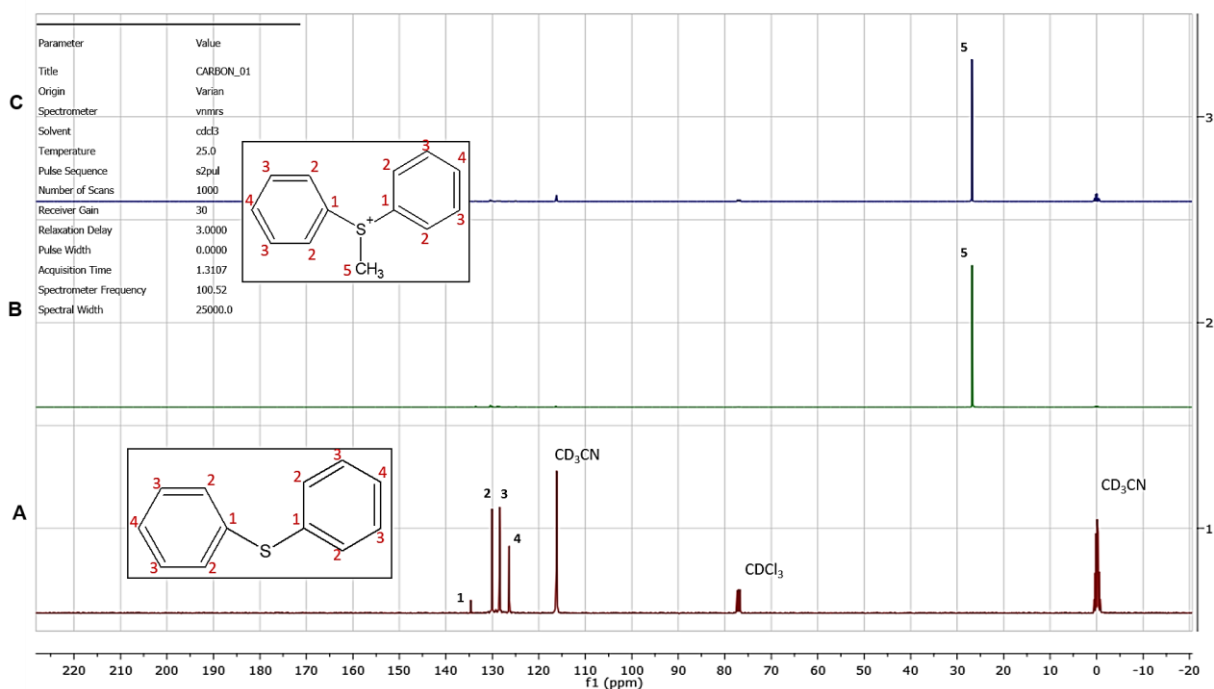
### 4.1 METILAÇÃO DOS PADRÕES SULFURADOS

Para avaliar a eficiência das metodologias de metilação, as mesmas foram aplicadas em dois padrões sulfurados, que foram o dibenzotiofeno e o difenilsulfeto, e os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos padrões antes e após às reações de metilação foram comparados. **Figuras 30 e 31** apresentam os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ambos os padrões antes e após as metilações. Nota-se pela comparação entre os espectros dos padrões metilados, que ambas as metodologias foram eficientes, não apresentando diferenças significativa entre os resultados das mesmas.

Ao comparar os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , nota-se o surgimento de sinais bem intensos em aproximadamente 34,0 e 27,0 ppm para o dibenzotiofeno (**Fig. 30**) e difenilsulfeto (**Fig. 31**), respectivamente. Estes sinais correspondem às metilas adicionadas ao núcleo de enxofre de cada composto. Além disso, percebe-se que os sinais de  $^{13}\text{C}$  das moléculas aparecem no espectro do composto metilado (110 a 140 ppm), porém em intensidade muito menor. Isto se deve a entrada da metila marcada com  $^{13}\text{C}$  na molécula através da metilação. Como a reação foi feita com iodometano enriquecido isotopicamente com  $^{13}\text{C}$ , o sinal dessa metila se destaca em relação aos outros sinais da molécula, fazendo com que estes diminuam significativamente. Os valores de deslocamento químico observados são similares aos valores para esses compostos de números 8 e 14 apresentados na **Tabela 4**. Isso confirma que ambas as metodologias da reação foram eficientes para a metilação desses compostos.



**Figura 30.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do dibenzotiofeno não metilado (A), metilado pela metodologia 1 (B) e metilado pela metodologia 2 (C).



**Figura 31.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do Difenilsulfeto não metilado (A), metilado pela metodologia 1 (B) e metilado pela metodologia 2 (C).

## 4.2 METILAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CAP, MALTENOS E FRAÇÕES SULFURADAS

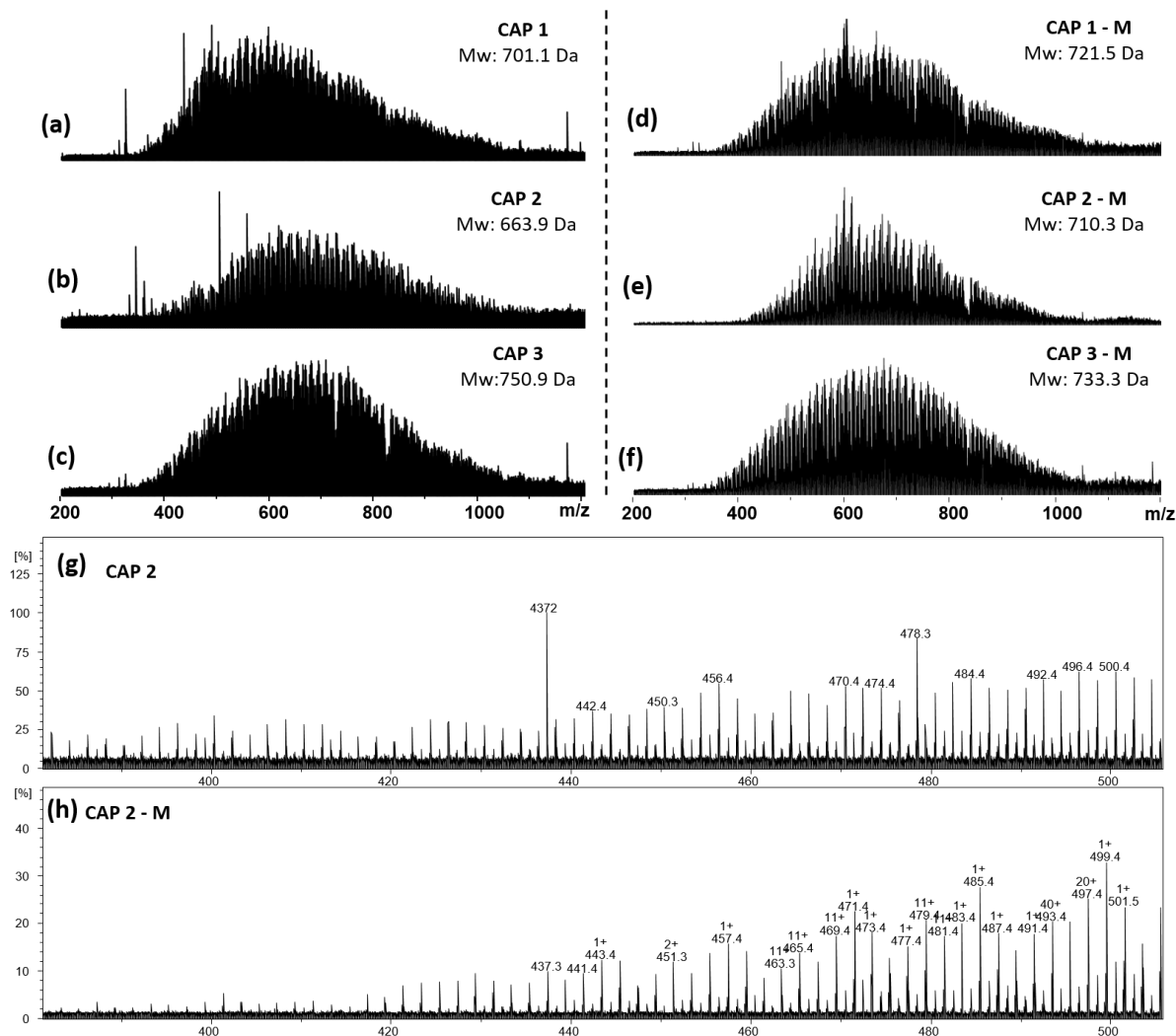
Como já discutido anteriormente, ambas as metodologias se mostraram eficientes para os compostos sulfurados testados. Porém, ao testar as metodologias nas amostras de CAP, a metodologia 2 foi a que gerou melhores resultados. Um aspecto importante desta metodologia é o agente de derivatização ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) foi adicionado lentamente e na forma de solução a 1%, diferente da metodologia 1, onde a adição foi realizada de uma só vez e na forma concentrada do reagente. Este fato tem influência positiva na eficiência da reação, pois utilizando uma solução diluída, a quantidade de solvente na reação foi maior, contribuindo para maior mobilidade dos compostos em solução, que permite um contato mais efetivo entre o nucleófilo (enxofre) e o substrato ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), e conseqüentemente, aumenta o rendimento da reação. Além disso, devido à alta complexidade das amostras de CAP, foram feitas adaptações na metodologia na tentativa de melhorar a eficácia da reação. Assim, a melhor condição experimental obtida foi: tempo reacional de 48h e a redução da

massa de amostra a ser pesada, sendo equivalente a uma massa que contenha a quantidade de 0,65 mmol de enxofre.

### 4.3 ANÁLISES DE ESI(+)-FT ICR MS

#### 4.3.1 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE CAP E MALTENOS

As **Fig. 32** e **33** mostram os espectros de ESI(+) FT-ICR MS dos CAPs e suas frações de maltenos, respectivamente, antes e após a reação de metilação. Para as amostras de CAP não metilada (**Fig. 32a-c**), os valores de distribuição de massa molecular média ( $M_w$ ) variaram em 87 Da ( $M_w = 664$  a 751 Da), enquanto para as amostras metiladas (**Fig. 32d-f**), essa variação foi de apenas 23 Da ( $M_w = 710$  a 733 Da). Essa menor variação do  $M_w$  observado entre as amostras de CAP metiladas é devido a reação de metilação, que favorece a ionização seletiva da classe de compostos derivados do enxofre. É evidente que, após esse processo, as amostras de CAPs 1-3M (**Fig. 32d-f**) apresentaram uma melhor eficiência de ionização, aumentando a relação sinal-ruído, e conseqüente, a amplitude de detecção compostos sulfurados ( $m/z$  300-1100). Esse comportamento é evidenciado principalmente na amostra de CAP 2-M, a qual é rica em enxofre total (5 %(m/m), **Tabela 2**), o que provoca uma maior variação do  $M_w$  observado entre as amostras de CAP 2 e CAP 2-M (46 Da, 664 → 710 Da, **Fig. 32b** e **32e**, respectivamente). Desse modo, após serem submetidos à reação de metilação, os compostos sulfurados adquirem carga positiva, e diminuindo o efeito da supressão iônica, ocasionado pela competição entre compostos de menor valor de pK<sub>b</sub>, como compostos de piridina e seus análogos, e os compostos sulfurados durante o processo de ionização.<sup>52</sup> Nota-se também no espectro da amostra CAP 2-M um deslocamento da gaussiana, ocasionada pela contribuição da massa da metila que foi adicionada na reação de metilação, que pode ser observado na expansão apresentada na **Fig. 32g-h**.

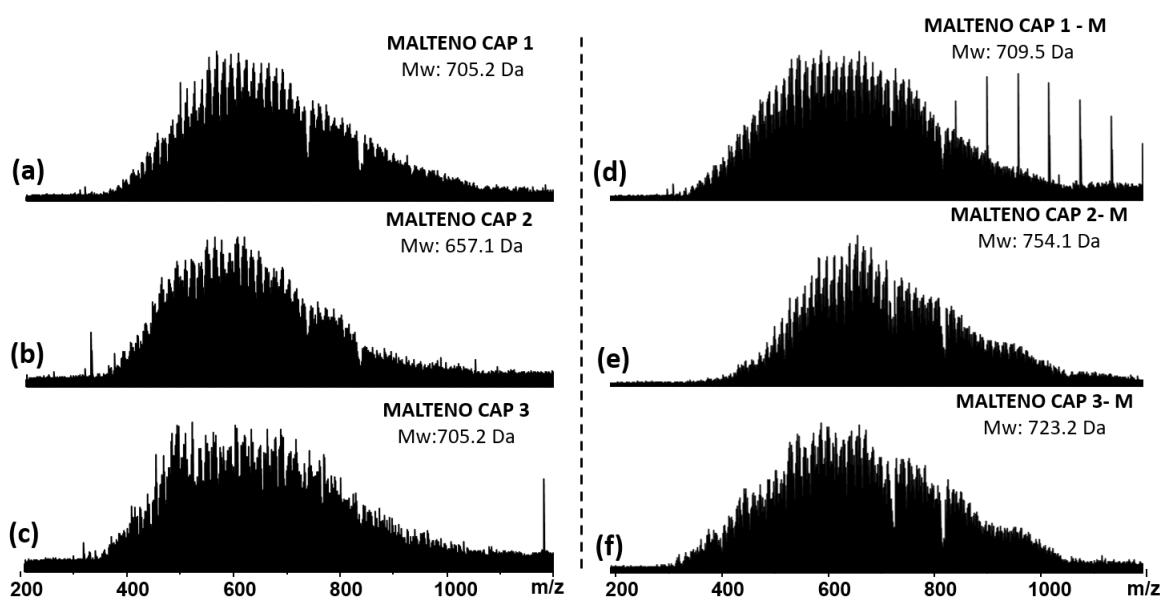


**Figura 32.** Espectros de massa ESI(+) FT-ICR MS dos CAPs antes (a-c) e após a reação de metilação (d-f). Expansão dos espectros de massa do CAP 2 antes (g) e após a metilação (h).

Quando se comparam os espectros de ESI(+) FT-ICR MS das amostras de maltenos (**Fig. 33**), nota-se que após a metilação, houve um aumento dos valores de  $M_w$  para todas as amostras (de 657-705 Da, **Fig. 33a-c**, para 710-754 Da, **Fig. 33d-f**). Observa-se que o deslocamento dos valores de  $M_w$  entre as amostras metiladas (MALTENO CAP 1-M (710 Da) < MALTENO CAP 3-M (723 Da) < MALTENO CAP 2-M (754 Da)), condiz com o teor de enxofre total, como mostrado na **Tabela 2** (S total: 0.64 < 0.90 < 5.02 9 % (m/m), respectivamente).

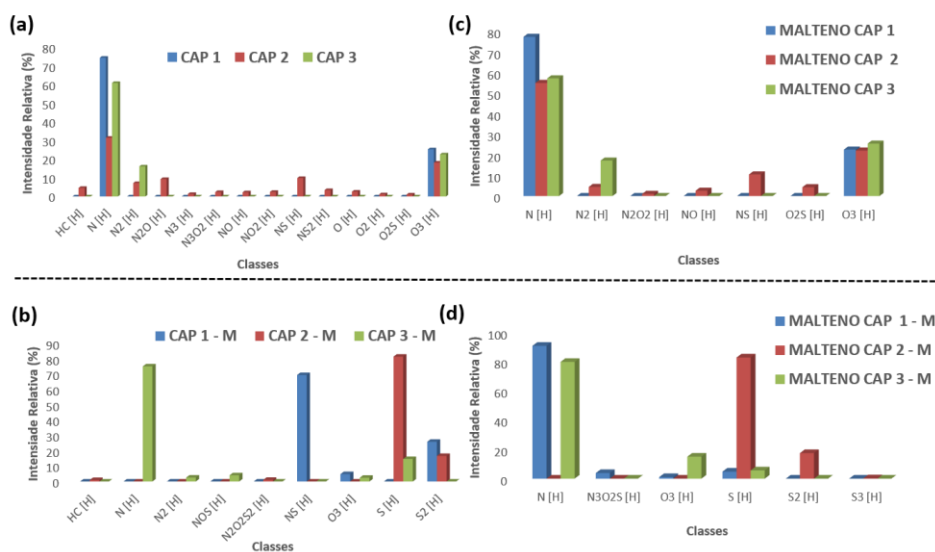
É importante ressaltar que nos maltenos estão concentrados os compostos aromáticos, pois as resinas e asfaltenos foram precipitados na extração dos mesmos.<sup>4,27</sup> Assim, por ser uma fração menos complexa que o CAP original, é provável que a reação de metilação ocorra mais facilmente nessa matriz,

possibilitando a identificação de uma maior quantidade de compostos sulfurados e com maior valor de  $M_w$ . Isso pode ser evidenciado no malteno do CAP 2 (**Fig. 33b**), onde é perceptível que, após a metilação, houve um deslocamento do perfil gaussiano, passando os valores de  $M_w$  de 657 para 754 Da (**Fig. 33b e 33e**).



**Figura 33.** Espectro de massa de ESI(+)-FT-ICR MS dos maltenos antes (a-c) e após a reação de metilação (d-f).

A distribuição relativa de classes heteroatômicas detectadas nos CAPs e maltenos está ilustrada na **Figura 34**. Nota-se que as amostras de CAPs e maltenos antes da metilação (**Fig. 34a e 34c**, respectivamente) apresentam as classes  $N_1[H]$ ,  $O_3[H]$ , e  $N_2[H]$  em maior abundância. Após a metilação, as classes sulfuradas passaram a ser detectadas em maior intensidade, destacando nas amostras de CAPs (**Fig. 34d**), as seguintes classes:  $NS[H]$  e  $S_2[H]$  para CAP 1-M;  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  para CAP 2-M; e  $S_1[H]$  para a CAP 3-M. Para os maltenos (**Fig. 34d**), as classes encontradas foram:  $N_3O_2S[H]$  e  $S_1[H]$  para MALTENO CAP 1-M;  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  para MALTENO CAP 2-M; e  $S_1[H]$  para MALTENO CAP 3-M. Observa-se que a amostra CAP 2 e MALTENO CAP 2, após a metilação, apresentam uma maior abundância da classe  $S_1[H]$  em comparação com as demais amostras, corroborando com os dados descritos na **Tabela 2**. Por outro lado, para as amostras CAP 3-M, MALTENO CAP 1-M e MALTENO CAP 3-M, a classe nitrogenada foi a mais abundante, mesmo após metilação.

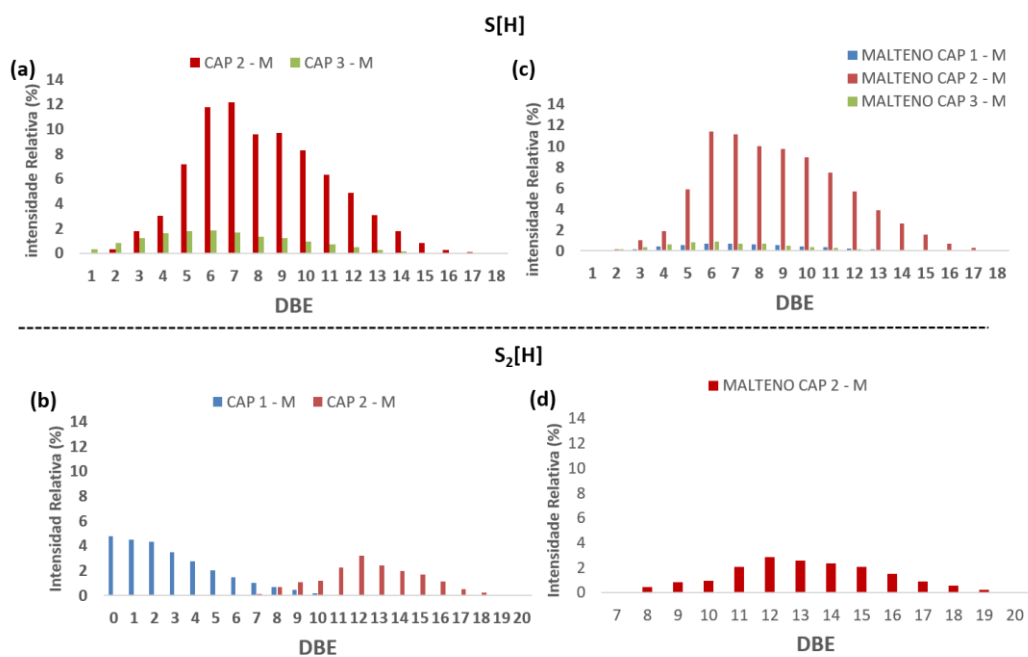


**Figura 34.** Distribuição da abundância relativa das classes heteroatômicas dos CAPs e maltenos antes (a,c) a após reação de metilação (b,d).

A **Figura 35** mostra a distribuição relativa das classes  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  em função do DBE dos CAPs e maltenos metilados. Para a amostra de CAP 2 e sua respectiva fração de malteno, a classe  $S_1[H]$  (**Fig. 35a** e **34c**) apresenta uma maior distribuição de DBE (2-17), sendo o máximo centrado em DBE=6-7. As demais amostras apresentam menor intensidade dessa classe e amplitude de distribuição de DBE variando de 1 a 14, com exceção da amostra CAP 1-M (**Fig. 35a**), onde não foi detectado a presença da classe  $S_1[H]$ .

A classe  $S_2[H]$  (**Fig. 35b** e **35d**) foi detectada nas amostras CAP 1-M, CAP 2-M (**Fig. 35b**) e MALTENO CAP 2-M (**Fig. 35d**). Nota-se que a distribuição de DBE para as amostras CAP 2-M e sua respectiva fração de malteno é idêntica, variando de 8 a 18 com o máximo centrado em DBE=12. Portanto, uma maior abundância de compostos sulfurados de caráter aromático, como derivados de benzo e dibenzotiofenos, são detectados. Já a amostra CAP 1-M (**Fig. 35b**) observou-se compostos de maior natureza alifática com distribuição de DBE de 0 a 10, com abundância máxima centrada em 0-2, sendo um indicativo da presença de dissulfetos alifáticos saturados (DBE=0), e dissulfetos em estruturas naftênicas com 1 a 2 anéis (DBE=1-2). Em geral, é importante destacar que na amostra de CAP 1 foi possível encontrar uma diferença no perfil químico dos compostos sulfurados detectados. Esse

comportamento pode ser explicado pelo fato de dela se diferir das outras em termos de teor de SARA (**Tabela 2**). Assim, pode-se inferir que para esta amostra, a distribuição dos compostos sulfurados se difere entre as frações de aromáticos (maltenos), asfaltenos e resinas (cimento asfáltico).

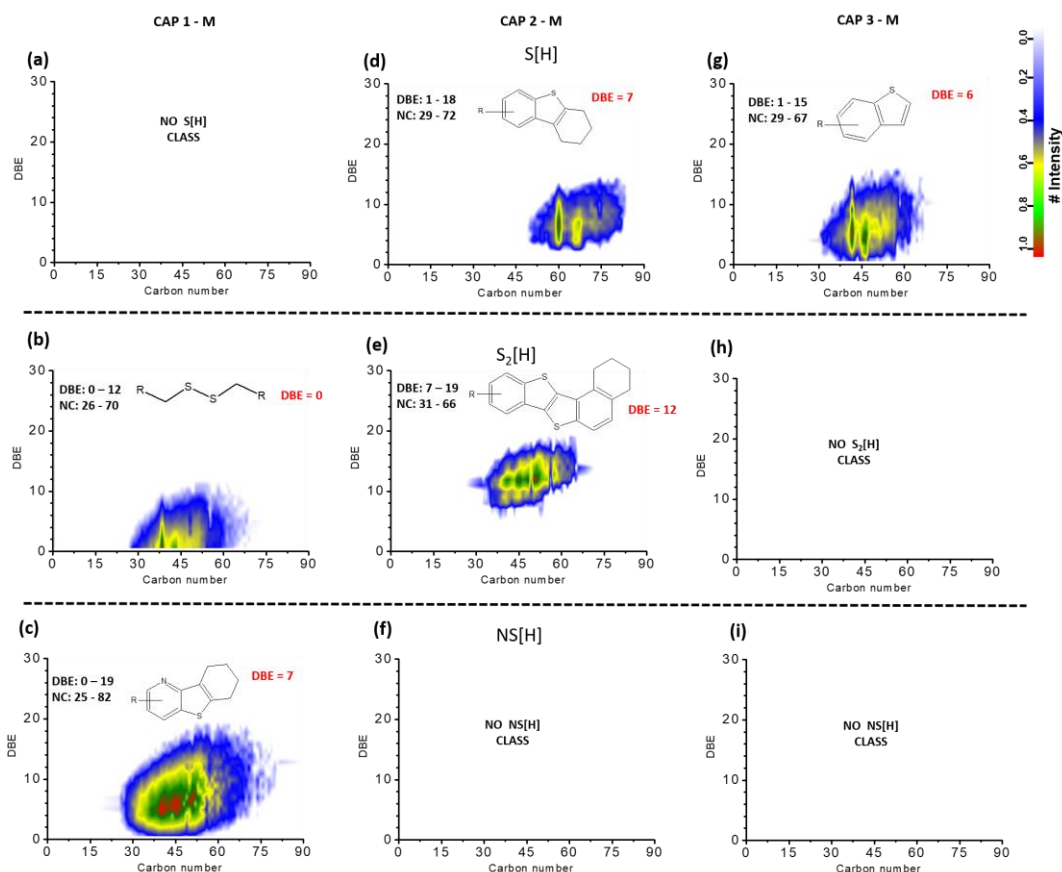


**Figura 35.** Distribuição relativa das classes S<sub>1</sub>[H] e S<sub>2</sub>[H] em função do DBE para as amostras de CAPs (a,b) e maltenos (c,d) metilados e não-metilados, respectivamente.

Os gráficos de DBE em função do número de carbonos das amostras de CAPs metiladas estão apresentados na **Figura 36** para as classes S<sub>1</sub>[H] (**Fig. 36a,d,g**), S<sub>2</sub>[H] (**Fig. 36b,e,h**) e NS[H] (**Fig. 36c,f,i**). Na amostra de CAP 1, a classe S<sub>2</sub>[H] (**Fig. 36b**) apresentou uma distribuição de compostos na faixa de DBE de 0 a 12 com NC de C<sub>26</sub>-C<sub>70</sub> com abundância centrada em DBE=0 e NC de C<sub>40</sub>, advindos de dissulfetos em cadeia alifática saturada. Já para a classe NS[H] (**Fig. 36c**), os compostos detectados para a mesma amostra (CAP-1) apresentaram uma distribuição de DBE de 0-19 e NC de C<sub>25</sub>-C<sub>82</sub> com distribuição máxima centrada em DBE=7 e NC de C<sub>45</sub>. Estas espécies correspondem a anéis saturados e/ou aromáticos condensados contendo átomos de N e S em sua estrutura, como derivados de piridina e tiofenos. Já a classe S<sub>1</sub>[H] (**Fig.36a**) não foi detectada para a amostra CAP 1.

Em relação à amostra CAP 2 (**Fig. 36d-f**), a classe  $S_1[H]$  (**Fig. 36d**) apresentou distribuição de compostos de DBE 1-18 e NC de  $C_{29}$ - $C_{72}$  com máximo centrado em DBE=7 e NC de  $C_{60}$ , que corresponde a um benzotiofeno com anel saturado agregado. Já a classe  $S_2[H]$  (**Fig. 36e**) apresentou uma distribuição de DBE de 7 a 19 com NC de  $C_{31}$ - $C_{66}$ , com maior intensidade em espécies de DBE=12 e NC de  $C_{50}$ , advindos de benzotiofenos condensados com anel saturado agregado em sua estrutura.<sup>80</sup> No CAP 3, a classe  $S_1[H]$  (**Fig. 36g**) apresentou um faixa de DBE de 1-15 e NC de  $C_{29}$ - $C_{67}$ , com maior intensidade em DBE=6 e NC de  $C_{43}$ , que atribui-se a benzotiofenos.<sup>51</sup>

Comparando-se a população de espécies detectadas nas 3 amostras, em relação à classe  $S_1[H]$ , as amostras CAP 2 e CAP 3 apresentaram aromaticidade similar, consistindo basicamente em compostos tiofênicos. Porém, na amostra CAP 2, essas espécies concentram-se em valor mais alto de NC ( $C_{60}$ ). Assim, a amostra CAP 2 possui compostos tiofênicos de maior valor de  $M_w$  em relação a amostra CAP 3. Já para a classe  $S_2[H]$ , as espécies encontradas nas amostras CAP 1 e CAP 2 possuem características bem distintas. Para a amostra CAP 1, as espécies em maior intensidade foram dissulfetos de caráter alifático saturado. Por outro lado, a amostra CAP 2 possui em maior concentração espécies de alta aromaticidade, como derivados de benzotiofenos condensados. De maneira geral, como esperado, os compostos sulfurados detectados nas amostras em maior intensidade foram sulfetos, tiofenos e dibenzotiofenos, espécies tipicamente encontradas em derivados de petróleo.<sup>32-34,60</sup>



**Figura 36.** DBE em função do número de carbonos para as classes S[H], S<sub>2</sub>[H] e NS[H] das amostras de CAP 1-M (a-c); CAP 2-M (d-f) e CAP 3-M (g-i). Estruturas de compostos sulfurados propostas estão representadas para os DBEs indicados em vermelho.

### 4.3.2 FRAÇÕES EXTRAÍDAS POR SPE

O procedimento de separação de sulfurados foi aplicado somente nas amostras de CAPs e três frações foram extraídas: F1, F2 e F3. A fração F1 é composta das espécies sulfuradas mais estáveis como tiofenos e dibenzotiofenos (onde o enxofre faz parte do sistema aromático) e os diaril sulfetos (onde o enxofre está ligado diretamente ao anel aromático) como o difenil sulfetos e seus homólogos. A F2 são tióis, sulfetos e dissulfetos, e a F3 corresponde às mercaptanas, que são recuperadas no final do processo pela mistura de ácido acético concentrado e metanol, seguida por outros solventes.<sup>60</sup> A F1 é extraída pela adição de ACE:DCM, enquanto a F2 pela adição da mistura ACN:DCM. A mistura ACE:DCM é menos polar em relação à ACN:DCM. Desse modo, a F1 irá conter compostos mais aromáticos, que são menos polares que os sulfetos que compoem a F2. Já as mercaptanas reagem com a Ag<sup>+</sup>

da fase estacionária, formando sais insolúveis que ficam retidos no cartucho de SPE. Desse modo, para recupera-las, é necessário adicionar a mistura HCL:MeOH, para que esses sais se solubilizem, permitindo assim a extração das mercaptanas.<sup>60</sup>

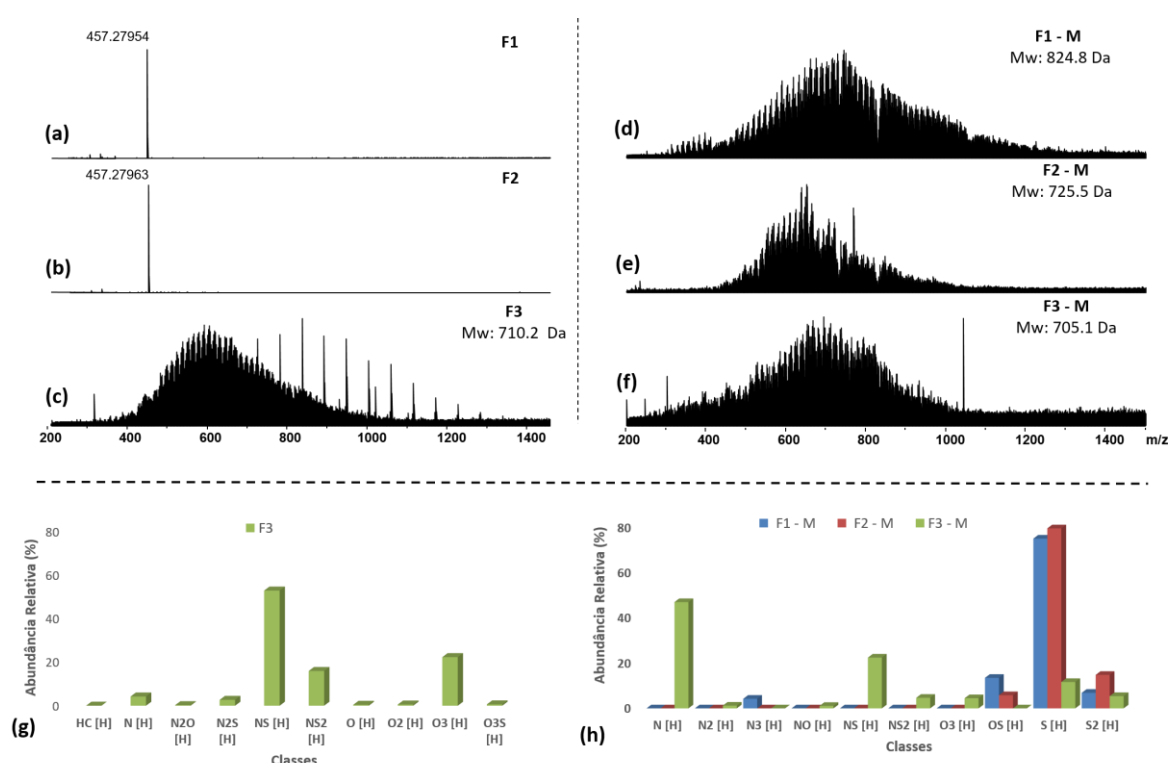
#### 4.3.2.1 CAP 2

A **Figura 37** mostra os espectros de ESI(+) FT-ICR MS das frações F1, F2 e F3, oriundas da amostra do CAP com maior teor de enxofre total, CAP-2, sendo que os gráficos de distribuição de classes são mostrados nas **Fig.37g-h**. Nota-se que as frações F1 (**Fig. 37a**) e F2 (**Fig. 37b**) só foram ionizadas após a reação de metilação (**Figs. 37d e 37e**, respectivamente) por serem as frações com maior abundância de compostos sulfurados. Entretanto, para a F3 (**Fig. 37c**) observa-se que ela não é composta somente por mercaptanas, havendo a ionização, antes da metilação, de espécies pertencentes a classes de compostos de nitrogenadas e oxigenadas. As frações metiladas apresentaram perfil gaussiano com faixa de  $m/z$  200 a 1200, e massa molecular média centrada em 824,8 Da para F1-M, 725,5 Da para F2-M e 705,1 Da para a F3-M.

Se compararmos os valores de  $M_w$  das frações metiladas do CAP 2 (**Fig. 37**) com a sua respectiva amostra original metilada (**Fig. 32e**), percebe-se claramente uma maior amplitude de detecção de compostos variando de  $m/z$  200-1200, no qual para a amostra original sem fracionamento, essa variação foi de  $m/z$  300-1100. Portanto, é evidente que houve uma melhor eficiência de ionização dos compostos sulfurados. De fato, a extração seletiva contribui para a redução do efeito de supressão iônica causada por espécies de menor  $M_w$  bem como por espécies de menor valor de  $pK_b$ . Outra grande vantagem dessa metodologia é a diminuição da complexidade da matriz sobre os compostos de interesse.<sup>52</sup>

Em relação ao gráfico de distribuição de classes (**Fig. 36h**), basicamente cinco classes de compostos sulfurados são agora detectadas após o fracionamento seletivo (S[H], S<sub>2</sub>[H], NS[H], NS<sub>2</sub>[H] OS[H]). Por outro lado, para a fração F3 não metilada e a amostra de CAP-2 M (**Fig. 34**) foram detectados apenas duas (NS[H] e NS<sub>2</sub>[H]) e três (S<sub>1</sub>[H], S<sub>2</sub>[H], e N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>[H]) classes de compostos sulfurados, respectivamente.

Portanto, fica comprovada a seletividade do método de fracionamento na detecção de compostos derivados de enxofre. As proporções das classes  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  encontradas para as amostras F1-M e F2-M corroboram com os resultados obtidos por Lobodin *et al.* (2015), que caracterizaram sulfurados reativos e não reativos em amostras de gasóleo de vácuo.<sup>60</sup>

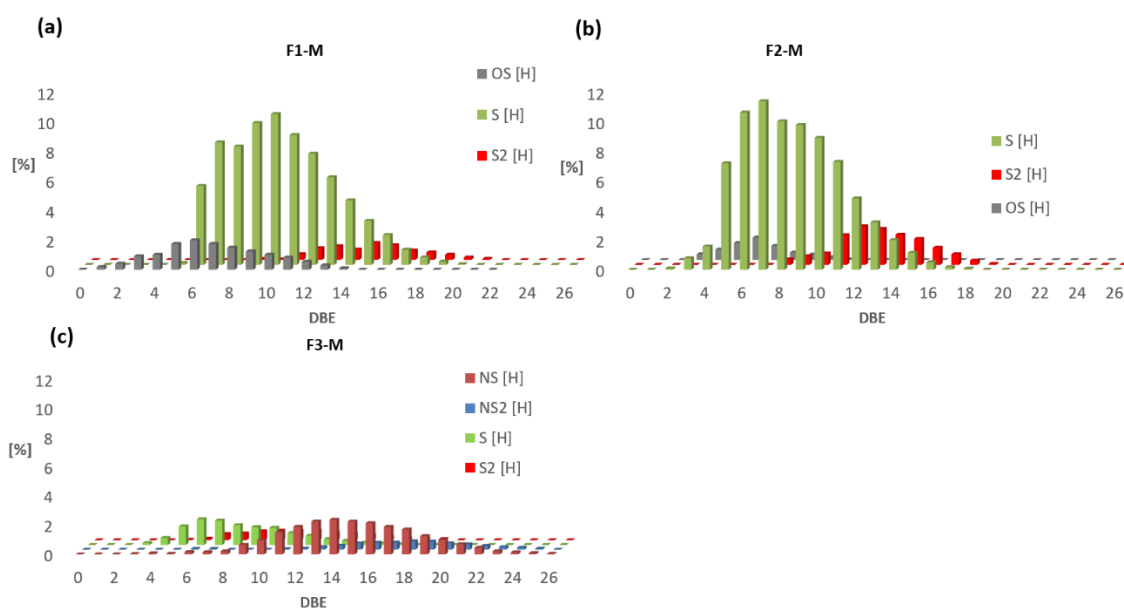


**Figura 37.** Espectros de massas de ESI(+) FT-ICR das frações do CAP 2, antes da metilação (a-c) e após a metilação (d-e). Abaixo o gráfico de distribuição de classes das frações antes (g) e após a metilação (h).

Os gráficos de distribuição relativa das classes sulfuradas em função do DBE para as frações de CAP 2 estão apresentados na **Fig. 38**. Na **Fig. 38a**, observa-se que a faixa de DBE das classes  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  da amostra F1-M possui compostos com abundância máxima de DBE maior ao que é observado para a F2-M (**Fig. 38b**). Este comportamento está de acordo com a metodologia de extração empregada, visto que a fração F1-M é constituída de espécies com maior caráter aromático em relação a fração F2-M.

Nas **Fig. 38a-b** observa-se que para as amostras F1-M e F2-M que as classes sulfuradas em maior abundância foram as classes  $S_1[H]$ ,  $S_2[H]$  e  $OS[H]$ . Nota-se que a classe  $OS[H]$  apresentou uma maior amplitude de distribuição de DBE (1-14) para a amostra F1-M (**Fig. 38a**). Em relação à amostra F3-M, observa-se que a faixa de DBE

das classes detectadas nesta fração (**Fig. 38c**) encontra-se em valores mais altos. Teoricamente, esperava-se que esta fração apresentasse valores baixos de DBEs por se tratar das mercaptanas, que são tióis.<sup>81</sup> Contudo, como já observado no gráfico de distribuição de classes (**Fig. 37g-h**), além da classe dos sulfurados, outras classes foram extraídas, como oxigenados e nitrogenados. A classe sulfurada mais abundante da F3-M foi a NS[H] (**Fig. 38c**), com faixa de DBE 2-26, sendo assim a classe mais aromática dentre todas as classes sulfuradas detectadas.



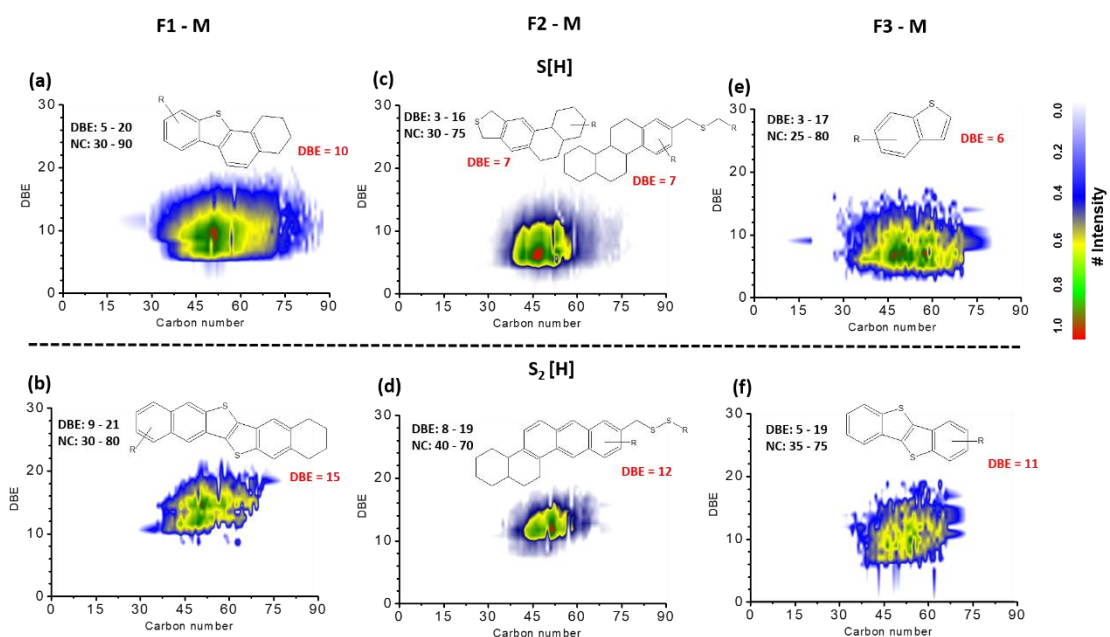
**Figura 38.** Distribuição relativa das classes sulfuradas em função do DBE, detectadas nas frações F1-M, F2-M e F3-M do CAP 2.

O gráfico de distribuição do DBE em função do NCs para as classes  $S_1$ [H] e  $S_2$ [H] das frações metiladas do CAP 2 estão apresentados na **Figura 39**. Na fração F1-M a classe  $S_1$ [H] (**Fig. 39a**) apresentou distribuição de DBE variando de 5-20, com maior intensidade em DBE 10, e com número de carbono com DBE máximo a  $C_{50}$ , que corresponde a derivados de dibenzotiofeno com 1 anel saturado agregado. A classe  $S_2$ [H] (**Fig. 39b**) apresentou faixa de DBE 9-21, com maior intensidade em DBE 15 e NC com DBE máximo a  $C_{47}$ , que se atribui a estrutura de benzotiofenos condensados com 1 anel saturado e 1 aromático agregado.<sup>81</sup>

Na fração F2-M, a classe  $S_1$ [H] (**Fig. 39c**) apresentou distribuição de DBE variando de 3-16, com maior intensidade em DBE 7 e com número de carbono com DBE máximo a  $C_{45}$ , que pode corresponder aos sulfetos benzílicos com 3 anéis

saturados agregados ou a sulfetos, onde o heterociclo de enxofre está ligado a anéis naftênicos e/ou aromáticos. Já a classe  $S_2[H]$  (**Fig. 39d**) apresentou distribuição de variando de DBE 8-19, com maior intensidade em DBE=12 e NC de  $C_{50}$ , que corresponde a dissulfetos onde os átomos de enxofre estão ligados um sistema aromático de 3 anéis com 1 anel saturado agregado. Outra possibilidade é uma estrutura onde os átomos de enxofre estejam na forma de heterociclos ligados a outros anéis saturados e/ou aromáticos.<sup>51,60</sup>

Na F3-M, a classe  $S_1[H]$  (**Fig. 39e**) apresentou distribuição de DBE variando de 3-17 com máximo centrado em DBE=6 NC de  $C_{45}$ , que corresponde à estrutura do benzotiofeno. A classe  $S_2[H]$  (**Fig. 39f**) apresentou distribuição variando de DBE 5-19, com maior intensidade em DBE=11 NC de  $C_{57}$ , que consiste em espécies que contenham duas moléculas de benzotiofenos condensadas em sua estrutura (60). Pelos resultados obtidos para esta amostra, é possível afirmar que ou a amostra não continha mercaptanas ou as mesmas não foram extraídas no procedimento de extração, mas sim espécies de maior aromaticidade, como anteriormente observado.



**Figura 39.** Distribuição de DBE em função do número de carbonos das classes  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  para as frações F1-M, F2-M e F3-M do CAP 2.

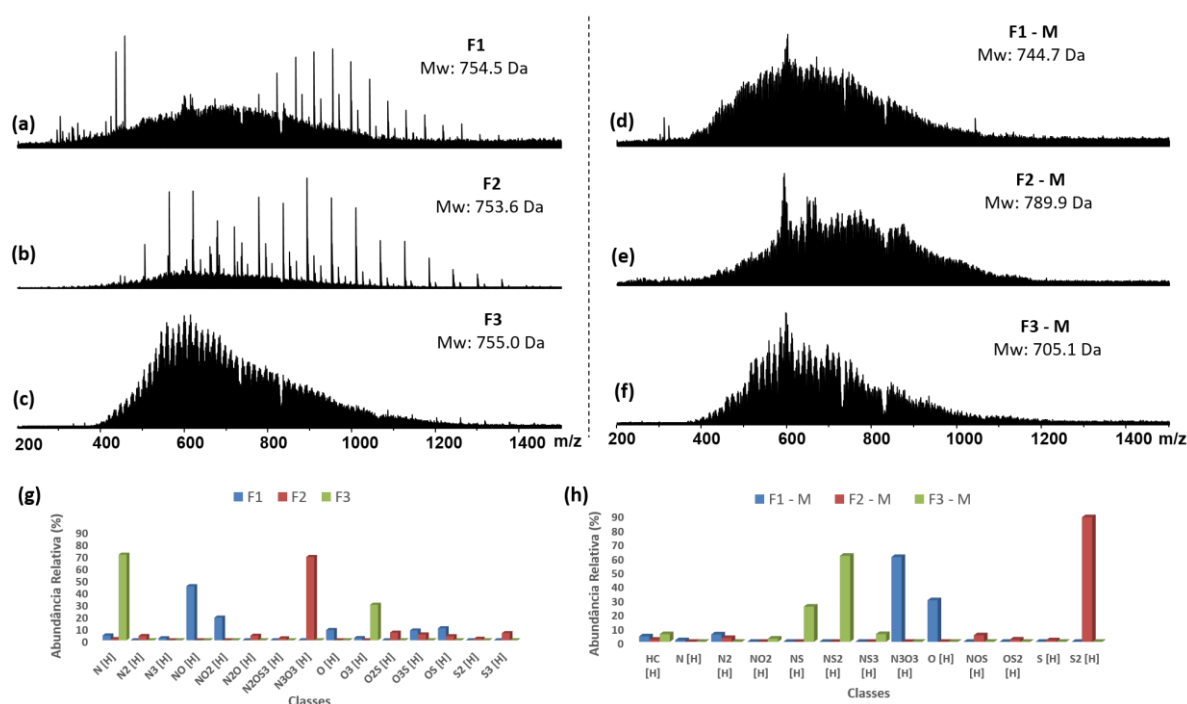
#### 4.3.2.2 CAP 1 e CAP 3

As **Figura 40** e **41** mostram os espectros de ESI(+) FT-ICR MS das frações F1, F2 e F3, oriundas das amostras CAP 1 e 3, bem como a distribuição de classes das mesmas. Para ambas amostras de CAP, nota-se nos espectros das frações F1 (**Fig.40a**) e F2 (**Fig.40b** e **Fig.41b**) que a ionização foi mais eficiente após a metilação. Entretanto, diferente do que foi observado para as frações F1 e F2 do CAP 2 (**Fig.37a-b**), observa-se que, antes da metilação, houve ionização espécies pertencentes às classes nitrogenadas e oxigenadas contidas nas F1 (exceto para CAP 3) e F2. Em relação a F3 (**Fig.40c** e **41c**), assim como ocorreu para o CAP 2 (**Fig.37c**), houve ionização desta fração antes da metilação, indicando que ela não é composta somente por mercaptanas.

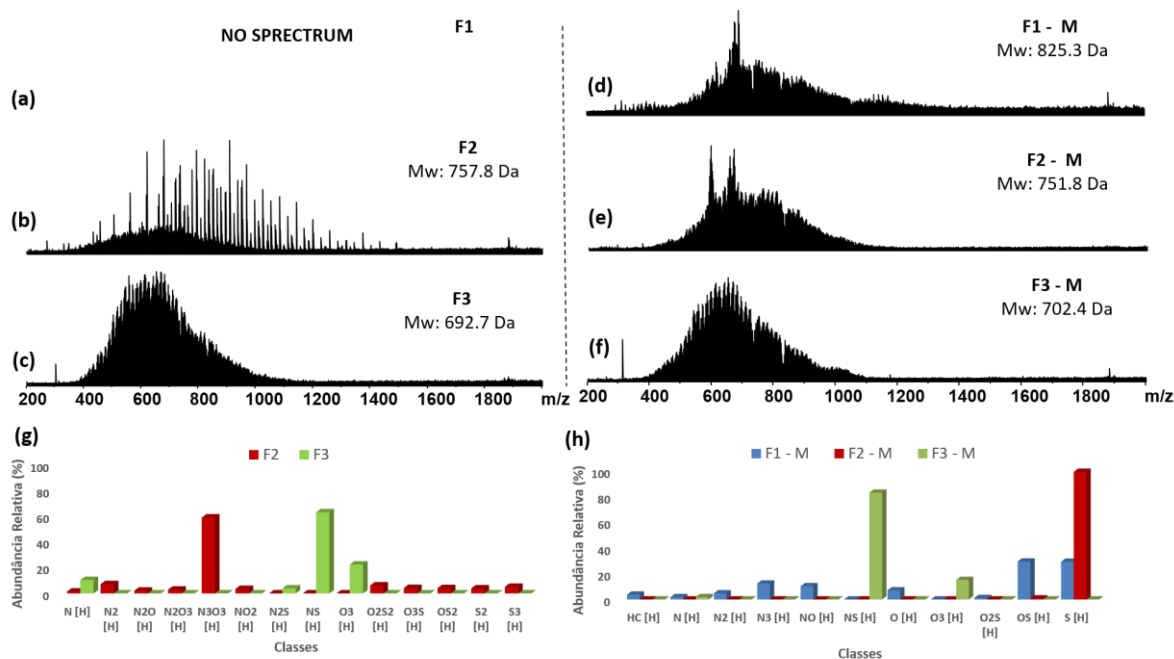
As frações metiladas apresentaram perfil gaussiano com faixa de  $m/z$  200 a 1200, para ambas as amostras. No CAP 1 (**Fig.40d-f**), a massa molecular média das frações metiladas ficou centrada em 744,7 Da para F1-M, 789,9 Da para F2-M e 705,1 Da para a F3-M. Já para o CAP 3 (**Fig.41d-f**), a massa molecular média das frações metiladas ficou centrada em 825,3 Da para F1-M, 751,8 Da para F2-M e 702,4 Da para a F3-M. Se compararmos os valores de  $M_w$  das frações metiladas do CAP 1 e 3 (**Fig. 40** e **41**) com suas respectivas amostras originais metiladas (**Fig. 32d** e **32f**), nota-se que houve aumento da amplitude de detecção, resultando no aumento do  $M_w$  nas frações. Entretanto, a variação do  $M_w$  foi menor na amostra CAP 1 em relação ao CAP 2 e 3. Este resultado é consistente com o teor de enxofre total, mostrado na **Tabela 2**, onde o CAP 1 possui menor teor de enxofre total dentre as 3 amostras (S total: CAP 1 > CAP 3 > CAP 2).

Em relação ao gráfico de distribuição de classes, no CAP 1 (**Fig. 40h**), sete classes de compostos sulfurados foram detectadas após o fracionamento, que foram as classes NS[H], NS<sub>2</sub>[H], NS<sub>3</sub>[H], NOS[H], OS<sub>2</sub>[H], S<sub>1</sub>[H] e S<sub>2</sub>[H], enquanto na amostra original (**Fig.34b**) foram detectadas apenas duas classes de compostos sulfurados, que foram as classes NS[H] e S<sub>2</sub>[H]. Já para o CAP 3 (**Fig. 41h**), após o fracionamento, foram detectadas quatro classes de compostos sulfurados, que foram as classes NS[H], OS[H], O<sub>2</sub>S[H] e S[H], em comparação, na amostra original foram detectadas somente 2 classes sulfuradas, que foram as classes NOS[H] e S[H]

(Fig.34b). É importante ressaltar que nas frações não metiladas para ambas as amostras (Fig.40g e 41g) foram também detectadas classes sulfuradas, porém tais classes apresentaram abundância relativa bem inferior em comparação às frações metiladas. Logo, assim como verificado no CAP 2, o procedimento de extração contribuiu para ampliar a detecção dos compostos sulfurados devido à redução do efeito de supressão iônica causada por espécies de menor  $M_w$  e menor  $pK_b$ , além da diminuição da complexidade da matriz.<sup>52</sup>



**Figura 40.** Espectros de massas de ESI(+) FT-ICR das frações do CAP 1, antes da metilação (a-c) e após a metilação (d-e). Abaixo o gráfico de distribuição de classes das frações antes (g) e após a metilação (h).

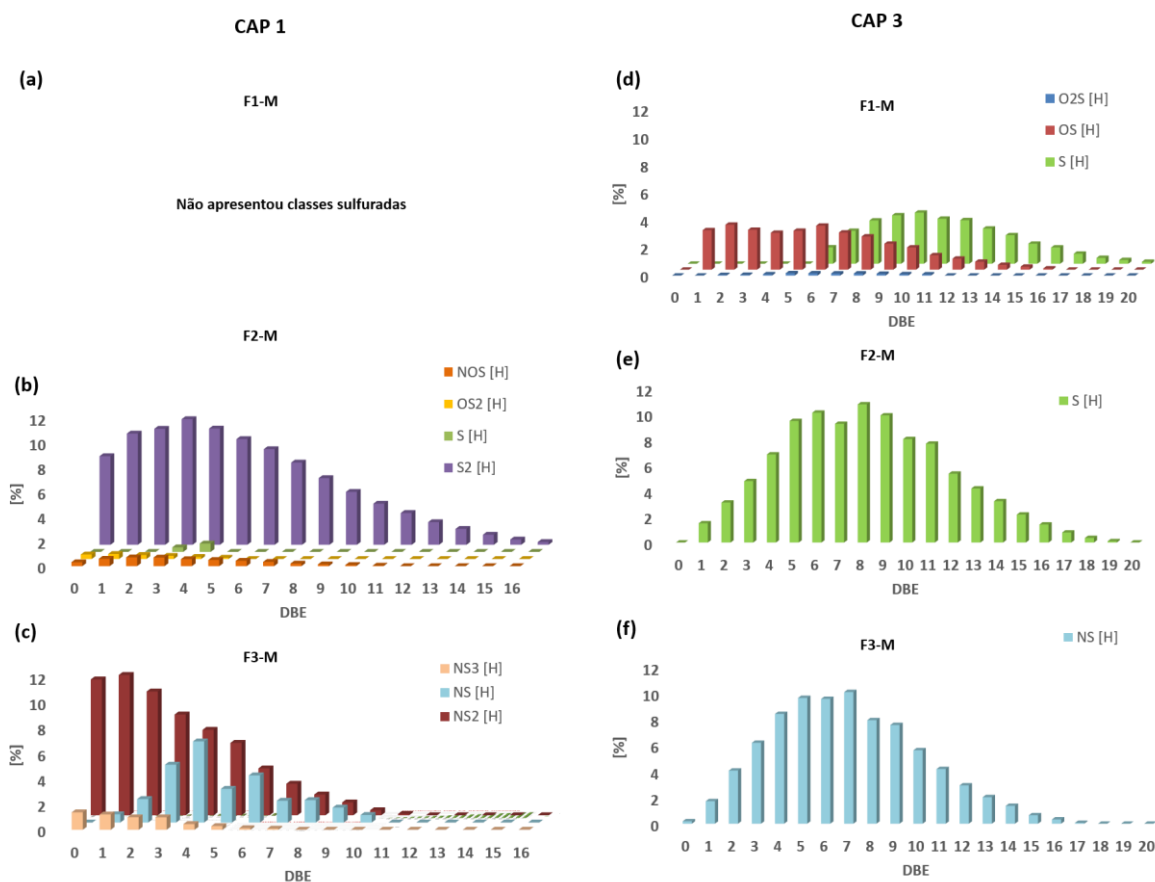


**Figura 41.** Espectros de massas de ESI(+) FT-ICR das frações do CAP 3, antes da metilação (a-c) e após a metilação (d-e). Abaixo o gráfico de distribuição de classes das frações antes (g) e após a metilação (h).

Os gráficos de distribuição relativa das classes sulfuradas em função do DBE para as frações dos CAP 1 e 3 estão apresentados na **Fig. 42**. Em relação ao CAP 1, na fração F1-M não foram detectadas classes sulfuradas, mas sim classes oxigenadas e nitrogenadas. Logo, pode-se inferir que o CAP 1 não possui espécies tiofênicas, o que corrobora com os resultados já discutidos para esta amostra antes do fracionamento (**Fig.36a-c**), onde também não foram detectadas tais espécies. Na **Fig. 42b** pode-se notar que a classe  $S_2[H]$  foi a que apresentou maior abundância e maior amplitude de DBE (0-16), porém com compostos mais abundantes em valores mais baixos de DBE (0-4). Este resultado está de acordo com a metodologia de extração empregada, visto que a fração F2-M é constituída de sulfetos e dissulfetos de caráter mais saturado e alifático.<sup>60</sup> Além disso, esse mesmo comportamento é observado na amostra original, onde a classe  $S_2[H]$  detectada também apresentou esta característica (**Fig.35b**). Em relação à amostra F3-M (**Fig.42c**), observa-se que a faixa de DBE das classes sulfuradas detectadas nesta fração encontra-se em valores mais baixos de DBE. Por se tratar da fração das mercaptanas, esse resultado está de acordo com o que era esperado. Porém, as classes sulfuradas detectadas nesta fração ( $NS[H]$ ,  $NS_2[H]$  e  $NS_3[H]$ ) são classes mistas, e não puramente sulfuradas, como o esperado para as mercaptanas.<sup>81</sup> A classe em maior abundância nesta fração

foi a NS<sub>2</sub>[H], a qual apresentou distribuição de DBE 0-11, com maior intensidade em DBE 0-2.

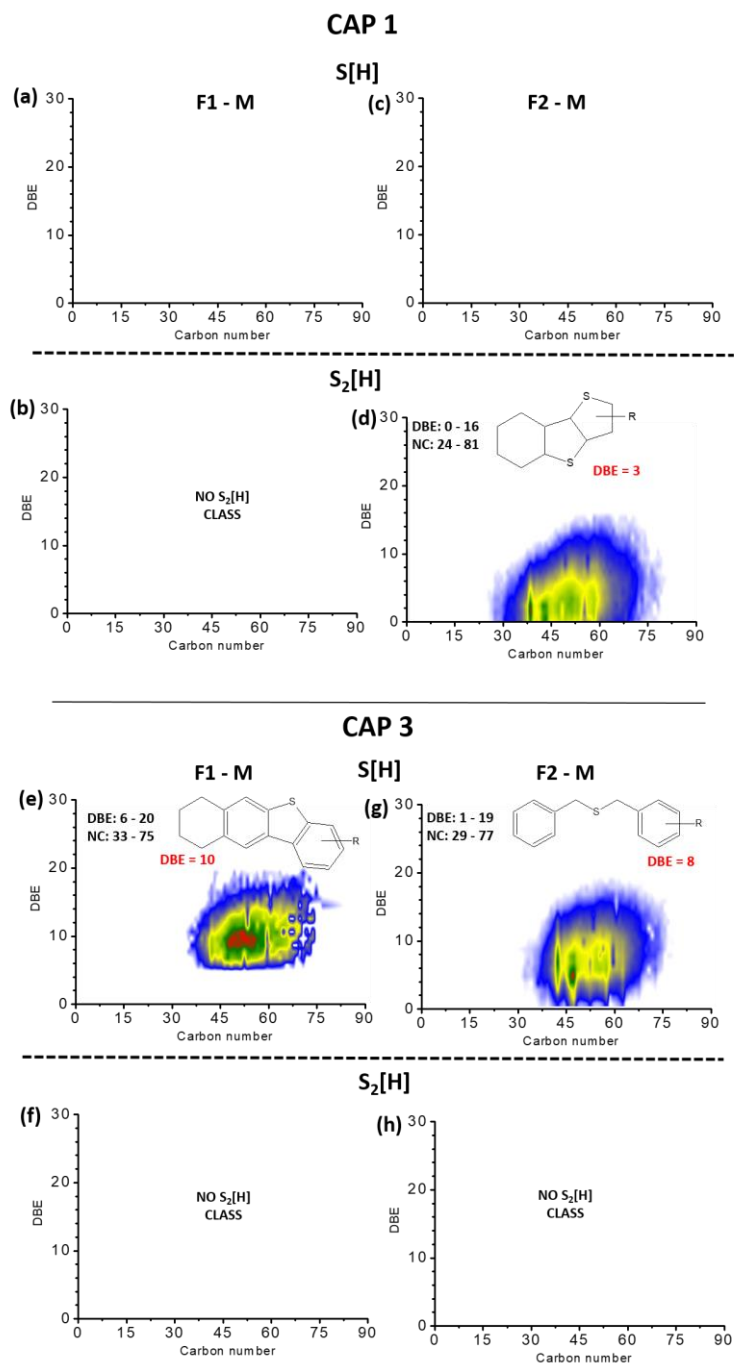
No CAP 3 (**Fig.42d-f**), a fração F1-M (**Fig.42d**) apresentou em maior proporção as classes S<sub>1</sub>[H] e OS[H]. Para a classe S<sub>1</sub>[H] observa-se que a faixa de DBE encontra-se em valores mais altos de DBE (6-20), com maior intensidade em DBE 9-12, o que condiz com aromaticidade esperada para esta fração. Por outro lado, para classe OS[H] a distribuição de DBE encontra-se em valores mais baixos, variando entre DBE 1-16, com maiores intensidades entre DBE 1-6. Na amostra F2-M, a classe S<sub>1</sub>[H] (**Fig.42e**) apresentou caráter menos aromático em relação à F1-M (**Fig.42d**), com distribuição de DBE 1-18, de acordo com o esperado para esta fração. Além disso, nota-se esta distribuição de DBE (**Fig.42e**) é similar ao observado para a amostra original não fracionada (**Fig.35b**). Na amostra F3-M (**Fig.42f**), detectou-se majoritariamente a classe NS[H], apresentando faixa de DBE 0-16. Como já discutido anteriormente, a classe NS[H] foi encontrada na fração F3-M das três amostras estudadas. Assim, é possível que as amostras não continham mercaptanas ou as mesmas não foram extraídas no fracionamento, mas sim espécies de maior aromaticidade, como foi observado na maioria dos casos.



**Figura 42.** Distribuição relativa das classes sulfuradas em função do DBE, detectadas nas frações F1-M, F2-M e F3-M dos CAP 1 (a-c) e CAP 3 (d-f).

O gráfico de distribuição do DBE em função do NCs para as classes  $S_1[H]$  e  $S_2[H]$  das frações metiladas do CAP 1 e 3 estão apresentados na **Figura 43**. No CAP 1, a classe  $S_1[H]$  não foi detectada nas frações F1-M e F2-M. A classe  $S_2[H]$  foi detectada somente na fração F2-M (**Fig.43d**), onde apresentou distribuição de DBE variando de 2-16, com maior intensidade em DBE 3, e com NC com DBE máximo a  $C_{38}$ , que corresponde a dissulfetos onde os átomos de enxofre estão dentro de sistema saturado de 3 anéis.<sup>51,60,81</sup>

Em relação ao CAP 3, na fração F1-M na classe  $S_1[H]$  (**Fig.43e**) observa-se distribuição de DBE variando de 6-20, com maior intensidade em DBE 10 e NC com DBE máximo a  $C_{47}$ , consistindo a derivados de dibenzotiofeno com 1 anel saturado agregado. Já na fração F2-M desta amostra, na classe  $S_1[H]$  (**Fig.43g**) a distribuição de DBE variou entre 1-19, com maior intensidade em DBE 8, com NC com DBE máximo a  $C_{46}$ , que corresponde a sulfetos ligados a 2 grupos benzílicos.<sup>51,60,81</sup>



**Figura 43.** Distribuição de DBE em função do número de carbonos das classes S<sub>1</sub>[H] e S<sub>2</sub>[H] para as frações F1-M e F2-M dos CAP 1 e 3.

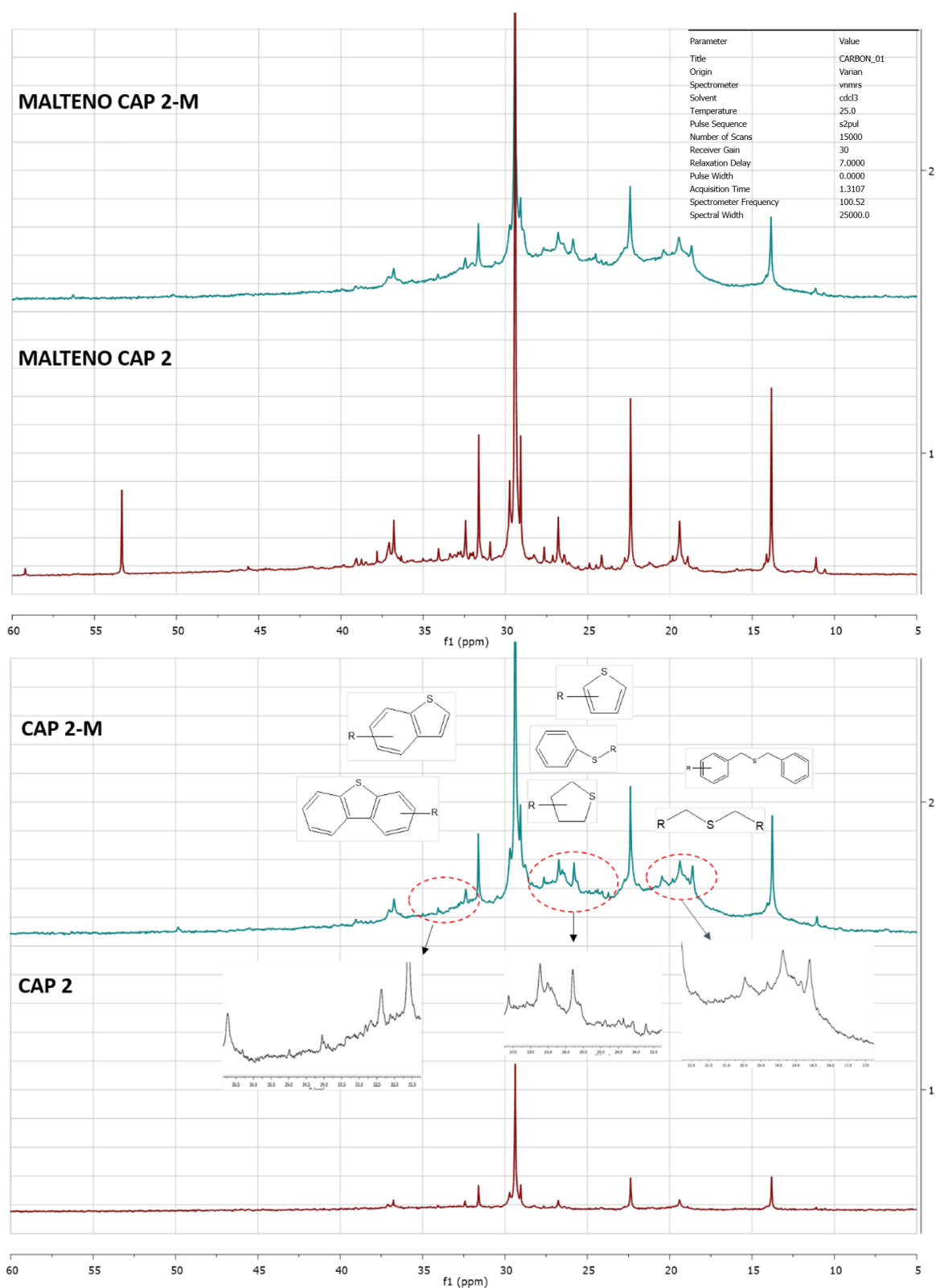
#### 4.4 ANÁLISES DE RMN

As **Figuras 44-46** apresentam os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras de CAP e seus maltenos, antes e após a reação de metilação. Dentre as 3 amostras, o CAP 2 (**Fig.44**) foi a que apresentou maior variedade de compostos sulfurados identificados. Este resultado é consistente com a composição química da amostra, já que o CAP 2 é o que possui maior teor de enxofre (5% (m/m), vide **Tabela 2**).

Na amostra CAP 2, observa-se claramente que os espectros antes e após a metilação são bem diferentes. No espectro do CAP 2 metilado nota-se o surgimento de vários sinais, referentes aos sinais das metilas adicionadas ao enxofre na reação de metilação.<sup>68,69</sup> É importante ressaltar que muitos dos sinais não foram atribuídos à nenhuma estrutura por não estarem descritos na literatura, porém é possível que sejam referentes às estruturas homólogas das moléculas já identificadas. Para o CAP 2 detectaram-se sinais na região característica de estruturas tiofênicas e benzotiofênicas (35.0, 34.06, 30.45 e 28.33 ppm), sulfetos ligados diretamente a anéis aromáticos (26.52, 25.14 e 21.87 ppm), sulfetos que estão dentro de anel (25.80 ppm) e sulfetos em cadeia alifática ou ligados a carbono ligada a anel aromático (22.27 e 21.87 ppm).<sup>69</sup> Nota-se também um aumento da intensidade de alguns sinais já existentes na própria amostra, que podem ser atribuídos a compostos sulfurados com deslocamento químico muito próximo aos desses sinais, fazendo com que as intensidades se somassem.

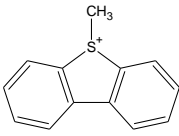
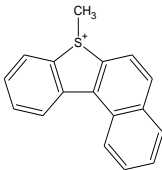
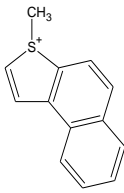
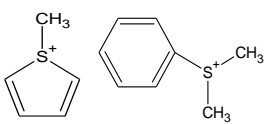
Através da comparação entre os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) dos sinais surgidos do espectro do CAP 2 metilado e dados da literatura<sup>69</sup>, foram identificadas dez tipos de estruturas de compostos sulfurados, que foram o dibenzotiofeno, nafto benzotiofeno, nafto tiofeno, tiofeno, metil fenil sulfeto, etil fenil sulfeto, tetra hidro tiofeno, benzil fenil sulfeto, dibutil sulfeto, dibenzil sulfeto, correspondendo respectivamente aos compostos 5, 6, 11, 12, 13, 14, 15, 20 e 21 reportados na **Tabela 4**, os quais estão apresentados na **Tabela 5**. Entretanto, por se tratar de uma amostra obtida da destilação de petróleo a vácuo e em alta temperatura, os compostos encontrados provavelmente fazem parte de uma estrutura de maior complexidade e alto peso molecular, que é o esperado para amostras deste tipo.<sup>82</sup>

Pela comparação dos espectros do malteno do CAP 2 antes e após a metilação (**Fig.44**), nota-se o surgimento dos mesmos sinais que foram observados no CAP 2 metilado, porém com menor intensidade e com menor resolução. O espectro do malteno não metilado apresentava sinais intensos na região onde também aparecem os sinais de metila ligada a enxofre.<sup>68,69</sup> A amostra de malteno concentra os compostos aromáticos, logo, a região entre 18.0 a 43.0 ppm é onde aparecem os sinais de metilas e metilenos ligados a anéis aromáticos e naftênicos.<sup>83-85</sup> Assim, com a introdução das metilas aos enxofres da amostra pela metilação, há sobreposição de sinais da própria amostra com os sinais das metilas, gerando a perda de resolução e alargamento da linha de base.

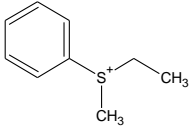
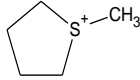
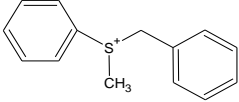
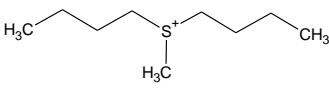
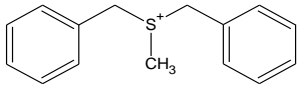


**Figura 44.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAP 2 e seu malteno antes a após a metilação.

**Tabela 5.** Deslocamentos químicos dos  $^{13}\text{C}$  das metilas adicionadas correlacionadas suas prováveis estruturas encontrados nos espectros do CAP metilado.<sup>69</sup>

	Deslocamento químico ( $\delta$ ) $^{13}\text{C}$ (ppm) referente a metila adicionada ao enxofre	Estrutura provável
1	39.05	n.i.
2	38.73	n.i.
3	38.47	n.i.
4	38.14	n.i.
5	35.00	
6	34.06	
7	33.38	n.i.
8	33.12	n.i.
9	32.80	n.i.
10	32.66	n.i.
11	30.45	
12	28.33	

---

13	26.52	
14	25.80	
15	25.14	
16	24.88	n.i.
17	24.48	n.i.
18	24.09	n.i.
19	23.70	n.i.
20	22.72	
21	21.87	
22	20.44	n.i.
23	19.81	n.i.
24	18.85	n.i.
25	18.59	n.i.

---

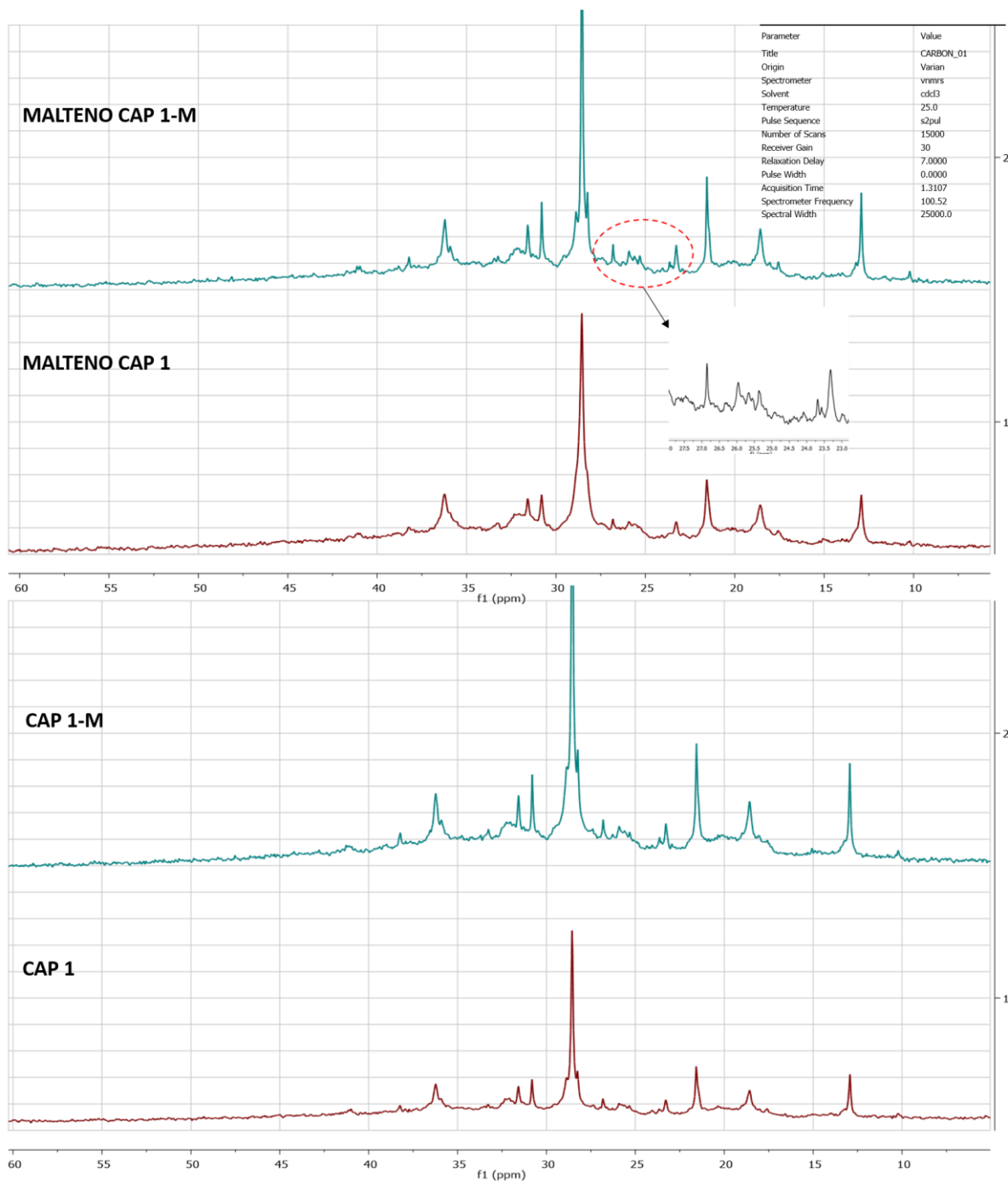
Obs: n.i.: não identificados

Para as amostras CAP 1 e CAP 3 (**Fig. 45 e 46**, respectivamente), foi observado o surgimento de alguns sinais nos espectros dos produtos metilados, porém esses sinais foram relativamente bem menos intensos, e apresentaram menor variedade de compostos sulfurados detectados em comparação aos resultados obtidos para o CAP 2 (**Fig.43**). De fato, tais amostras possuem baixa concentração de enxofre comparado ao CAP 2 (**Tab. 2**), o que dificulta a caracterização desses compostos em meio a

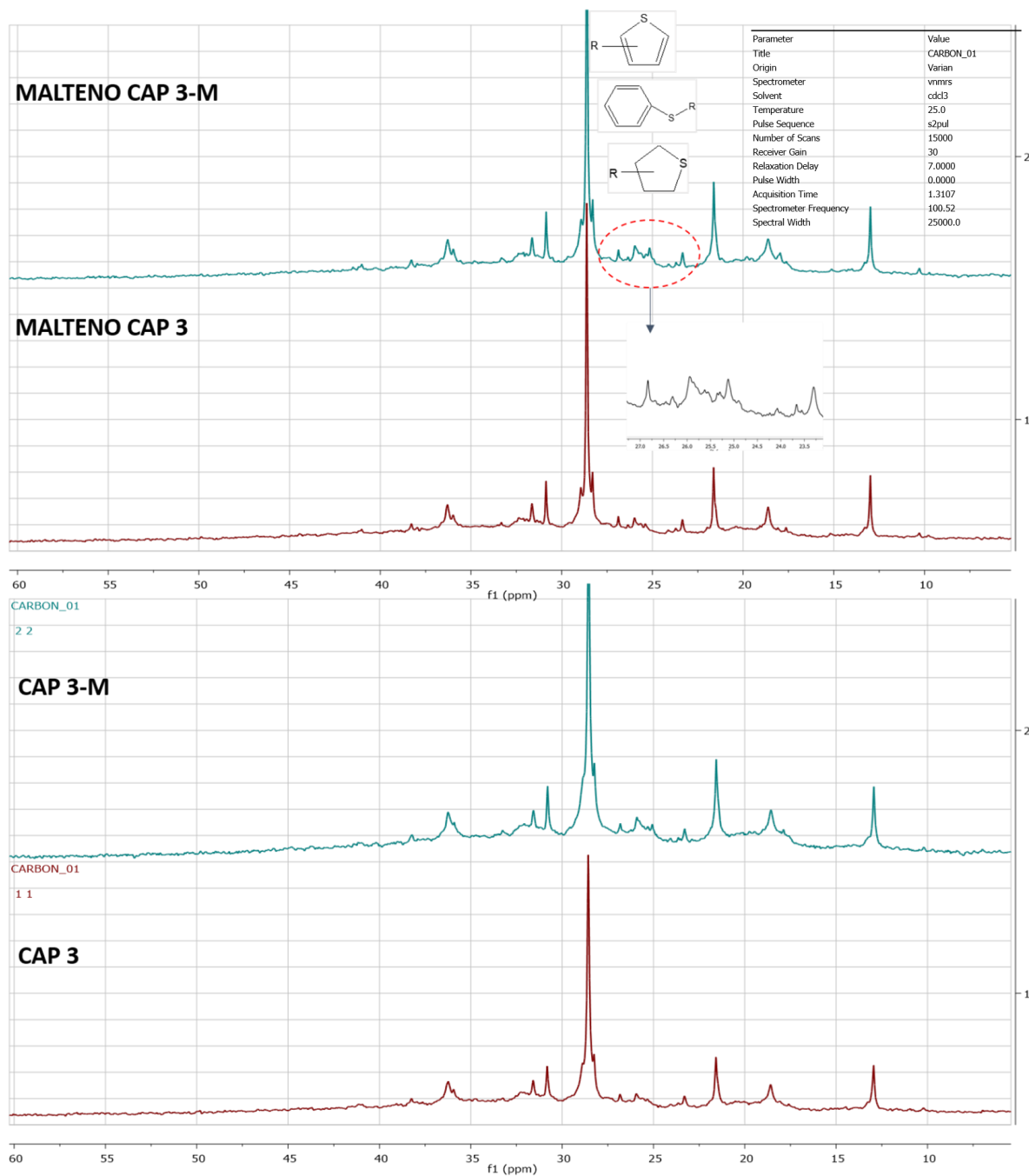
matriz asfáltica. Aliado a isto, temos a limitação da sensibilidade da técnica de RMN, que é mais baixa para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

Para as amostras CAP 1 e CAP 3, os espectros antes e pós metilação, tanto no CAP quanto seu mateno, apresentaram poucas diferenças significativas, porém percebe-se que nos espectros dos maltenos metilados os sinais surgidos se mostraram mais intensos e melhor resolvidos em relação aos CAPs metilados. Nota-se para ambas as amostras, tanto no espectro do CAP metilado quanto no malteno metilado, o surgimento de alguns sinais na região entre 22.5 a 27.5 ppm aproximadamente, que é característica de metila ligada a enxofre de sulfetos com ligados a anéis aromáticos, e sulfetos que onde o enxofre está dentro de anel.<sup>68,69</sup>

Também observa-se aumento de da intensidade de alguns sinais que já existiam no espectro das amostras não metiladas, principalmente entre 28.0 a 29.0 ppm, que corresponde a sinais de metilas ligadas enxofre em tiofeno e sulfetos fenílicos.<sup>69</sup>



**Figura 45.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAP 2 e seu maltene antes a após a metilação.



**Figura 46.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do CAP 2 e seu maltene antes a após a metilação.

#### 4.5 COMPARAÇÃO ENTRE A POPULAÇÃO DE ORGANOSULFURADOS NOS CAPS E RELAÇÃO COM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

De maneira geral, pelos resultados da ESI(+) FT-ICR MS, comparando-se os perfil químico das espécies encontradas nas amostras originais (**Fig. 36**) e nas frações (**Figs. 39 e 43**), observa-se que, para as 3 amostras CAP, os compostos detectados nas frações possuem características mais aromáticas do que nas amostras originais. De fato, nas frações metiladas observa-se que as espécies com maior abundância possuem valores mais elevados de DBE. Assim, o fracionamento proporcionou a detecção de compostos de maior complexidade, além de ampliar a variedade de detecção dos diferentes tipos de organosulfurados nas amostras de CAP.

A **Figura 47** traz os gráficos das propriedades teor de SARA, aumento do ponto de amolecimento e razão viscosidade das 3 amostras de CAP, que foram apresentados também na **Tabela 2**. De forma geral, observando-se as propriedades representadas na **Fig. 47**, é interessante notar que a amostra CAP 1 é a que mais se distingue dentre as 3 amostras, apresentando maiores valores de razão viscosidade e aumento do ponto de amolecimento.

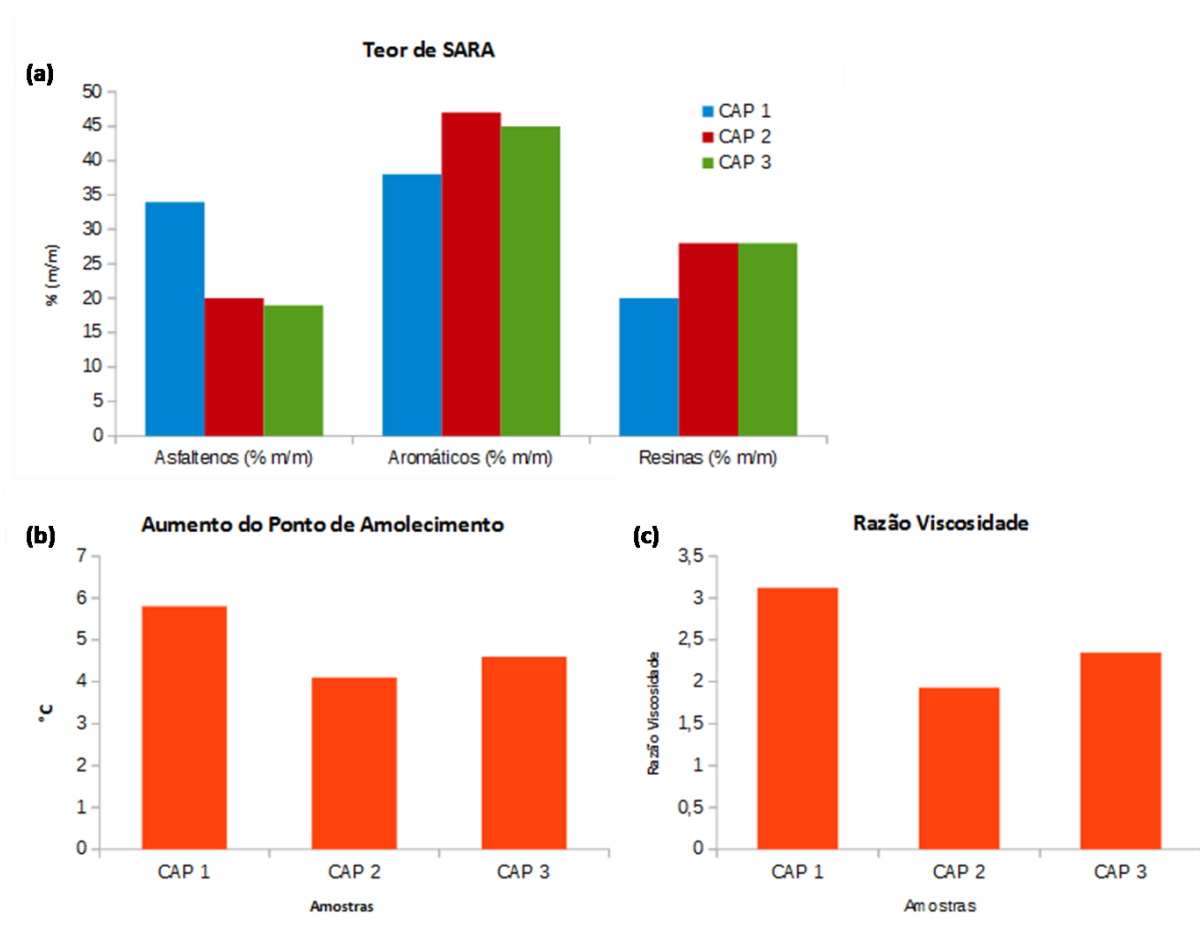
Pelos resultados obtidos com o fracionamento (**Fig. 39 e 43**), o CAP 1 é o que mais se difere dentre as amostras de CAP em relação à aromaticidade das espécies detectadas. Nesta amostra, as espécies sulfuradas mais abundantes foram dissulfetos em anéis naftênicos, ou seja, nesta amostra os compostos sulfurados em maior concentração apresentaram caráter mais saturado. Tal resultado concorda com a análise de SARA para esta amostra (**Fig. 47a**), pois o CAP 1 é a amostra com menor teor de aromáticos e resinas, frações onde estão concentradas moléculas de maior aromaticidade, como os benzotiofenos e seus derivados.<sup>1,8,10</sup>

Além disso, nas **Fig. 47b e 47c**, observa-se que o CAP 1 é o que apresenta maior variação da viscosidade (razão viscosidade) e ponto de amolecimento (aumento do ponto de amolecimento) após o ensaio de envelhecimento RTFOT. Em outras palavras, após o ensaio RTFOT, a amostra tornou-se mais viscosa e mais “dura”. É importante destacar que todas as 3 amostras apresentaram variação de tais propriedades, porém a amostra CAP 1 foi a que apresentou maior variação. O fato desta amostra conter sulfetos não aromáticos em maior concentração corrobora com

os resultados físicos obtidos frente ao ensaio de envelhecimento (RTFOT), pois sulfetos não aromáticos são considerados espécies mais reativas frente à oxidação do que as espécies mais aromáticas, como os derivados de tiofenos.<sup>35,60</sup> Assim, provavelmente tais sulfetos presentes na amostra participaram das reações de oxidação, gerando produtos de maior polaridade, que influenciaram as características físicas das amostras após o processo de envelhecimento simulado pela ensaio RTFOT.

Comparando-se os CAP 2 e 3, os compostos sulfurados em maior abundância detectados nestas amostras consistiram basicamente em compostos tiofênicos e sulfetos aromáticos. Porém, na amostra CAP 2, essas espécies possuem maior aromaticidade e peso molecular em relação a amostra CAP 3. Como já discutido, dentre as amostras, o CAP 2 é a amostra que apresentou maior concentração e variedade de organosulfurados, concordando com o teor de enxofre e teor de SARA para esta amostra (**Tab.2 e Fig. 47a**). Considerando que os compostos sulfurados em maior concentração no CAP 2 são compostos de elevada aromaticidade, e que isso os torna compostos mais estáveis frente aos processos de oxidação<sup>35,60</sup>, pode-se inferir que o caráter mais aromático dos organosulfurados desta amostra a torna menos susceptível às mudanças que podem ocorrer durante os processos de envelhecimento. De fato, tais resultados corroboram com resultados apontados na **Fig. 47**, pois comparando-se as propriedades razão viscosidade e ponto de amolecimento (**Fig. 47b-c**), observa-se que o CAP 2 é o que apresenta menor variação frente ao ensaio de envelhecimento (RTFOT). Assim, ordenando-se as amostras de CAP em termos de reatividade dos compostos sulfurados detectados em maior intensidade, temos que CAP 1 > CAP 3 > CAP 2. É interessante notar que essa ordem (CAP 1 > CAP 3 > CAP 2) se reflete nas propriedades razão viscosidade e aumento do ponto de amolecimento (**Fig. 47b-c**), apontando que o perfil químico dos compostos sulfurados nas amostras em estudo está diretamente relacionado a tais propriedades, e conseqüentemente, e aos processos de envelhecimento.

Desse modo, para as amostras em estudo, observa-se que a especiação dos organosulfurados nas três amostras de CAP concordam com algumas das suas respectivas características físico-químicas. Portanto, a caracterização dos organosulfurados em CAP têm grande potencial para prever e entender as mudanças ocorridas nos processos de oxidação.



**Figura 47.** Gráficos do teor de SARA (a) aumento do ponto de amolecimento (b) e razão viscosidade (c) das amostras de CAP.

## 5. CONCLUSÃO

Apesar da alta complexidade das amostras, este trabalho mostrou que a metodologia de caracterização de organosulfurados em CAP utilizando a SPE e técnica de ESI(+)-FT-ICR MS é um método eficaz que permite maior amplitude na detecção dos compostos sulfurados. A utilização da SPE reduz o efeito de supressão iônica e diminui a complexidade da matriz sobre os compostos de interesse. Tais vantagens contribuem para melhor eficiência da ionização dos organosulfurados de maior complexidade, permitindo uma caracterização mais completa das amostras de CAP.

Em relação às análises de RMN, através da RMN de  $^{13}\text{C}$  foram identificados vários tipos de compostos sulfurados, como espécies tiofênicas, sulfetos alifáticos e aromáticos, corroborando com os resultados obtidos pelo ESI(+) FT-ICR MS. Porém, a natureza da matriz do CAP dificulta a efetividade da reação, por se tratar de uma matriz extremamente viscosa e complexa que interfere na mobilidade dos compostos, diminuindo assim o rendimento da reação. Um outro ponto é a limitação quanto à sensibilidade da análise de RMN de  $^{13}\text{C}$ , que era esperado ser minimizada pela utilização de um agente de derivatização, o iodometano enriquecido isotopicamente com  $^{13}\text{C}$ . Apesar das limitações, na amostra CAP 2, que era que continha maior teor de enxofre, foi possível a identificação de dez tipos de compostos sulfurados, como compostos tiofênicos e sulfetos. Além disso, muitos sinais não foram identificados por não estarem contidos nos dados tabelados da literatura utilizada, no entanto, acredita-se que possam ser estruturas de outros compostos sulfurados. Assim, é necessário um estudo mais aprofundado com diferentes tipos de padrões para implementar o banco dos deslocamentos químicos destas estruturas.

Comparando-se a população de espécies sulfuradas em maior concentração das 3 amostras em estudo, observou-se que as mesmas apresentaram diferenças significativas entre as amostras. A partir da especiação dos organosulfurados verificou-se que foi possível fazer correlações com algumas das propriedades físico-químicas das amostras. Desse modo, para as amostras em estudo, observa-se que a especiação dos organosulfurados nas três amostras de CAP concordam com algumas das suas respectivas características físico-químicas. Portanto, a caracterização dos

organosulfurados em CAP pelas técnicas ESI(+) FT-ICR MS e RMN, têm grande aplicabilidade na caracterização de organosulfurados em CAP e demonstrou grande potencial para contribuir na previsão dos efeitos dos processos de oxidação e no melhor entendimento dos processos de envelhecimento que ocorrem nesta matriz.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. **THOMAS, J. E.** *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2. Rio de Janeiro: Ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2004. p. 271.

2. **RIAZI, M. R.** *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Kuwait: American Society for Testing and Materials International, 2005.

3. **ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. .** *Boletim técnico: Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros*. Rio de Janeiro : PETROBRÁS, 2002.

4. **BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI., J. A. .** *Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiros*. Rio de Janeiro : Gráfica Imprinta, 2010.

5. **ANP.** RESOLUÇÃO ANP Nº 19, DE 11.7.2005. *Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*. [Online] 16 de Agosto de 2017. <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>.

6. **IQBAL, M. H., HUSSEIN, H. I., AL-ABDUL WAHHAB, H. I., AMIN, H. B.** Rheological Investigation of the Influence of Acrylate Polymers on the Modification of Asphalt". *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Vol. 102, pp. 3446-3456.

7. **PETERSEN, J. C.** Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability. [A. do livro] T. F., Yen e G. V. Chilingarian. *Asphaltenes and Asphalts, 2. Developments in Petroleum Science*. Los Angeles : Elsevier Science B. V., 2000, pp. 363 - 399.

8. **READ, J.; WHITEOAK, D.** *The Shell Bitumen Handbook*. 5ª ed. Cambridge: Thomas Telford, 2003.

9. **CORBETT, L. W.** Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution - Adsorption Chromatography and Densimetric Characterization. *Analytical Chemistry*. 1969, Vol. 41, pp. 576-579.

10. **CRAVO, M. C. C.** Efeitos do Envelhecimento e Fotoquímico em Ligantes Asfálticos, Mástique e Matriz de Agregados Finos. Junho de 2016. Tese de Doutorado. 251 f. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro : s.n., 2016. p. 251.
11. **MUSSER, B. J., KILLPATRICK, P. K.** Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils. 1998, Vol. 12, pp. 715-725.
12. **TAREFEDER, R. A., ARISA, I.** Molecular Dynamic Simulations or Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging. *Energy and Fuels*. 2011, Vol. 25, pp. 2211-2222.
13. **SHEU, E. Y., MULLINS, O. C.** "Asphaltenes: Fundamentals and Applications". New York : Plenum press, 1995.
14. **SHEU, E. Y.** Petroleum Asphaltenes: Properties, Characterization and Issues. *Energy and Fuels*. 2002, Vol. 16, pp. 74-82.
15. **YEN, T. F.** Experimental Evidences Leading to Various Structural Orders of Asphaltenes. *Proceedings of Chemistry of Bitumen*. 1991, Vol. 1, pp. 382-407.
16. **YEN, T. F.** Present Satus of the Structure of Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications. *Preprints of ACS Symposium on Advances in Analysis of Petroleum and its Products*. 1972, Vol. 17, pp. 102-114.
17. **YEN, T. F.** Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes. *WORKSHOP THE CHEMICAL COMPONENTS AND STRUCTURE OF ASPHALTIC*. 1991.
18. **ORTEGA-RODRIGUEZ, A., CRUZ, S. A., GIL-VILLEGAS, A., GUEVARA-RODRIGUEZ, F., LIRA-GALEANA, C.** Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene-Resin Mixtures. *Energy and Fuels*. 2003, Vol. 17, pp. 1100-1108.
19. **RAMOS, C.R., GUARÇONI, D., GUERREIRO, F.** *Curso de ligantes asfálticos*. Rio de Janeiro : IBP, 1995.
20. **EL BEZE, L.** *RECYCLAGE À CHAUD DES AGREGATS D'ENROBES BITUMINEUX: Identification de Traceurs D'Homogénéité du Melangé Entre Bitume Vieilli et Bitume Neuf d'Apport*". Thèse. 2008. p. 318 f.

21. **PETERSEN, J. C., HANSBERGER, P. M., ROBERTSON, R. E.** . Factors Affecting the Kinetics and Mechanism of Asphalt Oxidation and the Relative Effects of Oxidation Products on Age Hardening. *American Chemical Society of Fuel Chemistry Preprints*. 1996, Vol. 41, pp. 1232-1244.
22. **ROBERTSON, R. E.** Properties of Asphalt and their Relationship to Pavement Performance". Strategic Highway Research Program: Report No. SHRP-A/UWP-91-510, National Research Council NA, NA. 1991.
23. **PETERSEN, J. C.** Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation - Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. *Transportation Research Circular E-C140, Transportation Research*. 2009.
24. **DEHOUCHE, N., KACI, M., & MOKHTAR, K. A.** Influence of Thermo-Oxidative Aging on Chemical Composition and Physical Properties of Polymer Modified Bitumens. *Construction and Building Materials*. 2012, Vol. 26, pp. 350-356.
25. **LU, X., ISACSSON, U.** Effect of Ageing on Bitumen Chemistry and Rheology. *Construction and Building Materials*. 2002, Vol. 16, pp. 15-22.
26. **PETERSEN, J. C., HANSBERGER, P. M.** Asphalt Aging: Dual oxidation Mechanism and its Interrelationships with Asphalt Composition and Oxidative age Hardening. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*. 1998, pp. 47-55.
27. **SIDDIQUI, M., ALI, M. F.** Investigation Of Chemical Transformations By NMR And GPC During Laboratory Aging Of Arabian Asphalt. *Fuel*. 1999, Vol. 78, pp. 1407-1416.
28. **HALEY, G.A.** Changes in Chemical Composition of Kuwait Short Residue During Air Blowing. *Analytical Chemistry*. 1975, Vol. 47(14), p. 2432.
29. **SMITH, D.B., SCHWEYER, H. E.** Heat of Reaction of Air Blowing Asphalt. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1963, Vol. 2 (3), pp. 209–214.
30. **SMITH, D. B., SCHWEYER, H. E.** Asphalt heat of reaction determined. *Hydrocarbon Processing*. 1967, Vol. 46 (1), p. 167.

31. **PETERSEN, J. C.** Quantitative Functional Group Analysis of Asphalts Using Differential Infrared Spectrometry and Selective Chemical Reactions - Theory and Application. *Transportation Research Record 1096. Transportation Research Board, National Research Council.* 1986, pp. 1-11.

32. **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. 2015, Vol. 29, pp. 1431-1437.

33. **SARRET, G., MONGENOT, T., CONNAN, J., DERENNE, S., KASRAI, M., MICHEL BANCROFT, G., LARGEAUB, C.** Sulfur Speciation in Kerogens of the Orbagnoux Deposit by Xanes Spectroscopy and Pyrolysis. 2002, Vol. 33 (8), pp. 877-895.

34. **WILTFONG, R., MITRA-KIRTLEY, S., MULLINS, O. C., ANDREWS, B., FUJISAWA, G., LARSEN, J. W.** Sulfur Speciation in Different Kerogens by Xanes Spectroscopy. 2005, Vol. 19, pp. 1971-1976.

35. **MILL, T.** The Role of Hydroaromatics in Oxidative Aging in Asphalt. *Preprints of 212th ACS National Meeting.* 1996, Vol. 41, pp. 1245-1249.

36. **HOFFMAN, E., STROOBANT, V.** *Mass Spectrometry: Principles and Applications.* 3. Bruxellas : Wiley & Sons, 2007.

37. **PAVIA, D. L., LAMPAM G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R..** Introdução à Espectroscopia. 4. Ed. Wash-ington: Cengage Learning. 2010.

38. **SILVERSTEIN, R. M., WEBTER, F. X., KIEMLE, J. D.** *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.* 7. Rio de Janeiro : LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2006. p. 490 p.

39. **ROMÃO, W.** *Novas Aplicações da Espectrometria de Massas em Química Forense. Tese de Doutorado.* Campinas : Universidade Estadual de Campinas, 2010. p. 201 p.

40. **MARSHALL, A. G., HENDRICKSON, C. L.** Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations. *In. J. Mass Spectrom.* 2002, Vol. 215, pp. 59–75.

41. **HSU, C. S., HENDRICKSON, C. L., ODGERS, R. P., MCKENNA, A. M., MARSHALL, A. G.** Petroleomics: advanced molecular probe for petroleum heavy ends. *J. Mass. Spectrom.* 2011, Vol. 46, pp. 337–343.

42. **FIEVRE, A., SOLOUKI, T., MARSHALL, A. G., COOPER, W. T.** High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry of Humic and Fulvic Acids by Laser Desorption/Ionization and Electrospray Ionization. *Energy Fuels.* 1997, Vol. 11, pp. 554-560.

43. **DU, Q., LI, B.** Identification of antioxidant compounds of *Mucuna sempervirens* by high-speed counter-current chromatographic separation–DPPH radical scavenging detection and their oestrogenic activity. *Food Chem.* 2012, Vol. 131, pp. 1181-1186.

44. **SANTOS, V. G.** *Novas Propostas para o Estudo de Mecanismos de Reações Orgânicas por Espectrometria de Massas. Dissertação de Mestrado. 117 p.* Campinas : Universidade Estadual de Campinas, 2011.

45. **DALMASCHIO, G. P.** *Caracterização de Compostos Polares no Petróleo por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão – ESI(±)-FT-ICR MS. Dissertação de Mestrado. 87p.* Vitória : Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

46. **DALMASCHIO, G. P., MALACARNE, M. M., ALMEIDA, V. D. L., PEREIRA, T. M., GOMES, O. G., CASTRO, E. V. R., GRECO, S. J., VAZ, B. G., ROMÃO, W.** Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *FUEL.* 2014, Vol. 115, pp. 190-202.

47. **KEKÄLÄINEN, T., PAKARINEN, J. M. H., WICKSTRÖM, K., VAINIOTALO, P.** Compositional Study of Polar Species in Untreated and Hydrotreated Gas Oil Samples by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron

Resonance Mass Spectrometry (ESI FTICR-MS). *Energy Fuels*. 2009, Vol. 23, pp. 6055-6061.

48. **WANG, X., SCHRADER, W.** Selective Analysis of Sulfur-Containing Species in a Heavy Crude Oil by Deuterium Labeling Reactions. *International Journal of Molecular Science*. 2015, Vol. 16, pp. Int. J. Mol. Sci. 2015, 16, 30133–30143;.

49. **HAN, Y., ZHANG, Y., XU, C., HSU, C. S.** Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum . *Fuel*. 2018, Vol. 221 , pp. 144-158.

50. **LOBODIN, V.V., et al.** Silver Cationization for Rapid Speciation of Sulfur-Containing Species in Crude Oils by Positive Electrospray Ionization Fourier. *Energy Fuels*. 2014, Vol. 28, pp. 447- 452.

51. **LIU, P., SHI, Q., PAN, P., ZHANG, Y., CHUNG, K. H., ZHAO, S., XU, C.** Distribution of Sulfides and Thiophenic Compounds in VGO Subfractions: Characterized by Positive-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*. 2011, Vol. 25, pp. 3014-3020.

52. **VASCONCELOS, G. A., et al.** Extraction and Fractionation of Basic Nitrogen Compounds in Vacuum Residue by Solid-Phase Extraction and Characterization by Ultra-High Resolution Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2017, Vol. 418, pp. 67-72.

53. **PURCELL, J. M.; MERDRIGNAC, I.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; GAUTHIER, T.; GUIBARD, I.** Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by atmospheric pressure photoionization (APPI) Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Energy Fuels*. 2010, Vol. 24, pp. 2257–65.

54. **WANG, M., et al.** Approach for Selective Separation of Thiophenic and Sulfidic Sulfur Compounds from Petroleum by Methylation/Demethylation. *Analytical Chemistry*. 2015, Vol. 87.

55. **EHRMANN, B. M., HENRIKSEN, T., CECH, N. B.** Relative importance of basicity in the gas phase and in solution for determining selectivity in electrospray ionization mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2008, Vol. 19 , pp. 719-728.

56. **EHRMANN, B. M., HENRIKSEN, T., CECH, N. B., IKONOMOU, M. G., BLADES, A. T. KEBARLE P.** Investigations of the electrospray interface for liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* 1990 , Vol. 62, pp. 957-967.

57. **JARDIM, I. C. S. F.** Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. *Scientia Chromatographica* . 1, 2010, Vol. 2, pp. 13-25.

58. **BENNETT, B., LARTER S.R.** Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion-silica solid-phase extraction. *Anal. Chem.* 2000, Vol. 72 , 5, pp. 1039-1044.

59. **DE CONTO, J. F., SANTOS, M. R., CARVALHO, A. S., CAMPOS, K. V., FREITAS, L. S., BENVENUTI, E.,V., EGUES S. M.** Naphthenic acids recovery from petroleum using ionic silica based hybrid material as stationary phase in solid phase extraction (SPE) process. *Adsorption*. Vol. 20, 8, pp. 917-923.

60. **LOBODIN, V. V.; ROBBINS, W. K.; LU, J.; RODGERS, R. P.** Separation and Characterization of Reactive and Non-Reactive Sulfur in Petroleum and Its Fractions. *Energy & Fuels*. 2015, Vol. 29, pp. 6177 - 6186.

61. **SILVEIRA, G. D.; HOINACKI, C. K.; GOULARTE, R. B.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; CRAVO, M.; LEITE, L. F.M.** A cleanup method using solid phase extraction for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. *Fuel*. 2017, Vol. 202, pp. 206-215.

62. **GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C.** *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*. 2. s.l. : Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. p. 1004 p.

63. **OLIVEIRA, E. C. S.** Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância Magnética Nuclear de Alto Campo. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Química. Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo. . Vitória : s.n., 2013. p. 133 .

64. **CLARIDGE, T. D. W.** *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. 2. s.l. : 2. Ed. Oxford: Elsevier, 2009. p. 383 p.

65. Nuclear Spin Evolution. [Online] 05 de JUNHO de 2015. <http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/NMR/NMR-4.html>.

66. **SILVERSTEIN, R. M; WEBTER, F. X; KIEMLE, J. D.** *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos,, 2006. p. 490 p.

67. **LACAILLERIE, J. P. E, BARBERON, F., BRESSON, B., FONOLLOSA, P., ZANNI, H., FEDOROV, V. E., NAUMOV, N. G., GAN, Z.** Applicability of natural abundance <sup>33</sup>S solid-state NMR to cement chemistry. *Cement and Concrete Research*. 9, 2006, Vol. 36, pp. 1781–1783.

68. **GREEN T. K.; WHITLEY, P.; WU, K.; LLOYD, W. G.; ZHUIGAN , L.** Structural Characterization of Sulfur Compounds in Petroleum by S-Methylation and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *Energy Fuels*. 1994, Vol. 8, pp. 244-248.

69. **JORAMILLO, J. C. P., MOLINA, V. D., BALDRICH, C.** Semiquantitative Analysis of Thiophenic Compounds in Light Cycle Oil (LCO) Using <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *Fuel*. 2004., Vol. 83, pp. 337–342.

70. **LUNANDES, E.; GREIBROKK, T.** Group Separation of Oil Residues by Supercritical Fluid Chromatography. *Journal of Chromatography*. 1985, Vol. 349, pp. 439 - 446.

71. **UOP, Inc.** *Method 384-76, Nitrogen in Petroleum Distillates and Heavy Oils by Acid Extraction or Direct Kjeldahl Procedure*. West Conshohocken, PA : UOP, Inc., 1976.

72. **UOP, Inc.** *Method 269, Nitrogen Bases in Hydrocarbons by Potentiometric Titration*. West Conshohocken, PA : UOP, Inc., 1990.

73. **International, ASTM.** *ASTM D664, Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*. West Conshohocken PA : ASTM International, 2011.

74. **International, ASTM.** *ASTM D1552, Sulfur in Petroleum Products by High Temperature Combustion and Infrared (IR) Detection or Thermal Conductivity Detection (TCD)*. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2016.

75. **International, ASTM.** *ASTM D5. Penetration of Bituminous Materials.* West Conshohocken PA : ASTM International, 2005.

76. **International, ASTM.** *ASTM D36. Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus).* West Conshohocken : ASTM International, 2006.

77. **International, ASTM.** *ASTM D2171. Viscosity of Asphalts by Vacuum Capillary Viscometer.* West Conshohocken PA : ASTM International, 2010.

78. **International, ASTM.** *ASTM D2872. Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test).* West Conshohocken PA : ASTM International, 2012.

79. **International, ASTM.** *ASTM D6560-00: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. (2000).* West Conshohocken. ). West Conshohocken PA : ASTM International. 2000.

80. **LIU P., SHI Q., CHUNG K. H., ZHANG Y., PAN N., ZHAO S., et al.** Molecular characterization of sulfur compounds in Venezuela crude oil and its SARA fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels.* 2010.

81. **HAN, Y.; ZHANG, Y.; XU, C.; HSU, C. S.** Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. *Fuel.* 2018, Vol. 221, pp. 144-158.

82. **SHI, Q., PAN, N., LIU, P., CHUNG, K. H., ZHAO, S., ZHANG, Y., XU, C.** Characterization of sulfur compounds in oilsands bitumen by methylation followed by positive-ion electrospray ionization and fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels.* 2010, Vol. 24, pp. 3014–3019.

83. **MICHON, L., MARTIN, D., PLANCHE, J. P., HANQUET, B.** Estimation of average structural parameters of bitumens by  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel.* 1, 1997, Vol. 76, pp. 9-15.

84. **AVELLA, E.; FIERRO, R.** Unified integration intervals for the structural characterization of oil, coal, or fractions thereof by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Revista Colombiana de Quimica.* 2010, Vol. 39, 1, pp. 87-109.

85. **CARDOZO, F. B., MORENO, E. A., TRUJILLO, C. A.** Structural characterization of unfractionated asphalts by  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR. *Energy Fuel*. 2016, Vol. 30, pp. 2729-2740.