

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

**Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico de
cimento asfáltico de petróleo por técnicas analíticas**

**Study of thermal and photochemical aging of asphalt cement petroleum by
analytical techniques**

Natã Carlos Lira Madeira

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2022**

Natã Carlos Lira Madeira

**Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico de cimento
asfáltico de petróleo por técnicas analíticas**

Tese 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 Doutor 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
2022**

Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico de cimento asfáltico de petróleo por técnicas analíticas

Natã Carlos Lira Madeira

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

Aprovado(a) em 29/11/2011 por:

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientador

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Titular Interno

Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Titular Interno

Profa. Dra. Lindamara Maria de Souza
Titular Exerno

Dr. Luiz Silvino Chinelatto Junior
Titular Externo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2022

M181e Madeira, Natã Carlos, 1992-
Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico de
cimento asfáltico de petróleo por técnicas analíticas / Natã Carlos
Madeira. - 2022.
190 f. : il.

Orientador: Valdemar Lacerda Junior.

Coorientador: Wanderson Romão.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Envelhecimento de cimento asfáltico de petróleo. 2.
Técnicas Analíticas. 3. Reações orgânicas. I. Lacerda Junior,
Valdemar. II. Romão, Wanderson. III. Universidade Federal do
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela força de cada dia e amor para consegui alcançar este objetivo. À minha família, Aparecida, Humberto, Tiago, Priscila e Raquel pela motivação e contribuição na minha formação pessoal.

Ao meu grupo de amigos, que estão juntos em todos os momentos, sendo a melhor parte da vida nesses anos: John, Luis, Caíque, Kleyton, Silviano, Ramon, Ney, Carlo, West e Pedro.

Aos meus orientadores Valdemar Lacerda Jr. e Wanderson Romão por toda a orientação, ensino e exemplo que tenho de amor a ciência e garra para tornar o mundo melhor.

À banca por contribuir para que este trabalho esteja na melhor forma e por todo conhecimento dividido.

Aos meus amigos e colegas do laboratório Petroleômica e Forense, aluno e ex-alunos, Lindamara, Eliane, Nayara, Camila, Flávia, Iago, Bruna, Layla, Fran, Clebson, João, Juliana, Rayana, Larissa, Jadson, Gabi, Radigya, Victor, Lilian e Fernanda que irei levar para a vida, agradeço pelas ajudas nas análises, troca de conhecimentos e momentos de lazer que tivemos.

Ao laboratório de Ambiental por ceder o espaço para os fracionamentos, especialmente a Karla, por sempre oferecer apoio e contribuir com conhecimento.

Ao laboratório de Cromatografia por ceder o espaço e equipamento para análise de padrões, que foi muito importante para a execução deste trabalho. À Cristina e Polianna por me ajudarem nas análises e interpretação dos resultados.

Ao laboratório de instrumentação pelas análises de FTIR, em especial ao Guto e Elai que sempre disponibilizaram o equipamento em diversos momentos.

Ao laboratório de RMN para as análises dos capítulos 1 e 2.

Aos amigos da UFES, que passamos por tantas coisas juntos, Karla, Sarah, Sanny, Dandara, Nana, Popô e Luiz.

Ao CENPES, PETROBRÁS, por fornecer as amostras e troca de conhecimentos que ajudaram na execução deste trabalho.

À CAPES pelo fomento da bolsa e suporte.

Ao NCQP por ceder o espaço de trabalho ao qual foram construídas muitas memórias que contribuíram diretamente para minha formação pessoal e profissional.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desenvolvimento de métodos de simulação de envelhecimento ao longo dos anos.....	7
Tabela 2. Métodos de fracionamento SARA desenvolvidos ao longo dos anos.....	22
Tabela 3. Métodos de fracionamento de grupos sulfurados, oxigenados e nitrogenados desenvolvidos ao longo dos anos.	25
Tabela 4. Aplicação de técnicas de IR para o estudo de asfalto.	31
Tabela 5. Aplicações da RMN para o estudo de asfalto.	34
Tabela 6. Aplicações da EM para o estudo de asfalto.	37
Tabela 7. Análises físico químicas das amostras de CAP1 e 2 [41].....	39
Tabela 8. Parâmetros utilizados nas análises de RMN de ^1H e ^{13}C	40
Tabela 9. Índices das bandas de interesse calculados a partir dos dados gerados por IV...	43
Tabela 10. Atribuições das amostras de CAP por RMN de ^1H	45
Tabela 11. Atribuições das amostras de CAP por RMN de ^{13}C	46
Tabela 12. Análises feitas para cada amostra.	50
Tabela 13. Parâmetros utilizados nas análises de RMN.	53
Tabela 14. Principais bandas de FTIR observadas para a determinação dos padrões.....	60
Tabela 15. Propriedades físico-químicas dos CAPs.	79
Tabela 16. Solubilidade das amostras a 140 °C.	83
Tabela 17. Teores das frações SARA dos CAPs 1 e 2 virgens e envelhecidos.	84
Tabela 18. Dados de FTIR das amostras de CAP e suas respectivas frações.	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Publicações dos últimos 10 anos (2010-2020) com a busca dos termos “asphalt” e “asphalt aging” na plataforma Web of Science [9]. Países que mais publicaram com os termos (b) “asphalt” e (c) “asphalt aging”. Grupos de pesquisa que mais publicaram com os termos (d) “asphalt” e (e) “asphalt aging”.	6
Figura 2. Esquema de um sistema RTFOT [14].	9
Figura 3. Esquema de um equipamento PAV [19].	10
Figura 4. Esquema de um equipamento Suntest [24].	12
Figura 5. Formação de cetonas em grupos aromáticos (a) envelhecimento a curto prazo (b) envelhecimento a longo prazo [40].	14
Figura 6. Formação de cetonas e sulfóxidos por envelhecimento a longo prazo [5].	15
Figura 7. Formação de sulfóxidos nas frações de resinas (a) por envelhecimento a curto prazo (b) envelhecimento a longo prazo [40].	16
Figura 8. Formação de asfaltenos a partir de reações de polimerização de frações aromáticas provenientes do CAP a partir de reações foto-oxidação [46].	18
Figura 9. Polimerização dos tiofenos na presença de radiação UV [43].	19
Figura 10. Mecanismo de formação de anéis aromáticos [5].	20
Figura 11. Técnicas analíticas utilizadas em publicações referentes ao estudo de asfalto (a) no período de 2010-2020 e (b) publicações ao longo dos anos de cada técnica.	29
Figura 12. Espectros de IV obtidos para as amostras de CAP.	42
Figura 13. Espectros por ESI(+) das amostras de CAP 1 (a) e 2 (b) e ESI(-) para o CAP 1 (c) e 2 (d).	47
Figura 14. Gráfico de classes por ESI(-) das amostras de CAP 1(a) e 2 (b).	48
Figura 15. Estruturas químicas dos padrões de compostos e seus respectivos valores de Mw, utilizados nos estudos de envelhecimento térmico.	50
Figura 16. (a) Cromatogramas da amostra indol envelhecidos termicamente a 80°C, variando o tempo de 0-60 dias; (b) Mecanismo de formação do indoxil, (c) indigo e (d) 1H,7''aH-[3,2':2',3''-terindol]-3'(1'H)-ona [27,29].	58
Figura 17. (a) Cromatogramas da amostra 5- α -colestano submetido ao envelhecimento térmico com temperatura variando de 80-120 °C por 15 dias; (b) seu respectivo mecanismo de oxidação [140].	63
Figura 18. (a) RMN de ¹ H e (b) ¹³ C da amostra de hexatriacontano envelhecida termicamente variando a temperatura de 80-140 °C por 15 dias.	64
Figura 19. ESI(-)FT-ICR MS da amostra hexatriacontano (a) sem envelhecimento (b) a 140 °C e (c) mecanismo de formação dos produtos de oxidação.	65
Figura 20. (a) RMN de ¹ H da amostra N,N'-di(3-pentil)perileno-3,4,9,10-di(dicarboximida) envelhecido termicamente de 80-140 °C por 15 dias e (b) seu respectivo mecanismo de oxidação [140].	68
Figura 21. (a) Cromatogramas da amostra 2-naftalenotiol termicamente envelhecida de 80-140 °C por 15 dias; (b-c) seus respectivos mecanismos de oxidação [43,139].	70
Figura 22. (a) Cromatogramas da amostra 4,6-dietildibenzotiofeno termicamente envelhecida de 80-140 °C por 15 dias; (b) seu respectivo mecanismo de oxidação [43,139].	72
Figura 23. (a) Cromatogramas da amostra coroneno termicamente envelhecida de 80-140 °C por 15 dias; (b) seu respectivo mecanismo de formação [152,153].	73
Figura 24. ESI(-)FT-ICR MS das amostras termicamente envelhecidas de 80-140 °C por 15 dias (a) ácido esteárico; (b) ácido pentadecanoico; (c) ácido sinapínico e seus respectivos mecanismos de oxidação.	76
Figura 25. Processo de fracionamento do CAP não envelhecido, envelhecido por RTFOT e ST. Após o fracionamento do CAP não envelhecido, as frações foram envelhecidas a 140 °C por 15 dias.	80
Figura 26. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de CAP 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT e (c) ST. ESI(-) da amostra de CAP 1 (d) sem envelhecimento, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de CAP 2 (g) sem	

envelhecimento, (h) envelhecida por RTFOT e (i) ST. ESI (-) -FT-ICR MS da amostra CAP 2 (j) não envelhecida, (k) envelhecida por RTFOT e (l) ST.	90
Figura 27. Classes da amostra de CAP 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e CAP 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).	91
Figura 28. DBExNC das classes mais abundantes do CAP 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.	92
Figura 29. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de Saturados 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT, (c) ST e (d) 140 °C. ESI(-) da amostra de Saturados 1 (e) sem envelhecimento, (f) envelhecido por RTFOT, (g) ST e (h) 140 °C. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de Saturados 2 (i) sem envelhecimento, (j) envelhecida por RTFOT, (k) ST e (l) 140 °C. ESI (-) -FT-ICR MS da amostra Saturados 2 (m) não envelhecida, (n) envelhecida por RTFOT, (o) ST e (p) 140 °C	96
Figura 30. Classes da amostra de Saturados 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e Saturados 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).	97
Figura 31. DBExNC das classes mais abundantes dos Saturados 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.	98
Figura 32. (a) ESI(+)-FT-ICR MS e (b) ESI(-)-FT-ICR MS dos saturados 2. (c) gráfico de classes da ionização no modo positivo; (d) DBExNC da classe mais abundante no modo positivo dos envelhecimentos RTFOT e ST, juntamente com a proposta de estrutura dos valores d de DBE e NC de maior intensidade; (e) DBExNC da classe mais abundante no modo positivo do envelhecimento a 140 °C, juntamente com a proposta de estrutura dos valores de DBE e NC de maior intensidade; (f) gráfico de classes da ionização no modo negativo; (g) DBExNC da classe mais abundante no modo negativo dos envelhecimentos RTFOT e ST, juntamente com a proposta de estrutura dos valores de DBE e NC de maior intensidade; (h) DBExNC da classe mais abundante no modo negativo do envelhecimento a 140 °C, juntamente com a proposta de estrutura dos valores de DBE e NC de maior intensidade; (i) proposta de mecanismos das espécies oxidadas frente ao envelhecimento a 140 °C a partir dos produtos observados nos modos positivo e negativo.	100
Figura 33. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de Aromáticos 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT e (c) ST. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra de Saturados 1 (d) sem envelhecimento, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de Aromáticos 2 (g) sem envelhecimento, (h) envelhecida por RTFOT, (i) ST e (j) 140 °C. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra Aromático 2 (k) não envelhecida, (l) envelhecida por RTFOT, (m) ST e (n) 140 °C.	104
Figura 34. Classes da amostra de Aromáticos 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e Aromáticos 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).	105
Figura 35. DBExNC das classes mais abundantes dos Aromáticos 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.	106
Figura 36. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra aromático 2 envelhecida a 140 °C; (b) gráfico de classes; (c) DBExNC da classe mais abundante e (d) proposta de mecanismo de oxidação para a formação da classe mais abundante com DBE e NC mais intensos.	108
Figura 37. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de Resinas 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT e (c) ST. ESI(-) da amostra de Resinas 1 (d) sem envelhecimento, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de Resinas 2 (g) sem envelhecimento, (h) envelhecimento RTFOT e (i) ST.	111
Figura 38. Classes da amostra de Resinas 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e Resinas 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).	112
Figura 39. DBExNC das classes mais abundantes das Resinas 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.	113
Figura 40. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra resinas 1 envelhecida por ST; (b) gráfico de classes; (c) DBExNC da classe mais abundante e (d) proposta de mecanismo de oxidação para a formação da classe mais abundante com DBE e NC mais intensos.	115
Figura 41. Espectro de MALDI(+)-FT-ICR MS sem adição de matriz (LDI), com as matrizes CHCA e DHB.	116
Figura 42. MALDI(-)-FT-ICR MS da amostra de asfaltenos 1 (a) não envelhecido, (b)	

envelhecido por RTFOT e (c) ST. MALDI(+)-FT-ICR MS da amostra de asfaltenos 2 (d) não envelhecido, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST.....	117
Figura 43. Classes da amostra de asfaltenos 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e asfaltenos 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).....	118
Figura 44. DBExNC das amostras de asfaltenos no modo positivo de ionização.....	119
Figura 45. (a) Espectro MALDI(+)-FT-ICR MS da amostra de Asf 1 envelhecida por ST; (b) gráfico de classes dos asfaltenos 1 virgem e envelhecido; (c) DBExNC da classe mais abundante (N); (d) DBExNC da classe O observada somente no envelhecimento ST e (e) mecanismo de formação da classe O com maior intensidade.....	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D-IR – Infravermelho 3D

ASTM - *American Society for Testing Materials*

BC-RMN - Ressonância magnética nuclear de baixo campo

CA – Compostos atribuídos

CAP – Cimento asfáltico de petróleo

CCD – Cromatografia em camada delgada

CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello

CG/EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CGxCG – cromatografia gasosa bidimensional

DBE – *Double bond equivalent*

DCM - Diclorometano

EI – *Eletronic Impact*

ERTFOT - teste de forno de filme fino com rolamento estendido, do inglês *extended rolling thin film oven test*

ESI - Ionização por *Eletrospray*

FGA – Análise de grupos funcionais, do inglês *functional analysis groups*

FT-ICR MS - Espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform ion cíclotron resonance mass spectrometry*

FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*

FT-NMMR-SDC - coeficiente de autodifusão de RMN por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform nuclear magnetic resonance self-diffusion coefficient*

GLC - cromatografia líquido-gás

HiPAT - *High Pressure Aging Test*

HPA – Hidrocarboneto poliaromático

HPLC – Cromatografia líquida de alta performance, do inglês *high performance liquida chromatography*

IOP – *Institute of physics*

IV - Infravermelho

LC-MS – Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas, do inglês *liquid chronatography mass spectrometry*

LEC - cromatografia de troca de ligante, do inglês *ligand exchange chromatography*
m-CPBA - Ácido meta-cloroperbenzóico, do inglês *meta-chloroperoxybenzoic acid*
MeOH – Metanol
NC – Número de carbono
NRTFOT - teste de forno de filme fino com rolamento usando nitrogênio, do inglês *nitrogen rolling thin film oven test*
PAV – *Pressure aging vessel*
Pi-GC/EM - GC/EM com pirólise
Q-TOF MS – Espectrometria de massas de tempode vôo quadrupolo, do inglês *quadrupole – time of flight mass spectrometry*
RMN – Ressonância magnética nuclear
RMN-MOUSE - RMN com explorador de superfície universal móvel , do inglês *nuclear magnetic resonance – mobileuniversal surface explorer*
RTFOT - teste de forno de filme fino com rolamento, do inglês *rolling thin film oven test*
SARA – Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SC-MS - Espectrometria de massas com varredura de calorimetria, do inglês *Scanning calorimetry mass spectrometry*
SPE – Extração em fase sólida, do inglês *solid-phase extraction*
ST - *Suntest*
TBAP - per-rutenato de tetra-*n*-butilamônio, do inglês *tetra-n-butylammonium per-ruthenate*
TCE - Tricloroetileno
TD-GC MS - GC/EM com dessorçãotérmica
TFAAT - Teste de envelhecimento acelerado de filme fino do inglês *thin film accelerated ageing test*
THF - Tetrahidrofurano
TPTH – Hidróxido de trifenilestranho
TRB - *Transportation ResearchBoard*
UV - Ultravioleta
VBA - *viennese binder aging*
VOC – Compostos orgânicos voláteis, do inglês *volatile organic compounds*

LISTA DE SÍMBOLOS

M_w – Massa molecular média

C_{alq} - Carbonos alifáticos totais

C_{CH_3} - Carbonos do tipo metila

$C_{\alpha-CH_3}$ - Carbonos metílicos ligados a posição α de anéis aromáticos

$C_{CH_2-CH_3}$ - Carbonos metilênicos ligados a metilas terminais

C_{CH_2-alk} - Grupos metilenos em cadeias alifáticas

C_{CH_2-Ar} - Grupos metilenos ligados a posição α de anéis aromáticos

C_{ar} - Carbonos aromáticos totais

$C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}$ - Carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos em junção a três anéis

$C_{ar-Me} + C_{ar-b}$ - Carbonos aromáticos ligados a metilas e carbonos cabeça de ponte entre dois anéis aromáticos

C_{ar-alk} - Carbonos aromáticos substituídos com grupos alifáticos, exceto metilas

H_{ar} - Hidrogênios aromáticos

H_{alk} - Hidrogênios alifáticos totais

H_γ - Hidrogênios alifáticos do tipo γ

H_β - Hidrogênios alifáticos do tipo β

H_α - Hidrogênios alifáticos do tipo α

RESUMO

A construção de estradas é uma atividade que ocorre desde a Antiguidade. Conhecer a composição química do asfalto é relevante para a elaboração de materiais com maior qualidade e durabilidade. O primeiro capítulo deste trabalho consiste em um estudo de CAP bruto, envelhecidos por RTFOT. Após esses método de envelhecimento, parte das amostras foram submetidas a aquecimento em estufa à 80 °C por 5, 10 e 15 dias e outro grupo a envelhecimento ST também pelo tempo de 5, 10 e 15 dias. As análises das amostras ocorreu por FTIR, RMN e FT-ICR MS. Foi possível obter uma caracterização das amostras e observar que nos envelhecimentos ocorrem reações de oxidação. Porém, os tempos de estufa e envelhecimento ST variando em 5, 10 e 15 dias não apresentaram uma linearidade nos dados obtidos, mostrando que esse estudo para amostras brutas não seria tão recomendado e possivelmente, a temperatura de 80 °C poderia não ser alta o suficiente para visualização das reações de envelhecimento. Para compreensão de maneira isolada das transformações que ocorrem nas moléculas presentes na composição do CAP, foi realizado um estudo envolvendo o envelhecimento térmico de 15 padrões de compostos presentes no CAP, representando as frações de saturados (hexatriacontano, 5- α -colestano), aromáticos (hexametilbenzeno, coroneno e benzo[a]antraceno), compostos nitrogenados (acridina, carbazol, índole e N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida)), sulfurados (2-naftalenotiol, 4,6-dietildibenzotiofeno e NDT) e ácidos (ácido esteárico, pentadecanoico e sinapínico). Os envelhecimentos térmicos dos padrões ocorreram de duas formas: i) temperatura fixa de 80 °C, variando o tempo de 0 a 60 dias e ii) temperatura variando de 80 a 140 °C por um tempo fixo de 15 dias. As análises dos padrões foram realizadas por FT-ICR MS, CG/MS e RMN de ^1H e ^{13}C . Com a temperatura fixa a 80 °C, dos 15 padrões estudados, apenas a amostra indol mostrou a presença de produtos gerados durante o envelhecimento, a partir do tempo de 15 dias. Com estudo variando a temperatura e fixando o tempo, a partir de 100 °C, 6 dos 15 padrões começaram a mostrar a presença de produtos gerados no envelhecimento, sendo esse comportamento mais agravado na temperatura de 140 °C, onde 12 dos 15 padrões mostraram a presença de produtos de envelhecimento. Neste trabalho são demonstradas as reações de degradação (hexatriacontano, coroneno, ácidos esteárico, pentadecanoico e sinapínico), oxidação (hexatriacontano, indol, N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), 4,6-dietildibenzotiofeno), polimerização (hexatriacontano, 2-naftalenotiol, ácidos esteárico, pentadecanoico e sinapínico), desidrogenação (5- α -colestano), além da volatilização completa (5- α -colestano e hexametilbenzeno). Os padrões de NDT, carbazol e benzo[a]antraceno não apresentaram nenhuma formação de produtos de envelhecimento térmico nas análises realizadas. O terceiro capítulo consistiu na aplicação do estudo dos padrões em amostras reais, utilizando as amostras de CAP realizadas no estudo do primeiro capítulo, virgens e envelhecidas por RTFOT e RTFOT+ST. Foi realizado o fracionamento das amostras em saturados naftênicos-aromáticos, resinas e asfaltenos das frações virgens e envelhecidas, e, as frações não envelhecidas foram colocadas em estufa a 140 °C por 15 dias. Foram realizadas análises por FTIR e FT-ICR MS e os resultados mostraram que todas as frações (inclusive saturados e aromáticos) apresentaram presença de oxidação com aumento de bandas C=O e presença de classes oxigenadas. A partir desses resultados foi possível propor os mecanismos de oxidação de todas as classes.

Palavras-chave: Envelhecimento do CAP; fracionamento; padrões; oxidação.

ABSTRACT

The construction of roads and highways is an activity that has been going on since antiquity. Knowing the chemical composition of asphalt is relevant for the elaboration of materials with higher quality and durability. The first chapter of this work consists of a study of raw CAP, aged by RTFOT. After these aging methods, part of the samples were submitted to heating in an oven at 80 °C for 5, 10 and 15 days and another group to ST aging also for 5, 10 and 15 days. It was possible to obtain a characterization of the samples and observe that oxidation reactions occur during aging. However, the oven times varying in 5, 10, and 15 days did not present linearity in the data obtained, showing that this study for raw samples would not be so recommended and possibly, the temperature of 80 °C could not be high enough to visualize the aging reactions. For an isolated understanding of the transformations that occur in the molecules present in the CAP composition, a study was carried out involving the thermal aging of 15 patterns of compounds present in the CAP, representing the saturated fractions (hexatriacontane, 5- α -cholestane), aromatics (hexamethylbenzene, coronene, and benzo[a]anthracene), nitrogen compounds (acridine, carbazole, indole and N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)), sulfur compounds (2-naphthalenethiol, 4,6-diethyldibenzothiophene, and NDT) and acids (stearic, pentadecanoic and sinapinic acid). The thermal aging of the samples occurred in two ways: i) fixed temperature of 80 °C, varying the time from 0 to 60 days, and ii) temperature varying from 80 to 140 °C for a fixed time of 15 days. Sample analyzes were performed by FT-ICR MS, GC/MS, and ¹H and ¹³C NMR. With the temperature fixed at 80 °C, of the 15 standards studied, only the indole sample showed the presence of products generated during aging, after 15 days. With the temperature fixed at 80 °C, of the 15 standards studied, only the indole sample showed the presence of products generated during aging, after 15 days. With a study varying the temperature and setting the time, from 100 °C, 6 of the 15 patterns began to show the presence of products generated in aging, this behavior is more aggravated at the temperature of 140 °C, where 11 of the 15 patterns showed the presence of aging products. This work demonstrates the degradation reactions (hexatriacontane, coronene, stearic, pentadecanoic and sinapinic acids), oxidation (hexatriacontane, indole, N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide), 4,6-diethyldibenzothiophene), polymerization (hexatriacontane, 2-naphthalenethiol, stearic, pentadecanoic and sinapinic acids), dehydrogenation (5- α -cholestane), in addition, to complete volatilization (5- α -cholestane and hexamethylbenzene). The acridine, NDT, carbazole, and benzo[a]anthracene samples did not show any form of thermal aging products in the analyzes performed. The third chapter consisted of the application of the study of patterns in real samples, using the CAP samples carried out in the study of the first chapter, virgin and aged by RTFOT and RTFOT+ST. Analyzes were performed by FTIR and FT-ICR MS and the results showed that all fractions (including saturated and aromatic) showed the presence of oxidation with increased C=O bands and the presence of oxygenated classes. From these results, it was possible to propose the oxidation mechanisms of all classes.

Keywords: asphalt cement aging; fractionation; standards; oxidation

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.2. MÉTODOS DE SIMULAÇÃO DE ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS EM LABORATÓRIO	5
1.2.1. <i>Rolling thin film oven Test</i> (RTFOT)	8
1.2.2. <i>Pressure Aging Vessel</i> (PAV).....	10
1.2.3. <i>Suntest</i>	11
1.3. REAÇÕES QUÍMICAS QUE OCORREM NO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO	13
1.3.1. Oxidação	13
1.3.2. Polimerização	17
1.3.3. Aromatização.....	19
1.4. MÉTODOS DE FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS DE CAP	21
1.4.1. Fracionamento SARA	21
1.4.2. Separação de grupos sulfurados.....	24
1.4.3. Separação de grupos oxigenados	27
1.4.4. Separação de grupos Nitrogenados.....	28
1.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO CAP	29
1.5.1. Infravermelho	30
1.5.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	32
1.5.3. Espectrometria de Massas	35
2. OBJETIVOS	38
2.1. OBJETIVO GERAL	38
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
3. Capítulo 1: Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico de amostras brutas de CAP, avaliando o comportamento das amostras em estufa aa 80 °C por 15 dias	39
3.1. METODOLOGIA.....	39
3.1.4. FT-ICR MS.....	41
3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.2.1. FTIR.....	41
3.2.2. RMN.....	43
3.2.3. FT-ICR MS.....	47
3.3. CONCLUSÃO.....	48
4. Capítulo 2: Estudo do envelhecimento térmico de padrões presentes na composição do CAP por CG/EM, RMN, FT-ICR MS, FTIT e LTQ	49

4.1. METODOLOGIA	49
4.1.1. CG/EM	51
4.1.2. FT-ICR MS	52
4.1.3. RMN	53
4.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.2.1. Estudo do envelhecimento térmico a 80 °C, variando o tempo de 0-60 dias 55	
4.2.2. Estudo envelhecimento térmico variando a temperatura de 80-140 °C por 15 dias	60
4.2.2.1. Compostos saturados e naftênicos.....	62
4.2.2.2. Compostos nitrogenados.....	66
4.2.2.3. Compostos sulfurados	68
4.2.2.4. Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)	72
4.2.2.5. Ácidos	74
4.3. CONCLUSÃO	77
5. Capítulo 3: Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico do CAP a partir das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos por FTIR e FT-ICR MS	79
5.1. METODOLOGIA	79
5.1.1. AMOSTRAS	79
5.1.2. FRACIONAMENTO SARA	79
5.1.3. FTIR.....	80
5.1.4. FT-ICR MS.....	81
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.2.1. SOLUBILIDADE DAS AMOSTRAS A 140 °C.....	82
5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO CAP	83
5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES	93
5.2.3.1. SATURADOS	93
5.2.3.2. AROMÁTICOS	101
5.2.3.3. RESINAS	108
5.2.3.4. ASFALTENOS.....	115
5.3. CONCLUSÃO	121
6. CONCLUSÕES GERAIS	122
7. PROPOSTAS FUTURAS.....	123
8. REFERÊNCIAS.....	123
10. ANEXOS	142

1. INTRODUÇÃO

Desde a Antiguidade, existem registros de construção de estradas como forma de intercâmbio entre povos abrangendo interesses religiosos (peregrinações) ou comerciais. Registros apontam que os babilônicos (625 a.C.) utilizavam betume para a construção de estradas [1].

Ao longo dos anos, diversas tecnologias e modos diferentes de construção foram desenvolvidos para atender as demandas das estradas construídas e minimizar os problemas existentes para cada região, como por exemplo erosões, alagamentos, entre outros [1]. Prejuízos econômicos causados por estradas não conservadas na Europa, no período da Idade Média, fizeram com que o governo da França elaborasse uma legislação referentes a cuidados como drenagem, abaulamento, erosão, distância e transporte, compactação, sobrecarga e marcação [1].

Não somente a produção de asfalto atende para a pavimentação de novas vias, mas também as rodovias já existentes que sempre necessitam da manutenção para a recuperação de seu pavimento, o que incrementa a demanda por um asfalto de qualidade. Demanda essa, que vem crescendo fortemente nos últimos anos, por conta do ciclo de expansão e recuperação das obras viárias e dos empreendimentos em rodovias, aeroportos e portos [1].

O material utilizado para elaboração do pavimento era o betume que pode ser definido como uma matriz complexa e viscosa, de ocorrência natural (matéria-prima para pavimentação na Antiguidade e Idade Média) ou sintética [2]. Com o desenvolvimento da produção de petróleo, outros ligantes asfálticos foram sendo desenvolvidos, como o cimento asfáltico de petróleo (CAP), que advém do resíduo de vácuo da destilação de petróleo e, assim como o betume, é composto por diversos tipos de moléculas orgânicas como parafinas, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos poliaromáticos, entre outros [2]. Isso ocorre porque os asfaltos são originados do petróleo que é produto da maturação de matéria orgânica de diversos organismos biológicos, sendo então uma matriz bastante complexa [2].

Os ligantes asfálticos, em geral, são materiais bastante viscosos, com características elásticas [1]. A composição química desses materiais é bastante complexa, por serem derivados do petróleo, sendo compostos por hidrocarbonetos, contendo a presença de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, além da

presença de metais traços como níquel vanádio [2]. Os ligantes asfálticos podem ser associados com minerais, formando as misturas asfálticas, que são utilizadas para os pavimentos.

Os ligantes asfálticos podem ser fracionados em saturados, naftênico-aromáticos, resinas e asfalteno, e, como advém da destilação do petróleo (CAP) ou processos naturais de maturação mais severos (betume), concentra as frações de maior massa molecular média (M_w) e compostos polares, conferindo as propriedades físico-químicas desse material como pavimento [2].

O envelhecimento do asfalto está associado às variações em suas propriedades como viscosidade, ponto de amolecimento, elasticidade [3,4]. Essas variações estão associadas a problemas como erosões e rachaduras que são formadas ao longo do pavimento, causando diversos prejuízos e riscos nos transportes de automóveis [1].

No âmbito da química, diversas reações ocorrem nos processos de envelhecimento como volatilização, oxidação, polimerização, entre outros [5,6,7] e, por muitos anos, devido à complexidade da matriz, os estudos da variação da composição química de ligantes asfálticos que ocorrem a partir dos processos de envelhecimento são concentrados no uso de análises elementares e fracionárias [7]. Por esse fator, análises químicas mais detalhadas eram difíceis porque o asfalto consiste em uma mistura altamente complexa de moléculas, variando em peso molecular e tipos de compostos [7].

O envelhecimento de asfalto pode ocorrer de duas formas: durante a estocagem e usinagem quando o material asfáltico é submetido a altas temperaturas (*short-term aging*) e durante o período de vida útil do pavimento, quando o material asfáltico é submetido a condições ambientais como variações de temperatura, água da chuva e incidência de raios UV (*long-term aging*) [8].

As principais reações que ocorrem no envelhecimento do CAP frente aos envelhecimentos térmico e fotoquímico, são a oxidação, volatilização, polimerização e separação [9].

A oxidação é a reação do ligante de asfalto com o oxigênio devido a mudança de temperatura e/ou formação de radicais via interação com radiação UV. Já a volatilização é perda dos componentes mais leves devido as variações térmicas. Polimerização é a combinação de moléculas de asfalto e a separação é a remoção de algumas frações (resinas e asfaltenos) pela absorção de alguns agregados porosos

[9].

A oxidação e volatilização promovem modificações a nível molecular e intermolecular. Em nível molecular, os principais compostos a serem formados durante o envelhecimento são as cetonas e os sufóxidos [10]. Quando oxidado, o asfalto começa a apresentar, em sua composição, maior presença de grupos oxigenados, enquanto ocorre um decréscimo das estruturas aromáticas [10].

Além das reações de oxidação, outras diversas reações podem ocorrer durante o processo de envelhecimento do asfalto frente aos diferentes tipos de degradação, tais como a aromatização, desalquilação, fragmentação, isomerização ou a ruptura dos anéis aromáticos. As reações de aromatização ocorrem de maneira concomitante as reações de condensação, sendo identificadas a partir de estudos de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e espectroscopia na região do infravermelho (IV), com o aumento do teor de carbonos aromáticos (região de 110-160 ppm) e a presença de bandas na região de 1600 cm^{-1} que indicam a ligação $\text{C}=\text{C}$ de anéis aromáticos [11,12].

As fragmentações ocorrem devido a formação de radicais livres advindos do excesso de radiação UV, esses radicais desestabilizam a molécula de forma que a mesma começa a fragmentar-se [13]. O aumento da temperatura, frente a formação dos radicais, faz com que ocorra a formação de novas ligações, permitindo a desalquilação [10].

Existem diversas metodologias que envolvem o estudo das reações químicas que ocorrem no processo de envelhecimento do asfalto, destacando as técnicas analíticas como FT-ICR MS, RMN, FTIR [14-16]. Essas técnicas garantem resultados com boa precisão em um tempo de análise curto, utilização de pouca quantidade de amostra e preparo das amostras (quando necessário) bastante acessível.

Portanto, propõe-se estudar as reações que ocorrem a partir do envelhecimento térmico e fotoquímico do CAP, por meio das amostras fracionadas e não fracionadas pelas técnicas analíticas de FT-ICR MS, RMN e FT-IR.

1.2. MÉTODOS DE SIMULAÇÃO DE ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS EM LABORATÓRIO

De acordo com a *Web of Science* [17], ao pesquisar pelos termos “*asphalt*” e “*asphalt ageing*”, são encontrados cerca de 27083 e 3471 publicações, iniciando nos anos de 1945 e 1956, respectivamente. A **Figura 1** apresenta o número de publicações dos últimos 10 anos (2010-2020) com os termos “*asphalt*” e “*asphalt ageing*”, bem como os principais países que publicam na área e os principais grupos de pesquisa. Foi observado que, nos últimos dez anos, houve um crescimento de cerca de 368 e 591 % do número de publicações relacionados aos termos de busca “*asphalt*” e “*asphalt ageing*” (**Figura 1-a**) e com o termo “*asphalt*”, os países que mais publicaram na área são EUA (8398 publicações, representando 31 % do total de publicações), com o Brasil ocupando a 16^a posição com um número de 447 publicações, representando 2 % do total de publicações (**Figura 1-b**). Já com o termo “*asphalt aging*”, o país com maior número de publicações é a China (1225, representando 35 % do total de publicações), com o Brasil ocupando a 13^a posição com 60 publicações, representando 2 % do total de publicações (**Figura 1-c**). Com relação aos grupos de pesquisa, nota-se que, em maioria, são os mesmos grupos que mais publicam em relação aos dois termos de pesquisa, destacando o *Transportation Research Board* (TRB) para o termo “*asphalt*” (**Figura 1-d**) e *Institute of Physics* (IOP) para o termo “*asphalt aging*” (**Figura 1-e**).

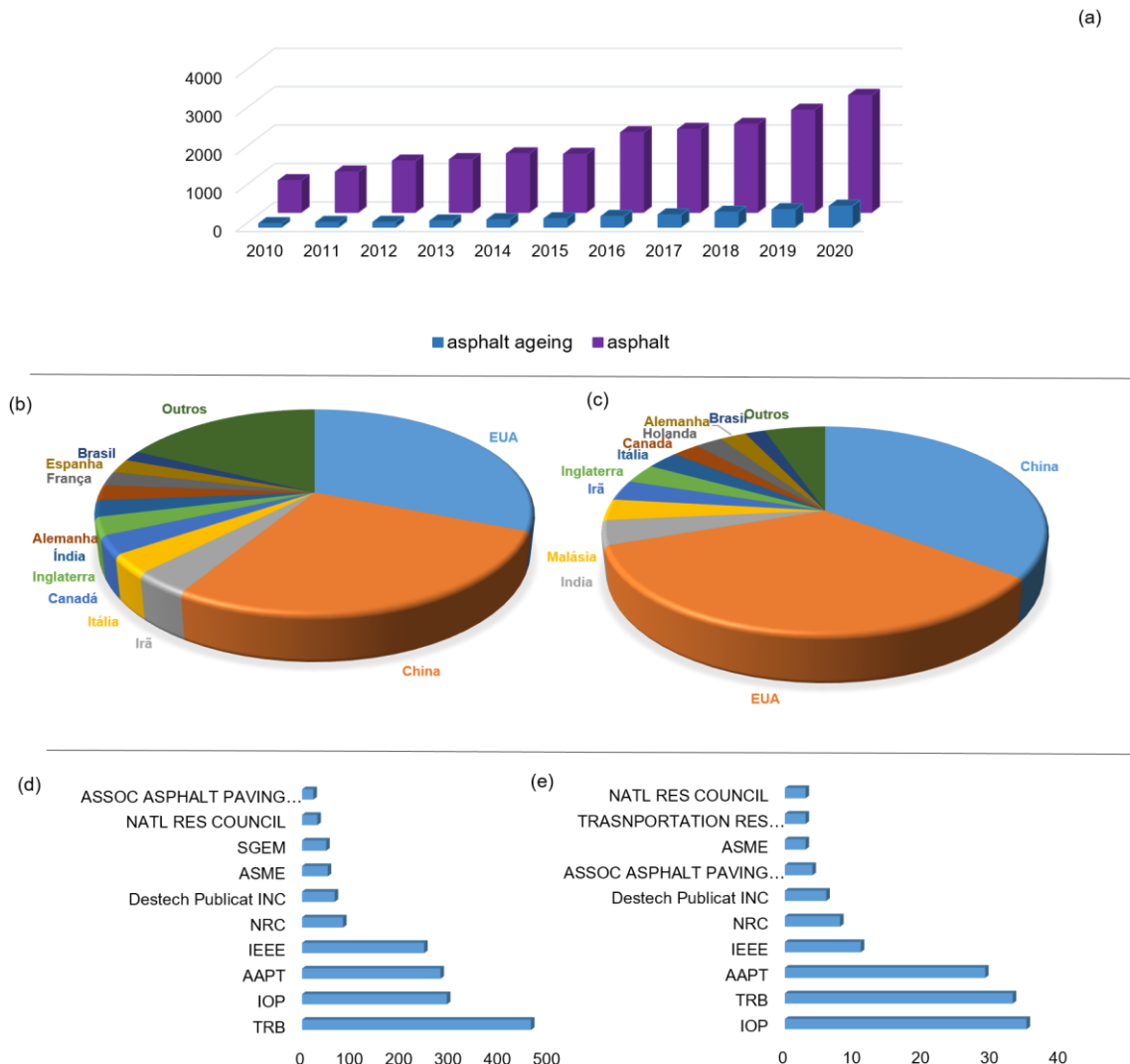


Figura 1. (a) Publicações dos últimos 10 anos (2010-2020) com a busca dos termos “asphalt” e “asphalt aging” na plataforma Web of Science [17]. Países que mais publicaram com os termos (b) “asphalt” e (c) “asphalt aging”. Grupos de pesquisa que mais publicaram com os termos (d) “asphalt” e (e) “asphalt aging”.

Ao longo do tempo, foram desenvolvidos métodos em laboratório para simular os efeitos causados pelos envelhecimentos a curto e longo prazo. Esses métodos consistem em procedimentos de aquecimento estendido, (RFOT, do inglês *rolling-thin film oven test*, representando o envelhecimento a curto prazo), oxidativos (PAV, do inglês *pressure aging vessel* representando o envelhecimento a longo prazo) e com tratamento de luz nas regiões do ultravioleta (UV) e infravermelho (IV) (*Suntest*, representando o envelhecimento a longo prazo) (**Tabela 1**) [18].

Tabela 1. Desenvolvimento de métodos de simulação de envelhecimento ao longo dos anos.

Ano	Método	Descrição
Aquecimento estendido		
1940 [19]	TFOT	Método de aquecimento com rotação
1963 [20]	RTFOT	Acréscimo de uma rotação de forma que toda a amostra sofra o processo
1969 [21]	ASTM D1454	Normatização do método TFOT
1970 [22]	ASTM D2872	Normatização do método RTFOT
1985 [23]	ERTFOT	Extensão do tempo do processo de envelhecimento
1989 [24]	TFAAT	Aumento da quantidade de material e tempo de análise (representando envelhecimentos a longo prazo)
2000 [25]	NRTFOT	Uso de gás nitrogênio ao invés de ar quente
2020 [26]	Modificação do RTFOT	Simulação em menor temperatura para evitar decomposição de sulfóxidos
Métodos oxidativos		
1992 [27]	PAV	Envelhecimento oxidativo a longo prazo
1999 [28]	HiPAT	Temperatura reduzida e maior tempo de exposição em relação ao PAV
2020 [29]	VBA	Incorporação de espécies reativas oxigenadas presentes na atmosfera
Tratamento de luz na região do IV e UV		
1956 [30]	UV-IV	Aplicação de luzes na região UV e IV após o TFOT
1996 [31]	Câmara de UV	Desenvolvimento de uma câmara de UV
2000 [32]	<i>Suntest</i>	Normatização para envelhecimento <i>Suntest</i>
2018 [33]	UV/spray de água	Ciclos consecutivos de radiação UV e <i>spray</i> de água
2019 [34]	Forno UV	Uso de forno de luz UV

1.2.1. *Rolling thin film oven Test (RTFOT)*

Em 1940, Lewis e Welborn desenvolveram um método denominado de teste de forno de filme fino (TFOT, do inglês *thin-film oven test*) para a verificação do endurecimento de betume, consistindo em 50 mL de amostra depositados em um disco plano de 140 mm de diâmetro, gerando um filme de 3.2 mm de espessura [18,19]. Esse filme era submetido a temperatura de 163 °C, com rotação entre 5-6 rpm [18,19]. Em 1969 esse método foi normatizado pela ASTM D1754 [21].

Um problema relativo a esse método é que o filme gerado tinha uma espessura muito grande, obtendo resultados superficiais de envelhecimento, uma vez que o material depositado não era misturado ao longo do experimento [18].

A modificação mais significativa do método TFOT é o teste de forno de filme fino com rolamento (RTFOT, do inglês *rolling thin-film oven test*) [17]. Nesse método, o material analisado (betume ou asfalto) é colocado em um frasco de vidro, que sofre rotação, de forma que toda a amostra sofra os efeitos da temperatura, além de gerar filmes mais finos que 3.2 mm [20].

O RTFOT desenvolvido pela California Division of Highways, envolve a rotação de 8 frascos de vidro, cada um contendo cerca de 35 g de amostra (**Figura 2**) [20]. São formados filmes de 1,25 mm de espessura, submetidos a temperatura de 163 °C por 75 minutos. O carro circular vertical rotaciona a uma velocidade de 15 rpm e o fluxo de ar quente é definido numa taxa de 4000 mL min⁻¹. Esse método foi normatizado pela ASTM D2872, em 1970 [22]. Essa metodologia ainda é bastante utilizada para simular envelhecimento a curto prazo [35-38].

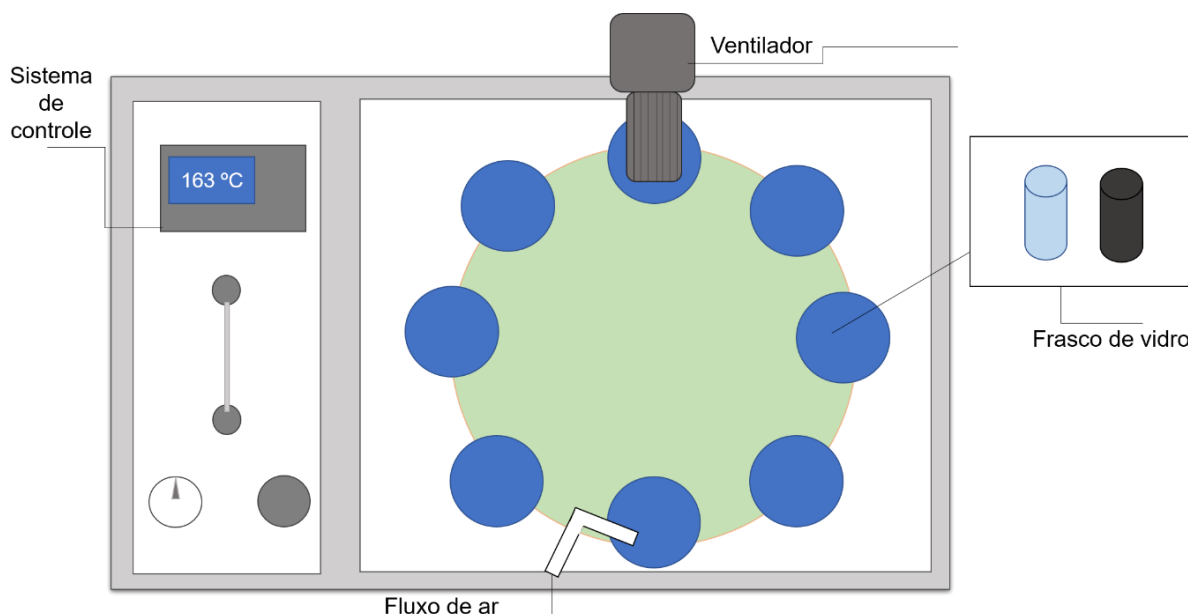


Figura 2. Esquema de um sistema RTFOT [22].

Algumas modificações foram propostas para o método RTFOT como o tempo de análise. Edler *et al.* (1985) [23] utilizaram o método por 8 horas ao invés de 75 minutos, denominando o método como teste de forno de filme fino com rolamento estendido (ERTFOT, do inglês *extended rolling thin film oven test*). Para a determinação com melhor acurácia dos compostos volatilizados, foi desenvolvido o método teste de forno de filme fino com rolamento usando nitrogênio (NRTFOT, do inglês *nitrogen rolling thin film oven test*), ao qual se utiliza gás nitrogênio ao invés de ar quente [25].

Petersen (1989) [24] desenvolveu o método teste de envelhecimento acelerado de filme fino (TFAAT, do inglês *thin film accelerated ageing test*) ao qual se utiliza uma quantidade significativamente maior de amostra (cerca de 4 g) sob temperatura de 130 °C durante 24 horas, simulando pavimentos envelhecidos entre 11 e 13 anos. Por outro lado, Pipintakos *et al.* (2020) [25] modificaram o método RTFOT com a formação de filme de 1 mm de espessura e limite de temperatura de 50 °C, evitando a decomposição dos grupos sulfóxidos, durante 56 dias.

Dentre os métodos de aquecimento estendido, o RTFOT ainda é mais utilizado, com cerca de 204 publicações e cerca de 156 no período de 2010-2020 para avaliações de variedades de propriedades físico-químicas e estudos a nível molecular [17].

1.2.2. Pressure Aging Vessel (PAV)

Em 1992, o Strategic Highway Research Program (SHRP) desenvolveu um método para simular envelhecimento a longo prazo, que consiste de aplicar o método RFTOT seguida de uma oxidação em um vaso de envelhecimento pressurizado (PAV, do inglês pressure aging vessel) [27]. O método PAV consiste no envelhecimento de 50 g de amostra em um disco de 140 mm de diâmetro submetidos a temperaturas variando entre 90 e 110 °C, a uma pressão de 20 Mpa durante 20 horas (**Figura 3**).

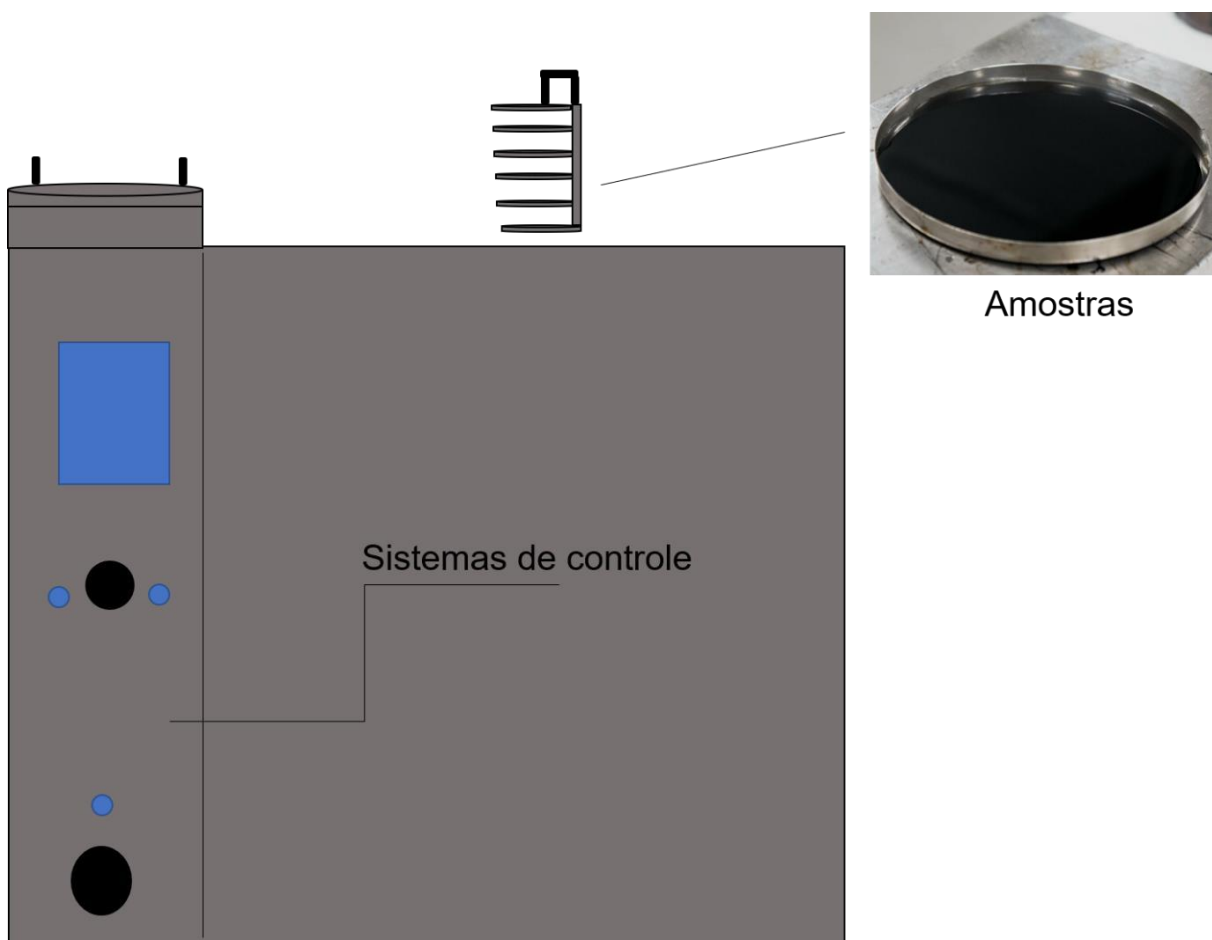


Figura 3. Esquema de um equipamento PAV [27].

O método *High Pressure Aging Test* (HiPAT), desenvolvido em 1999, é uma modificação do método PAV, que consiste no envelhecimento a uma temperatura reduzida de 85 °C em um tempo maior de exposição, 65 horas [28]. Sendo uma vantagem na simulação do envelhecimento a longo prazo frente ao método PAV, em que as temperaturas são mais altas, o que não condiz com a realidade em que os pavimentos são submetidos no ambiente.

Neste âmbito, Mirwald *et al.* (2020) [29] argumenta que o método PAV oxida as espécies a partir de altas temperaturas e pressão e negligencia a presença de espécies reativas de oxigênio encontradas na atmosfera e na superfície dos pavimentos. Assim, os autores desenvolveram o método envelhecimento de ligante vienense (VBA, do inglês *viennese binder aging*), que consiste na incorporação de duas espécies reativas oxigenadas da atmosfera (O_3 e NO_x) no processo de alta temperatura e pressão. De fato, foram observados maior número de espécies oxidadas quando comparados ao método PAV+RTFOT e a incorporação das espécies reativas oxigenadas aproximam os experimentos das situações reais do pavimento.

Apesar de ocorrer a discussão sobre o método PAV ser bastante agressivo devido as elevadas temperaturas e de certa forma estar distanciado das situações que ocorrem naturalmente nos processos de envelhecimento a longo prazo, esse método ainda é o mais utilizado, com cerca de 315 publicações, com 268 publicações nos últimos 10 anos (2010-2020) [17].

1.2.3. Suntest

A incidência de raios solares ao longo da vida útil de um pavimento tem grande influência nas reações de envelhecimento, corroborando com reações radiculares de oxidação e até mesmo polimerização [39]. Neste sentido, Vallerga *et al.* (1957) [30] aplicaram o uso de luzes nas regiões do UV (280-400 nm) e IV (800-3000 nm), após o envelhecimento TFOT de amostras. O tratamento com luz UV se mostrou mais efetivo em termos de variações nas propriedades físico químicas das amostras que a aplicação de luz na região do IV, com resultados mais próximos de pavimentos envelhecidos naturalmente.

Montepara *et al.* (1996) [31] desenvolveram uma câmara de UV para simulação do envelhecimento a longo prazo. A câmara continha uma lâmpada de mercúrio gasoso emitindo radiação na faixa de frequência de 180 e 315 nm e as amostras são aquecidas a 140 °C em filmes de até 1,5 mm de espessura e envelhecidos por 450 dias. A cada 20 dias, as amostras eram retiradas para testes físico-químicos e análises por RMN e FTIR, sendo observadas evidências de reações como volatilização, oxidação e polimerização.

Bocci e Cerni (2000) [32] desenvolveram um método normalizado para envelhecimento *Suntest* com aplicação de luz UV, referentes entre 4,6 a 14,5 anos de luz solar em 40 pontos de referência da Europa Ocidental. Nesse método, 30 g de amostras são adicionadas a um container e aquecidas até formar uma camada uniforme de 1 mm, permanecendo no container entre 12 e 35 dias até receberem uma quantidade fixa final de radiação de 360000 Wh/m².

Alamdary, Singh e Baaj (2019) [33] promoveram a simulação dos efeitos da radiação solar e umidade a partir do uso de ciclos consecutivos de radiação UV e *spray* de água. 4 amostras de CAP foram compactadas e colocadas em uma câmara de UV com rotação, distanciadas igualmente da fonte de luz UV decerca de 1800 W e temperatura controlada de 65 °C durante 5 dias e jatos de *spray* de água por 5 minutos a cada dia.

Zhang *et al.* (2018) [34] e Hong, Zhang e Zhang (2020) [40] simularam o envelhecimento foto-oxidativo, após a submissão das amostras pelo método TFOT, a partir da aplicação em um forno de luz UV (8 w/m²) a 60 °C por 6 dias (**Figura 4**).

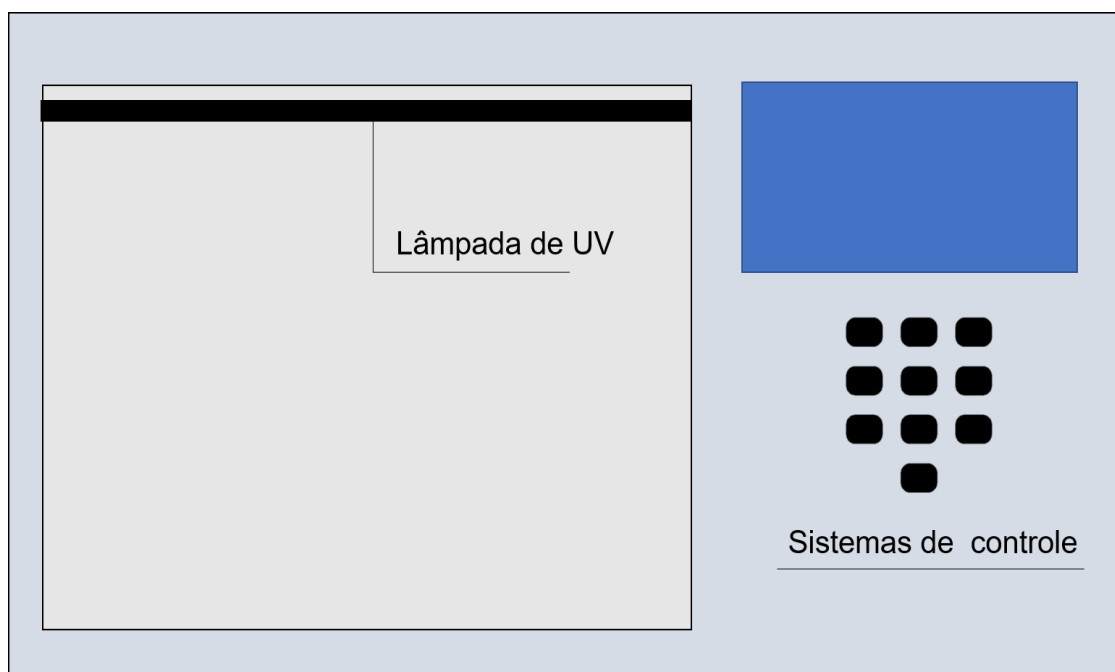


Figura 4. Esquema de um equipamento Suntest [32].

1.3. REAÇÕES QUÍMICAS QUE OCORREM NO PROCESSO DE ENVELHECIMENTO

Ao longo dos anos, diversos estudos avaliaram as reações químicas existentes no processo de envelhecimento de CAP. As principais reações que ocorrem nos processos de envelhecimento são a oxidação, polimerização e aromatização [5,6,7,41].

Observa-se ainda efeitos como a volatilização de compostos mais leves no CAP, que ocorre por meio de altas temperaturas [42]. Em temperaturas a partir de 150 °C, parte das frações aromáticas volatilizam, enquanto outras partes das frações aromáticas podem oxidar em resinas e, posteriormente, em asfaltenos, sendo observado um aumento da fração de asfaltenos em cerca de 1 a 4 % [43]. Os efeitos da volatilização nas propriedades do asfalto incluem um aumento na viscosidade em valores bastante consideráveis de até 400 % [17, 44].

1.3.1. Oxidação

A oxidação é caracterizada por reações irreversíveis entre o oxigênio e as espécies que compõem o CAP que resultam nas variações das propriedades físicas desses compostos [7]. Davis e Petersen (1966) [45] fizeram um estudo promovendo a oxidação de amostras de ligantes asfálticos por meio de cromatografia líquido-gás (GLC) a 130 °C. Através desse estudo, os principais grupos funcionais oxigenados encontrados por meio da análise de grupos funcionais (FGA) por Infravermelho (FTIR) foram cetonas (0,50-0,77 mol.L⁻¹), anidridos (0,014-0,043 mol.L⁻¹), ácidos carboxílicos (0,005-0,009 mol.L⁻¹) e sulfóxidos 0,18-0,30 mol.L⁻¹).

Outro estudo realizado por Petersen, Plancher e Miyake (1983) [46] comparando amostras envelhecidas em laboratório a 130 °C por 24 horas e amostras de pavimento em campo, envelhecidas entre 11 e 13 anos, mostrou maior presença de cetonas e anidridos nas amostras envelhecidas em laboratório do que nos pavimentos envelhecidos naturalmente em campo.

O CAP representa uma matriz complexa, compreendendo em um diversificado grupo de moléculas que são suscetíveis a oxidação durante os processos de envelhecimento. Segundo Petersen (2011) [5] os principais produtos de oxidação formados são cetonas e sulfóxidos. A formação de cetonas (**Figura 5**) se dá principalmente a carbonos de cadeias laterais alifáticas de grupos poliaromáticos,

oxidando esses grupos em resinas e, posteriormente, em asfaltenos [43]. Alguns estudos mostram que durante o envelhecimento térmico, ocorre variação nas quantidades das frações, observando uma diminuição nos teores de aromáticos e um aumento na formação de asfaltenos [43,47]. Isso se dá ao fato de que a formação de cetonas aumenta a polaridade dos grupos aromáticos, afetando a sua solubilidade no meio, fazendo com que essas moléculas comecem a interagir entre si, resultando na formação de frações de asfaltenos [5].

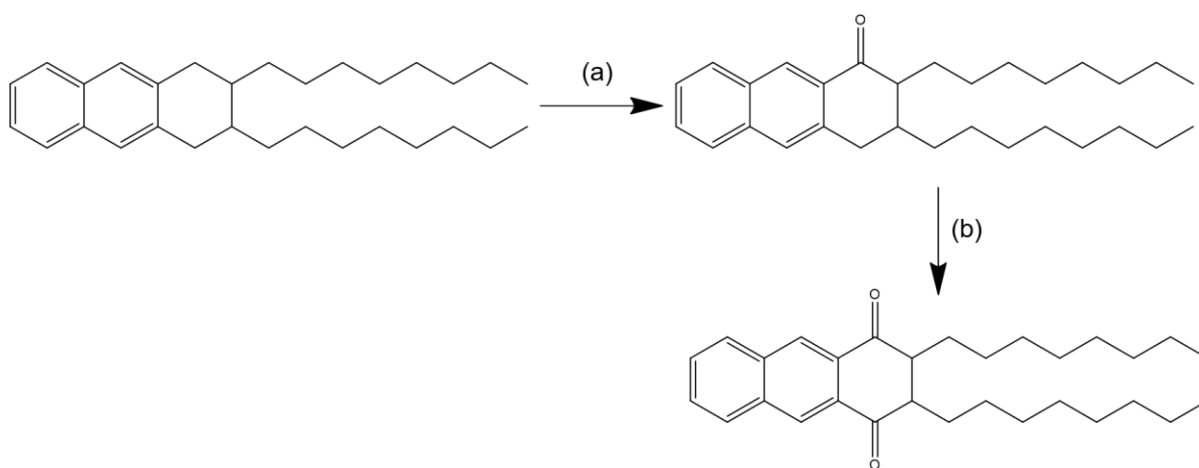


Figura 5. Formação de cetonas em grupos aromáticos (a) envelhecimento a curto prazo (b) envelhecimento a longo prazo [48].

O aumento do teor de cetonas, juntamente com a formação de asfaltenos implica em uma variação das propriedades físico-químicas do ligante asfáltico, como redução da penetração e aumento do ponto de amolecimento e viscosidade [5,43].

De acordo com Petersen (2011) [5], as reações mais lentas e a longo prazo são as principais responsáveis pelo endurecimento do asfalto, provocando rachaduras e ondulações. Essas reações a longo prazo requerem um precursor para a formação de radicais livres. Na fração aromática, principalmente, ocorre a oxidação do carbono benzílico (**Figura 6**). Nesse conjunto de reações, o hidrogênio ligado ao carbono benzílico é removido na forma de radical livre, ao qual reage com o oxigênio atmosférico formando o radical hidroperóxido.

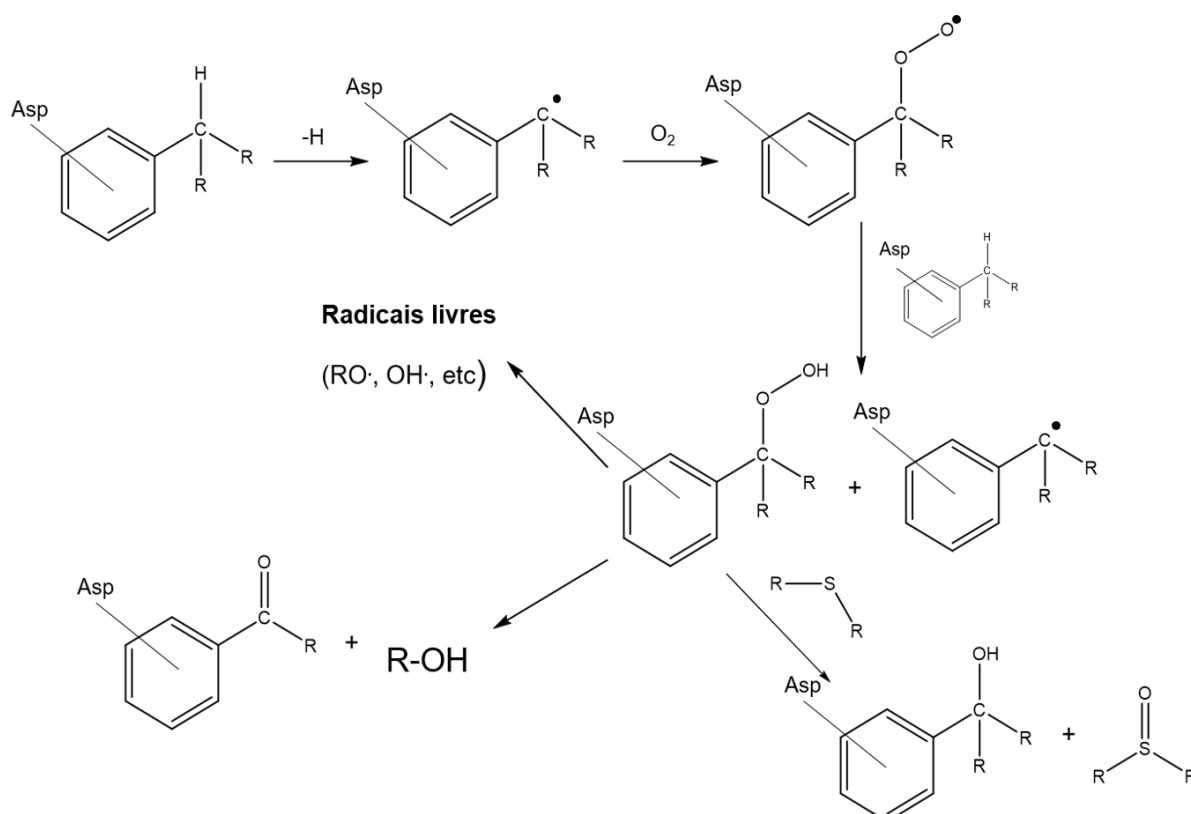


Figura 6. Formação de cetonas e sulfóxidos por envelhecimento a longo prazo [5].

A formação de cetonas e álcoois nas frações aromáticas são precursoras na formação de asfaltenos, resultando no aumento da viscosidade do ligante [5]. Outro ponto importante é que os álcoois são produzidos juntamente com a formação de sulfóxidos, de forma que ligantes asfálticos com alto teor de enxofre tendem a formar mais álcoois que possuem capacidade de realizar ligação de hidrogênio e agregar com mais facilidade. Hu *et al.* (2020) [43] observaram também que frações de resinas são facilmente oxidadas, produzindo álcool e éter em altas temperaturas, além dos heteroátomos das resinas sofrerem oxidação. Também observaram que quando as resinas possuem anéis aromáticos em sua composição e as reações que ocorrem durante o envelhecimento térmico oxidativo são as de oxidação, substituição e adição.

A formação de sulfóxidos (**Figura 6**) se dá principalmente a partir de grupos sulfurados alifáticos por serem mais suscetíveis a oxidação [49,50]. Contudo, Long *et al.* (2020) [48], a partir de simulação por dinâmica molecular, observaram em altas temperaturas a possibilidade de formação de sulfóxidos em moléculas de resinas (**Figura 7**). A formação de sulfóxidos também está associada a variações nas propriedades físico-químicas do asfalto como aumento da viscosidade e diminuição

do ponto de amolecimento [5].

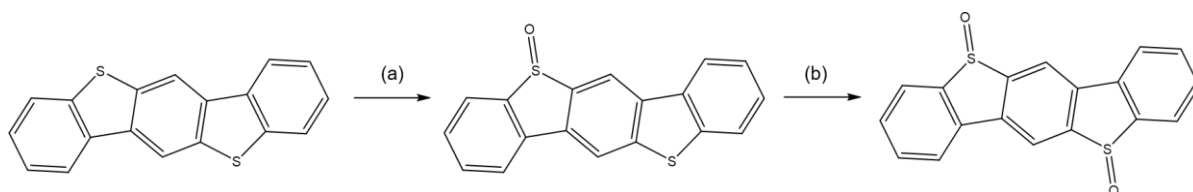
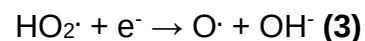
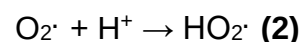
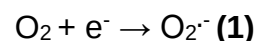


Figura 7. Formação de sulfóxidos nas frações de resinas (a) por envelhecimento a curto prazo (b) envelhecimento a longo prazo [48].

A presença de luz UV a partir da incidência de raios solares também pode ocasionar a oxidação dos compostos presentes no CAP por meio de reações radicalares e os efeitos nas propriedades físicas são a diminuição da penetração, ductilidade, além das variações nas propriedades viscoelásticas como a diminuição do componente viscoso e aumento do componente elástico, indicando que o asfalto se torna mais duro e quebradiço [39].

Alguns produtos oxidados a partir da interação com a luz UV ocorre via a formação do radical superperóxido (**Equação 1**) [51]. O radical superperóxido pode interagir com o hidrogênio existente nos compostos presentes no CAP formando o radical hidroperóxido, que pode ser reduzido e gerar oxigênio radical (**Equação 2**). O oxigênio radical pode ser protonado, gerando o radical hidroxila (**Equação 3**). Esses radicais formados reagem com os compostos presentes no CAP, gerando produtos de oxidação [50].



Niles *et al.* (2020) [52] mostraram que o envelhecimento fotoquímico gera diversos produtos com presença abundante de espécies SO_x e O_x e notáveis quantidades de compostos de classe NO_x . Outro efeito observado foi a presença de diversos produtos solúveis em água, que são lixiviados pela chuva, tornando

esses produtos possíveis poluentes. Também foi observado que os produtos de foto-oxidação formados são derivados de reações de oxidação, fragmentação e tendência à polimerização dos compostos solúveis em água.

1.3.2. Polimerização

A polimerização pode ocorrer a partir de reações de desidrogenação entre o oxigênio e os componentes do CAP por meio da interação com a radiação UV, através da formação de radicais [51]. Uma vez que ocorre a desidrogenação as moléculas tornam-se instáveis e começam a interagir entre si, sendo um dos mecanismos de formação de asfaltenos [53].

Hu *et al.* (2020) [43] a partir de envelhecimento termo-oxidativo das frações SARA de asfalto observaram que, nas frações de resinas, a produção de álcool e éter em altas temperaturas são precursoras de reações de polimerização, contribuindo para a formação de asfaltenos. A formação de asfaltenos foi confirmada com a formação de macromoléculas com altos valores de massa molecular (M_w).

Chacón-Patiño *et al.* (2020) [54] avaliaram a formação de produtos de foto-oxidação de asfalto solúveis em água, observando que após o envelhecimento foto-oxidativo começaram a surgir espécies com maior M_w , indicando a presença de reações de polimerização. O mecanismo reacional consiste na degradação de compostos aromáticos a partir da interação com a radiação UV, seguido de oxidação e polimerização (**Figura 8**). Esse estudo sugere a formação de asfaltenos por esse mecanismo, além de asfaltenos já provenientes do CAP sofrerem foto-fragmentação, e, em seguida polimerização, gerando espécies com valores mais altos de M_w . Esse efeito também foi observado por Niles *et al.* (2020) [52] que observaram a formação de produtos polimerizados a partir da oxidação dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) presentes nas frações de asfaltenos, gerando compostos com quantidades superiores a 18 átomos de oxigênio.

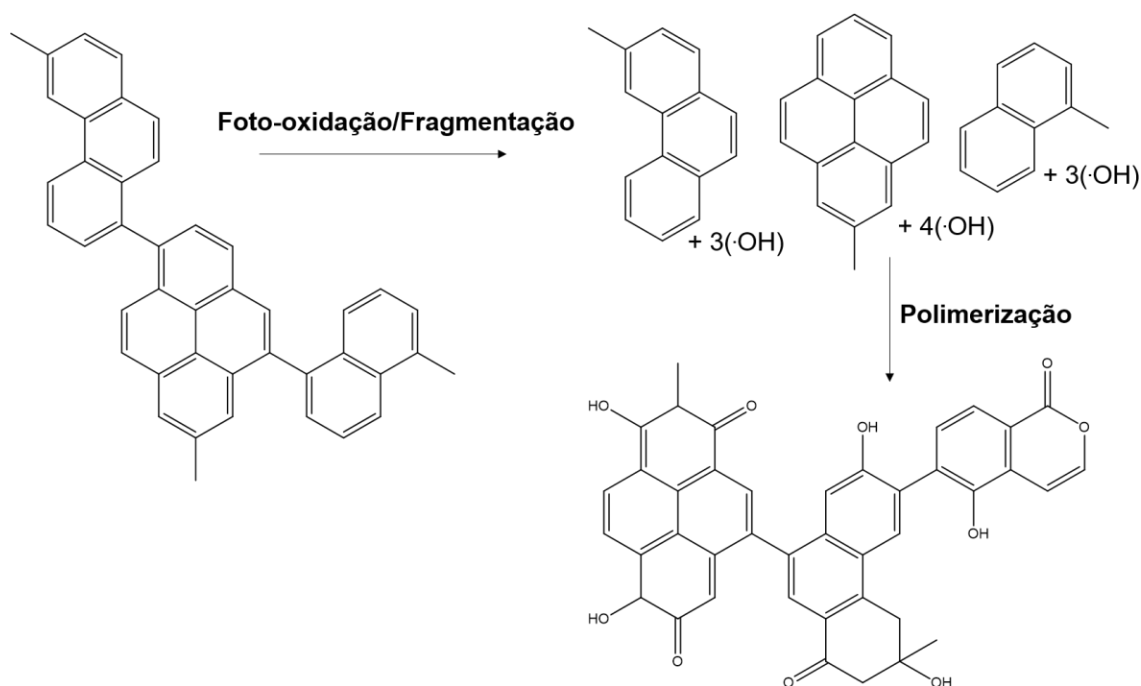


Figura 8. Formação de asfaltenos a partir de reações de polimerização de frações aromáticas provenientes do CAP a partir de reações foto-oxidação [54].

Silveira *et al.* (2018) [51] observaram a formação de polímeros de grupos tiofenos, quando expostos a luz UV, por meio de dados eletroquímicos de voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada. A proposta mecanística para esse fenômeno observado foi a abertura dos anéis aromáticos da estrutura dos tiofenos, com formação de radical, seguido da interação de duas moléculas desse produto formado, promovendo a polimerização (**Figura 9**).

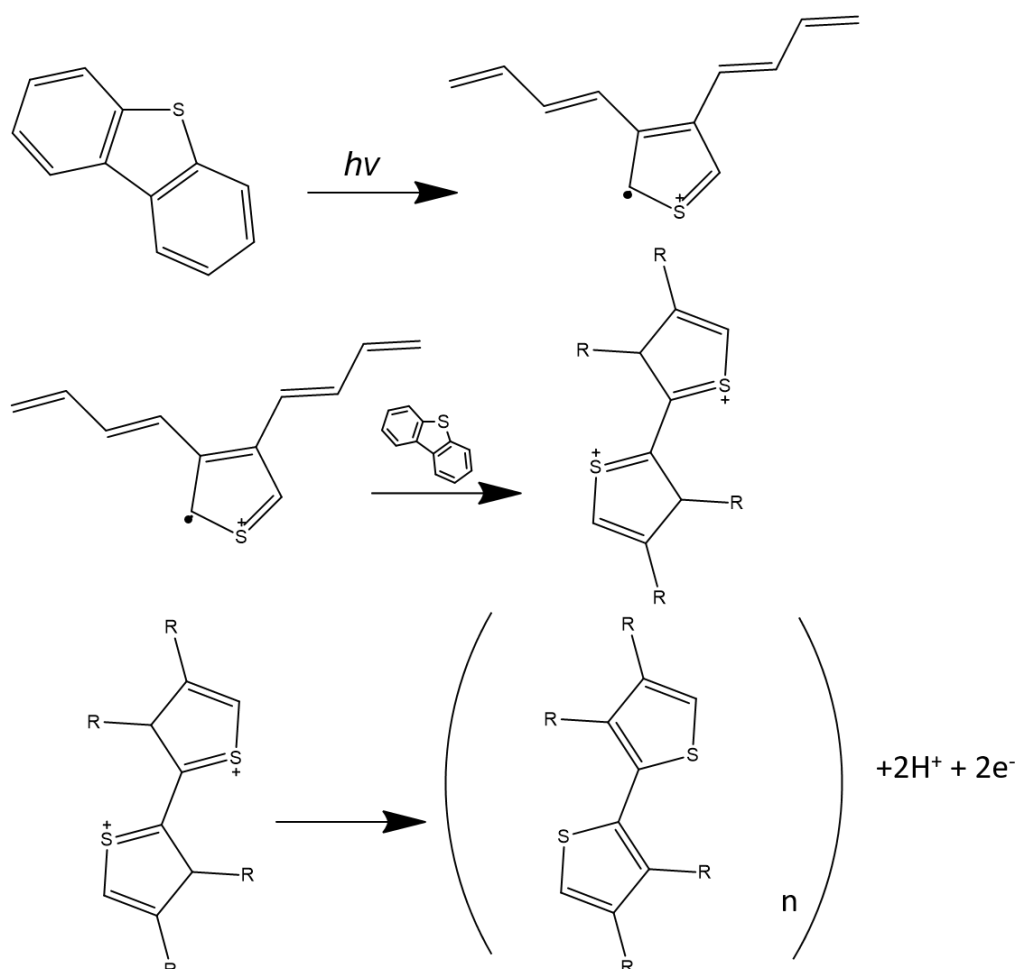


Figura 9. Polimerização dos tiofenos na presença de radiação UV [51].

1.3.3. Aromatização

Uma das reações observadas no processo de envelhecimento do CAP é a reação de aromatização. Michon *et al.* (1999) [55] propuseram três possíveis mecanismos para as reações de aromatização que ocorrem no envelhecimento do asfalto. A primeira proposta é a ocorrência de um processo de dimerização, a segunda está relacionada à desidrogenação de anéis naftênicos e na terceira proposta a aromatização ocorre devido a ciclização de cadeias alifáticas durante a oxidação.

Uma outra forma de avaliar a presença de reações de aromatização em reações de envelhecimento de asfalto foi proposta por Xu e Huang (2010) [56] a partir da combustão do CAP por TG-FTIR (termogravimetria com detector de infravermelho por transformada de Fourier), observando um aumento das bandas C-H características de anéis aromáticos.

Feng *et al.* (2013) [57] observaram reações de aromatização, juntamente com oxidação durante o envelhecimento fotoquímico de betume. Foi observado que essas reações afetaram as propriedades reológicas como aumento da viscosidade e decréscimo do ângulo de fase (δ), que é definido como a diferença de fase entre o estresse e tensão em uma deformação oscilatória, sendo uma medida viscoelástica.

Petersen (2011) [5] observou a ocorrência de reações de aromatização na oxidação de hidrocarbonetos perhidroaromáticos presentes no CAP (**Figura 10**). Essa reação é rápida, não requer catalisador e é 50 vezes mais energética que as reações lentas com a formação de radicais livres. Nessa reação, o anel tensionado não plano do precursor perhidroaromático, aumenta a planaridade e densidade de elétrons π que, por consequência, essas moléculas podem interagir entre si por meio da interação do tipo π -stacking e formar aglomerados, aumentando a viscosidade do CAP. Hu *et al.* (2020) [43] observaram como consequência do envelhecimento oxidativo reações de aromatização de grupos saturados, seguido de polimerização.

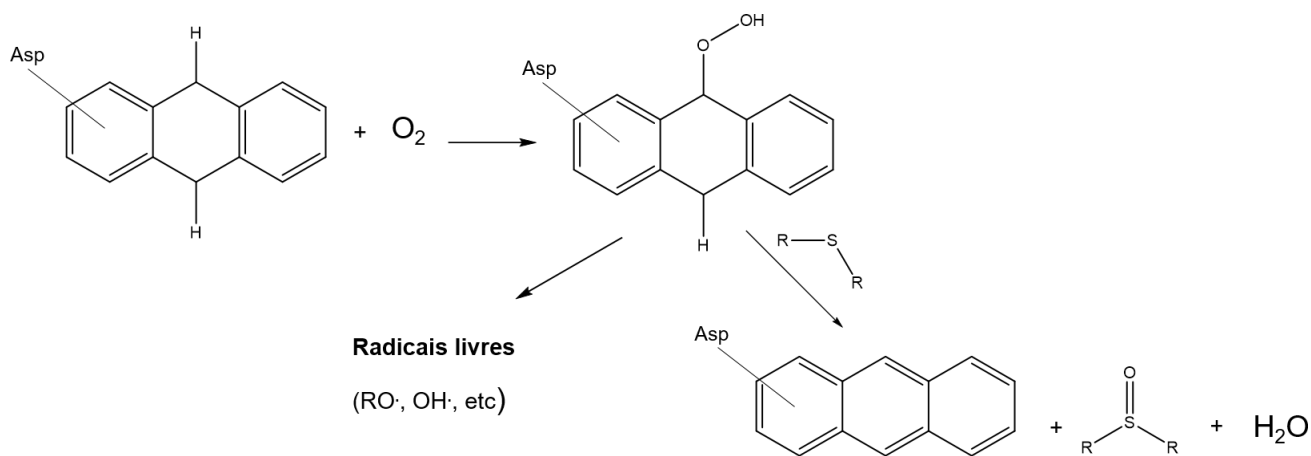


Figura 10. Mecanismo de formação de anéis aromáticos [5].

1.4. MÉTODOS DE FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS DE CAP

A composição química do asfalto abrange uma grande variedade de moléculas orgânicas, compreendendo em uma matriz bastante complexa. Devido a essa complexidade, pode ocorrer a necessidade de fracionamento das amostras tanto para sua caracterização quanto para uma avaliação mais precisa das modificações que ocorrem na sua composição ao longo do processo de envelhecimento [5].

Diversas metodologias de fracionamento são apresentadas na literatura como alternativa de um estudo mais específico sobre um grupo de compostos, como o fracionamento em espécies saturadas, naftênico-aromáticas, resinas e asfaltenos (SARA) [58-61], separação de grupos sulfurados [49,62,63], oxigenados [52,64] e nitrogenados [64,65].

1.4.1. Fracionamento SARA

De acordo com a *Web of Science* [17], um dos primeiros trabalhos envolvendo o fracionamento de asfalto em grupos aromáticos, destacando resinas e asfaltenos foi realizado por Stewart (1957) [66]. O fracionamento consistiu na separação dos asfaltenos e maltenos com *n*-pentano, seguido da separação dos maltenos, a partir de cromatografia líquida utilizando *n*-pentano, clorofórmio e metiletilcetona para a eluição das frações denominadas em óleos claros, óleos escuros e resinas asfálticas, respectivamente. O que foi denominado como óleos claros, consistia em espécies saturadas com pequenas porções aromáticas. Os óleos escuros consistem em espécies aromáticas com presença de grupos hidroxilas, aminas e carbonilas e as resinas asfálticas apresentavam estruturas aromáticas, com alto teor de carbonilas e sulfóxidos. A **Tabela 2** apresenta métodos de fracionamento SARA que foram desenvolvidos ao longo dos anos que são aplicados nos dias de hoje.

Tabela 2. Métodos de fracionamento SARA desenvolvidos ao longo dos anos.

Ano	Método de Separação	Frações	Descrição
1957 [66]	Extração Cromatografia Líquida	Óleos claros, óleos escuros e resinas asfálticas	Um dos primeiros métodos que levou a compreensão das frações SARA também presentes no asfalto
1969 [67]	Extração Cromatografia Líquida	Resinas e óleo	Subfracionamentos das espécies neopentano, benzo eheptano
1969 [58]	Extração Cromatografia Líquida	Saturados, naftênico- aromáticos, resinas e asfaltenos	Asfaltenos separados previamente com isooctano, depois os maltenos são fracionados com <i>n</i> -heptano (saturados), tolueno e tolueno:metanol (naftênico aromáticos) e tricloroetileno (resinas)
1997 [59]	Extração Cromatografia Líquida	Saturados, naftênico- aromáticos, resinas e asfaltenos	ção do método deCorbett
2010 [60]	Extração Cromatografia Líquida	Saturados, naftênico- aromáticos, resinas e asfaltenos	Método de fracionamento semelhante a ASTM, diferindosamente na separação dos asfaltenos com <i>n</i> -heptano

Ferris, Black e Clelland (1969) [67] promoveram um experimento que consistia na dissolução do ligante asfáltico várias vezes com *n*-pentano, separando os asfaltenos dos maltenos. Os maltenos foram diluídos com neopentano, separando as resinas (insolúveis) da fração solúvel que foi denominada óleo. Diversas dissoluções foram feitas utilizando misturas em diferentes proporções de benzeno:heptano das frações insolúveis, de modo que foram obtidas o total de 22 frações. A partir da caracterização obtidas, foram observados uma variedade de compostos que variam com a aromaticidade.

Corbett (1969) [58] desenvolveu um método de fracionamento de asfalto em saturados, naftênico-aromáticos, aromáticos polares (resinas) e asfaltenos por cromatografia líquida. Esse método foi normatizado pela ASTM D4124-09 [59], ao qual os experimentos consistem, primeiramente, na separação dos asfaltenos e

maltenos dissolvendo a amostra em isooctano, precipitando os asfaltenos sob condição de refluxo. Após a decantação dos asfaltenos, ocorre a filtração e lavagem com isooctano para retirar qualquer resíduo de maltenos. Após a lavagem, todo o solvente é evaporado e o asfaleno obtido a peso constante. A separação dos maltenos ocorre via cromatografia líquida com mecanismo de adsorção, utilizando alumina como fase estacionária. A separação dos saturados ocorre a eluição em *n*-heptano e a separação dos naftênico-aromáticos ocorre a partir da eluição com tolueno, seguido da eluição de uma mistura tolueno:metanol (50:50). Já a separação das resinas ocorre por meio da eluição com tricloroetileno.

Outra norma referente a extração de frações SARA é a NB/SH/T 0509- 2010 [60] que consiste na precipitação dos asfaltenos a partir da dissolução da amostra em *n*-heptano, seguido de refluxo, filtração e lavagem em tolueno. A separação das outras frações presentes nos maltenos ocorre por cromatografia líquida com mecanismo de adsorção, utilizando alumina como fase estacionária. A separação dos saturados ocorre a partir da eluição com *n*-heptano, os aromáticos são separados com tolueno e as resinas com uma mistura tolueno:etanol (50:50). Xu e Zhang (2020) [61] aplicaram a norma NB/SH/T 0509-2010 para o estudo do comportamento de difusão dinâmica de óleos rejuvenescedores em asfaltos envelhecidos e observaram que a presença dos óleos rejuvenescedores diminuiu a viscosidade dos asfaltos envelhecidos, que tem sua viscosidade aumentada devido a volatilização de grupos saturados, além da oxidação de alguns compostos.

Mirwald *et al.* (2020) [29] investigaram as variações nas frações SARA frente ao envelhecimento a longo prazo e observaram que nas frações de saturados houve uma diminuição de cerca de 1-3 wt % em massa e variações nas bandas de FTIR referentes às cadeias alquílicas, indicando volatilização destes compostos. Na fração de aromáticos foi observada uma redução de 12-24 wt % e aumento de bandas referentes à carbonila. Nas frações de asfaltenose resinas houve um aumento de 4-8 e 7-22 wt %, respectivamente. Ainda foi possível observar, na fração de resinas, uma redução de bandas referentes à ácidos carboxílicos, enquanto ocorria um aumento das bandas referentes à carbonila de cetonas. Na fração de asfaltenos foi observado um aumento nas bandas de carbonila e sufóxido, indicando presença de oxidação.

Hu *et al.* (2020) [43] observaram nas frações de saturados e resinas uma redução de massa de 2,1 e 0,7 % m/m, respectivamente. Essa redução está associada

a perda de compostos voláteis durante os processos de envelhecimento. Já as frações de aromáticos e asfaltenos tiveram um aumento de 2,0 e 5,2 % m/m, respectivamente. Esse aumento foi relacionado à uma intensificação da quantidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e reações de polimerização existentes.

1.4.2. Separação de grupos sulfurados

O enxofre é o heteroátomo mais abundante encontrado no CAP [54] e a formação de sulfóxidos e sulfonas está diretamente ligada a variações nas propriedades físico-químicas do asfalto como aumento de viscosidade e dureza, além da resistência do asfalto a adesão [5,63]. Com isso, foram propostas algumas metodologias de fracionamento de grupos sulfurados presentes em ligantes asfálticos como forma de estudar melhor essas frações para caracterizar o CAP, além de observar seus efeitos nos processos de envelhecimento.

Green *et al.* (1993) [63] avaliaram compostos sulfurados por meio da separação por HPLC (cromatografia líquida de alta performance, do inglês *high performance liquid chromatography*), obtendo frações de sulfóxidos, sulfetos e tiofenos. Primeiramente o CAP foi fracionado em ácidos fortes e fracos, bases fortes fracas e neutros por cromatografia em coluna, seguido da separação dos compostos sulfurados presentes nas frações. As quatro amostras de asfalto analisadas mostraram uma distinta distribuição de grupos sulfurados e os asfaltos com maior teor de sulfurados mais suscetíveis à oxidação, sendo os de cadeia alifática, apresentaram o pior desempenho de qualidade no pavimento.

Silveira *et al.* (2015) [62] adaptaram, para o estudo do CAP, a metodologia de extração de sulfurados a partir do método gravimétrico proposto por Payzant *et al.* (1989) que era utilizada para petróleos pesados [68]. Esse método é composto por quatro etapas: a primeira ocorre a oxidação de sulfetos em sulfóxidos utilizando per-rutenato de tetra-*n*-butilamônio (TBAP, do inglês *tetra-*n*-butylammonium per-ruthenate*) como oxidante. Nessa etapa, os compostos aromáticos não oxidados e os sulfóxidos formados são separados por cromatografia em coluna.

A segunda etapa consiste na oxidação dos compostos sulfurados que não foram oxidados na etapa 1 em sulfonas, utilizando ácido meta-cloroperbenzóico (m-CPBA, do inglês *meta-chloroperoxybenzoic acid*) como oxidante. Após a oxidação, as sulfonas são separadas por cromatografia em coluna. A terceira etapa consiste na

redução das sulfonas a tiofenos a partir da redução com LiAlH_4 como agente redutor e separação dos compostos tiofênicos por cromatografia em coluna. Por fim, a quarta etapa consiste na redução dos sulfóxidos em sulfetos alifáticos utilizando LiAlH_4 e separação dos sulfetos alifáticos por cromatografia em coluna.

Já Porto *et al.* (2019) [49] adaptaram o método de Lobodin *et al.* (2015) [69] que consiste na extração de organosulfurados reativos e não-reativos presentes no petróleo para o estudo do CAP. O método consiste na separação por LEC (cromatografia de troca de ligante, do inglês *ligand exchange chromatography*), utilizando cartucho de extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid-phase extraction*) de troca catiônica forte modificada com prata. O método ocorre em duas etapas: a primeira com a modificação da fase estacionária no cartucho condicionado com acetonitrila e tratado com AgNO_3 . A segunda etapa consiste na eluição dos sulfurados não reativos com uma mistura de DCM:ACE(90:10), seguido da eluição dos sulfetos e dissulfetos com DCM:ACN (50:50). A eluição das mercaptanas ocorre com uma mistura de HCl:MeOH (50:50), seguida de uma mistura TOL:MeOH (50:50). A partir das frações foi possível caracterizar as espécies sulfuradas encontradas nas diferentes amostras de CAP, e assim como afirmado por Green *et al.* [63], as amostras de CAP que apresentaram maiores teores de sulfurados alifáticos eram relacionadas as espécies mais suscetíveis a variações nas propriedades físico-químicas frente ao envelhecimento.

Tabela 3. Métodos de fracionamento de grupos sulfurados, oxigenados e nitrogenados desenvolvidos ao longo dos anos.

Ano	Método de Separação	Frações	Descrição
Sulfurados			
1993 [63]	HPLC	Sufóxidos, sulfetos e tiofenos	Separação do CAP em frações ácidas, básica e neutras previamente ao fracionamento
2015 [62]	Método gravimétrico Cromatografia em coluna	Tiofenos e sulfetos alifáticos	Métodos de oxidação, extração e redução dos compostos
2019 [49]	LEC	Sulfurados não reativos, sulfetos e mercaptanas	Extração com cartucho SPE
Oxigenados			

2015 [64]	LEC	Produtos de foto-oxidação solúveis em água	Extração com cartucho SPE
2020 [52]	LC-MS	O-HPAs	Eluição dos O-HPAs a partir dos maltenos e frações ácidas, básicas e neutras
Nitrogenados			
2014 [65]	Detector de Ne P	N-VOCs	Análise de compostos orgânicos voláteis a partir da oxidação do betume
2015 [64]	LC-MS	N-HPAs	Eluição dos N-HPAs a partir dos maltenos e frações ácidas, básicas e neutras

1.4.3. Separação de grupos oxigenados

O CAP é rico em frações polares com alto valor de M_w , muitas dessas frações possuem grupos funcionais oxigenados, como ácidos carboxílicos, cetonas, anidridos, quinolonas, sulfóxidos, grupos pirrólicos, fenólicos entre outras [7,45].

Niles *et al.* (2020) [52] separaram espécies de produtos de foto-oxidação de asfalto solúveis em água que são correspondentes a compostos de classes variando de O_1 a O_{12} . A separação ocorreu por SPE, primeiramente a amostra teve o pH ajustado a 2 com HCl concentrado, seguido de lavagem com metanol, extração da amostra e retirada dos sais com HCl novamente. Depois a amostra foi seca sob atmosfera de nitrogênio e eluída com metanol [70]. A partir das frações obtidas, foi possível identificar espécies que são solubilizadas durante os processos de lixiviação, de forma que são potenciais poluentes.

Outra forma de avaliar compostos que são poluentes na natureza foi proposta por Nascimento *et al.* (2015) [64], que determinaram um método de identificação de compostos oxigenados advindo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (O-HPAs), por meio de cromatografia líquida com detector de massas (LC-MS, do inglês, *liquid chromatography with mass spectrometer detector*). Os experimentos consistem na separação dos asfaltenos e maltenos pela norma ASTM D4224, seguido da separação das frações ácidas, básicas e neutras pelo método de Green [63]. A determinação dos O-HPAs ocorreu a partir da eluição das amostras em um gradiente de metanol:água (60 % v/v) em um fluxo $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, com a temperatura da coluna em 30°C . O método aplicado permitiu a identificação de 5 diferentes O-HPAs somente nas frações neutras de maltenos dos asfaltos analisados, sendo eles o 2-naftol, 2-hidroxifluoreno, 9,10-antraquinona, 1-hidroxipireno e 9-fenantrenocarboxaldeído.

1.4.4. Separação de grupos Nitrogenados

Apesar de existirem metodologias de extração de compostos nitrogenados por cromatografia em camada delgada (CCD) [71], cromatografia líquida em coluna [72], cromatografia de troca iônica [73] e extração SPE [74,75] para compostos de petróleo, poucos trabalhos são apresentados na literatura para separação de nitrogenados presentes no CAP.

Nascimento *et al.* (2015) [64] avaliaram compostos nitrogenados advindos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (N-HPAs), por LC-MS. Os experimentos, assim como para determinação de O-HPAs, consiste na separação dos asfaltenos e maltenos, seguido da separação das frações ácidas, básicas e neutras pelo método de Green [63]. A determinação dos N-HPAs ocorreu por meio da eluição das amostras em um gradiente de metanol:água (60 % v/v), seguido da eluição metanol em um fluxo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, com a temperatura da coluna em $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse método permitiu a identificação de 7 diferentes grupos de N-HPAs, nas frações ácidas, básicas e neutras, sendo eles 1-nitronaftaleno, 1-nitropireno, 9-nitroantraceno, 2-nitrofluoreno, acridina, quinolina e fenazina.

Boczkaj, Przyjazny e Kaminsk (2014) [65] caracterizaram compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês *volatile organic compounds*) emitidos a partir da oxidação de betume e determinaram que os compostos voláteis nitrogenados representam cerca de 0,16 a 0,28 % m/m dos VOCs. A determinação dos compostos nitrogenados ocorreu a partir de cromatografia gasosa com detector de nitrogênio-fósforo.

1.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DO CAP

Diversas técnicas analíticas são utilizadas com intuito de caracterizar o CAP, bem como os produtos do envelhecimento e até mesmo os efeitos de uso de polímeros ou antioxidantes nos processos de envelhecimento [17]. A **Figura 11** apresenta as técnicas analíticas mais utilizadas nas publicações dos últimos 10 anos (2010-2020), bem como as publicações ao longo dos anos de cada técnica de acordo com a *Web of Science*. A técnica de infravermelho é a mais utilizada, sendo observada em 955 publicações.

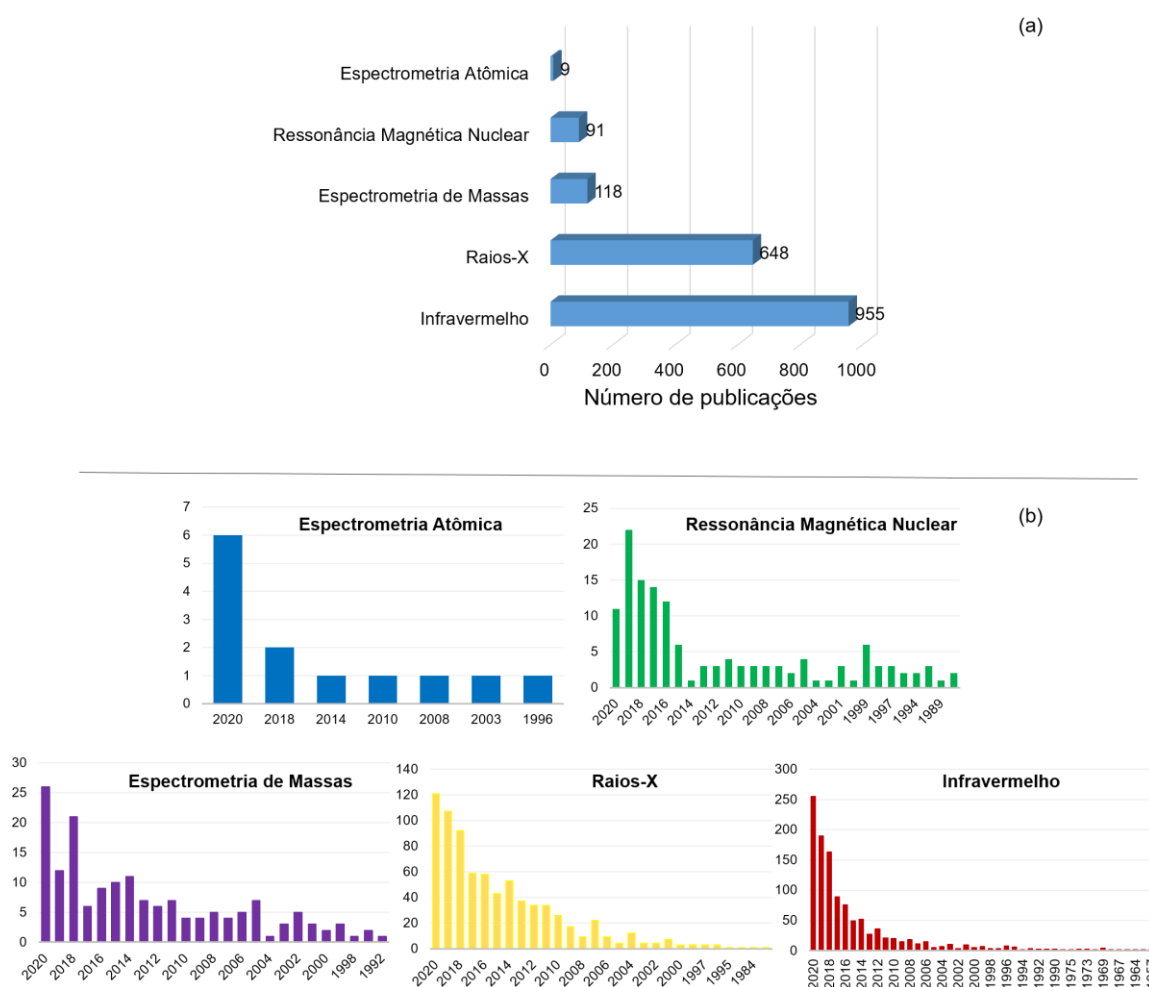


Figura 11. Técnicas analíticas utilizadas em publicações referentes ao estudo de asfalto (a) no período de 2010-2020 e (b) publicações ao longo dos anos de cada técnica.

1.5.1. Infravermelho

A partir do final da década de 50 e início dos anos 60 é possível observar o uso da técnica de infravermelho (IR, do inglês *Infrared*) para caracterização de asfalto em diferentes situações [17]. Stewart (1957) [65] realizou a caracterização de 3 amostras de asfalto, que foram intemperizadas ao ar livre durante 30 meses. As análises ocorreram a partir do fracionamento do asfalto em óleos claros e óleos escuros. Os resultados por IR mostraram que as frações de óleo claro como água são formadas por hidrocarbonetos alifáticos, com pequena presença de grupos aromáticos. Já a fração de óleos escuros é caracterizada por presença de grupos aromáticos e grupos funcionais do tipo O-H, C=O e C-O. As resinas e asfaltenos apresentaram bandas do tipo C=O muito mais intensas, além de grupos funcionais do tipo S=O ou Si-O. Outro ponto de destaque é que a partir do processo de intemperismo, a relação C/H nas frações foi reduzida, além de ser observado um aumento da presença de grupos oxigenados nas frações de óleo escuro, resinas asfálticas e asfaltenos.

Beitchman (1959) [75] avaliou 28 amostras diferentes de asfalto utilizadas para revestimento de telhados, associando os resultados de IR com as variações nas propriedades físico-químicas como ponto de amolecimento e penetração, além da durabilidade desse material. Foi observado que as amostras que possuíam bandas fortes do tipo O-H estavam associadas ao asfalto com menor durabilidade e que durante o processo de intemperismo, foi possível observar o surgimento de bandas do tipo C=O, C-O e S=O.

Campbell e Wright (1964) [76] avaliaram amostras de asfaltos foto-oxidados a partir de IR. Para as análises foram utilizados padrões de compostos contendo grupos funcionais oxigenados como ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e anidridos. Os resultados mostraram que a partir do processo de envelhecimento fotoquímico houve um aumento das bandas características de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Petersen e Plancher (1981) [78] realizaram uma determinação quantitativa de ácidos carboxílicos e seus respectivos sais, além dos anidridos presentes em asfaltos a partir do tratamento das amostras com NaOH, TPTH e TPTH-sililado. As análises ocorreram nas frações de asfaltenos e em frações que ficavam adsorvidas na sílica, retiradas com THF, ao qual foram adicionados NaOH ou TPTH, benzeno e água para a hidrólise dos anidridos. Os solventes foram evaporados e

analisados por IR. Os resultados mostraram que a partir do tratamento foi possível quantificar a presença de ácidos carboxílicos e seus respectivos sais, além dos anidridos presentes na amostra de asfalto, além de espectros de IV com bandas mais resolvidas das regiões C=O.

Nos últimos 10 anos (2010-2020), cerca de 955 trabalhos foram publicados relacionados a técnica de IR com estudo de asfalto [17]. A **Tabela 4** mostra algumas técnicas de IR como infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared*), infravermelho tridimensional (3D-IR, FTIR do inglês *3D-Fourier transform infrared*), infravermelho com temperatura variada (VT-FTIR, do inglês *variable temperature Fourier transform infrared*), infravermelho com reflectância total acentuada (ATR-FTIR, do inglês *attenuated total reflectance Fourier transform infrared*), microscopia de força atômica acoplada a infravermelho (AFM-IR, do inglês *atomic force microscopy infrared*) e aplicações dessas técnicas em estudo recentes de envelhecimento de asfalto.

Tabela 4. Aplicação de técnicas de IR para o estudo de asfalto.

Referência	Técnica de IR	Aplicação
Jiao <i>et al.</i> (2020) [79]	3D-IR	Estudo da adição de escória de aço como alternativa de melhora da condutividade térmica do CAP.
Padhan <i>et al.</i> (2020) [80]	FTIR	Avaliação das estruturas químicas de asfaltos modificados com polímero SBS e resíduos de PET.
Ding e Hesp (2020) [81]	VT-FTIR	Estudo do envelhecimento de asfalto em baixas temperaturas a partir da precipitação e variabilidade da temperatura de fusão de ceras.
Hou <i>et al.</i> (2020) [82]	FTIR	Avaliação das variações das bandas C=O e S=O frente aos processos de envelhecimento.
Yan <i>et al.</i> (2020) [83]	ATR-FTIR	Predição da história do tempo de envelhecimento e vida útil do asfalto.
Ahmad <i>et al.</i> (2020) [84]	FTIR	Aplicação do óleo de mostarda como rejuvenescedor de asfalto.
Hung e Fini (2020) [85]	AFM-IR	Estudo da morfologia e composição química de betumes envelhecidos por luz UV.
Mirwald <i>et al.</i> (2020) [86]	FTIR	Estudo da formação de carbonilas e sulfóxidos nas frações polares durante o envelhecimento de betume.
Arafat <i>et al.</i> (2020) [87]	FTIR portátil	Uso de equipamento FTIR portátil para avaliar pavimento asfáltico recuperado.

Wang <i>et al.</i> (2020) [88]	FTIR	Investigação do uso de nanotubos de carbono e óxido de grafeno para aumentar a estabilidade térmica de asfalto
Barghabany <i>et al.</i> (2020) [89]	FTIR	Correlação da variação das propriedades físico químicas com a variação das bandas de IR.
Peng <i>et al.</i> (2020) [90]	FTIR	Adição de poliuretano a base de lignina para melhoria da adesão do asfalto frente a exposição de radiação UV.
Tarar <i>et al.</i> (2020) [91]	FTIR	Uso de óleo de girassol como rejuvenescedor de asfalto.
Yan, Peng e You (2020) [92]	FTIR	Uso de óleo de tungue como rejuvenescedor de asfalto.
Meng <i>et al.</i> (2020) [93]	ATR-FTIR	Identificação da origem e estudo da qualidade do asfalto.

1.5.2. Ressonância Magnética Nuclear

Um dos primeiros trabalhos envolvendo o estudo de parâmetros estruturais de asfalto e frações obtidas em pentano, tetracloreto de carbono, clorofórmio, metanol, piridina e asfaltenos por ressonância magnética nuclear (RMN) foi realizado por Ramsey, Mc Donald e Petersen (1967) [93]. Foram realizados experimentos de RMN de ^1H em quatro amostras de asfalto e determinados os teores de hidrogênios alfa, beta, gama e aromáticos (H_α , H_β , H_γ e H_{ar}). Esses resultados foram correlacionados com resultados de análises elementares, possibilitando a determinação de parâmetros estruturais, tais como, aromaticidade e distribuição de carbono. Nas frações, foi observado que os asfaltenos e outros grupos eluidos em solventes polares possuíam uma maior aromaticidade em relação às frações obtidas em pentano.

Yusuf *et al.* (1979) [94] determinaram parâmetros estruturais como fator de aromaticidade, grau de substituição e relação H/C de 5 amostras de asfalto e suas respectivas frações de saturados, naftênico-aromáticos e polares. Também foi observado que com o aumento da polaridade, a M_w das frações também aumentava e quanto maior a presença de enxofre na amostra, maior era a quantidade das frações naftênico-aromáticas devido a possibilidade de reações de desidrogenação seguido de policondensação de grupos saturados.

Michon *et al.* (1997) determinaram parâmetros médios estruturais de compostos betuminosos a partir de experimentos de RMN de ^{13}C [95]. Os parâmetros consistiam na elucidação principalmente da parte aromática, determinando as quantidades de anéis fundidos, de forma a se obter uma impressão digital desses compostos. Esses parâmetros foram utilizados por Michon *et al.* (2007) [55] para avaliar mecanismos de reações de aromatização em asfaltos envelhecidos por RTFOT.

Siddiqui (2009) [41] avaliou as variações químicas que ocorreram nas frações de saturados, naftênicos-aromáticos, resinas e asfaltenos frente aos envelhecimentos a curto e longo prazo por RMN de ^1H e ^{13}C . A partir das variações nos deslocamentos químicos e surgimentos de novos sinais, verificados pelas diferenças nos teores dos diferentes tipos de carbono e hidrogênio, o autor propôs a presença de reações de oxidação, isomerização e hidrogenação nos processos de envelhecimento.

Cardoso, Moreno e Trujillo (2016) [14] avaliaram amostras de asfalto sem fracioná-las a partir da RMN de ^1H e ^{13}C . Os resultados obtidos, comparados aos métodos que utilizam fracionamento de asfalto, mostraram correlações melhores com as variações nas propriedades físico-químicas do asfalto, como viscosidade, ponto de amolecimento e densidade específica. De acordo com os autores, as vantagens na aplicação do método de avaliação por RMN sem fracionamento das amostras consiste na otimização da aquisição do espectro, unificação dos intervalos de limites de integração a partir do tratamento estatístico, integração de um maior número de intervalos no espectro, desconto da integral correspondente a sinais que não pertencem à amostra, levantamento e uso de um conjunto maior de equações levando em consideração os sinais sobrepostos e a interseção de alocações, incorporação de um fator útil para converter os integrais entre espectros de RMN seja de ^1H ou de ^{13}C da mesma amostra, além de permitir a determinação indireta do teor de carbonos quaternários e discriminação dos carbonos ligados a um heteroátomo.

Nos últimos 10 anos (2010-2020), de acordo com a *Web of Science* [17], 91 artigos foram publicados com a temática “*NMR asphalt*”. A **Tabela 3** apresenta diferentes aplicações mais recentes envolvendo métodos de RMN de ^1H e ^{13}C , RMN de baixo campo (BC-RMN), RMN com explorador de superfície universal móvel

(RMN-MOUSE, do inglês *nuclear magnetic resonance – mobile universal surface explorer*) e coeficiente de autodifusão de RMN por transformada de Fourier (FT-NMR-SDC, do inglês *Fourier transform nuclear magnetic resonance self-diffusion coefficient*).

Tabela 5. Aplicações da RMN para o estudo de asfalto.

Referência	Técnica de RMN	Aplicação
Menapace <i>et al.</i> (2016) [97]	BC-RMN e RMN de ^1H	Estimativa da viscosidade de amostras naturais e envelhecidas a partir de medidas de T2 e índice de hidrogênio relativo.
Sun <i>et al.</i> (2017) [98]	RMN de ^1H	Correlação dos tipos de moléculas existentes com a capacidade de auto-cura do asfalto.
Wang <i>et al.</i> (2017) [99]	BC-RMN	Medidas da estrutura de poros de argamassa de cimento asfáltico de petróleo.
Menapace <i>et al.</i> (2017) [100]	BC-RMN	Variação nas medidas de viscosidade de asfaltos envelhecidos ao longo do tempo por medidas de T2.
Jaimes, Santos e Molina (2019) [101]	BC-RMN e RMN de ^1H	Medida de propriedades físico-químicas como penetração, amolecimento, viscosidade rotacional e perda de massa por RMN associada à quimiometria.
Blumich, Teymouri e Clark (2019) [102]	NMR-MOUSE	Avaliação da durabilidade de asfaltos modificados com borracha.
Jaimes, Santos e Molina (2019) [103]	BC-RMN e RMN de ^1H	Predição do grau de penetração e ponto de amolecimento de resíduo de vácuo por RMN associada à quimiometria.
Porto <i>et al.</i> (2019) [49]	RMN de ^{13}C	Caracterização de organossulfurados presentes no CAP.
Mansour <i>et al.</i> (2020) [104]	RMN de ^1H	Uso de antioxidantes em betume para redução dos efeitos de envelhecimento.
Caputo <i>et al.</i> (2020) [105]	FT-NMR-SDC	Investigação de micro modificações que ocorrem no envelhecimento de betume.
Lushinga <i>et al.</i> (2020) [106]	RMN de ^1H	Uso de nanosílica na melhoria da estabilidade durante a estocagem de asfalto modificado por polímero.

1.5.3. Espectrometria de Massas

Os estudos envolvendo a caracterização de asfalto por espectrometria de massas são mais recentes quando relacionados às técnicas de IR e RMN, devido a popularização dessas técnicas ocorrerem entre o final dos anos 80 e início dos anos 2000 [65]. Lentini (1999) [107] caracterizou por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM) os resíduos voláteis da queima de asfalto, diferenciando dos resíduos gerados pela queima de destilados de petróleo como diesel. Já Wang *et al.* (2001) [108] utilizaram a CG/EM para caracterizar a matéria orgânica, em destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em fumaças de asfalto.

Kaplan *et al.* [109] utilizaram a CG/EM para a determinação de um *fingerprint* de hidrocarbonetos de combustíveis, asfaltos e lubrificantes. Foram caracterizados hidrocarbonetos com pontos de ebulição entre 500 e 1200 °F e distribuição de carbono de C₁₅-C₄₀. Foram analisados asfaltos de pavimento, revestimento de telhados e remendos de asfalto. Os resultados mostraram diferenças significantes no perfil dos cromatogramas, além de diferentes distribuições dos hidrocarbonetos das amostras, de forma a identificar a origem de determinados contaminantes.

Wang *et al.* (2003) [110] avaliaram a presença de benzo[a]pireno e seus metabólitos em urinas de ratos expostos à fumaça de asfalto por EM de tempo de voo quadrupolo (Q-TOFMS, do inglês *quadrupole – time of flight mass spectrometry*). Esse método se mostrou mais sensível e seletivo, além de menor necessidade de uso de solvente que métodos como HPLC..

Lange e Stroup-Gardiner (2005) [111] detectaram mais de 80 compostos orgânicos voláteis presentes no asfalto quando, aquecidos a 170 °C por CG/EM. Os compostos orgânicos voláteis foram associados a alcanos, heterocíclicos, ftalatos, aromáticos, HPAs, contendo enxofre, clorados e ácidos orgânicos.

Hesp, Iliuta e Shirokoff (2007) [112] relacionaram os efeitos do envelhecimento reversível em amostras de asfalto a partir do estudo a nível molecular das frações de saturados por TOF-MS com uma fonte de ionização por impacto eletrônico (EI). Os resultados mostraram que o teor de cera presente no asfalto estão relacionados a sua capacidade de regeneração. A partir dos resultados dos espectros de massas obtidos

foi possível observar um perfil químico de distribuição de massas de amostras de compostos voláteis e não voláteis na fração de saturados.

Com a popularização da espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão, como a espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS, do inglês *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*), estudos com grande número de informação, como classes de compostos existentes, número de insaturações (DBE, do inglês *double bond equivalent*), relação entre DBE e número de carbono, entre outros, foram desenvolvidos para a caracterização de asfalto e suas respectivas frações, com um conhecimento aprofundado e preciso a nível molecular de moléculas com altos valores de M_w e polaridades distintas [49,52, 54, 64].

Porto *et al.* (2019) [49] avaliaram as frações de organossulfurados presentes em 3 diferentes amostras de asfalto por ESI(+)Q-Orbitrap MS e ESI(+)FT-ICR MS. Foram obtidas frações de organossulfurados não reativos, reativos e mercaptanas. Comparando as duas técnicas, Orbitrap MS se mostrou mais eficiente na avaliação de compostos de baixo valor de M_w , enquanto a FT-ICR MS se mostrou mais eficiente na avaliação de compostos com grande número de carbono e M_w . A partir da obtenção do perfil químico dos organossulfurados, foi possível correlacionar com propriedades como aumento do ponto de amolecimento e viscosidade. Amostras que tinham maior quantidade de organossulfurados com características mais aromáticas eram menos suscetíveis aos efeitos de envelhecimento, enquanto as amostras que continham maiores quantidades de compostos sulfurados ligados a cadeias alquílicas tiveram maior variação nas propriedades físico-químicas frente ao envelhecimento.

Chacón-Patiño *et al.* (2020) [54] aplicaram a ESI(-)FT-ICR MS para avaliação de espécies foto-oxidadas de asfalto solúveis em água, que são possíveis poluentes de lençóis freáticos e ambientes lacustres devido a lixiviação. De acordo com os autores, a partir de mecanismos de foto-oxidação, espécies não polares tendem a polimerizar a partir da oxidação desses compostos em grupos carbonílicos, que podem interagir. Esse comportamento foi observado a partir da variação dos valores de DBE por número de carbono e a da avaliação das classes presentes, as quais revelaram um aumento significativo de classes oxigenadas.

De acordo com a *Web of Science* [17], nos últimos 10 anos, 118 periódicos foram

publicados com a temática “*asphalt mass spectrometry*”. A **Tabela 6** mostra diferentes aplicações da espectrometria de massas no estudo de asfalto, como CG/EM, FT-ICR MS, cromatografia gasosa bidimensional (CGxCG), espectrometria de massas com varredura de calorimetria (SC-MS, do inglês *Scanning calorimetry mass spectrometry*), pirólise acoplada a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (Pi-CG/EM), GC/EM com dessorção térmica (TD-GC MS, do inglês *thermal desorption – gas chromatography mass spectrometry*).

Tabela 6. Aplicações da EM para o estudo de asfalto.

Referência	Técnica de EM	Aplicação
Xia e Xu (2020) [113]	SC-MS	Avaliação das características térmicas e elaboração de modelo cinético não isotérmico de frações de betume
Niles <i>et al.</i> (2020) [51]	FT-ICR MS	Caracterização de produtos de foto-oxidação de asfalto.
Yang <i>et al.</i> (2020) [114]	Pi-CG/EM	Estudo da estabilidade térmica das frações SARA, bem como os produtos gerados na pirólise.
Wang <i>et al.</i> (2020) [115]	CG/EM	Efeito na composição química da adição de resíduos de óleo de motor como rejuvenescedor de asfalto.
Espinoza <i>et al.</i> (2020) [116]	CG/EM	Adição de zeólitas naturais como alternativa de redução da liberação de compostos orgânicos voláteis do asfalto
Wang <i>et al.</i> (2020) [117]	TD-GC/MS	Caracterização de compostos orgânicos voláteis gerados durante a produção do pavimento.
Ahmad <i>et al.</i> (2020) [83]	CG/EM	Uso de óleo de mostarda como rejuvenescedor de asfalto.
Neumann <i>et al.</i> (2020) [118]	FT-ICR MS e CGxCG	Investigação a nível molecular do envelhecimento de betume.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Determinar as reações químicas envolvidas no envelhecimento térmico e fotoquímico do cimento asfáltico de petróleo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Promover a caracterização das amostras de CAP não envelhecidas e envelhecidas por FT-ICR MS, RMN e FT-IR;
- Realizar um estudo de envelhecimento térmico de padrões que são presentes na composição química do CAP;
- Caracterizar os padrões não envelhecidos e envelhecidos por CG-MS, FT-ICR MS e RMN;
- Promover o fracionamento SARA das amostras de CAP e aplicar o envelhecimento térmico com melhor tempo e temperatura de acordo com os experimentos feitos a partir do envelhecimento de padrões.

3. Capítulo 1: Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico de amostras brutas de CAP, avaliando o comportamento das amostras em estufa aa 80 °C por 15 dias

3.1. METODOLOGIA

3.1.1. AMOSTRAS

Foram analisadas duas amostras de CAP, denominadas 1 e 2. A **Tabela 7** apresenta os ensaios de envelhecimentos e físico-químicos de nitrogênio total, nitrogênio básico total, acidez, enxofre total, penetração retida, ponto de amolecimento e razão de viscosidade das amostras não envelhecidas, realizados pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES).

Tabela 7. Análises físico químicas das amostras de CAP1 e 2 [49].

Propriedades	CAP1	CAP2
Nitrogênio Total (%m/m)	0,65	0,30
Nitrogênio Básico Total (mg/Kg)	1160,0	3252,4
Acidez (mg KOH/g)	1,19	1,02
Enxofre total (%m/m)	0,64	0,90
Penetração retida	0,67	0,67
Ponto de amolecimento (°C)	5,80	4,60
Razão de viscosidade	3,12	2,35

Foram realizados os envelhecimentos térmico (RTFOT) [22] e fotoquímico (ST) [121] dessas amostras. Após esses envelhecimentos, as amostras foram colocadas em estufa por 15 dias a 80 °C, sendo coletadas nos tempos 0, 5, 10 e 15 dias.

3.1.2. FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento de FTIR Cary 630, com resolução de 4 cm⁻¹ e número de transientes de 32 scans. Para realização das análises, as amostras foram colocadas previamente em estufa à 120 °C para que ocorresse a homogeneização das mesmas. Após isso, esfriou-se as amostras à temperatura ambiente e as mesmas foram analisadas.

Para interpretação dos resultados, levou-se em consideração a relação das áreas das bandas de interesse (1650-1720 cm⁻¹) com a área de uma banda que

apareceu relativamente intensa em todos os espectros, referente a ligação C-H de metilenos ($1410-1480\text{ cm}^{-1}$) (**Eq. 4**) ao qual confere ao índice de carbonila ($I_{C=O}$).

$$I_{C=O} = \frac{\text{Área da região de } 1650 - 1720\text{ cm}^{-1}}{\text{Área da região de } 1410 - 1480\text{ cm}^{-1}} \quad (\text{Eq. 4})$$

3.1.3. RMN

As análises de RMN foram realizadas em um equipamento Varian VNMR400, operando a 9,4 T, utilizando uma sonda 5 mm *BroadBand* $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$, para as análises de ^1H e 10 mm *BroadBand* $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$ para as análises de ^{13}C .

O preparo da amostra para as análises de ^1H consistiu na pesagem de aproximadamente 50 mg de amostra, solubilizada em 600 μL de CD_2Cl_2 . Já para as análises de ^{13}C pesou-se cerca de 1 g de amostra, solubilizada em 3 mL de CDCl_3 contendo $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 50 mmol/L.

Para as análises de RMN de ^{13}C serem quantitativa foi utilizado o desacoplamento ligado apenas durante a composição do sinal.

As amostras foram processadas pelo *software* TopSpin[®] NMR Data Analysis (Bruker – Alemanha).

A **Tabela 8** apresenta os parâmetros utilizados para as análises e as regiões de integração que foram selecionadas de acordo com Poveda e colaboradores (2011) e Hasan (1985) [123,124].

Tabela 8. Parâmetros utilizados nas análises de RMN de ^1H e ^{13}C .

Parâmetros	^{13}C	^1H
Janela espectral (Hz)	25000,0	6410,3
Tempo de relaxação (s)	7	1,5
Pulso	90° (9,5 μs)	90° (9,5 μs)
Número de transientes (scans)	2048	512
Temperatura (°C)	26	26
Parâmetros moleculares	Deslocamentos químicos (ppm)	
Carbonos alifáticos totais (C_{alq})	0.5-70	
Carbonos do tipo metila (C_{CH_3})	3.0-18.5	
Carbonos metílicos ligados a posição α de anéis aromáticos ($\text{C}_{\alpha-\text{CH}_3}$)	18.5-21.5	
Carbonos metilenicos ligados a metilas terminais ($\text{C}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$)	22.0-24.0	
Grupos metilenos em cadeias alifáticas ($\text{C}_{\text{CH}_2-\text{alk}}$)	25.0-33.0	
Grupos metilenos ligados a posição α de anéis aromáticos ($\text{C}_{\text{CH}_2-\text{Ar}}$)	35.0-39.0	
Carbonos aromáticos totais (C_{ar})	110.0-160.0	
Carbonos aromáticos ligados a hidrogênio e carbonos		

em junção a três anéis aromáticos ($C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}$)	110.0-129.5
Carbonos aromáticos ligados a metilas e carbonos cabeça de ponte entre dois anéis aromáticos ($C_{ar-Me} + C_{ar-b}$)	129.5-137.5
Carbonos aromáticos substituídos com grupos alifáticos, exceto metilas (C_{ar-alk})	137.5-160.0
Hidrogênios aromáticos (H_{ar})	6.0 – 9.0
Hidrogênios alifáticos totais (H_{alk})	0.5 – 4.0
Hidrogênios alifáticos do tipo γ (H_{γ})	0.5 – 1.0
Hidrogênios alifáticos do tipo β (H_{β})	1.0 – 2.0
Hidrogênios alifáticos do tipo α (H_{α})	2.0 – 4.0

3.1.4. FT-ICR MS

As análises de FT-ICR MS ocorreram em um espectrômetro de massas Solarix de 9,4 T Bruker Daltonics, Bremen, Germany. Operando numa faixa de aquisição de íon na célula de ICR em m/z 200-2000. A fonte de ionização para as análises foi a ESI ($\pm$). O preparo das amostras consistiu na diluição das mesmas a uma concentração variando entre 0,5-1,0 mg m/L^{-1} em uma solução de tolueno:MeOH (50:50 v/v) e adição de 0,1 % de ácido fórmico (modo positivo) e 0,1 % de hidróxido de amônio (modo negativo).

Os espectros obtidos foram analisados e processados nos softwares Composer[®] para interpretação dos dados gerados ao qual pretende-se analisar os gráficos de distribuição relativa das classes, distribuição relativa das classes em função do equivalente de dupla ligação (DBE, do inglês *Double bonding equivalent*) e DBE em função do número de carbonos.

3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1. FTIR

A **Figura 12** mostra os espectros de FTIR das amostras analisadas. Foi observado que as regiões ao qual apareciam as bandas eram muito semelhantes, apresentando variação nas intensidades. A partir das áreas dessas bandas, foi calculado o índice de carbonila ($I_{C=O}$).

Considerando o CAP sem envelhecimento, nota-se que a amostra 2 apresenta teor de carbonila maior que a amostra 1 (**Tabela 9**) e ao longo dos envelhecimentos RTFOT e ST, houve um aumento do teor de carbonilas.

O aumento do teor de carbonilas ($I_{C=O}$) nas amostras pode ser considerado um indicativo da presença de reações de oxidação que ocorreram durante o processo de envelhecimento do CAP [115]. Em todas as amostras, o aumento do $I_{C=O}$ foi maior em relação ao envelhecimento fotoquímico (ST) que o envelhecimento térmico (RTFOT), apresentando um aumento de 52,6 e 28 % maiores para o CAP 1 e 2, respectivamente (**Tabela 9**). Contudo, não foi observado uma linearidade frente ao aumento do tempo em relação as áreas dos espectros obtidos durante os tempos de estufa a 80 °C. Na amostra 1, o aumento do $I_{C=O}$ ocorreu de maneira linear para o envelhecimento térmico e não foi linear para o envelhecimento fotoquímico (**Tabela 9**). Já para a amostra 2, o aumento do $I_{C=O}$ aumentou de maneira linear frente ao envelhecimento fotoquímico e não foi observado um aumento linear frente ao envelhecimento térmico (**Tabela 9**). Essas variações nos valores do $I_{C=O}$ podem indicar que o comportamento das reações irá variar de acordo com o tipo de amostra de CAP analisada. Contudo, devido a complexidade da amostra analisada, a compreensão dos variação da presença de carbonilas pode ocorrer de maneiras diferentes para cada tipo de fração existente na composição química do ligante.

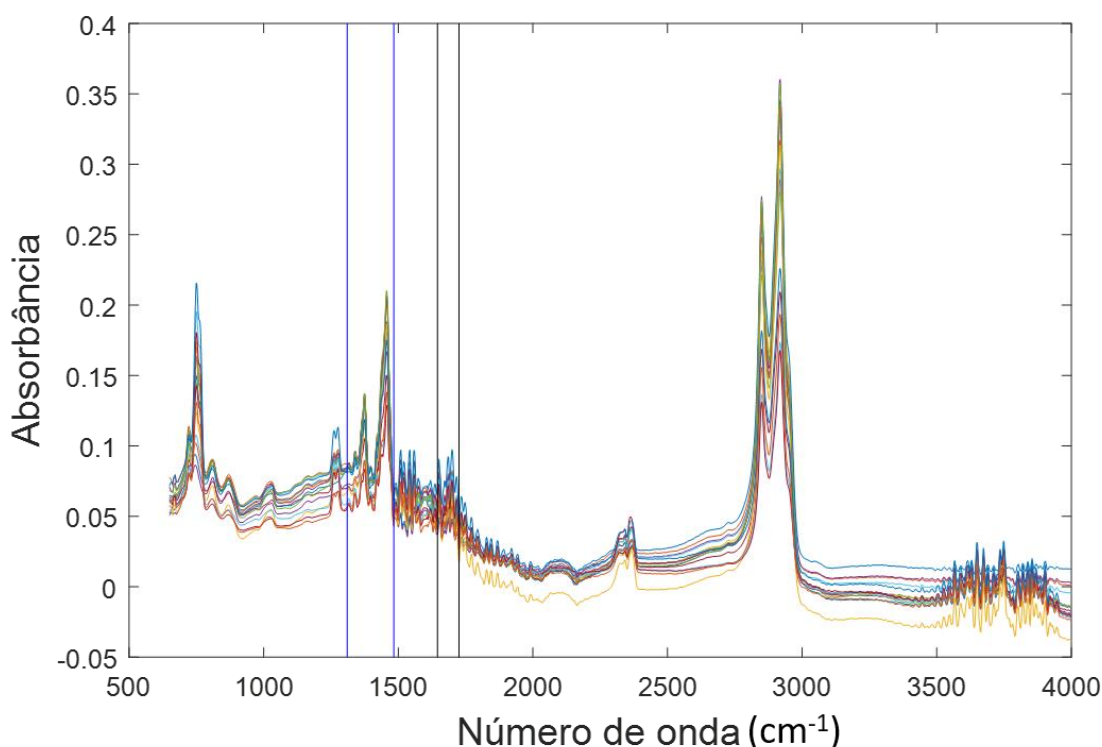


Figura 12. Espectros de IV obtidos para as amostras de CAP.

Tabela 9. Índices das bandas de interesse calculados a partir dos dados gerados por IV.

Amostra	I _{C=O}	Amostra	I _{C=O}
CAP_1	0,19	CAP_2	0,28
RTFOT	0,20	RTFOT	0,23
EST 5d	0,21	EST 5d	0,26
EST 10d	0,24	EST10d	0,27
EST 15d	0,25	EST 15d	0,23
ST 5d	0,29	ST 5d	0,35
ST 10 d	0,27	ST 10 d	0,36
ST 15 d	0,26	ST 15d	0,37

3.2.2. RMN

A partir dos dados obtidos por RMN de ^1H e ^{13}C e com base nos cálculos utilizados por Poveda, *et al.* (2011) [123] e Hassan (1985) [124], determinou-se os teores de hidrogênios e carbonos aromáticos e alifáticos (**Tabelas 10 e 11**).

Foi observado que os teores de hidrogênio aromáticos e alifáticos (**Tabela 10**) manteve-se com valores bem aproximados nas duas amostras, valores entre (1 e 2) variando de 94-96 e 4-6 %, hidrogênios alifáticos e aromáticos, respectivamente. Na amostra 1, foi observado um ligeiro aumento de H_α da amostra não envelhecida para o ensaio RTFOT. Contudo, tanto após o envelhecimento em estufa, quanto por *suntest*, os teores das subdivisões de hidrogênios alifáticos eram bem aproximados da amostra não envelhecida.

Um comportamento semelhante ocorreu para as amostras nas análises de RMN de ^{13}C (**Tabela 11**), ambas as amostras 1 e 2 não apresentaram grandes variações nos teores de carbonos aromáticos e alifáticos. As amostras apresentaram teor de carbonos alifáticos e aromáticos variando de 71-73 e 27-29 %.

Assim como por FTIR, não foi observados aumentos em determinados sinais conforme o tempo em estufa da amostra e as variações dos deslocamentos químicos foi muito pequena para as amostras brutas. Isso pode ter ocorrido devido a complexidade da composição química do ligante, em que diversas reações estão ocorrendo simultaneamente, não trazendo para o espectro de RMN informações com resolução suficiente para entender as mudanças que estão ocorrendo.

Tabela 10. Atribuições das amostras de CAP por RMN de ^1H .

Atribuições	Deslocamento Químico (ppm)	CAP_1								CAP_2							
		CAP 1 (%)	RTFOT (%)	ESTUFA			Suntest			CAP 2 (%)	RTFOT (%)	Estufa			Suntest		
				5d (%)	10d (%)	15d (%)	5d (%)	10d (%)	15d (%)			5d (%)	10d (%)	15d (%)	5d (%)	10d (%)	PST_5d (%)
H _{alif}	0,5-4,5	95,3	95,1	95,3	94,8	94,7	95,1	95,1	95,1	94,5	94,2	94,5	94,4	94,1	94,4	94,0	94,0
H _{ar}	6,0-9,0	4,7	4,9	4,7	5,2	5,3	4,9	4,9	4,9	5,5	5,8	5,5	5,6	5,9	5,6	6,0	6,0
H _γ	0,5-1,0	23,2	17,6	23,2	23,2	22,6	23,2	22,6	23,5	17,1	20,2	23,5	29,2	31,9	20,1	25,9	19,7
H _β	1,0-2,0	61,3	61,5	60,5	60,7	61,0	60,3	60,8	61,0	62,5	61,6	62,0	62,4	62,3	61,7	61,5	62,2
H _α	2,0-4,5	11,7	16,0	10,6	11,2	11,1	11,5	11,6	11,6	12,2	12,6	12,1	12,9	12,6	12,8	12,9	12,6

Tabela 11. Atribuições das amostras de CAP por RMN de ^{13}C .

Atribuições	Deslocamento Químico (ppm)																
		CAP 1 (%)	RTFOT (%)	ESTUFA			Suntest			CAP 2 (%)	RTFOT (%)	Estufa			Suntest		
				5d (%)	10d (%)	15d (%)	5d (%)	10d (%)	15d (%)			5d (%)	10d (%)	15d (%)	5d (%)	10d (%)	15d (%)
C_{ali} total	0,5-70,0	72,9	72,3	72,4	72,1	73,0	71,6	71,6	71,7	71,1	71,0	71,9	71,4	70,8	71,0	71,0	71,0
C_{CH3}	3,0-18,5	6,3	7,0	5,3	5,4	5,3	5,3	5,4	5,3	9,3	9,2	9,3	9,1	9,2	7,5	7,7	3,4
C_{α-CH3}	18,5-21,5	9,3	12,9	8,2	9,4	5,4	8,2	9,4	5,4	8,1	8,1	8,2	8,0	8,1	7,2	7,4	8,2
C_{CH2-CH3}	22,0-24,0	7,1	3,2	3,9	4,5	6,2	3,9	4,5	6,2	5,2	5,2	5,2	5,1	5,2	5,0	5,0	5,2
C_{CH2-alq}	25,0-33,0	25,5	31,5	31,7	33,0	32,2	31,7	33,0	32,2	35,1	35,0	35,5	34,6	35,2	35,6	35,5	35,6
C_{CH2-Ar}	35,0-39,0	18,8	11,9	11,7	10,7	13,1	11,7	10,7	13,1	7,7	7,7	7,8	7,6	7,7	9,1	8,8	7,8
C_{ar} total	110,0-160,0	27,1	27,7	27,6	27,9	27,0	28,4	28,4	28,3	28,9	29	28,1	28,6	29,2	29,0	29,0	29,0
C_{ar-H} + C_{ar,ar,ar}	110,0-129,5	15,2	15,4	15,7	14,1	16,3	15,7	14,1	16,3	4,2	4,3	4,2	4,2	4,4	5,9	5,0	4,7
C_{ar-Me} + C_{ar-b}	129,5-137,5	10,9	12,0	11,1	10,5	11,9	11,1	10,5	11,9	15,5	15,5	15,7	15,3	15,6	14,8	15,8	15,8
C_{ar-alk}	137,5-160,0	2,0	1,3	2,4	2,5	2,1	2,4	2,5	2,1	9,2	9,2	8,2	9,1	9,2	8,3	8,2	8,5

3.2.3. FT-ICR MS

Foram realizadas as análises das amostras de CAP por ESI($\pm$) FT-ICR MS (**Figura 13**), ao qual são apresentados os perfis dos espectros das amostras A (**Fig. 13a e c**) e D (**Fig 13 b e d**), nos modos positivo e negativo, respectivamente.

Nota-se que o perfil das amostras, nos modos positivo e negativo para ambas amostras, sofre uma ligeira variação na distribuição da massa molecular média (M_w), contudo as variações que ocorrem nos valores de M_w também não é linear conforme o tempo de análise de cada amostra.

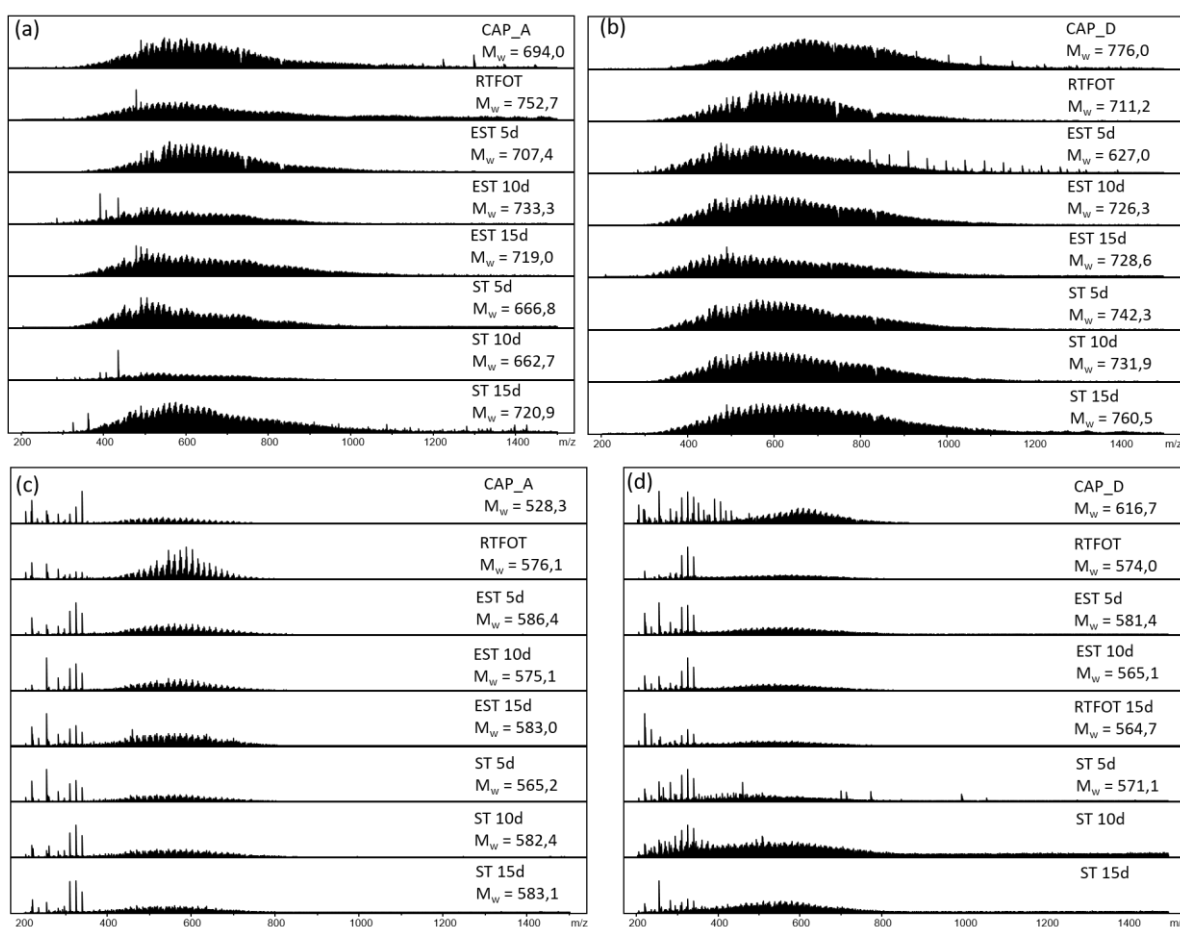


Figura 13. Espectros por ESI(+) das amostras de CAP 1 (a) e 2 (b) e ESI(-) para o CAP 1 (c) e 2 (d).

A partir do processamento dos espectros obtidos, foi possível determinar os gráficos de classes das amostras 1 e 2 (**Figura 14**), ao qual foi observado, no modo negativo para a amostra A (**Fig. 14a**), um ligeiro aumento de classes oxigenadas ao longo dos processos de envelhecimento. Esses resultados corroboraram com os valores de $I_{C=O}$ obtidos pela técnica de IV, ao qual aumentavam gradativamente com

os processos de envelhecimento. Já para a amostra 1 (**Fig 14b**), uma não linearidade foi observada com relação ao envelhecimento em estufa, e um aumento da intensidade de classes oxigenadas por ST. Esses resultados também corroboraram com os valores $I_{C=O}$, mostrando que o comportamento das reações químicas ao longo do processo não ocorre de maneira linear ao longo dos dias de envelhecimento. Contudo as variações que ocorreram foram muito sutis, e devido a resolução das análises devido a complexidade de uma amostra bruta, pode implicar na indução de erros experimentais e conclusões não tão precisas.

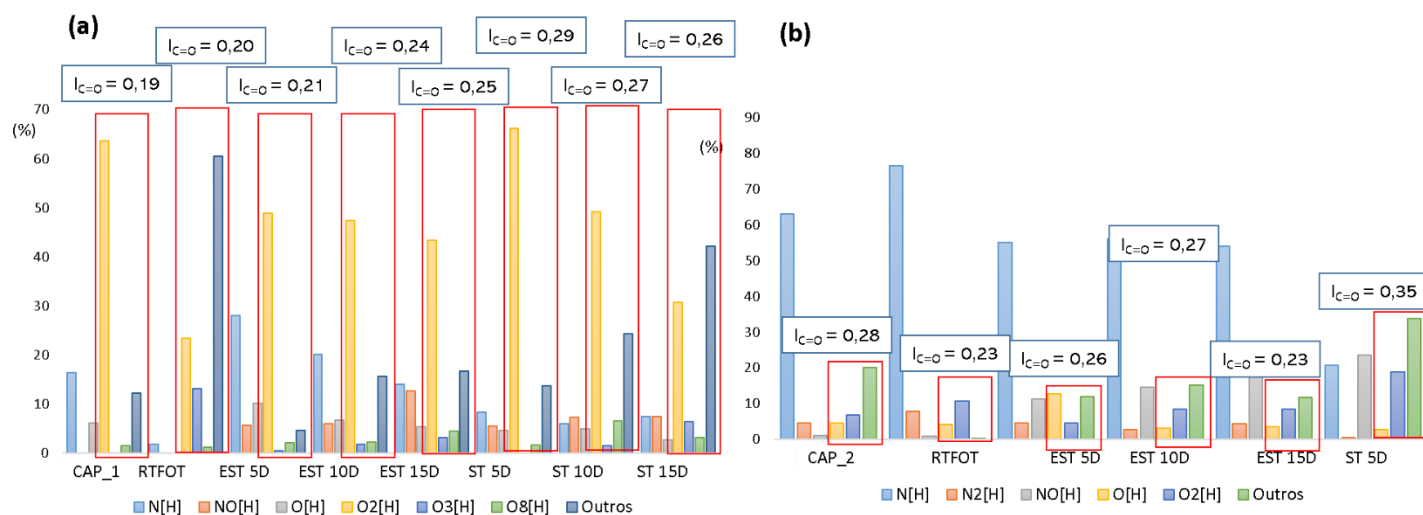


Figura 14. Gráfico de classes por ESI(-) das amostras de CAP 1(a) e 2 (b).

3.3. CONCLUSÃO

Foi possível caracterizar os dois CAPs por FTIR, FT-ICR MS e RMN, porém, nas amostras e nas condições ensaiadas, RTFOT + suntest e RTFOT + estufa, nos tempos de 5, 10 e 15 dias, não se observou uma clara tendência de algum tipo de reação química em função do envelhecimento.

Acredita-se que isso ocorreu devido a análise das amostras brutas e que a temperatura de 80 °C não traz modificações mais visíveis na estrutura dos compostos do CAP.

Como proposta de estudo, sugere-se um estudo de padrões de compostos, a fim de observar o comportamento dessas amostras em estufa a 80 °C e compreender as reações que ocorrem nesse processo.

4. Capítulo 2: Estudo do envelhecimento térmico de padrões presentes na composição do CAP por CG/EM, RMN, FT-ICR MS, FTIT e LTQ

4.1. METODOLOGIA

Neste estudo, foram utilizados 15 padrões de compostos com alto grau de pureza, com valores superiores a 98% (Sigma-Aldrich®, St. Louis, MO, EUA) (**Figura 15**), correspondendo a saturados (hexatriacontano, 5- α -colestano), aromáticos (hexametilbenzeno, coroneno e benzo[a]antraceno), compostos nitrogenados (carbazol, acridina, indol e N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10- bis(dicarboximida)), sulfurados (NDT, 2-naftalenotiol, 4,6-dietilbenzotiofeno), e ácidos naftênicos (ácidos esteárico, pentadecanóico sinapínico).

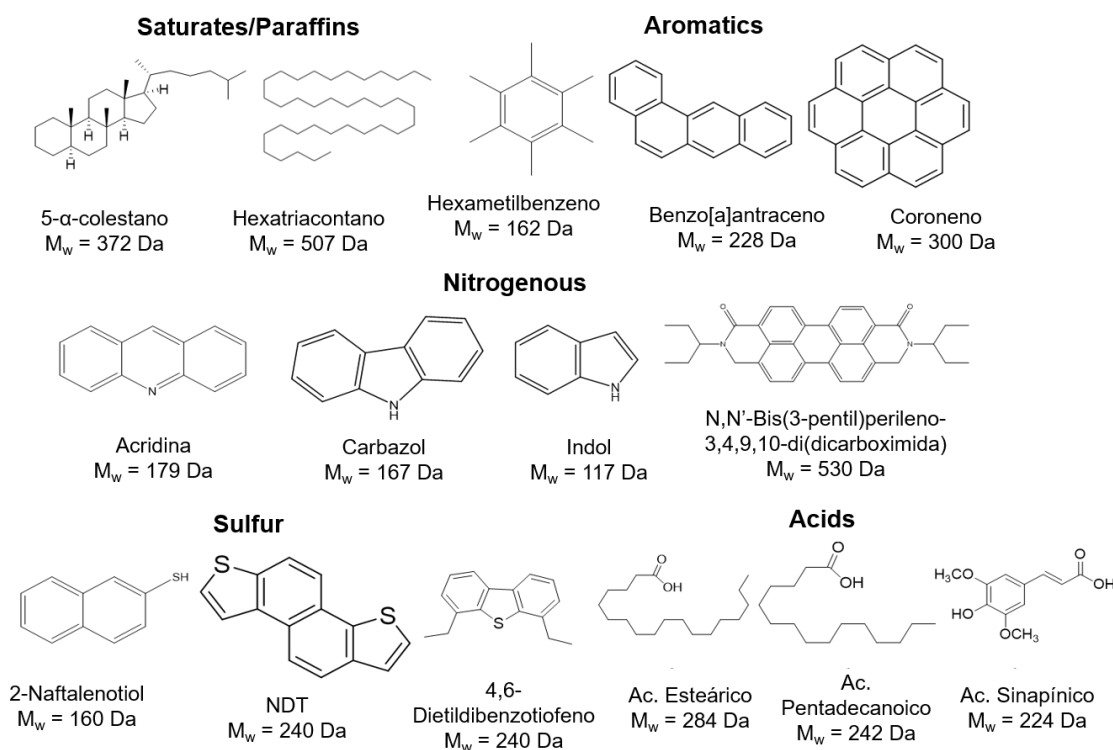


Figura 15. Estruturas químicas dos padrões de compostos e seus respectivos valores de M_w , utilizados nos estudos de envelhecimento térmico.

A **Tabela 12** apresenta as análises realizadas para cada grupo de amostras. As análises por CG/EM foram somente realizadas nos compostos com M_w inferior a 500 Da. Já por ESI(-)-FT-ICR MS, as análises foram realizadas para os ácidos naftênicos que, mesmo tendo valores de M_w variando de 200 a 400 Da, haveria a necessidade de derivatização deste tipo de amostra para análise por GC/MS. As análises de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas para amostras com M_w superior a 500 Da que não tinham hidrogênios ácidos ou básicos para análises por ESI. Para as análises de FTIR, foram analisadas as amostras que não foram volatilizadas a 140 °C e, por LTQ, foram analisados os compostos com M_w menor que 200 Da e com hidrogênio ionizável para a fonte ESI.

Tabela 12. Análises feitas para cada amostra.

Amostra	M_w (Da)	Técnica				
		CG/EM	RMN	FT-ICR MS	FTIR	LTQ
5-α-colestanol	372	X				
Hexatriacontano	507		X	X	X	
Hexametilbenzeno	162	X				
Benzo[a]antraceno	228	X			X	
Coroneno	300	X			X	

Acridina	179	X		X	X
Carbazol	167	X		X	X
Indol	117	X		X	X
N,N'-Bis(3-pentyl)perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide)	530		X	X	
2-Nafalenotiol	160	X		X	X
NDT	240	X		X	X
4,6-Dietildibenzotiofene	240	X		X	X
SA	284		X	X	
PA	242		X	X	
ASN	224		X	X	

O envelhecimento térmico das amostras ocorreu de duas formas distintas: (i) aquecimento em estufa de 100 mg de amostra a 80 °C, nos tempos de 5, 10, 15, 30 e 60 dias; e (ii) aquecimento em estufa de 10 mg de amostra por 15 dias, nas temperaturas de 80, 100, 120, a 140 °C.

4.1.1. CG/EM

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso Agilent Technologies, modelo 7890 B, com sistema de injeção manual, equipado com coluna capilar de sílica fundida, 5% -fenilmetilpolissiloxano, HP-5 (30 m x 320 µm x 0,25 µm, Agilent Technologies), acoplado a um espectrômetro de massa, modelo 5977A MSD [24]. Todos os compostos foram diluídos em diclorometano, com pureza superior a 99,9% (HPLC), LiChrosolv (Munique, Alemanha), obtendo-se uma concentração de 10 ppm.

O hélio foi utilizado como gás de arraste sob fluxo constante de 1 mL.min⁻¹. O volume da amostra foi de 1 µL, injetado manualmente. A temperatura do forno iniciou em 50 °C por 0 min, depois foi aumentada para 30 °C min⁻¹ até 300°C e mantida por 2 min. Para a amostra 5-α-colestano, a temperatura do forno passou de 200 °C por 0 min, depois aumentada a uma taxa de 30 °C/min até 300 °C e então foi mantida por 10 min. Para o coroneno, a taxa de aquecimento foi de 15 °C min⁻¹. A temperatura do injetor foi de 290 °C e do analisador de 300 °C.

Uma fonte de ionização por impacto eletrônico (70 eV) foi utilizada com um

analisador de massa quadrupolo operando em modo *full scan*. Os cromatogramas foram obtidos no modo *full scan* e processados no *software Qualitative Analysis of Mass Hunter*. Os picos cromatográficos foram identificados comparando o espectro de massa com os da biblioteca NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

4.1.2. FT-ICR MS

As análises por FT-ICR MS foram realizadas em um espectrômetro de massa Solarix 9.4T FT-ICR (Bruker, Bremen, Alemanha) [126-131]. O equipamento utilizado possui uma célula ICR é a célula *Infinity*.

O preparo das amostras ocorreu a partir da diluição em uma mistura de acetonitrila/água (50:50) na concentração de aproximadamente 0,1 mg.mL⁻¹.

Anteriormente a aquisição do espectro de massa ESI(-)FT-ICR, foram realizadas avaliações experimentais de parâmetros de aquisição, como concentração, tempo de voo (TOF, do inglês *time of flight*), tempo de acumulação de íons, *skimmer* e tensão de colisão [17]. A solução foi injetada diretamente na fonte ESI(-) a uma taxa de fluxo de 1 µL.min⁻¹. A faixa dinâmica de aquisição de íons na célula ICR foi de *m/z* 200-1500. Outros parâmetros da fonte ESI(-) foram: i) tensão capilar (cone): -4200 V; ii) deslocamento da placa final = - 500 V; iii) temperatura e vazão do gás de secagem: 200 ° C e 4 L.min⁻¹, respectivamente; vi) pressão do gás nebulizador: 1,3 bar; v) *skimmer* = -25 V; e vi) tensão de colisão = 5 V. Para transmissão de íons, o tempo de acumulação de íons e TOF foram 0,10 se 0,85 ms, respectivamente.

Os espectros de massa foram adquiridos a partir da acumulação de 32 *scans* com um domínio de tempo de 4 M (*megapoint*). As análises foram realizadas nos modos ESI(-) com um poder de resolução (RP, do inglês *resolution power*) de 500.000 (largura total na metade do máximo (FWHM) em *m/z* 250) [126]. Antes da aquisição, o equipamento foi calibrado externamente a partir de uma solução de arginina 0,1 mg.mL⁻¹ [1,16]. O espectro FT-ICR MS foi adquirido e processado usando o programa *Compass Data Analysis®* (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). Os espectros de massas combinados das amostras de ácido esteárico, pentadecanoico e sinapínico e da amostra hexatriacontano a 140 °C foram processados usando o programa *Composer*, versão 1.0.6 (código de registro: A746-AC31-607D-40DB-A0C4-2A52-A9BA-B3E7; Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). A erro de massa máximo aceitável foi de 3 ppm¹.

4.1.3. RMN

As análises de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizadas em um Varian VNMR400, 9,4 T, usando uma sonda BroadBand $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$ de 5 mm [41]. O preparo da amostra ocorreu pela diluição de aproximadamente 5 mg de amostra em 600 μL de CDCl_3 . A **Tabela 13** mostra outros parâmetros utilizados nas análises de RMN.

Para as análises de RMN de ^{13}C serem quantitativa foi utilizado o desacoplamento ligado apenas durante a composição do sinal.

As amostras foram processadas pelo *software* MestreNova® (Mestrlab).

Tabela 13. Parâmetros utilizados nas análises de RMN.

Parâmetros	^1H	^{13}C
Janela espectral (Hz)	6410,3	25000,0
Tempo de relaxação (s)	1.0	1.0
Pulso	90°	90°
Número de transientes (<i>scans</i>)	128	1000
Temperatura (°C)	26	26

Os sinais atribuídos para a amostra N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) foram [23]: RMN de ^1H (399,73 MHz): $\sigma = 8,66$ ppm (hidrogênio aromático ligado em posição β a carbonila); $\sigma = 8,61$ ppm (hidrogênio aromático ligado na posição γ a carbonila); $\sigma = 5,06$ ppm ($(\text{CH}_2)_2\text{CH-N}$); $\sigma = 2,25$ ppm ($(\text{CH}_2)_2\text{CH-N}$); $\sigma = 1,93$ ($\text{CH}_2\text{-N}$); $\sigma = 0,92$ ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$). RMN de ^{13}C (100,25 MHz): $\sigma = 134,5$ ppm (carbono aromático ligado na posição α a carbonila); $\sigma = 129,6$ ppm (carbono aromático ligado na posição β a carbonila); $\sigma = 126,4$ (carbono aromático ligado na posição γ a carbonila); $\sigma = 123,0$ ppm (carbono aromático ligado a outro anel); $\sigma = 57,7$ ppm ($(\text{CH}_2)_2\text{CH-N}$); $\sigma = 24,9$ ppm ($(\text{CH}_2)_2\text{CH-N}$); $\sigma = 11,2$ ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

Para a amostra hexatriacontano, os sinais atribuídos foram [24]: RMN de ^1H (399,73 MHz): $\sigma = 1,24$ ppm ($(\text{CH}_2)_n$); $0,88 =$ ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$). RMN de ^{13}C (100,25 MHz): $\sigma = 29,7$ ppm ($(\text{CH}_2)_n$); $\sigma = 14,16$ ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

¹ O erro de massa é determinado em partes por milhão (ppm) a partir da diferença entre a massa teórica

de um composto e a massa observada associada aos dados, multiplicada por 10^6 e dividindo o resultado pela massa teórica.

4.1.4. FTIR

Para a determinação dos mecanismos de reação através do envelhecimento térmico dos padrões, as ligações químicas foram medidas através de um equipamento FTIR Agilent Technologies modelo Cary 630 FTIR. O limite espectral para cada varredura foi de 600-4000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e varredura de 32 *scans*. As amostras virgens e envelhecidas foram analisadas sem necessidade de preparo de amostra.

4.1.5. LTQ

As análises por LTQ ocorreram em um equipamento Thermo Fisher, modelo LTQ XL. As amostras foram diluídas em diclorometano em uma concentração 0,1 mg.mL^{-1} , uma alíquota dessa solução foi dissolvida em uma mistura tolueno/metanol (50:50 v/v).

As análises foram realizadas na fonte ESI, no modo positive, para as amostras acridina, carbazol, indol, NDT e 4,6-dietildibenzotiofeno. A amostra 2-naftalenotiol foi analisada no modo negative de ionização. A faixa dinâmica de aquisição foi de m/z 50-1000 e os parâmetros utilizados foram temperatura de aquecimento: 50 °C, taxa de fluxo de gás: 10 arb, taxa de gás auxiliar: 2 arb, voltagem do *spray*: 4,0 KV, temperatura do capilar: 275 °C e voltagem do capilar: 33 V.

4.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2.1. Estudo do envelhecimento térmico a 80 °C, variando o tempo de 0-60 dias

Todas as amostras de padrões ($n = 15$) foram envelhecidas a 80 °C, com tempos diferentes, variando de 0 a 60 dias.

Analizando os dados de CG/EM, as amostras hexametilbenzeno, 5- α -colestano, benzo[a]antraceno, coroneno, acridina, carbazol, indol, 2-naftalenotiol, NDT, 4,6-dietilbenzotiofeno com seus respectivos cromatogramas apresentados no

material suplementar (**Anexo 1 a-j**), não apresentaram variação nos cromatogramas, consequentemente nos espectros de massas gerados. Resumidamente, a amostra indol (**Figura 2-a**) foi a única que apresentou a formação de produtos de degradação térmica durante o processo de envelhecimento térmico a 80 °C em função do tempo de degradação, a partir do 15º dia. A amostra 4,6-dietilbenzotiofeno (**Anexo 1-j**) apresentou um composto derivado com tempo de retenção (TR) e M_w diferente de seu íon molecular (TR = 7,451 min e M_w = 240 Da), em TR = 6,849 min, com M_w = 211 Da. No entanto, a presença deste composto é inerente à pureza do padrão, existente a partir do processo de envelhecimento térmico inicial, ou seja, $t = 0$ dias. Além disso, não foi observada nenhuma alteração química em sua composição em ambos os picos durante o processo de envelhecimento térmico a 80 °C.

O indol é utilizado em reações de isomerização [134] e oxidação [135]. Na presença de ar e luz, a molécula de indol é autooxidada, gerando indoxil (m/z 131) e, posteriormente, produz índigo (m/z 262) (**Figura 16-a**) [26]. Esses produtos foram observados em um TR = 4,561 e 9,689 min, a partir do 15º dia, respectivamente. Um terceiro sinal (m/z 363, TR = 8,870 min) também foi observado a partir do 30º dia, que se refere ao 1H, 7''aH- [3,2':2',3"- terindol]-3'(1'H)-ona, mostrando, após a oxidação do indol, a possibilidade de interações com outras moléculas de indol, ocorrendo uma trimerização (**Figura 16-d**) [136]. Os sinais em m/z 207 e 281, presentes na **Anexos 2-c-d**, referem-se à interferência da coluna cromatográfica [137].

Pirróis simples são facilmente oxidados [138,139]. A oxidação do indol a indoxil (**Figura 16-b**) ocorre pelo ataque do oxigênio, gerando um enol/cetona, seguido pela desprotonação do nitrogênio, produzindo o composto indoxil. Os sinais m/z 131, 130, 102, 90, 77 e 75 foram usados para determinar a formação do indoxil. A fragmentação proposta do espectro de massas gerado do composto indoxil é encontrada no **Anexo 2-a** [138].

A formação do índigo (**Figura 16-d**) ocorre por duas moléculas de onxindol oxidadas na forma de enol, que é desprotonado, produzindo uma cetona, e o dímero, que é desprotonado, produzindo uma dupla ligação entre os carbonos do anel pirrol [30]. Os sinais m/z 263, 246, 245, 232, 117, 116, 90 e 89 foram utilizados para determinar a formação do índigo. A proposta de fragmentação do espectro de massas

gerado do composto índigo é encontrada no **Anexo 2- c** [138].

É comum observar a dimerização do indoxil, seguida da oxidação, gerando o composto índigo. Esta oxidação é favorecida por causa da estabilização alcançada com aromatização e formação de ligações de hidrogênio da estrutura final do índigo [136-138]. Mas é possível ocorrer a trimerização desta estrutura, gerando o composto 1H,7''aH-[3,2':2',3''- terindol]-3'(1'H)-ona (**Figura 16-d**) Os sinais m/z 363, 247 e 132 foram usados para determinar a formação do 1H,7''aH-[3,2':2',3''-terindol]-3'(1'H)-ona. A proposta de fragmentação do espectro de massa gerado do composto 1H,7''aH-[3,2':2',3''-terindol]-3'(1'H)-ona é encontrada no **Anexo 2-d**.

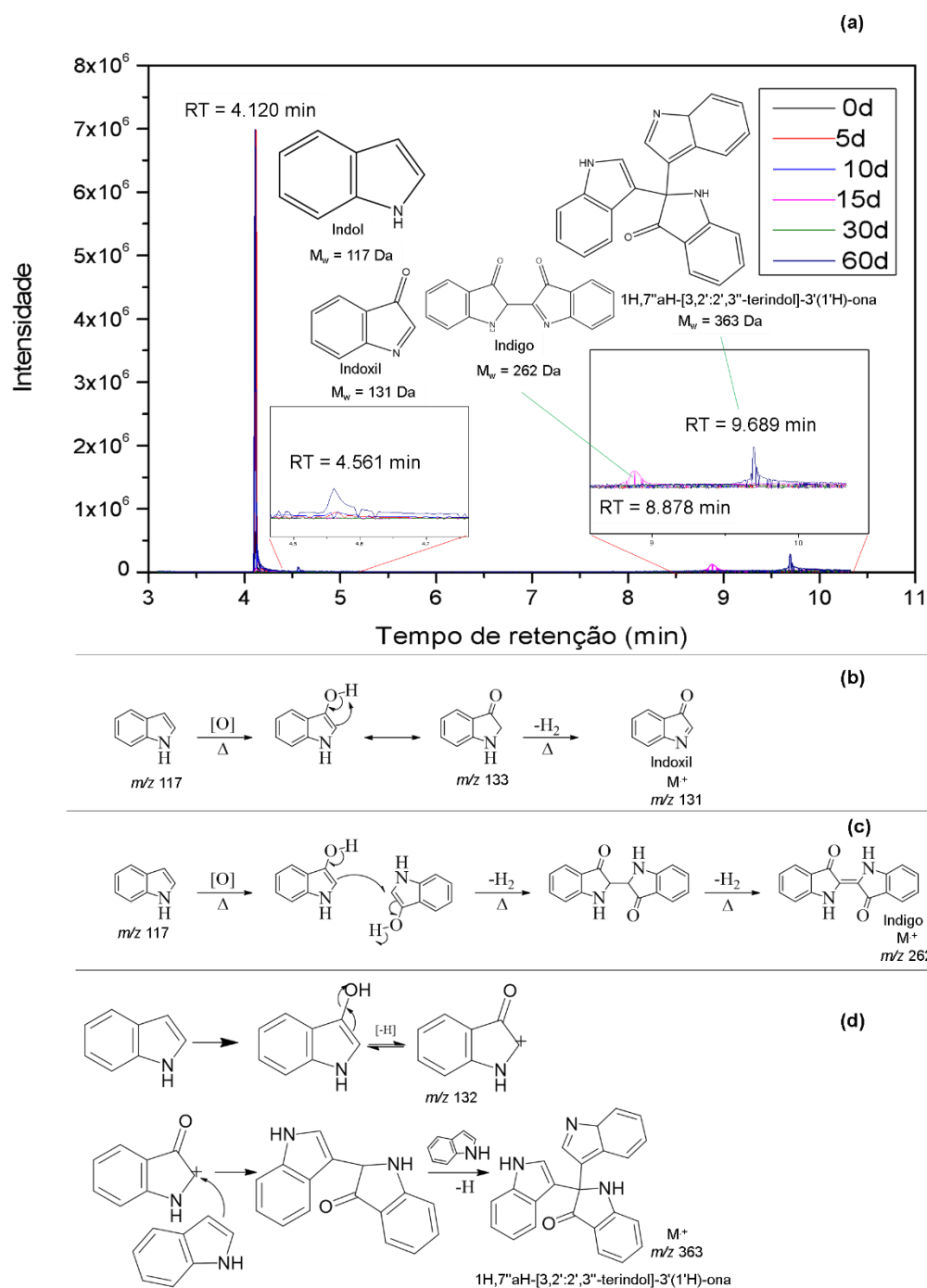


Figura 16. (a) Cromatogramas da amostra indol envelhecidos termicamente a 80°C, variando o tempo de 0-60 dias; (b) Mecanismo de formação do indoxil, (c) indigo e (d) 1H,7''aH-[3,2':2'',3''-terindol]-3'(1'H)-ona [27,29].

Para as demais amostras envelhecidas a 80 °C e que foram investigadas por CG/EM, não houve variação no perfil cromatográfico, ou seja, nos tempos de retenção observados, não sendo detectadas reações químicas.

As amostras com M_w superior a 500 Da foram analisadas por RMN de ^1H e ^{13}C : hexatriacontano (**Anexo 4**) e N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (**Anexo 3**). O perfil químico de ambas as amostras envelhecidas a 80 °C em função do tempo e analisadas por RMN de ^1H e ^{13}C não sofreu variação em seu perfil espectral, ou seja, não há a produção de novos deslocamentos químicos.

Avaliando as estruturas dos compostos padrão que não sofreram variação nos cromatogramas, nos espectros de EI gerados e análises de RMN, pode-se observar que i) os compostos saturados (5- α -colestano e hexatriacontano) possuem alto valor M_w , necessitando de temperaturas mais elevadas para gerar novos produtos de envelhecimento térmico; ii) os compostos aromáticos, (hexametilbenzeno, coroneno e benzo[a]antraceno), além de apresentarem valores elevados de M_w , são estabilizados por ressonância, e; iii) os demais compostos de nitrogênio e enxofre (acridina, NDT e 2-naftalenotiol) têm seus grupos funcionais ligados diretamente ao anel aromático, também estabilizados por ressonância [140]. O carbazol e o 4,6-dietilbenzotofeno, apesar de não possuírem o grupo funcional ligado diretamente ao anel aromático, são estabelecidos pela presença de dois anéis aromáticos, enquanto o N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), além de possuir alto valor de M_w , também é estabilizado por ressonância [140].

As amostras de padrões de ácidos naftênicos realizadas por ESI(-)-FT-ICR MS foram os ácidos esteárico, pentadecanoico e sinapínico e os resultados são mostrados no **Anexo 5**. Também não foi observada variação nesta temperatura de envelhecimento térmico ($T = 80\text{ °C}$). Como o ESI(-) produz a desprotonação da molécula, ou seja, $[M - H]^-$, onde M = fórmulas moleculares e H corresponde a um próton, os sinais identificados sempre apresentam deficiência de 1 unidade de massa, ou seja, 1 Da em relação à sua massa molecular original. Além dos íons $[M - H]^-$, também foi observada a presença de dímeros ($[2M - H]^-$). A amostra de ácido esteárico foi apresentada no espectro de massa ESI(-) com valor médio de $m/z = 283,26463 \pm 0,00034$ e $567,53657 \pm 0,00068$, referindo-se, respectivamente, aos íons $[M - H]^-$ e $[2M - H]^-$.

- H]⁻, onde M = 284,27153 (**Anexo 5-a**). Da mesma forma, as amostras de ácidos pentadecanoico e sinapínico também foram detectadas como íons [M - H]⁻ e [2M- H]⁻ com valores médios de m/z $241,21749 \pm 0,00031$ e $223,06141 \pm 0,00028$; $e483,44161 \pm 0,00024$ e $447,13028 \pm 0,00060$, respectivamente com seus respectivos M = 242,22458 e 224,06847 (**Anexo 5-b-c**).

Assim como os compostos saturados, os altos valores de M_w foram responsáveis pela estabilização das moléculas de ácidos esteárico e pentadecanoico, enquanto a presença de anéis aromáticos e grupos doadores de elétrons como OCH₃ e OH fornecem um alto número de contribuintes de ressonância para a estabilização do ácido sinapínico [140]. Outro fator que contribui para a estabilidade térmica dos ácidos é a possibilidade de ligações de hidrogênio intermoleculares [140].

4.2.2. Estudo envelhecimento térmico variando a temperatura de 80-140 °C por 15 dias

Nesta parte do estudo, foi avaliada a influência da temperatura de degradação térmica submetida às temperaturas de degradação térmica nos 15 padrões de moléculas. A **Tabela 14** apresenta os resultados de FTIR das amostras virgens e envelhecidas a 140 °C.

Tabela 14. Principais bandas de FTIR observadas para a determinação dos padrões.

Amostras	Sem envelhecimento	Envelhecidas a 140 °C
5- α -colestano	-	Volatilizou
Hexatriacontano	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)
	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)
		1705 cm⁻¹ estiramento C=O
Hexametilbenzeno	-	Volatilizou
Benzo[a]antraceno	3038 cm ⁻¹ CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3038 cm ⁻¹ CH ₂ aromático (estiramento C-H)
	1619 cm ⁻¹ estiramento C=C	1619 cm ⁻¹ estiramento C=C
Coroneno	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)
	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C
Acridina	3032 cm ⁻¹ CH ₂ aromático	3032 cm ⁻¹ CH ₂ aromático

	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	1625 cm ⁻¹ estiramento C=C	1625 cm ⁻¹ estiramento C=C
	1338 cm ⁻¹ C-N aromático	1338 cm ⁻¹ C-N aromático
Carbazol	3418 cm ⁻¹ estiramento N-H	3418 cm ⁻¹ estiramento N-H
	3050 cm ⁻¹ CH ₂ aromático	3050 cm ⁻¹ CH ₂ aromático
	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	1589 cm ⁻¹ defloração N-H	1589 cm ⁻¹ defloração N-H
	1318 cm ⁻¹ C-N aromático	1318 cm ⁻¹ C-N aromático
Indol	3400 cm ⁻¹ estiramento N-H	N-H largamente reduzida
	3020 cm ⁻¹ CH ₂ aromático	3050 cm ⁻¹ CH ₂ aromático
	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	1601 cm ⁻¹ estiramento C=C	1690 cm⁻¹ C=O amida
	1546 cm ⁻¹ defloração N-H	1601 cm ⁻¹ estiramento C=C 1546 cm ⁻¹ defloração N-H
N,N'-Bis(3-pentil)periene- 3,4,9,10-bis(dicarboximida)	2964-2884 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂	2964-2884 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂
	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	1693 cm ⁻¹ C=O amida 1184 cm ⁻¹ C-N alifático	1693 cm ⁻¹ C=O amida 1184 cm ⁻¹ C-N alifático
2-Naftalenetiol	3056 cm ⁻¹ aromático	3050 cm ⁻¹ aromático
	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	2553 cm ⁻¹ estiramento S-H (tiol)	Ausência de estiramento S-H
	1619 cm ⁻¹ estiramento C=C	1619 cm ⁻¹ estiramento C=C
NDT	2920 cm ⁻¹ estiramento C-H alceno	2920 cm ⁻¹ estiramento C-H alceno
4,6-Dietildibenzotiofeno	3056 cm ⁻¹ cm ⁻¹ aromático	3056 cm ⁻¹ cm ⁻¹ aromático
	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	2908-2964 2884 cm ⁻¹ CH ₃ and CH ₂ (estiramento C-H)	2908-2964 2884 cm ⁻¹ CH ₃ and CH ₂ (estiramento C-H)
		1043 cm⁻¹ estiramento S=O 1140 cm⁻¹ estiramento SO₂
SA	3093 cm ⁻¹ estiramento O-H	O-H largamente reduzida
	1705 cm ⁻¹ estiramento C=O	1705 cm ⁻¹ estiramento C=O
PA	3044 cm ⁻¹ estiramento O-H	O-H largamente reduzida
	1705 cm ⁻¹ estiramento C=O	1705 cm ⁻¹ estiramento C=O
ASN	3375 cm ⁻¹ estiramento O-H	O-H largamente reduzida
	3026 cm ⁻¹ aromatic CH ₂	3026 cm ⁻¹ aromatic CH ₂
	(estiramento C-H)	(estiramento C-H)
	1208 cm ⁻¹ estiramento C-O	1712 cm⁻¹ C=O stretching

1208	-1
estiramento C-O	

4.2.2.1. Compostos saturados e naftênicos

A amostra 5- α -colestano, quando submetida a 140 °C, foi totalmente volatilizada, de forma que, para esta temperatura, não foi possível realizar sua análise por CG/EM. Porém, quando submetida a 100 e 120 °C, esta amostra apesar de não apresentar variação nos cromatogramas (**Figura 17-a**), apresentouem seu respectivo espectro de massa o íon molecular (M) de m/z 370 ao de 3 invés de 372 (**Anexo 6**), indicando que ocorreu uma reação de oxidação, gerando um álcool, seguida da formação de uma dupla ligação na região cíclica por reação de eliminação (**Figura 17-b**) [140]. Foi sugerido que ocorreu a formação do composto 5S,8R,9S,10S,13R,14S,17R)-10,13-dimetil-17-((R)-6-metilheptan-2-il)-4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantreno, sendo confirmado pelos valores de m/z 370, 355, 257, 217, 163, e 149 (**Anexo 6-a**). O **Anexo 6-b** mostra a fragmentação proposta para a forma oxidada do 5- α -colestano [141].

(a)

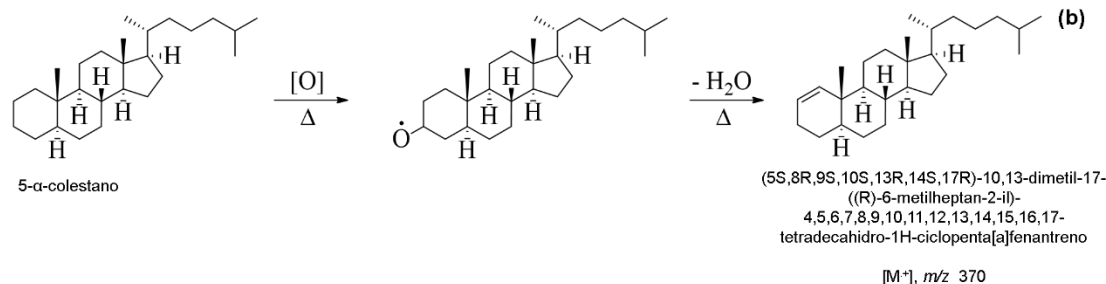
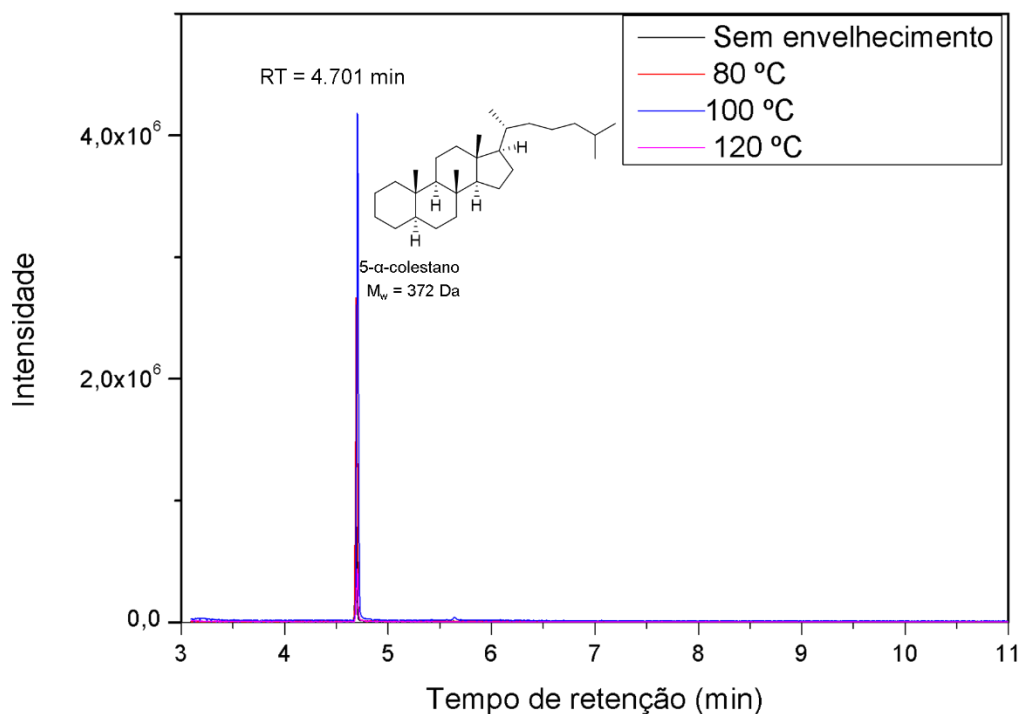


Figura 17. (a) Cromatogramas da amostra 5-α-colestanol submetido ao envelhecimento térmico com temperatura variando de 80-120 °C por 15 dias; (b) seu respectivo mecanismo de oxidação [140].

Já a amostra hexatriacontano, a 120 °C, por RMN de ^1H foram observados diferentes sinais que se referem aos grupos CH_2 ligados a grupos carbonila e carboxilas, entre 2,4-3,0 ppm com intensificação e sobreposição desses sinais a uma temperatura de 140 °C, indicando que pode ter ocorrido a degradação destes compostos, além da oxidação em cetonas e ácidos carboxílicos [142] (**Figura 18-a**). As análises de RMN de ^{13}C (**Figura 18-b**) apresentou indícios referentes a grupos metileno ligados a carbonila de cetonas e ácidos carboxílicos (25-45 ppm), corroborando os resultados obtidos por RMN de ^1H .

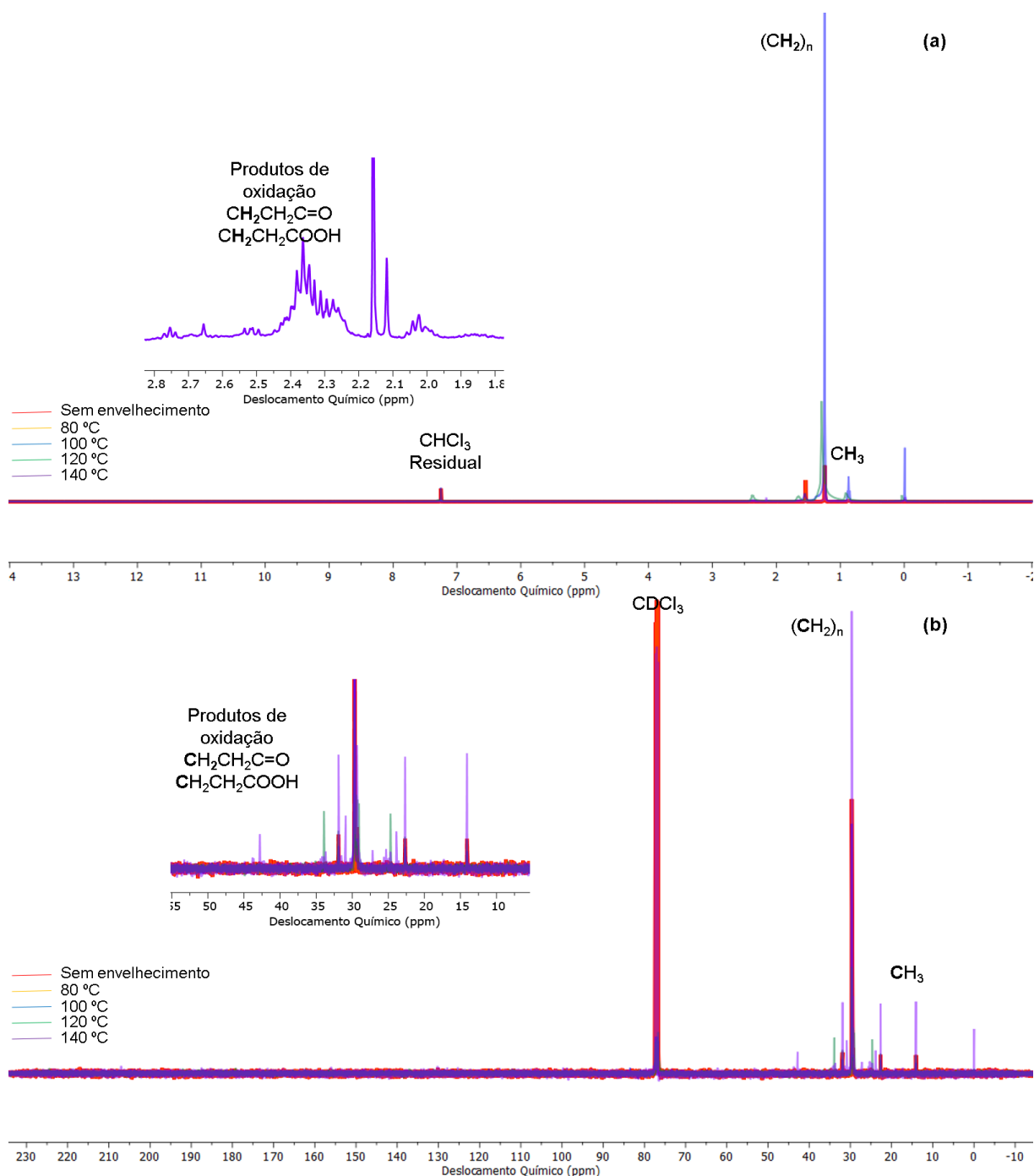


Figura 18. (a) RMN de ^1H e (b) ^{13}C da amostra de hexatriacontano envelhecida termicamente variando a temperatura de 80-140 °C por 15 dias.

Para confirmar a formação de ácidos e cetonas a partir do envelhecimento térmico do hexatriacontano, foram realizadas análises por ESI(-)-FT-ICR MS notempo zero (sem envelhecimento) e 140 °C (**Figura 19**). Sem envelhecimento (**Figura 19-a**), como a molécula de hexatriacontano ($M_w = 507$ Da) não apresentahidrogênios ácidos para ionização ESI, não é possível observar sinais referentesa esta amostra [143]. Porém, ao submeter a amostra à temperatura de 140 °C, observou-se que houve a

formação de várias espécies oxigenadas (**Figura 19-b**), com massa molecular inferior (inferior a 507 Da) e superior (superior a 507 Da) à massa molecular hexatriacontano. Isso indica que além da oxidação e degradação dessa amostra, elas interagiram entre si, ocorrendo reações de polimerização. Este efeito foi comprovado pelo processamento das amostras pelo software *composer*, que evidenciou a presença de classes do tipo O (5.82%), O₂ (9.20 %), O₃ (9.94 %), O₄ (10.74%), O₅ (10.36 %), O₆ (16.93 %), O₇ (17.14%) e O₈ (16.31 %) (**Anexo 7**).

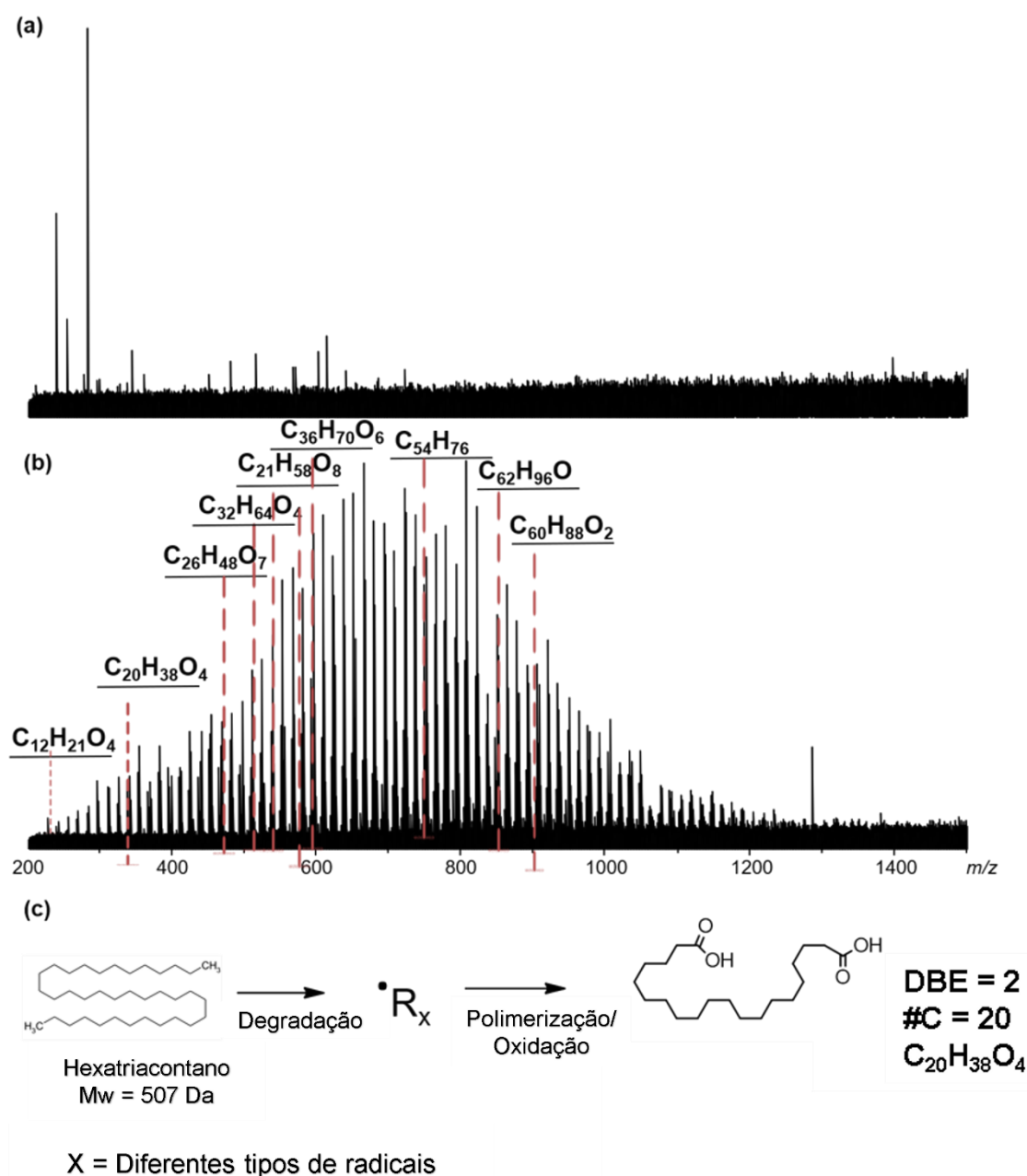


Figura 19. ESI(-)FT-ICR MS da amostra hexatriacontano (a) sem envelhecimento (b) a 140 °C e (c) mecanismo de formação dos produtos de oxidação.

4.2.2.2. Compostos nitrogenados

As análises de CG/EM e FTIR mostraram que os padrões de carbazol e acridina não apresentaram alguma variação nos cromatogramas, bem como em seus respectivos espectros de massa e bandas apresentadas (**Anexos 8 e 9**). A estabilidade térmica das moléculas de carbazol e acridina é dada por causa de suas cadeias π -conjugadas estendidas [140]. O carbazol também é usado na síntese de polímeros termicamente estáveis como um doador de elétrons [144].

Por LTQ, a acridina apresentou um sinal de baixa intensidade no m/z 196, representando 16 Da a mais que seu valor de M_w . Podendo considerar a presença de um oxigênio (**Anexo 10**). Outros sinais de maior intensidade foram encontrados nos m/z 295, 373, 472, 550 e 665, indicando presença de produtos térmicos. Por outro lado, não houve variação no espectro de massas da amostra carbazol (**Anexo11**).

A amostra de indol apresentou os mesmos produtos de oxidação apresentados no estudo anterior (**Figura 16**), com o TR = 8,914, e 9,687 min, correspondendo ao índigo e 1H,7''aH-[3,2':2',3''-terindol]-3'(1'H)-ona, respectivamente (**Anexo 8-g**). Porém, não foi observado o pico do indoxil, indicando que em temperaturas mais altas ocorre uma oxidação mais forte.

Por LTQ, o indol apresentou diversos produtos térmicos a 140 ° C. Além dos m/z 263 e 363 observados por CG/EM, foram observados sinais com maiores e menores M_w (**Anexo 12**). Por essa técnica, foi possível detectar compostos que não foram sensíveis a CG/MS, indicando que alguns compostos lábeis podem não ser detectados. Diferentes bandas também foram observadas por FTIR (Tabela 14). Uma significativa redução na banda de estiramento N-H, em aproximadamente 3400 cm^{-1} , também foi observado (**Anexo 9-f**). Esses resultados indicaram que em altas temperaturas, os produtos térmicos formados a partir da oxidação do indol podem sofrer transformações. A estocagem de asfalto pode alcançar temperaturas maiores que 200 °C, com tempo que podem levar dias ou até mesmo meses [154].

Já a amostra N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), foi observado por meio das análises de RMN de ^1H que, a partir de 140 °C, foi apresentado um sinal em aproximadamente 2,4 ppm (**Figura 20- a**). Este sinal é referido como um grupo metil ligado a um carbonil ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) [33], indicando que ocorreu uma formação de cetona nesta molécula como produto da oxidação. Por RMN de ^{13}C (**Anexo13**), foi

observado um pequeno sinal de aproximadamente 30 ppm a 140 °C, este sinal está associado a $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ [142], confirmando a formação da cetona.

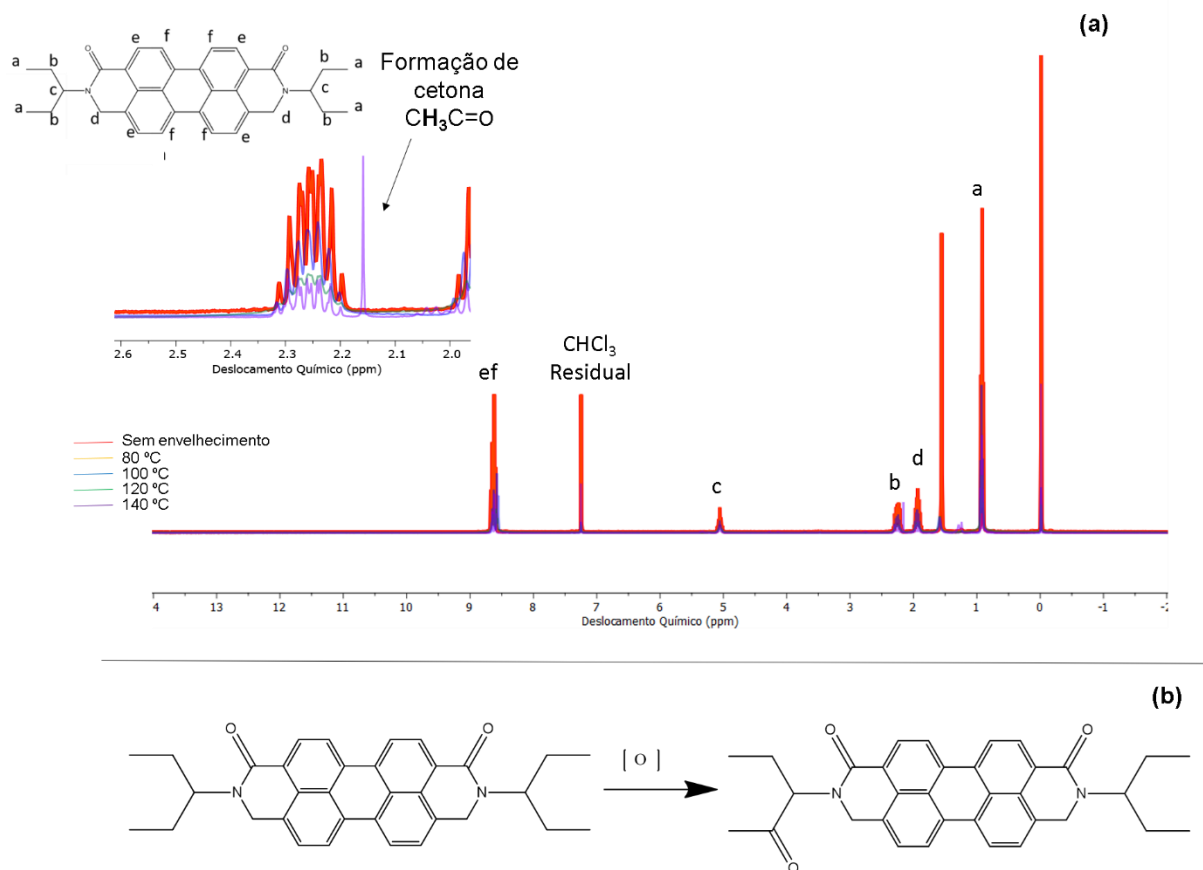


Figura 20. (a) RMN de ^1H da amostra N,N' -di(3-pentil)perileno-3,4,9,10-di(dicarboximida) envelhecido termicamente de 80-140 °C por 15 dias e (b) seu respectivo mecanismo de oxidação [140].

4.2.2.3. Compostos sulfurados

As análises de CG/EM, FTIR e LTQ mostraram que os padrões de compostos de NDT não apresentaram alguma variação nos cromatogramas, bem como em seus respectivos espectros de massa e infravermelho (**Anexos 8 e 9**) e, assim como acridina e carbazol, a presença de ligações π -conjugadas conferiu maior estabilidade térmica nestamolécula.

A amostra 2-naftalenotiol (TR = 5,183 min) apresenta duas variações nos cromatogramas, sendo com TR = 6,792 min (a partir de 100 °C) e 9,609 min (a 140 °C) (**Figura 21-a**). De acordo com a biblioteca NIST e o espectro de massas gerado, foi possível observar a formação de duas moléculas que indicam tendência de ocorrer reações de polimerização (**Anexo 8-h**). As reações químicas ocorrem pela formação de radicais sulfanil, $\cdot\text{SH}$ (etapa de inicialização do radical) e hidrossulfeto, $\cdot\text{SH}_2$

(**Figuras 21-b-c**) [145,146].

Da formação do radical hidrossulfeto (**Figura 21-b**), o enxofre de outra molécula de 2-naftalenotiol ataca a ligação tripla do anel, enquanto o carbonodo ligação tripla abstrai o hidrogênio da molécula de 2-naftalenotiol, formando di(naftaleno-2-il)sulfano (m/z 286) [146].

A partir da formação do radical sulfanil (**Figura 21-c**), um 2-naftalenotiol é desprotonado (propagação I e II), gerando o radical dibenzotiol, que está ligado a outra molécula de dibenzotiol, produzindo o 1,2-di(naftalen-2-il)dissulfano (m/z 318) (terminação I) [147]. A proposta de fragmentação do espectro de massas gerado [145] é encontrada no **Anexo 15-b**. Para o di(naftalen-2-il)sulfano (m/z 286), os valores de m/z 286, 284, 160, 159, 126 e 115 confirmaram sua formação. Para o 1,2-di(naftalen-2-il)dissulfano (m/z 318), os valores de m/z 318, 254, 252 e 128 confirmaram sua formação (**Anexo 15-c**).

Por FTIR, o 2-naftalenotiol mostrou a presença da banda S-H de tióis, em aproximadamente 2553 cm^{-1} (**Tabela 14**). Já a amostra envelhecida não apresentou esse sinal, corroborando com os resultados observados por CG/EM. Por LTQ (**Anexo 16**), m/z 283 e 318 foram observados, podendo ser atribuídos aos produtos observados por CG/EM.

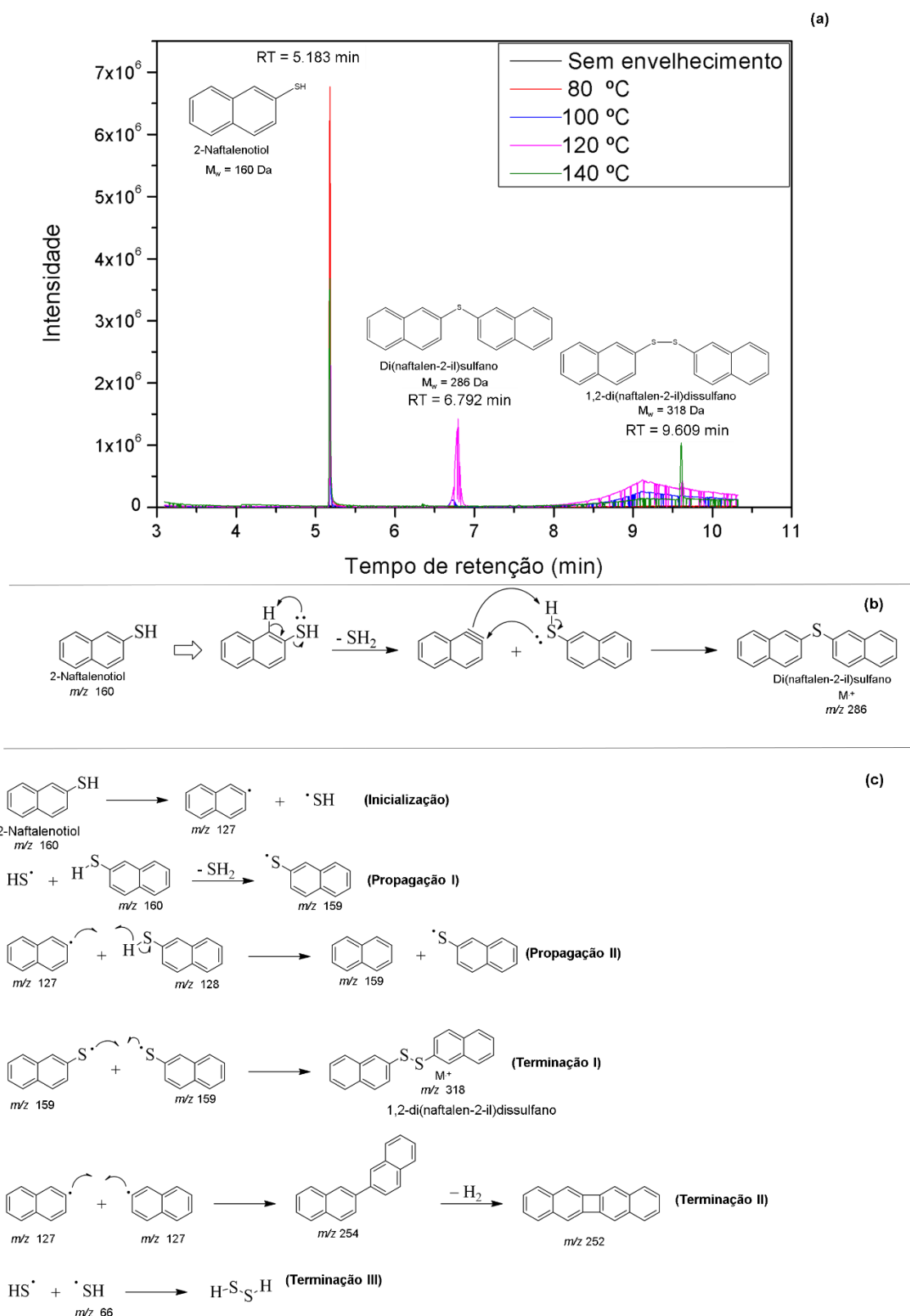


Figura 21. (a) Cromatogramas da amostra 2-naftalenotiol termicamente envelhecida de 80-140 °C por 15 dias; (b-c) seus respectivos mecanismos de oxidação [43,139].

O 4,6-dietilbenzotiofeno (TR = 7,451 min) apresenta variação no cromatograma no TR = 8,307 min quando submetido a 140 °C (**Figura 22-a**). A partir do espectro de massas gerado, com um $M_w = 256$ Da, ocorreu a formação do produto 5-óxido de 4,6-dietildibenzo[*b,d*]tiofeno, 16 Da maior que o composto original, podendo-se associar a presença de oxigênio (**Anexo 17-a**). A formação de sulfóxidos a partir de reações de oxidação que ocorrem em ligantes asfálticos é amplamente relatada na literatura [43,148] e está associada a problemas na qualidade dos mesmos, com alterações nas propriedades físicas e químicas conforme o aumento da viscosidade [7]. A oxidação de S-heterocíclicos aromáticos envolve a formação de hidroperóxidos, sendo intermediários formados *in situ* pelo oxigênio (**Figura 22-b**). O enxofre do tiofeno é oxidado a partir do hidroperóxido em sulfóxidos e sulfonas [43,139]. A proposta de fragmentação do espectro de massas gerado é encontrada no **Anexo 17-b** e os valores de m/z 256, 254, 239, 225, 211 e 196 determinaram a formação de 5-óxido de 4,6-dietildibenzo[*b,d*]tiofeno [149,150].

Por CG/EM a formação de sulfóxidos foi observada, contudo a formação de sulfonas foi observada por FTIR e LTQ. Bandas em 1043 e 1140 cm^{-1} associadas a estiramento S=O (sulfóxidos) e SO₂ (sulfonas), respectivamente (**Tabela 14**). Por ILTQ, foram observados sinais m/z 257 e 272, que podem indicar a presença de oxigênio [$M + 1 + 16$] e [$M + 32$], respectivamente (**Anexo 18**).

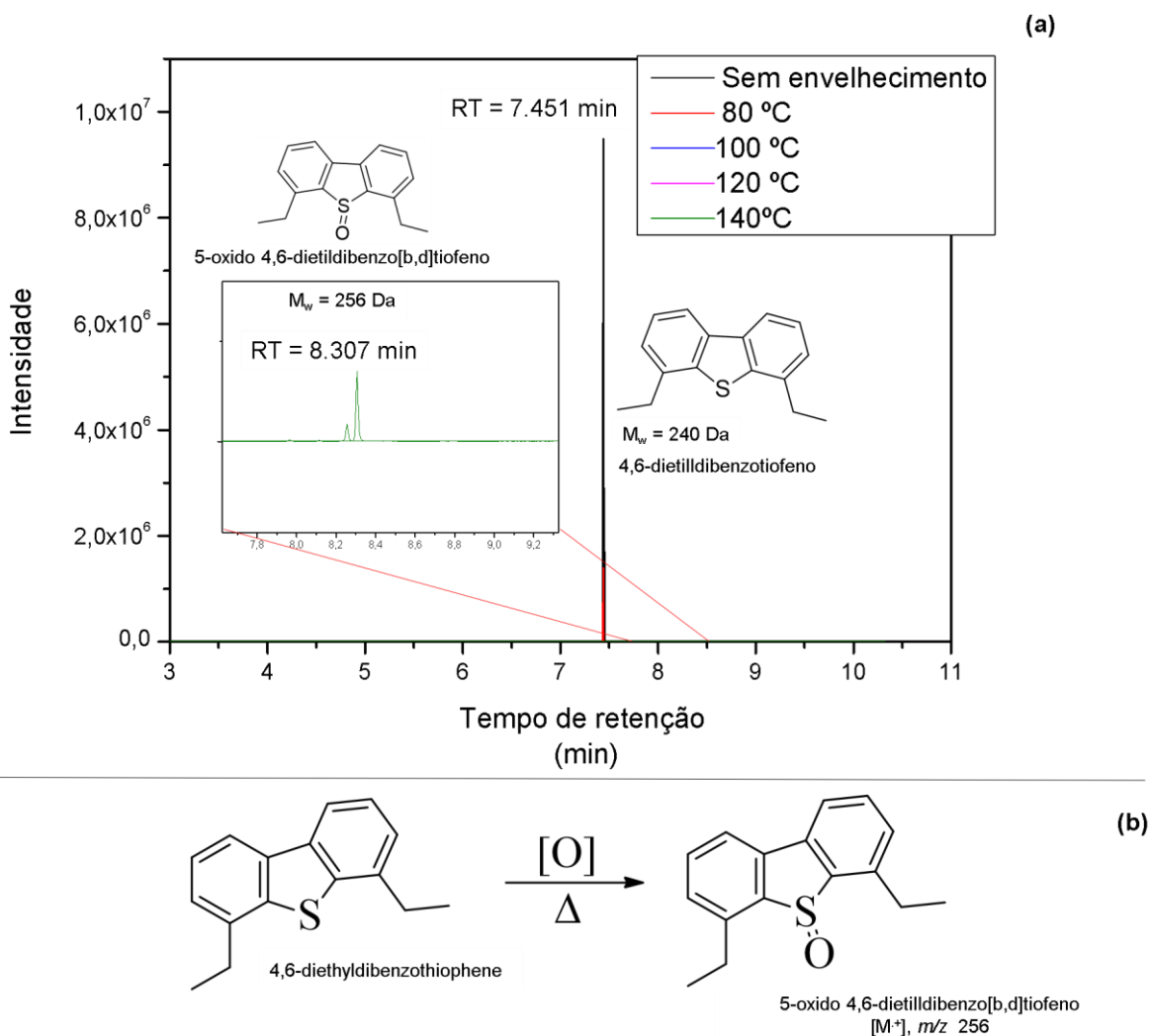


Figura 22. (a) Cromatogramas da amostra 4,6-dietildibenzotiofeno termicamente envelhecida de 80-140 °C por 15 dias; (b) seu respectivo mecanismo de oxidação [43,139].

4.2.2.4. Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)

A amostra hexametilbenzeno, quando submetida a 100 °C, foi completamente volatilizada, não sendo possível realizar suas análises CG/EM. Alguns estudos mostram que a volatilização de compostos durante o envelhecimento asfáltico afeta diretamente a qualidade do produto, deixando-o menos viscoso, diminuindo o ponto de amolecimento e tornando-o mais suscetível à quebra [151].

A amostra de coroneno (TR = 13,096 min) apresentou variação no cromatograma no TR = 9,137 min a partir de 100 °C (**Figura 23-a**). O espectro de massas gerado apresentou um composto com menor valor de M_w , com menores

quantidades de anéis, mostrando que ocorreu uma degradação na amostra (**Anexo 19-a**). O mecanismo proposto para esta reação, tem como produto, o benzo[ghi]perileno (m/z 276) a partir de rearranjos de átomos de hidrogênio [45,46] (**Figura 23-b**). Os valores de m/z 276 e 252 foram utilizados para determinar a formação do benzo[ghi]perileno. A proposta de fragmentação do espectro de massas gerado é encontrada no **Anexo 19-b** [152,153].

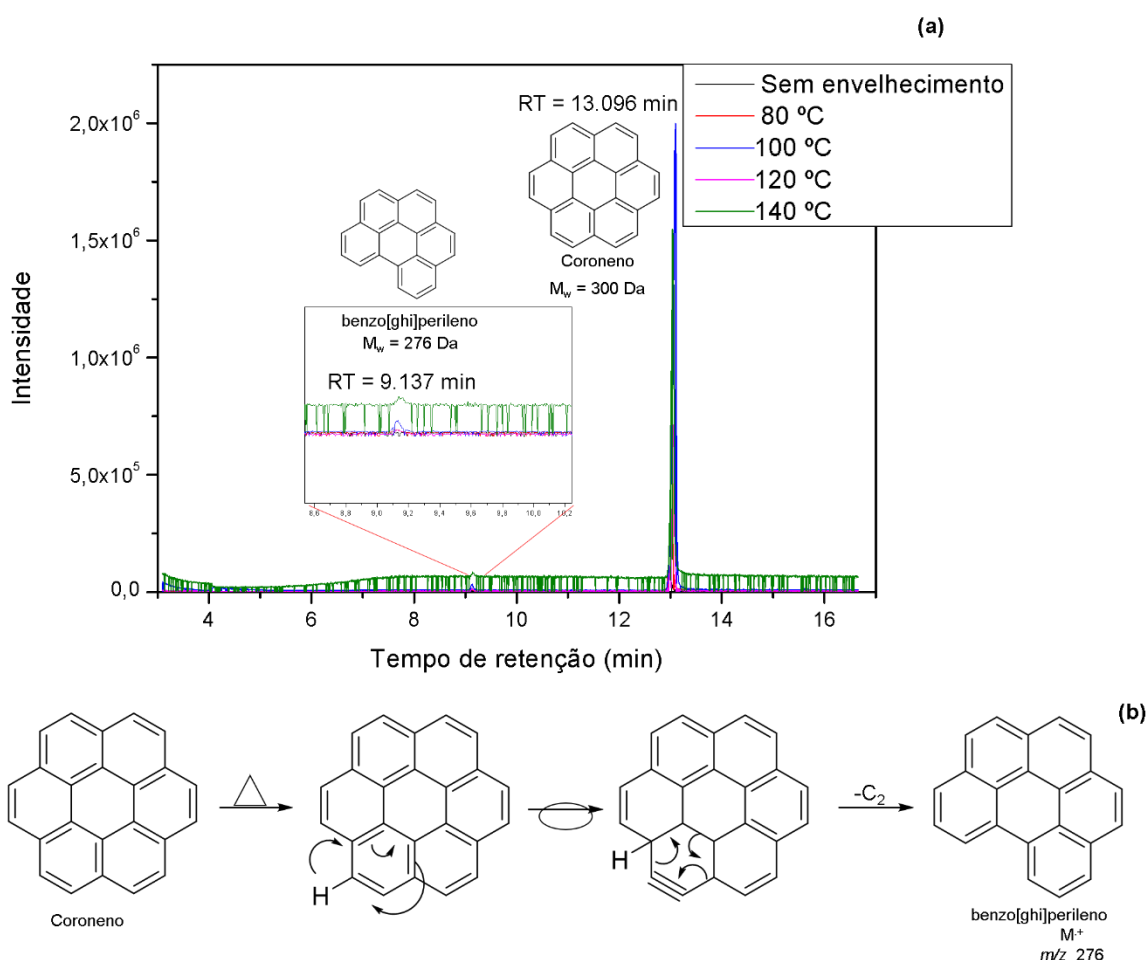


Figura 23. (a) Cromatogramas da amostra coroneno termicamente envelhecida de 80-140 °C por 15 dias °C; (b) seu respectivo mecanismo de formação [152,153].

A amostra benzo[a]antraceno não apresentou variação nos cromatogramas e espectro de massas gerados (**Anexo 8-c**). Este comportamento era esperado devido ao maior valor de M_w e grande quantidade de ligações π -conjugadas estendidas [140]. Embora a molécula de coroneno também tenha ligações π -conjugadas, sua configuração com um ciclohexano no centro não permite o mesmo espalhamento da nuvem eletrônica que a molécula de benzo[a]antraceno [140].

4.2.2.5. Ácidos

Um comportamento semelhante ao do hexatriacontano foi observado nos ácidos estudados. Com as temperaturas mais elevadas, observou-se degradação (menores valores de m/z) e reações de polimerização (maiores valores de m/z e presença de classes do tipo O₃, O₄, O₅, O₆, O₇ e O₈) (**Anexo 20-a**).

Alguns estudos mostram a interação de grupos carbonila e carboxílicos, que interagem entre si, em reações poliméricas [7,44]. Esses fenômenos tendem a ocorrer nas frações polares do asfalto e estão associados, por exemplo, à formação dos asfaltenos, responsáveis por variações nas propriedades físico-químicas do asfalto, como diminuição do ponto de amolecimento e aumento da viscosidade, o que resulta em materiais mais frágeis[7,44].

A amostra de ácido esteárico, quando submetida a uma temperatura de 100 °C, passou a apresentar diversas estruturas, indicando que houve degradação de suas respectivas moléculas. Essas moléculas também interagiram entre si, mostrando tendência à polimerização (**Figura 24-a**). A partir do processamento do espectro, foi possível detectar classes do tipo O₃ (3.8 %), O₄ (19.2 %), O₅ (11.5 %), O₆ (38.5 %), O₇ (15.8 %), O₈ (7.7 %) e O₉ (3.8 %) (**Anexo 20-a**). Bernadelli *et al.* (2011) [155] avaliaram a modificação do ácido esteárico na descarga de corrente contínua pulsada de Ar e Ar-O₂ e observaram a formação de dois tipos de produtos oxidados, o primeiro com oxigênio ligado ao final das cadeias de carbono e ramificações nas cadeias de carbono.

A amostra de ácido pentadecanoico apresentou a mesma tendência que o ácido esteárico a partir da temperatura de 120 °C (**Figura 24-b**), apresentando classes do tipo O₄ (14,3%), O₅ (3,6%), O₆ (35,7%), O₇ (17,9%) e O₈ (28,6%) (**Anexo 20-a**). Já a amostra de ácido sinapínico degradou-se quando submetida a uma temperatura de 140 °C (**Figura 24-c**), apresentando classes do tipo HC (4,4%), O (7,9%), O₄ (17,5%), O₆ (7,72%), O₇ (24,3%) e O₈ (37,7%) (**Anexo 20-a**).

Em todos os ácidos, foi observada uma acentuada redução da banda de estiramento O-H (3040-3375 cm⁻¹) (**Tabela 14**). Isso pode indicar a perda dos hidrogênios ácidos e formação de produtos polimerizados. Outro ponto a ser destacado é o aparecimento da banda em 1712 cm⁻¹ para o ácido sinapínico a 140 °C, mostrando presença de carbonilas formadas nas regiões alifáticas da molécula.

Em relação ao DBE VS. Número de carbono (NC) (**Anexo 20-b**), foi observado, para o ácido esteárico que na classe O₄ o NC era inferior ao da amostra original, indicando que houve degradação dessa amostra e possíveis oxidações dos produtos degradados. Em relação as classes O₆ e O₈, os valores de NC eram maiores, com um aumento do DBE, mostrando que ocorreram reações de polimerização das espécies degradadas. Na amostra de ácido pentadecanoico, foi observado um NC duas vezes maior que a amostra original, porém com maior número de oxigênios. Acredita-se que houve a formação de dímeros ou polimerização de espécies degradadas assim como no ácido esteárico. Além do aumento dos valores de DBE, juntamente com o número de oxigênios pode estar associado a oxidação da parte alifáticas.

O ácido sinapínico possui um grupo carboxílico ligado a um alceno conjugado a um anel aromático. Este tipo de estrutura é mais estável devido à ocorrência de um maior número de contribuintes de ressonância, um dos fatores associados à degradação e polimerização ocorrendo somente após a temperatura de 140 °C [140]. Também foi observado um número muito maior de produtos formados em relação aos ácidos esteárico e pentadecanoico, além de espécies com alto NC e valores de DBE (**Anexo 20-b**). Isso pode estar associado à presença de hidroxilas no anel, que permitem, além das interações dos grupos carboxílicos, outras possibilidades de interação como ligações de hidrogênio, por exemplo [140].

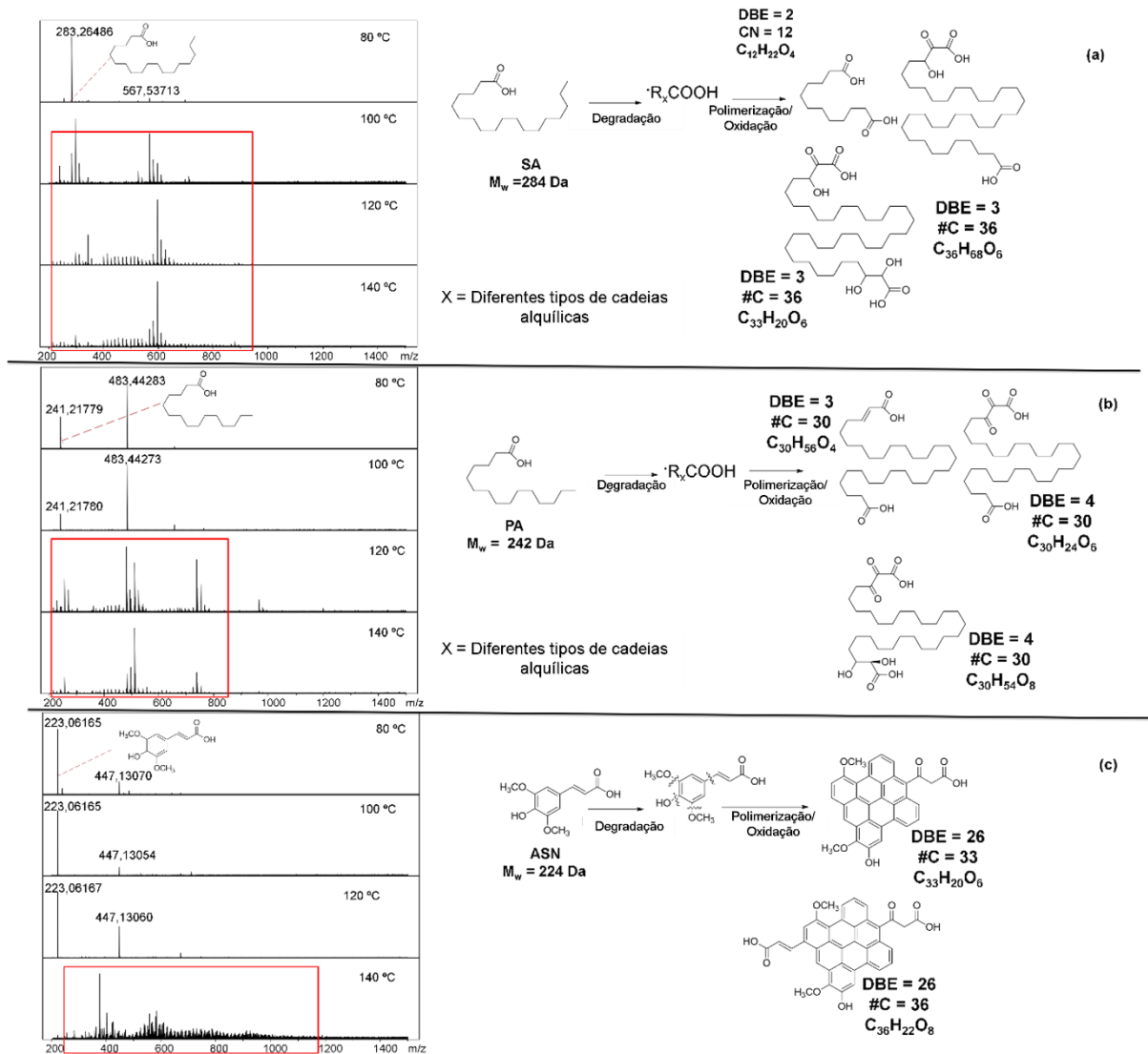


Figura 24. ESI(-)FT-ICR MS das amostras termicamente envelhecidas de 80-140 °C por 15 dias (a) ácido esteárico; (b) ácido pentadecanoico; (c) ácido sinapínico e seus respectivos mecanismos de oxidação.

4.3. CONCLUSÃO

O estudo do envelhecimento térmico de compostos modelo permitiu uma visão isolada das transformações químicas dos compostos presentes na CAP em altas temperaturas.

Para o envelhecimento a 80 °C, variando o tempo, apenas a amostra de indol a partir do tempo de 15 dias, foi observada uma variação na composição química a partir dos cromatogramas e espectro de massa gerados. A literatura reporta que pirróis de estrutura simples são facilmente oxidados, bem como o estudo da oxidação dessa molécula.

A partir da temperatura de 100 °C, foi observado a formação de produtos de 6 dos 15 padrões estudados, contudo com a temperatura de 140 °C, 11 dos 15 padrões apresentaram produtos de envelhecimento térmico. As temperaturas mais altas podem estar associadas ao envelhecimento a curto prazo.

Em relação aos compostos saturados, aromáticos, sulfurados, nitrogenados e ácidos naftênicos foi observado volatilização das espécies, degradação, oxidação e polimerização. É reportado que a volatilização de compostos está associada a perda da qualidade do asfalto, por conta da variação nas propriedades físico-químicas, bem como a oxidação, que devido as interações presentes entre os grupos oxigenados que podem ser observadas nas reações de polimerização, alteram a viscosidade e comportamento elástico do asfalto.

Dentre os padrões analisados, é possível que as amostras indol, 2-naftalenotiol, 4,6-dietildibenzotiofeno mostraram um pico dos produtos de oxidação mais elevados em relação as demais amostras e entre os ácidos analisados, os ácidos de cadeias alifáticas (esteárico e pentadecanóico) se mostraram mais suscetíveis a degradação. O conhecimento de amostras mais instáveis diante de altas temperaturas permite mapear grupos de moléculas presentes no asfalto ao qual pode ser utilizado para prever quais tipos de asfalto tem maior tendência a envelhecer.

Sabe-se que as amostras de CAP variam a composição química de acordo com a fonte de petróleo bruto e há um processo de sinergia entre as frações químicas presentes no CAP. Como os padrões de compostos foram analisados isoladamente, sugere-se para estudos futuros a aplicação do tempo de 15 dias na temperatura de

140 °C no uso de frações SARA, sulfuradas, nitrogenadas, ácidas e oxigenadas de amostras reais no estudo do envelhecimento térmico. Conhecendo as reações que ocorrem nos processos de envelhecimento, será permitido ver com maior precisão quais estratégias para evitar o envelhecimento.

5. Capítulo 3: Estudo do envelhecimento térmico e fotoquímico do CAP a partir das frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos por FTIR e FT-ICR MS

5.1. METODOLOGIA

5.1.1. AMOSTRAS

A amostras de CAP 1 e 2 foram cedidas pela PETROBRAS. A **Tabela 15** apresenta os ensaios físico-químicos de nitrogênio total, nitrogênio básico total, acidez, enxofre total, penetração retida, ponto de amolecimento e razão de viscosidade das amostras não envelhecidas. As análises físico-químicas e os ensaios de envelhecimento RTFOT e *Suntest* (ST) foram realizados pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES).

Tabela 15. Propriedades físico-químicas dos CAPs.

Propriedades	CAP1	CAP2
Nitrogênio Total (%m/m)	0,65	0,30
Nitrogênio Básico Total (mg/Kg)	1160,0	3252,4
Acidez (mg KOH/g)	1,19	1,02
Enxofre total (%m/m)	0,64	0,90
Penetração retida	0,67	0,67
Ponto de amolecimento (°C)	5,80	4,60
Razão de viscosidade	3,12	2,35

5.1.2. FRACIONAMENTO SARA

O fracionamento das amostras não envelhecidas e envelhecidas por RTFOT e ST ocorreu de acordo com a norma ASTM D4124-09 (**Figura 25**). Primeiramente, foi realizada a separação dos asfaltenos dos maltenos por meio da adição de 200 mL de isooctano em 2 g de amostra, colocados em condição de refluxo por 1 h. Após, o refluxo, a amostra foi deixada em repouso em câmara escura por 24 h e, após esse tempo, foi realizada a filtração. Os maltenos foram obtidos após a rotaevaporação do solvente. Os asfaltenos foram obtidos a partir da lavagem do filtrado com tolueno em condições de refluxo, seguido de rotavaporação do solvente.

A separação das frações de saturados, aromáticos e resinas, ocorreu a partir

dos maltenos por cromatografia em coluna aberta com método de adsorção, utilizando alumina como fase estacionária. Primeiramente, 110 g de alumina foram adicionadas a mufla por 16 hrs a 425 °C. Após a montagem da coluna, 70 mL de *n*-heptano foram adicionados e a amostra de 1 g de maltenos, solubilizada em 10 mL de *n*-heptano foi inserida. Para a separação dos saturados, foram utilizados 150 mL de *n*-heptano, seguidos de 33 mL de tolueno. A separação dos aromáticos ocorreu com a adição de 67 mL de tolueno, seguido de 75 mL de tolueno/metanol (50:50 v/v). As resinas foram separadas com a adição de 150 mL de tricloroetileno. Após a eluição, as amostras foram evaporadas com auxílio de gás nitrogênio.

As frações das amostras de CAP não envelhecidas foram submetidas a um envelhecimento térmico mais extremo, adicionando em uma estufa a 140 °C durante o período de 15 dias [158].

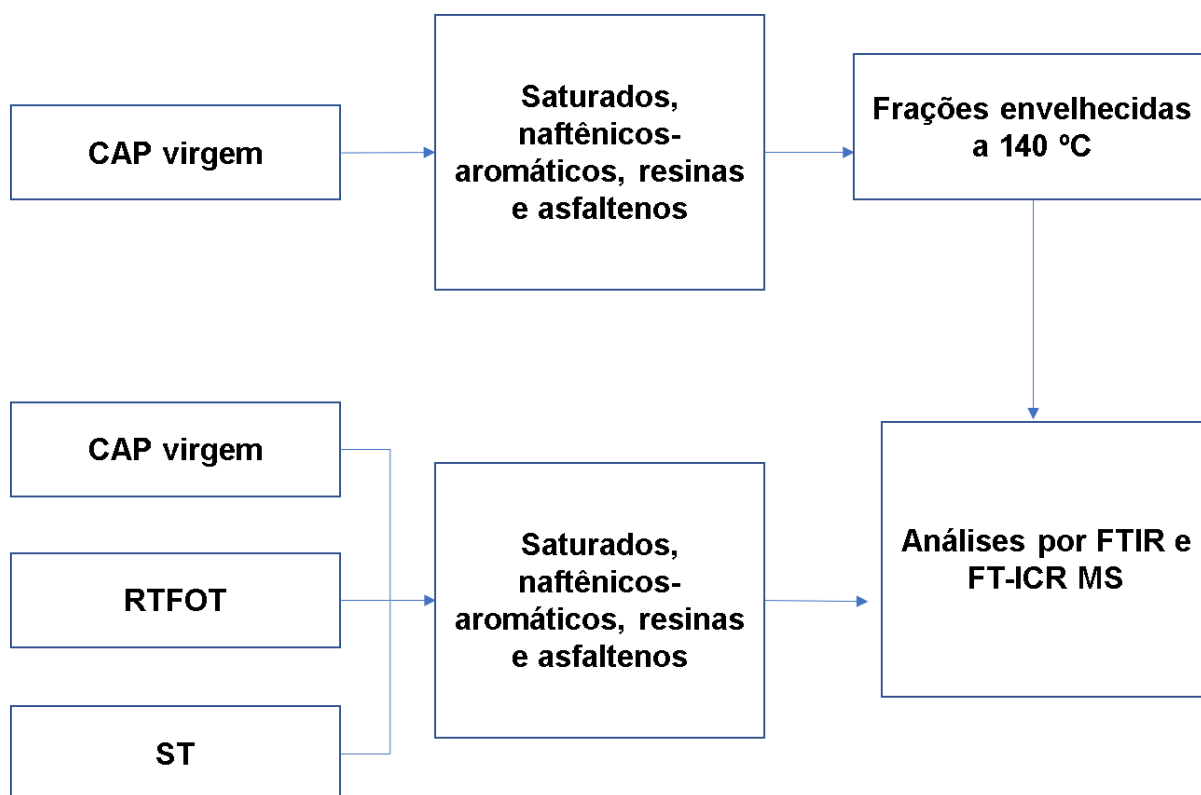


Figura 25. Processo de fracionamento do CAP não envelhecido, envelhecido por RTFOT e ST. Após o fracionamento do CAP não envelhecido, as frações foram envelhecidas a 140 °C por 15 dias.

5.1.3. FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento de FTIR Cary 630. O espectromômetro foi ajustado para o modo reflexão total atenuada (ATR) e calibrado com os tempos de varredura em 32 scans. O limite espectral variou de 600 a 4000

cm^{-1} , resolução de 16 cm^{-1} . As amostras de CAP virgem e envelhecidas, bem como suas respectivas frações foram analisadas sem preparo prévio de amostra [158]. A superfície do cristal de diamante foi previamente limpa com álcool isopropílico e coletados o branco do ambiente. Os espectros foram coletados após subtrair o branco do ambiente coletado.

5.1.4. FT-ICR MS

As análises por FT-ICR MS foram realizadas em um espectrômetro de massa Solarix 9.4T FT-ICR (Bruker, Bremen, Alemanha).

As análises das amostras de CAP, bem como as frações de saturados, aromáticos e resinas ocorreram pela fonte de ionização ESI nos modos positivo e negativo. O preparo das amostras ocorreu a partir da diluição em uma mistura de tolueno/metanol (50:50) na concentração de aproximadamente $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$. No modo positivo, as amostras foram dopadas com 4 % de ácido fórmico 1 mol.L^{-1} e, no modo negativo, hidróxido de amônio 1 mol.L^{-1} .

Anteriormente a aquisição do espectro de massa foram realizadas avaliações experimentais de parâmetros de aquisição, tempo de voo (TOF, do inglês *time of flight*), tempo de acumulação de íons, *skimmer* e tensão de colisão [17]. A solução foi injetada diretamente na fonte ESI sob uma taxa de fluxo de $1 \text{ }\mu\text{L.min}^{-1}$. A faixa dinâmica de aquisição de íons na célula ICR foi de m/z 200-1500. Os parâmetros das análises foram i) tensão capilar (cone): $\pm 4200 \text{ V}$; ii) deslocamento da placa final = $\pm 500 \text{ V}$; iii) temperatura e vazão do gás de secagem: 200°C e 4 L.min^{-1} , respectivamente; iv) pressão do gás nebulizador: 1,3 bar; v) *skimmer* = $\pm 25 \text{ V}$; e vi) tensão de colisão = $\pm 30 \text{ V}$. Para transmissão de íons, o tempo de acumulação de íons e TOF foram 0,10 e 0,85 ms, respectivamente.

A fração de asfaltenos foi analisada pela fonte de ionização MALDI no modo positivo. As amostras preparadas em tolueno, em uma concentração de 3 mg.mL^{-1} . Previamente, foram realizados testes para obtenção de um espectro com melhor ionização, utilizando a adição da amostra sem matriz (LDI), ácido 2,5-dihidroxibenzoico (DHB) e ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (CHCA), ambos na concentração de 2 mg.mL^{-1} . Nas análises com DHB e CHCA, a amostra foi misturada com a matriz em três diferentes proporções 1:1, 2:1 e 3:1 (v/v). Por fim, foi

selecionada a matriz DHB na proporção 3:1 v/v amostra/matriz. Os parâmetros da análise de MALDI foram diâmetro do *spot*: 400 µm, tensão de deslocamento da placa: 100 V, tensão da placa deflectora: 230 V, potência do *laser*: 30 %, tiros do *laser*: 200, frequência: 1000 Hz e foco do laser: médio.

Os espectros de massa foram adquiridos a partir da acumulação de 200 *scans* com um domínio de tempo de 4 M (*megapoint*). As análises foram realizadas nos modos com um poder de resolução (RP, do inglês *resolution power*) de 500.000 (largura total na metade do máximo (FWHM) em *m/z* 250 [17]. Antes da aquisição, o equipamento foi calibrado externamente a partir de uma solução de arginina 0,1 mg.mL⁻¹ [1,16]. O espectro FT-ICR MS foi adquirido e processado usando os programas *Compass Data Analysis*® (Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) e *Composer*, versão 1.0.6 (código de registro: A746-AC31-607D-40DB-A0C4-2A52- A9BA-B3E7; Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). A erro de massa máximo aceitável foi de 5 ppm.

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1. SOLUBILIDADE DAS AMOSTRAS A 140 °C

Para as análises de FT-ICR MS, é necessário solubilizar as amostras e o preparo de amostra consistiu na solubilização em tolueno/metanol (50:50 v/v) para a ionização por ESI e em tolueno para a ionização por MALDI. Contudo, a fração de aromáticos proveniente do CAP1, resinas e asfaltenos de ambos os CAPs a 140 °C eram insolúveis nesses solventes, mesmo com a utilização de banho de ultrassom por 30 minutos.

Em virtude desse comportamento, foram realizados testes de solubilidades em diferentes solventes, com diferentes polaridades. Sendo eles *n*-heptano, tolueno, tolueno/metanol (50:50 v/v), dissulfeto de carbono, dissulfeto de carbono/tolueno (50:50 v/v), clorofórmio, diclorometano e metanol. Em nenhum desses solventes as amostras solubilizaram, mostrando que ocorreram mudanças nas estruturas químicas desses compostos. A **Tabela 16** apresenta os solventes utilizados para o teste de solubilidade das amostras a 140 °C. Uma explicação possível é o fato de que nesse envelhecimento mais extremo, ocorreu elevada oxidação, aumentando consideravelmente a polaridade desses compostos e a formação de *clusters* a partir de polimerização [158] impedindo a solubilização desses compostos.

Tabela 16. Solubilidade das amostras a 140 °C.

Amostra	<i>n</i> - heptano	Tolueno	Toluol (50:50 v/v)	CS ₂	CS ₂ /Tol (50:50 v/v)	Clorofórmio	Diclorometano	MeOH
Aro 1 140 °C	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Res 1 140 °C	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Res 2 140 °C	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Asf 1 140 °C	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Asf 2 140 °C	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO CAP

Foram avaliadas duas amostras de diferentes CAPs, denominados CAP 1 e CAP 2. A **Tabela 17** apresenta as variações dos teores as frações SARA das diferentes amostras mediante aos envelhecimentos. A amostra CAP 1 apresentou maior teor de asfaltenos que a amostra CAP 2, consquentemente maior razão de viscosidade (**Tabela 15**). Alguns estudos mostram que existe uma relação do teor de asfaltenos com propriedades como viscosidade [35]. Outro fator que pode ser destacado um aumento do teor de asfaltenos mediante ao processo de envelhecimento em ambas as amostras, principalmente com o envelhecimento ST, apresentando variação de 11,68 e 14,38% para os CAPs 1 e 2, respectivamente. O aumento do teor de asfaltenos é relacionado com a oxidação e polimerização de frações como aromáticos e resinas, devido ao aumento da polaridade desses compostos, mudando a sua solubilidade [140]. Existem trabalhos que sugerem que o envelhecimento fotoquímico em um tempo mais elevado pode oxidar frações de saturados, aumentando consideravelmente a sua polaridade, que podem interagir e associar-se a fração de asfaltenos [44,45].

Com o envelhecimento das frações a 140 °C foi observado uma redução significativa, em massa, das frações de saturados, aromáticos e resinas. Houve uma perda de cerca de 42 e 31 (%m/m) da fração de saturados, 17,1 e 6,7 (%m/m) da

fração de aromáticos, 7,1 e 7,8 (%m/m) da fração de resinas dos CAPs 1 e 2, respectivamente. Essa variação de massa mostra que o CAP 1 apresenta compostos mais voláteis, principalmente nas frações de saturados e aromáticos. A volatilização de compostos é um fator observado durante os processos de envelhecimento e também apontado, juntamente com a oxidação de compostos, como um influente nas variações de propriedades como viscosidade, elasticidade, ponto de amolecimento, entre outros [35]. Os asfaltenos de ambas as amostras não tiveram alteração significativa.

Tabela 17. Teores das frações SARA dos CAPs 1 e 2 virgens e envelhecidos.

	Sem Envelhecimento (%)	RTFOT (%)	ST (%)	140 °C (%)
CAP 1				
Saturados	17,90	19,17	10,69	12,57
Aromáticos	27,13	30,38	14,72	27,35
Resinas	39,66	34,15	47,58	44,81
Asfaltenos	15,30	16,29	26,98	15,26
CAP 2				
Saturados	8,37	17,39	11,15	6,33
Aromáticos	27,33	29,39	12,43	28,23
Resinas	54,65	37,96	52,39	55,78
Asfaltenos	9,65	15,25	24,03	9,65

A partir das análises de FTIR (**Tabela 18**) dos CAPs foram observadas bandas nas mesmas regiões, com diferentes intensidades. A banda referente ao estiramento C=O ($1650-1720\text{ cm}^{-1}$) é um indicativo da presença de oxidação entre as espécies existentes na composição do CAP [142].

Em ambas as amostras, foi observado um aumento da banda C=O nos envelhecimento ST (**Anexo 21-a-b**) e somente na amostra CAP 2 houve um pequeno aumento dessa banda em relação a amostra não envelhecida (**Anexo 21-b**). A

amostra de CAP 2 (**Anexo 21-b**) apresentou maiores intensidades da banda C=O em relação ao CAP 1 (**Anexo 21-a**) desde a amostra não envelhecida.

Tabela 18. Dados de FTIR das amostras de CAP e suas respectivas frações.

Amostra	Sem envelhecimento	RTFOT	ST	140 °C
CAP 1	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático
CAP 2	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático
Sat 1	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	3650 cm⁻¹ estiramento O-H 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1680-1750 cm⁻¹ (estiramento C=O) 1460 e 1368 cm ⁻¹

				CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)
Sat 2	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)
	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1680-1750 cm⁻¹ (estiramento C=O) 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)
Aro 1	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3500 cm⁻¹ estiramento O-H 3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3500 cm⁻¹ estiramento O-H 3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)
	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)
	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C
	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)	1680-1750 cm⁻¹ (estiramento C=O) 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H)
	aromático	(deformação C-H) Aromático	Aromático	aromático
Aro 2	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H)
	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H)
	1720 cm ⁻¹ estiramento C=O	1720 cm ⁻¹ estiramento C=O	1720 cm ⁻¹ estiramento C=O	1680-1750 cm⁻¹ (estiramento

	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) Aromático	1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	C=O) 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático
Res 1	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) Aromático	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) Aromático
Res 2	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) Aromático	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	3026-3056 CH ₂ aromático (estiramento C-H) 2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) Aromático
Asf 1	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂

	(estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	(estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	(estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	(estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático
Asf 2	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático	2800-2900 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (estiramento C-H) 1720 cm ⁻¹ estiramento C=O 1613 cm ⁻¹ estiramento C=C 1460 e 1368 cm ⁻¹ CH ₃ e CH ₂ (deformação C-H) aromático

A partir das análises por ESI FT-ICR MS, com poder de resolução (RP) médio de $510218,5 \pm 0,3$ ppm no modo positivo e $1110323,5 \pm 0,3$ ppm no modo negativo no sinal m/z 400 (**Figura 26**) foi possível determinar as classes presentes dos CAPs virgens e envelhecidos (**Figura 27**). Os CAPs 1 e 2 apresentaram a classe N como mais abundante no modo positivo, e O₂ e N no modo negativo. A partir do gráfico de DBExNC, foi possível observar que a classe N, para a amostra CAP 1, manteve os mesmos valores de DBE e NC, sendo 8-16 e 30-45, respectivamente. Enquanto, para a amostra de CAP 2 foi observada uma redução no NC máximo de 80, para valor máximo de 60 (**Figura 28**).

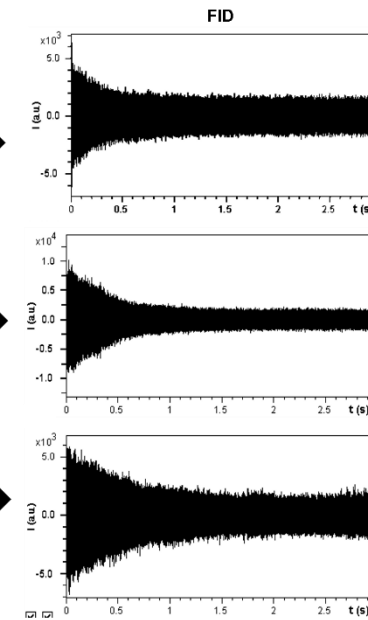
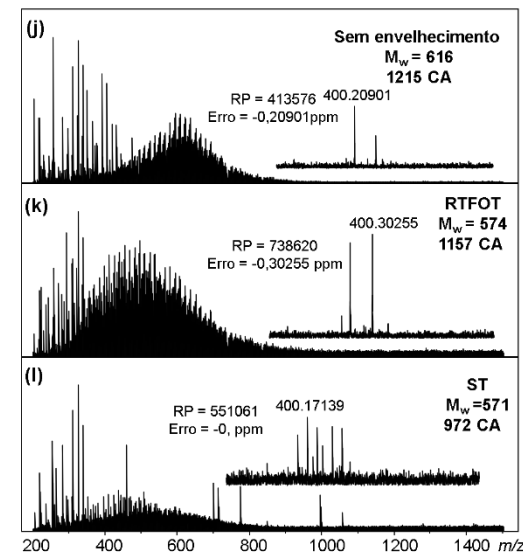
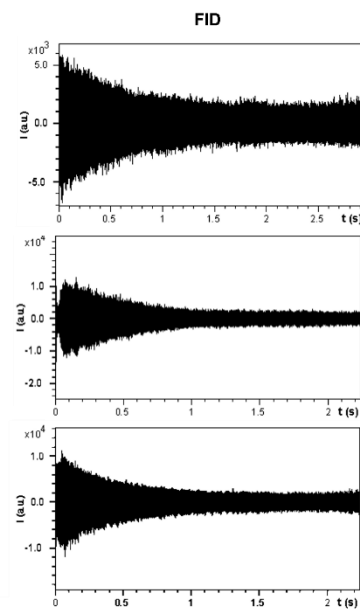
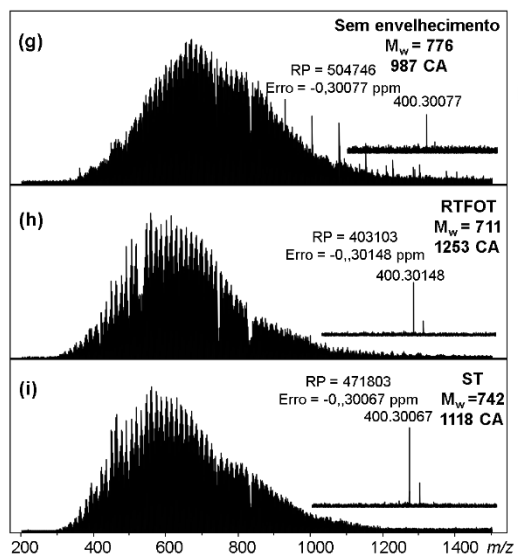
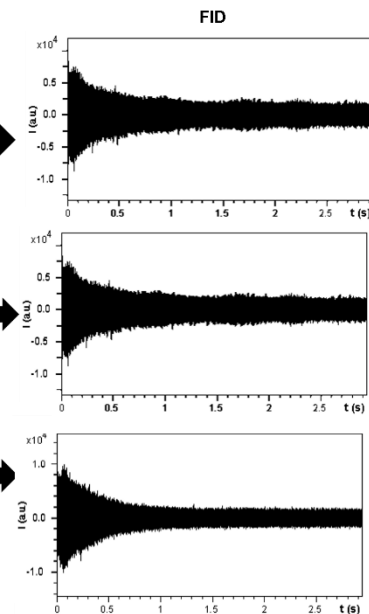
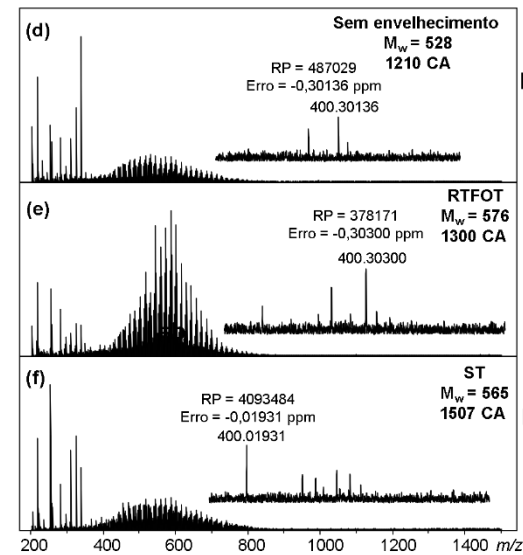
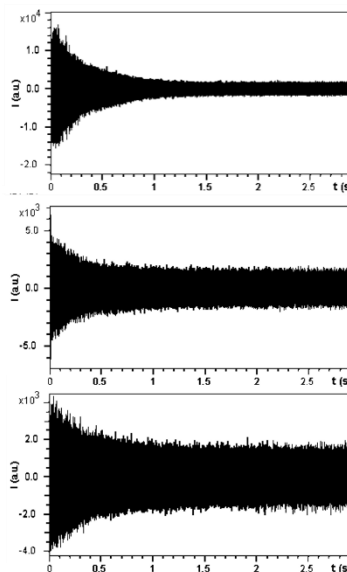
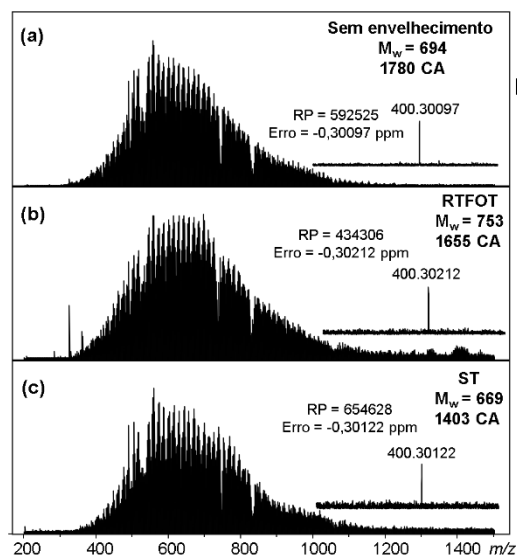


Figura 26. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de CAP 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT e (c) ST. ESI(-) da amostra de CAP 1 (d) sem envelhecimento, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de CAP 2 (g) sem envelhecimento, (h) envelhecida por RTFOT e (i) ST. ESI (-) -FT-ICR MS da amostra CAP 2 (j) não envelhecida, (k) envelhecida por RTFOT e (l) ST.

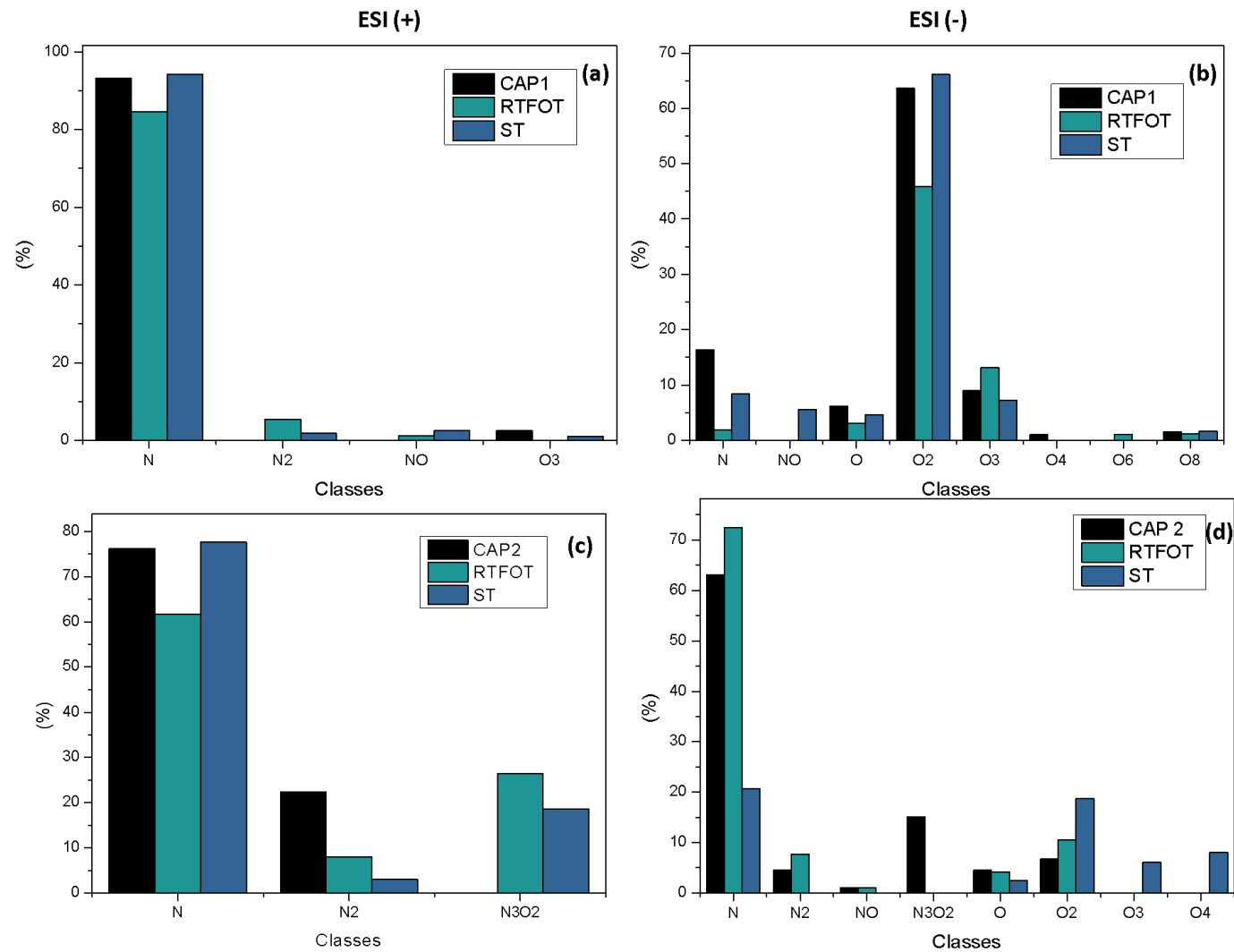


Figura 27. Classes da amostra de CAP 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e CAP 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).

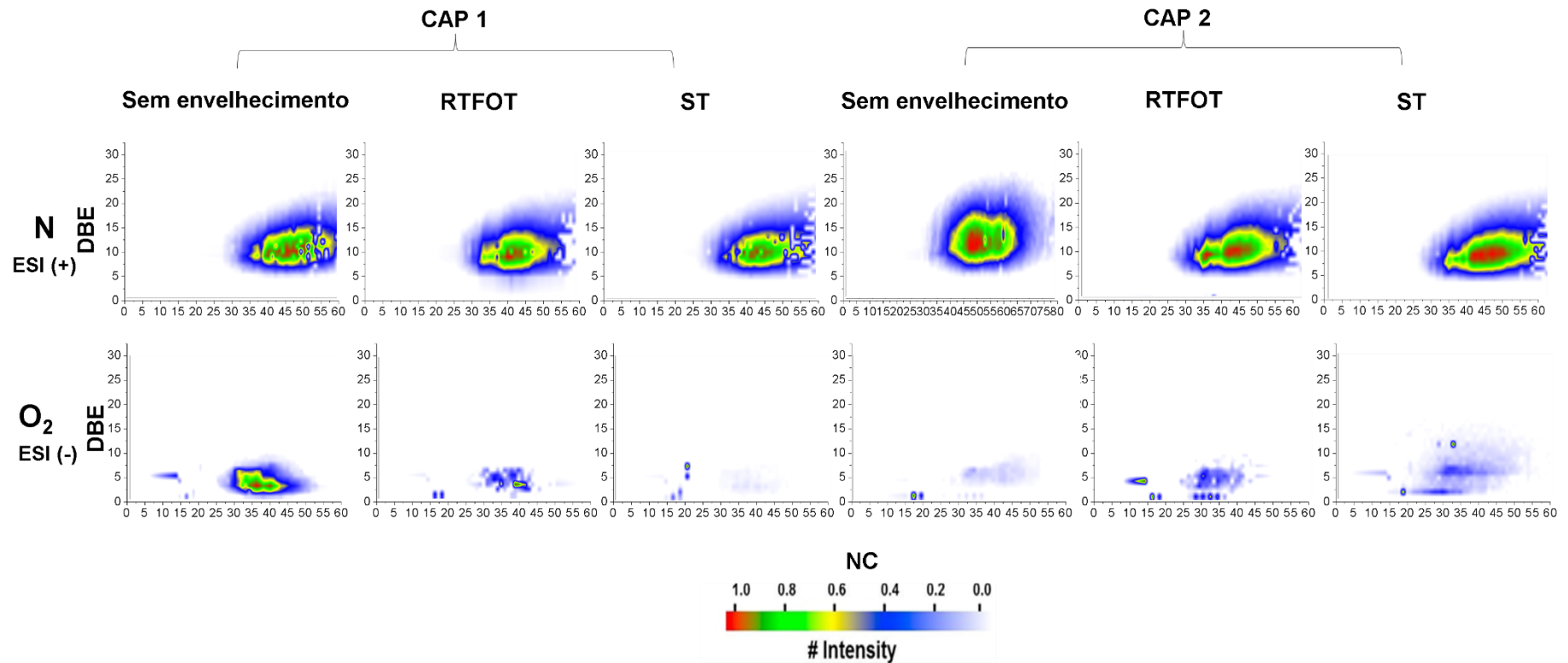


Figura 28. DBExNC das classes mais abundantes do CAP 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.

No modo positivo, foram encontradas classes do tipo N, N₂, NO e O₃ para a amostra de CAP 1 (**Figura 27-a**). Todas as amostras apresentaram maior teor de classe N (valores maiores que 85 %). A classe O₃, referente a presença de carbonilas de aldeídos e cetonas [157], foi encontrada desde a amostra não envelhecida. A classe NO foi encontrada somente para a amostra envelhecida por ST, o que pode ser indicativo de oxidação de classes nitrogenadas por esse tipo de envelhecimento. No CAP 2, foram encontradas classes do tipo N, N₂ e N₃O₂ (**Figura 27-c**). A classe N₃O₂ foi observada somente mediante aos processos de envelhecimento, indicando que pode ter havido oxidação dessas espécies nitrogenadas.

A partir das análises no modo negativo, foram observadas classes do tipo N, NO, O, O₂, O₃, O₄, O₆ e O₈ para o CAP 1, com maior abundância da classe O₂ (**Figura 27-b**). As classes N, O, O₂, O₃ e O₈ foram encontradas nas amostras desde a amostra não envelhecida e o envelhecimento or RTFOT apresentou as classes do tipo O₄ e O₆. Já amostra de CAP 2 apresentou classes do tipo N, N₂, NO, N₃O₂, O, O₂, O₃ e O₄, destacando que as classes O e O₂ já estavam presentes nas amostras não envelhecidas e as classes O₃ e O₄ foram encontradas a partir do envelhecimento ST (**Figura 27-d**).

Por meio dos métodos de envelhecimento, foram observadas variações nos teores das frações SARA e algumas variações nos espectros de FTIR e FT-ICR MS. Para melhor compreensão de onde estavam ocorrendo essas reações, foram realizadas as análises nas frações.

5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DAS FRAÇÕES

5.2.3.1. SATURADOS

A fração de saturados é formada por hidrocarbonetos alifáticos ou alicíclicos [1,50]. A partir das análises por FTIR (**Tabela 18**), em ambas as frações de saturados, não foi observado grande variação na banda referente a C=O nos envelhecimentos RTFOT e ST, porém, pelo envelhecimento a 140 °C, houve um considerável aumento dessa banda, indicando grande presença de oxidação dessa fração. A amostra de saturados 1, a 140 °C, ainda apresentou um considerável aumento da banda de estiramento O-H (3200-3600 cm⁻¹), indicando que formação de ácidos carboxílicos durante a oxidação.

Devido aos compostos saturados serem apolares, a ionização por ESI dessas

espécies torna-se limitada (**Figura 29-a**). Contudo, as amostras envelhecidas por RTFOT, ST e a 140 °C apresentaram classes oxigenadas, nos modos positivo (representando presença de cetonas e aldeídos) e negativo (ácidos carboxílicos), mostrando que durante os processos de envelhecimento também houve presença de reações de oxidação dessas espécies (**Figura 29-b-d**). Associando esses dados ao FTIR, é considerado que em todos os envelhecimentos houve presença de oxidação da fração de saturados, porém gerando menor quantidade de produtos para o envelhecimento RTFOT e ST e em maiores quantidades por meio do envelhecimento a 140 °C. Madeira *et al.* (2021) observou a partir de um padrão de saturado, o hexatriacontano, envelhecido a 140 °C por 15 dias, um comportamento semelhante, propondo que o mecanismo dessas reações ocorreu a partir da degradação da espécie saturada, gerando radicais que, posteriormente, eram oxidados [158]. Esse comportamento mostra que além da volatilização de espécies saturadas de menor M_w , pode ocorrer a oxidação dessas espécies, e, quando de maneira mais extrema, essas moléculas oxidadas começam a ter um maior caráter polar e podem associar-se a fração de asfaltenos [44,45,157,158].

A partir das análises por ESI FT-ICR MS, com poder de resolução (RP) médio de $451615,2 \pm 0,3$ ppm no modo positivo e $535236,7 \pm 0,3$ ppm no modo negativo no sinal m/z 400 (**Figura 29**) foi possível determinar as classes presentes dos saturados envelhecidos (**Figura 30**).

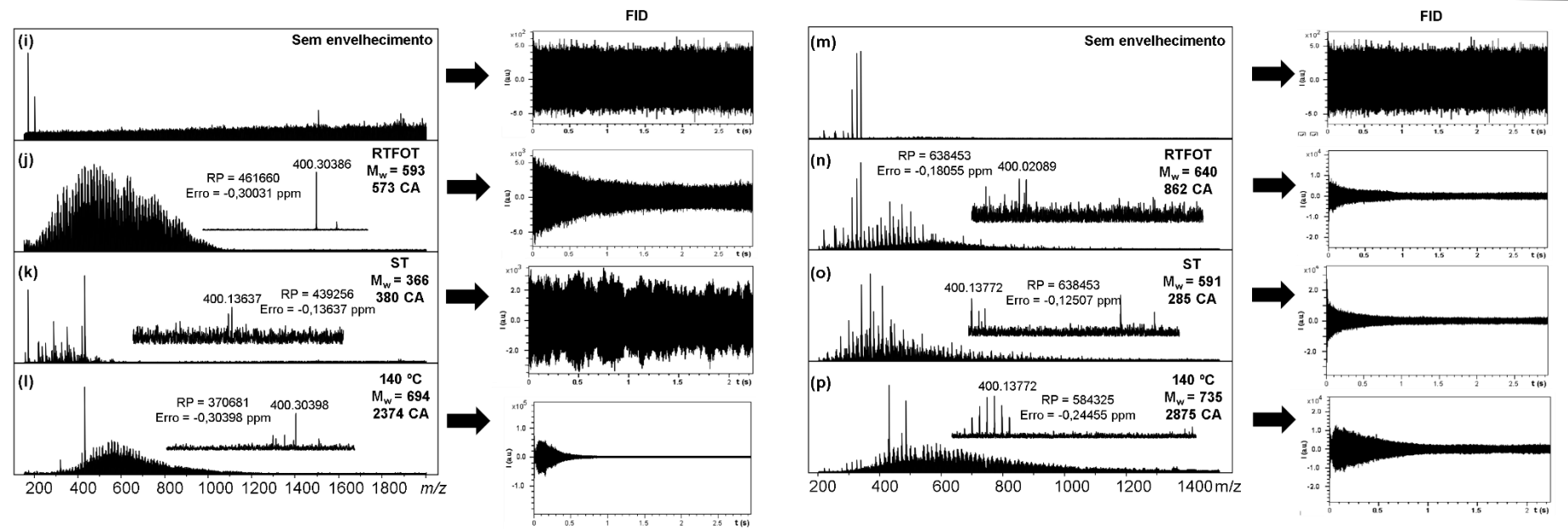
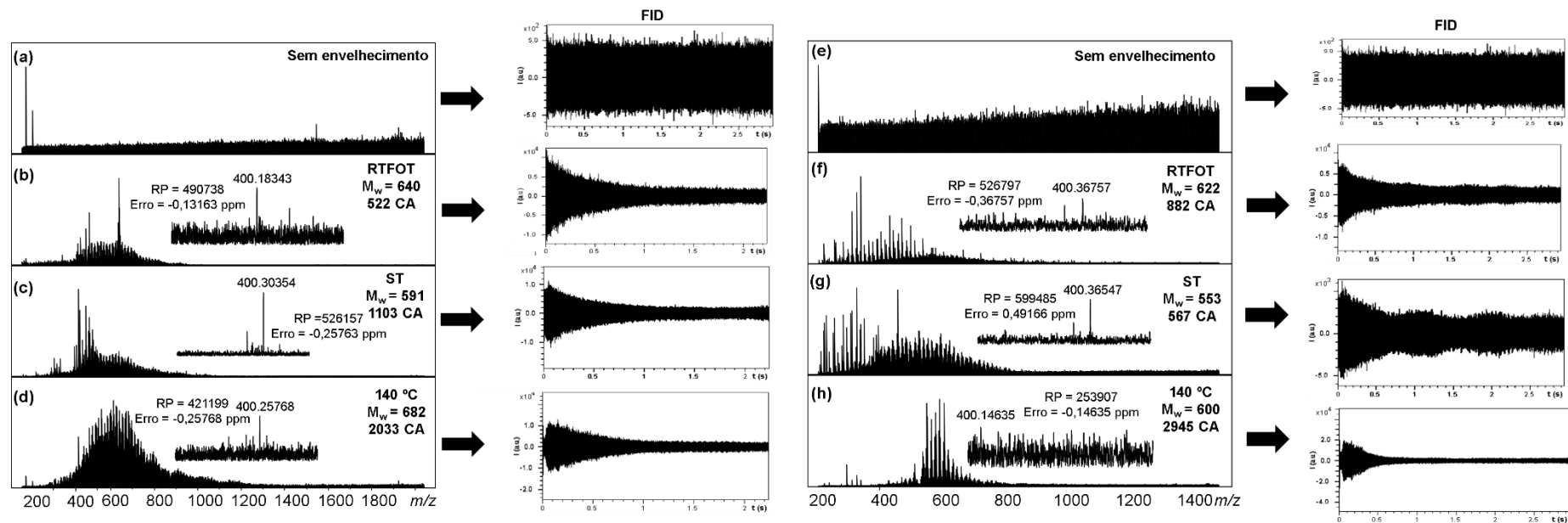


Figura 29. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de Saturados 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT, (c) ST e (d) 140 °C. ESI(-) da amostra de Saturados 1 (e) sem envelhecimento, (f) envelhecido por RTFOT, (g) ST e (h) 140 °C. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de Saturados 2 (i) sem envelhecimento, (j) envelhecida 4por RTFOT, (k) ST e (l) 140 °C. ESI (-) -FT-ICR MS da amostra Saturados 2 (m) não envelhecida, (n) envelhecida por RTFOT, (o) ST e (p) 140 °C .

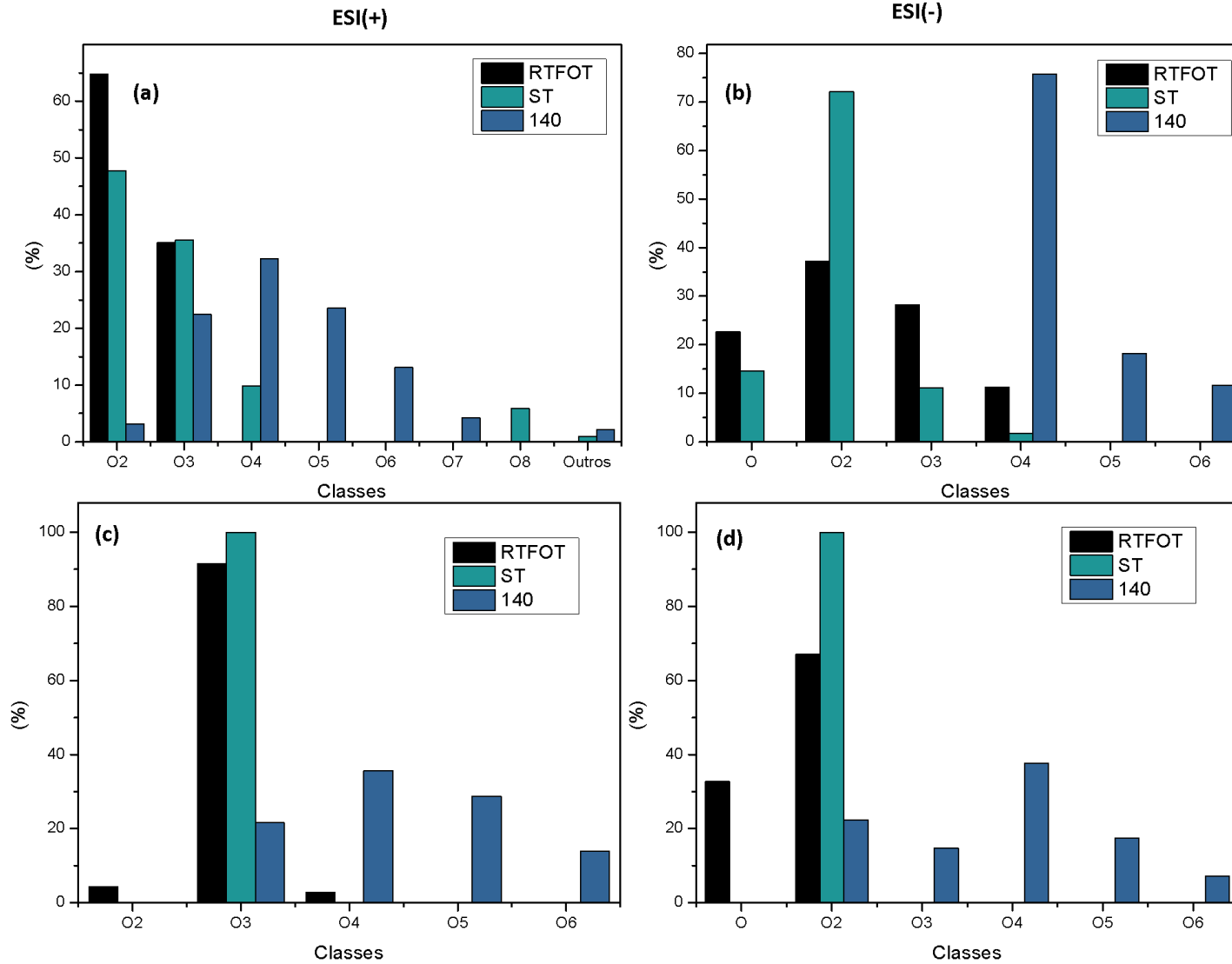


Figura 30. Classes da amostra de Saturados 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e Saturados 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).

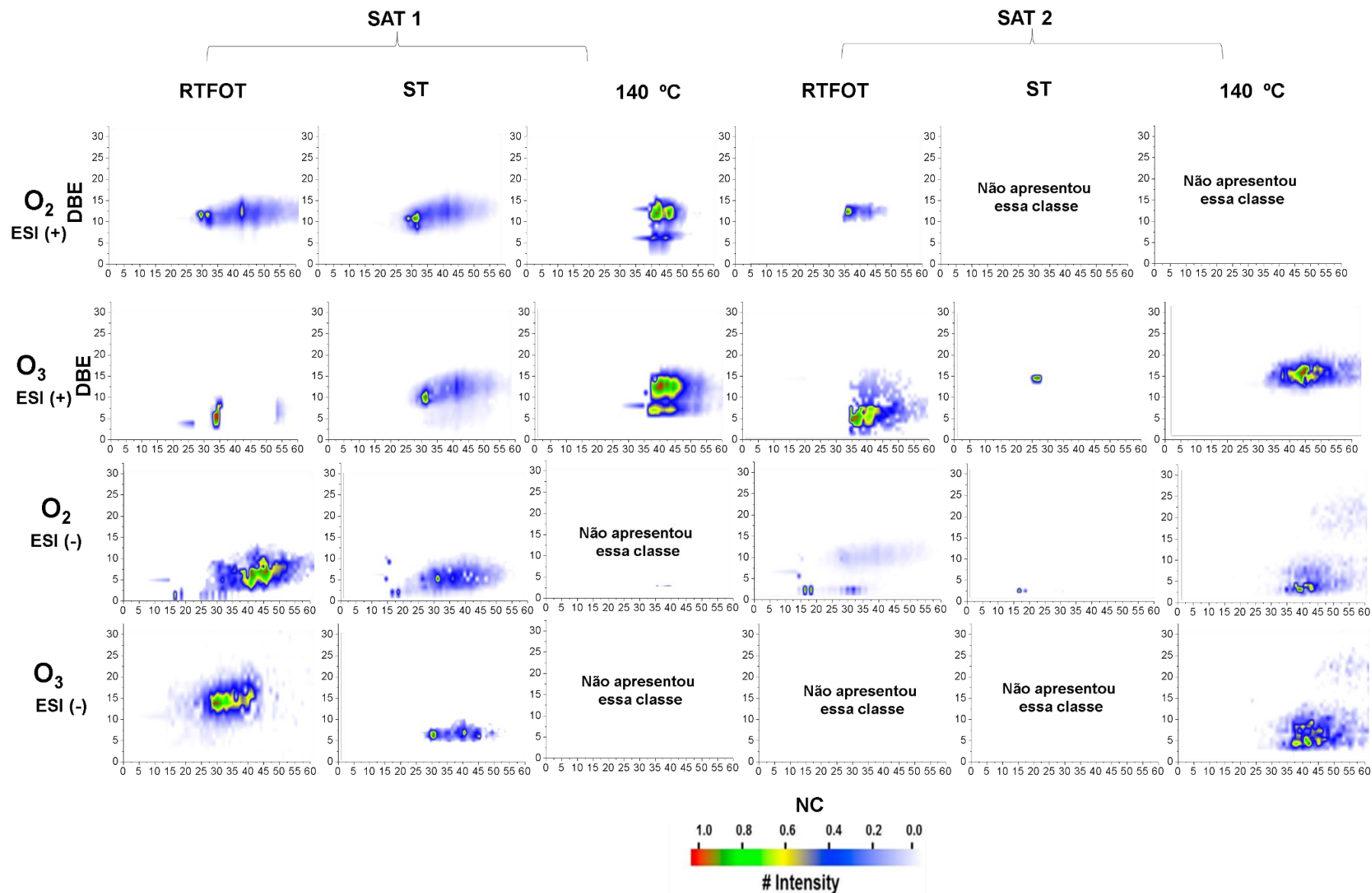


Figura 31. DBExNC das classes mais abundantes dos Saturados 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.

A partir da ionização por ESI (+) foram encontradas classes do tipo O₂, O₃, O₄, O₅, O₆, O₇ e O₈, para os saturados 1, sendo que nos envelhecimento RTFOT foi observada a classe O₂ e O₃, envelhecimento ST O₂, O₃, O₄ e O₈ e a 140 °C, O₂, O₃, O₄, O₅, O₆ e O₇ (**Figura 30-a**). A classe O₂ foi encontrada em maior abundância nos envelhecimentos RTFOT e ST e O₄ no envelhecimento a 140 °C. Para a classe O₂ dos envelhecimentos RTFOT e ST, os valores de DBE e NC variavam de 8-15 e 28-60, respectivamente, com maior intensidade no DBE = 11 e NC = 29, sendo atribuída a fórmula molecular C₂₉H₄₀O₂ (**Figura 31**). Já para o envelhecimento a 140 °C, a classe O₄ apresentava DBE variando de 6-16 e NC de 30-60, com maior intensidade em DBE = 12 e NC = 38, sendo atribuída a fórmula molecular C₃₈H₅₄O₄. A maior abundância de classes com maior número de oxigênios indica que, no envelhecimento a 140 °C, ocorreu maior número de oxidações, corroborando com os resultados observados por FTIR.

Foi observado, para a ionização no modo positivo, um comportamento semelhante para os saturados 2, com a presença das classes O₂, O₃, O₄, O₅ e O₆, sendo as classes O₂ e O₃ observadas nos envelhecimentos RTFOT e ST e as classes O₃, O₄, O₅ e O₆ no envelhecimento a 140 °C (**Figura 32-c**). Porém a classe O₃ foi mais abundante para os envelhecimentos RTFOT e ST, enquanto o envelhecimento a 140 °C apresentou a classe O₄ como mais abundante. Para a classe O₃, nos envelhecimentos RTFOT e ST, os valores de DBE e NC variavam de 2-8 e 30-70, respectivamente, com maior abundância em DBE = 4 e NC = 41, sendo atribuída a fórmula molecular C₄₁H₇₆O₃ (**Figura 32-d**). Para a classe O₄, encontrada no envelhecimento a 140 °C, os valores de DBE e NC variavam de 7-15 e 30-70, com maior intensidade em DBE = 8 e NC = 37 (**Figura 32-e**).

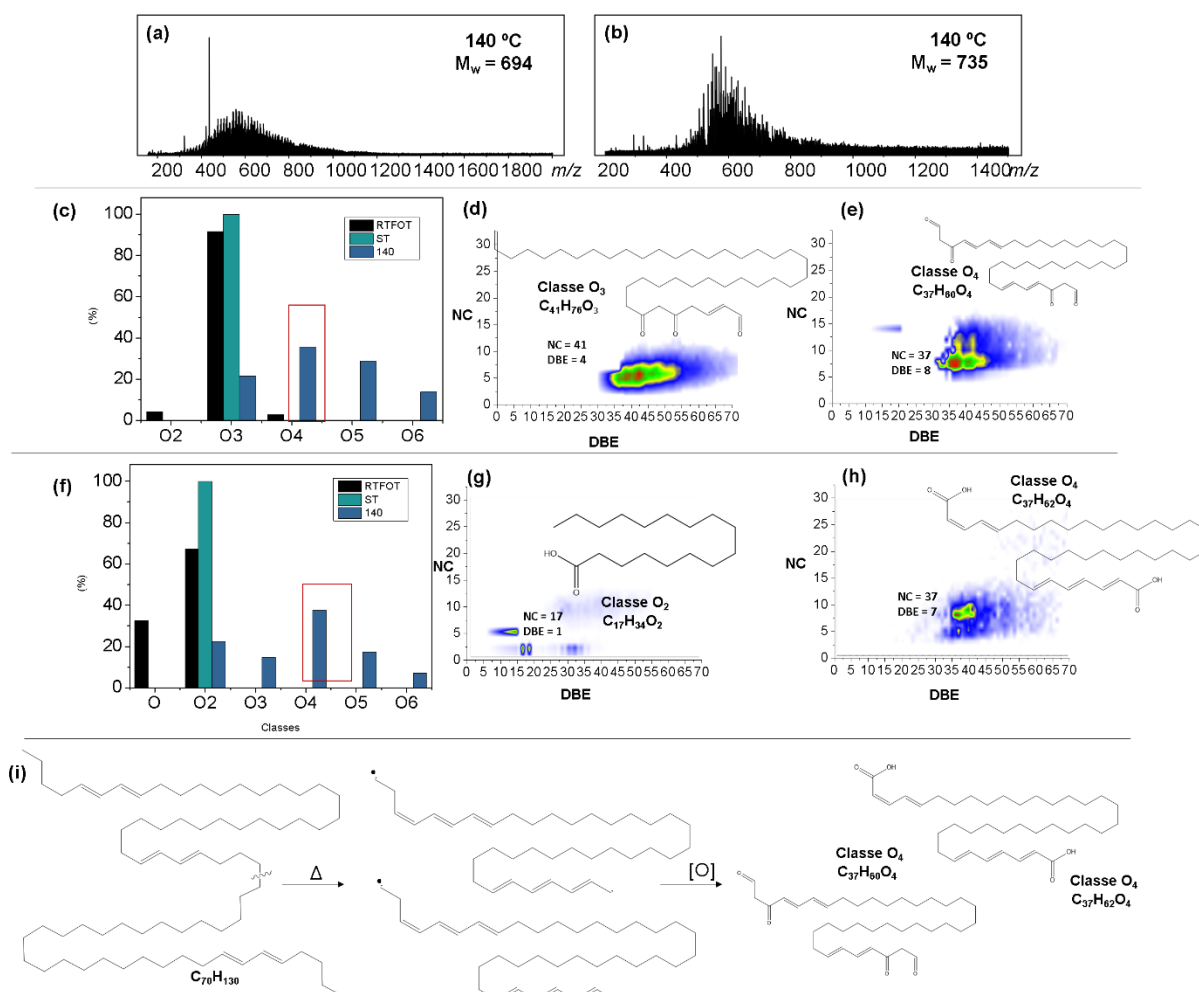


Figura 32. (a) ESI(+)-FT-ICR MS e (b) ESI(-)-FT-ICR MS dos saturados 2. (c) gráfico de classes da ionização no modo positivo; (d) DBExNC da classe mais abundante no modo positivo dos envelhecimentos RTFOT e ST, juntamente com a proposta de estrutura dos valores d de DBE e NC de maior intensidade; (e) DBExNC da classe mais abundante no modo positivo do envelhecimento a 140 °C, juntamente com a proposta de estrutura dos valores de DBE e NC de maior intensidade; (f) gráfico de classes da ionização no modo negativo; (g) DBExNC da classe mais abundante no modo negativo dos envelhecimentos RTFOT e ST, juntamente com a proposta de estrutura dos valores de DBE e NC de maior intensidade; (h) DBExNC da classe mais abundante no modo negativo do envelhecimento a 140 °C, juntamente com a proposta de estrutura dos valores de DBE e NC de maior intensidade; (i) proposta de mecanismos das espécies oxidadas frente ao envelhecimento a 140 °C a partir dos produtos observados nos modos positivo e negativo.

A partir da ionização por ESI(-), foram observadas classes semelhantes as encontradas no modo positivo de ionização, sendo do tipo O, O₂, O₃, O₄, O₅, O₆ para os saturados 1. As classes O, O₂, O₃ e O₄ foram encontradas nos envelhecimentos RTFOT e ST, enquanto as classes O₄, O₅ e O₆ no envelhecimento a 140 °C (**Figura 30-b**). A classe mais abundante foi a O₂ para os envelhecimentos RTFOT e ST,

enquanto a classe O₄ foi mais abundante no envelhecimento a 140 °C. Para a classe O₂, nos envelhecimentos por RTFOT e ST, os valores de DBE e NC variavam de 1-10 e 16-60, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 5 e NC = 40, sendo atribuída a fórmula C₄₀H₇₂O₂ (**Figura 31**). Para a classe O₄, no envelhecimento a 140 °C, os valores de DBE e NC variaram de 8-11 e 36-42, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 8 e NC = 27, sendo atribuída a fórmula C₂₇H₄₀O₄.

Para a amostra de saturados 2, as classes observadas foram O, O₂, O₃, O₄, O₅ e O₆, sendo O e O₂ nos envelhecimentos RTFOT e ST, e O₂, O₃, O₄, O₅ e O₆ no envelhecimento a 140 °C (**Figura 27-f**). As classes mais abundantes foram O₂, para o envelhecimento RTFOT e ST e O₄, para o envelhecimento a 140 °C (**Figura 27-g-h**). Para a classe O₂, nos envelhecimentos por RTFOT e ST, os valores de DBE e NC variavam de 1-6 e 6-35, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 1 e NC = 17, sendo atribuída a fórmula C₁₇H₃₄O₂ (**Figura 27-g**). Para a classe O₄, no envelhecimento a 140 °C, os valores de DBE e NC variaram de 3-15 e 30-65, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 7 e NC = 37, sendo atribuída a fórmula C₃₇H₆₂O₄.

É possível observar que a composição química da amostra de saturados 1 e 2 são diferentes. Contudo, foi observada uma tendência semelhante na formação de produtos de oxidação dessas amostras, com os envelhecimentos RTFOT e ST gerando classes semelhantes nos modos positivo e negativo de ionização e o envelhecimento a 140 °C gerando classes com maior número de oxigênio, indicando uma oxidação mais acentuada.

5.2.3.2. AROMÁTICOS

Em relação a fração de aromáticos, foi observado, por FTIR um suave surgimento da banda C=O no envelhecimento ST e largamente no envelhecimento a 140 °C. Na amostra 1 também foi observado o surgimento da de O-H de ácidos carboxílicos, indicando que nessa fração também foi observada reações de oxidação (**Tabela 18**) [159].

A partir das análises por ESI FT-ICR MS, com poder de resolução (RP) médio de 523866,8 ± 0,3 ppm no modo positivo e 508285,6 ± 0,3 ppm no modo negativo no sinal *m/z* 400 (**Figura 33**) foi possível determinar as classes presentes dos aromáticos envelhecidos (**Figura 34**).

Por FT-ICR MS, no modo positivo de ionização, foi observado para os aromáticos 1, a presença de classes do tipo HC, O₅ e O₈. Sendo a classe HC mais

abundante nos envelhecimentos RFTOT e ST, com valores de DBE e NC variando de 9-17 e 51-58, respectivamente (**Figura 34-a**). Com maior intensidade no DBE e NC 15 e 53, respectivamente, sendo atribuída a fórmula $C_{53}H_{78}$ (**Figura 35**). Os aromáticos 2 apresentaram as classes HC, O, O₂, O₃, O₄, O₅, O₆, O₇ e O₈ (**Figura 34-c**), sendo a classe HC mais abundante nos envelhecimentos RTFOT, ST e a 140 °C, com valores de DBE e NC variando de 8-19 e 41-72, respectivamente (**Figura 35**). Com maior intensidade em DBE e NC 12 e 50, respectivamente, sendo atribuída a fórmula $C_{50}H_{78}$.

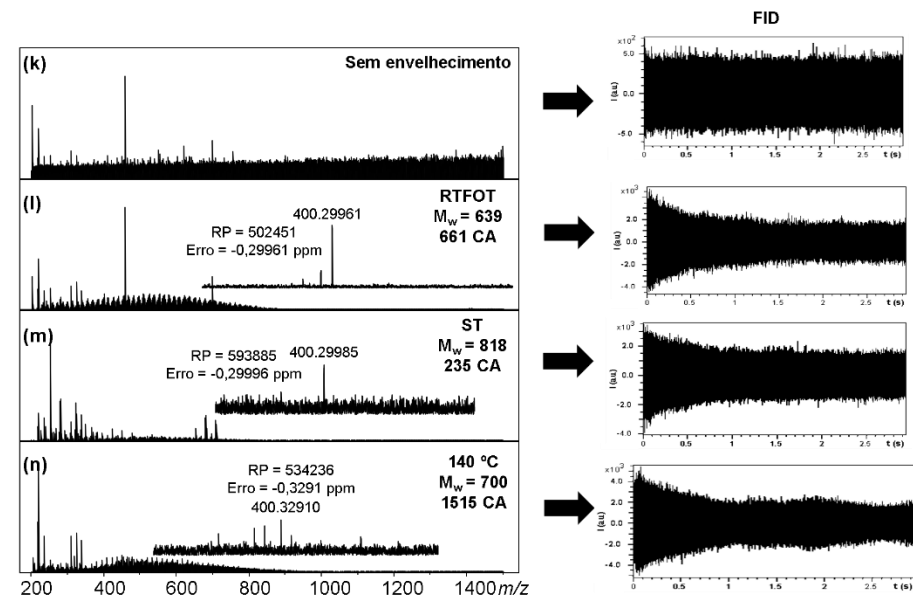
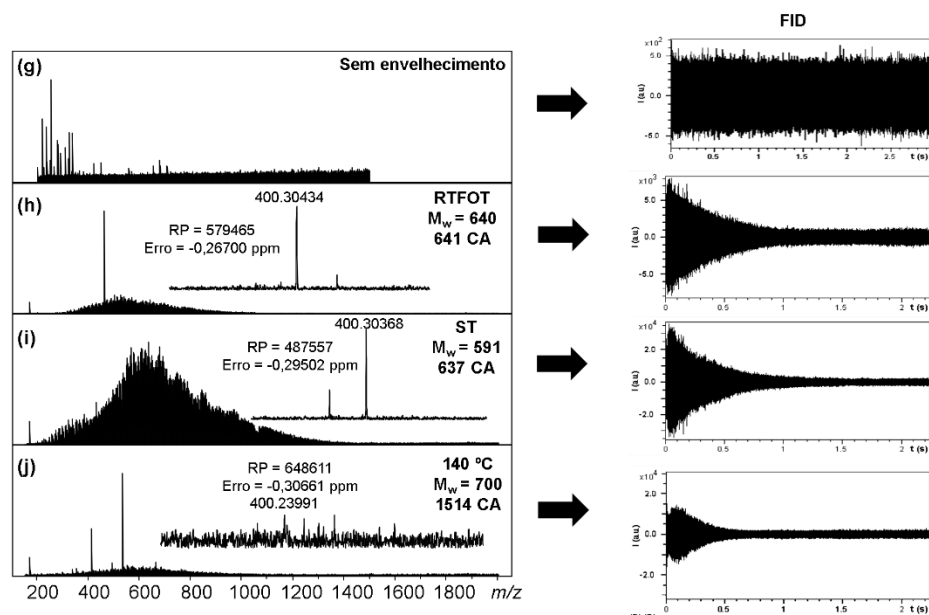
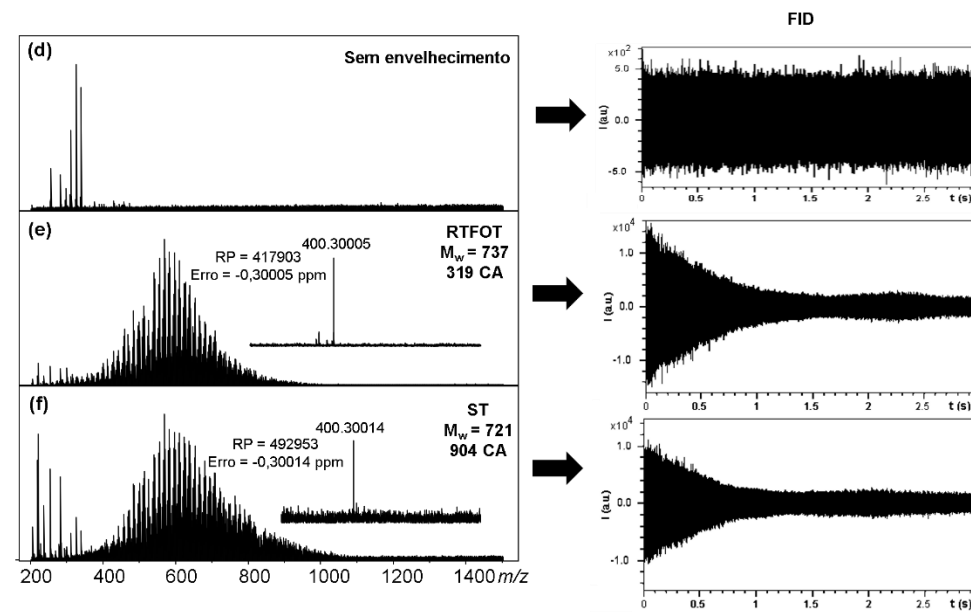
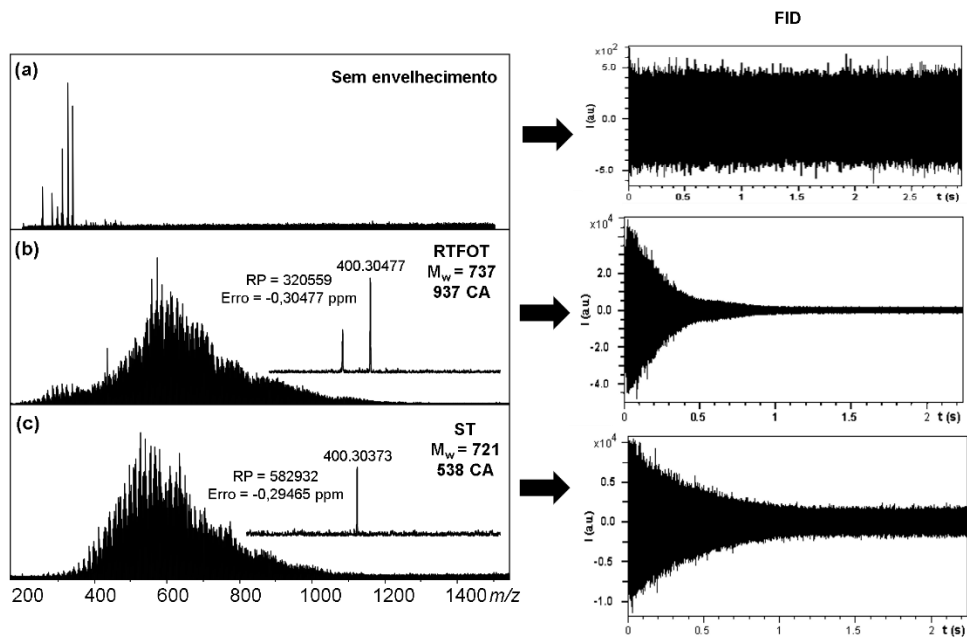


Figura 33. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de Aromáticos 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT e (c) ST. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra de Saturados 1 (d) sem envelhecimento, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de Aromáticos 2 (g) sem envelhecimento, (h) envelhecida por RTFOT, (i) ST e (j) 140 °C. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra Aromático 2 (k) não envelhecida, (l) envelhecida por RTFOT, (m) ST e (n) 140 °C.

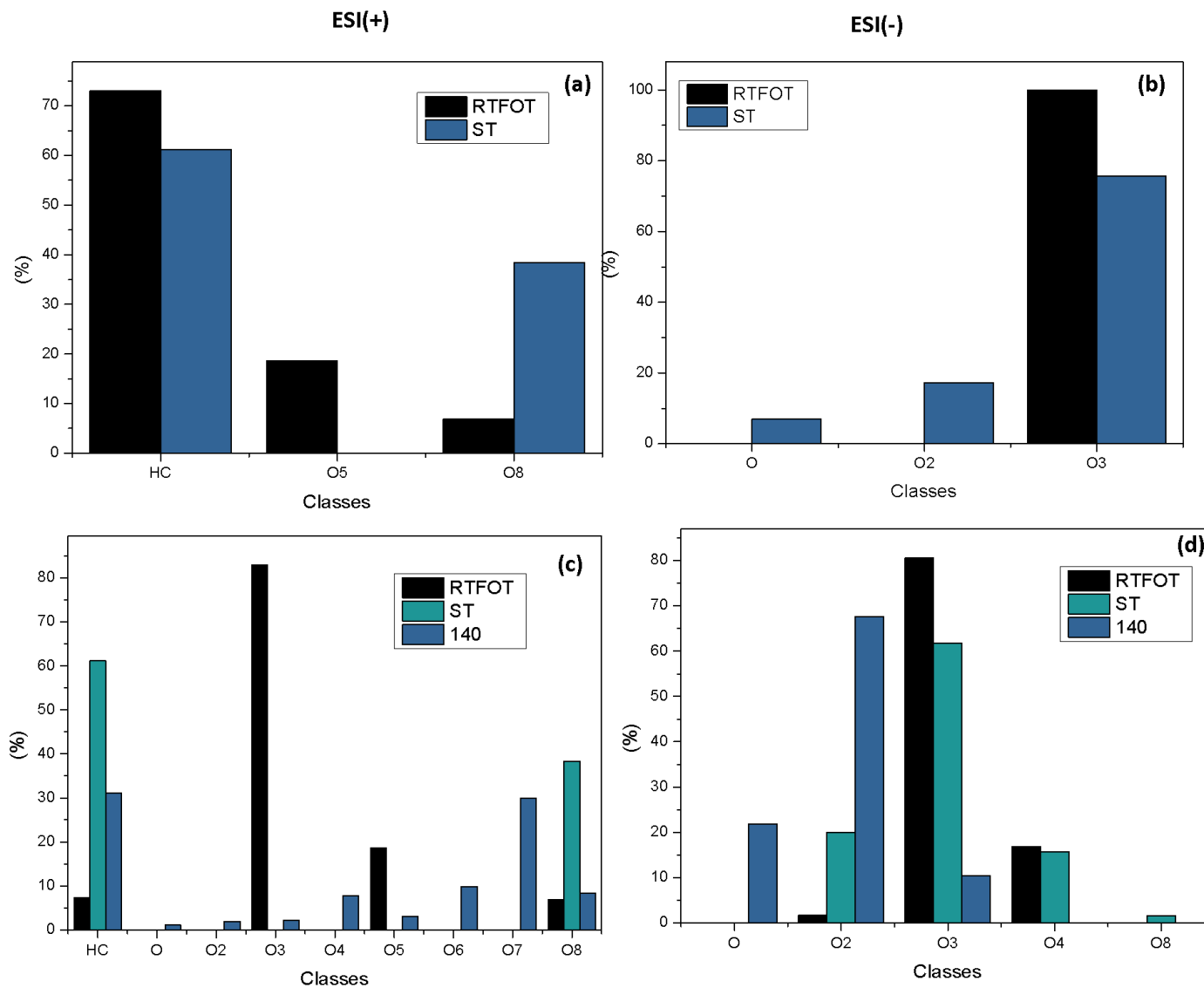


Figura 34. Classes da amostra de Aromáticos 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e Aromáticos 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).

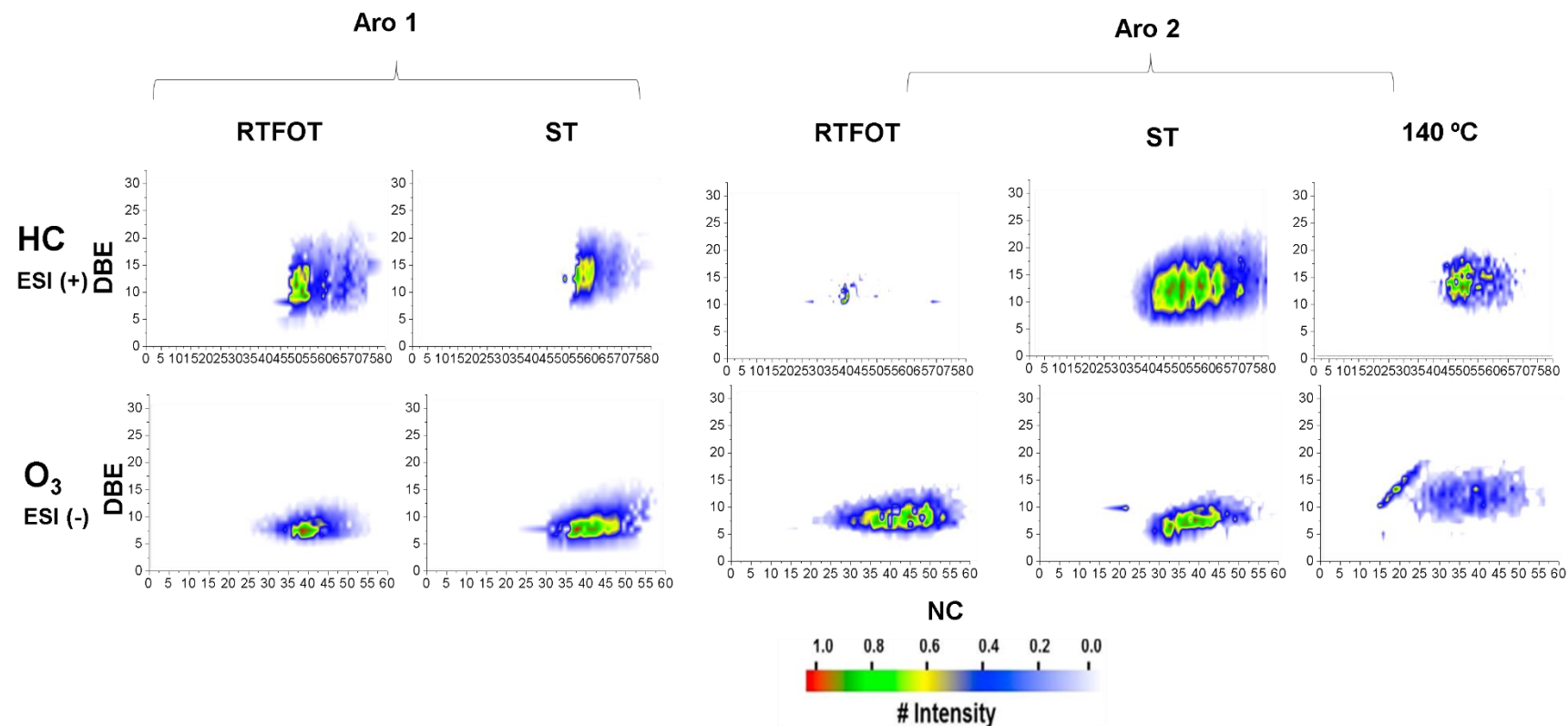


Figura 35. DBExNC das classes mais abundantes dos Aromáticos 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.

Já no modo negativo de ionização, para os aromáticos 1, foram observadas as classes O , O_2 e O_3 (**Figura 34-c**). Com a classe O_3 mais abundante nos envelhecimentos RTFOT e ST. Os valores de DBE e NC variaram de 6-10 e 32-48, respectivamente. Com maior intensidade em DBE e NC 7 e 32, respectivamente, sendo atribuída a fórmula $C_{32}H_{52}O_3$ (**Figura 35**). Os aromáticos 2 apresentaram classes do tipo O , O_2 , O_3 , O_4 e O_8 (**Figura 34-d**), com maior abundância da classe O_3 para os envelhecimentos RTFOT e ST e O_2 no envelhecimento a 140 °C (**Figura 36-b**). Para a classe mais abundante nos envelhecimentos RTFOT e ST, os valores de DBE e NC variavam de 5-9 e 16-54, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 7 e NC = 32, sendo atribuída a fórmula $C_{32}H_{52}O_3$. Para a classe mais abundante do envelhecimento a 140 °C, os valores de DBE e NC variavam de 10-18 e 13-55, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 14 e NC = 18, sendo atribuída a fórmula $C_{18}H_{12}O_{2+}$ (**Figura 36-c**).

Os aromáticos 2 apresentaram maior número de classes oxigenadas nos modos positivo e negativo de ionização. Isso implica em uma maior tendência de oxidação da classe aromática em relação a amostra 1. A **Tabela 18** mostrou um aumento maior do teor de asfaltenos da amostra 2, podendo ser associado a presença de classes que tornam-se mais polares com a oxidação e são associadas a fração de asfaltenos. Com isso, foi proposto um mecanismo de oxidação partindo de uma fórmula encontrada na classe HC do modo positivo de ionização, gerando a classe oxigenada mais abundante (**Figura 36-d**).

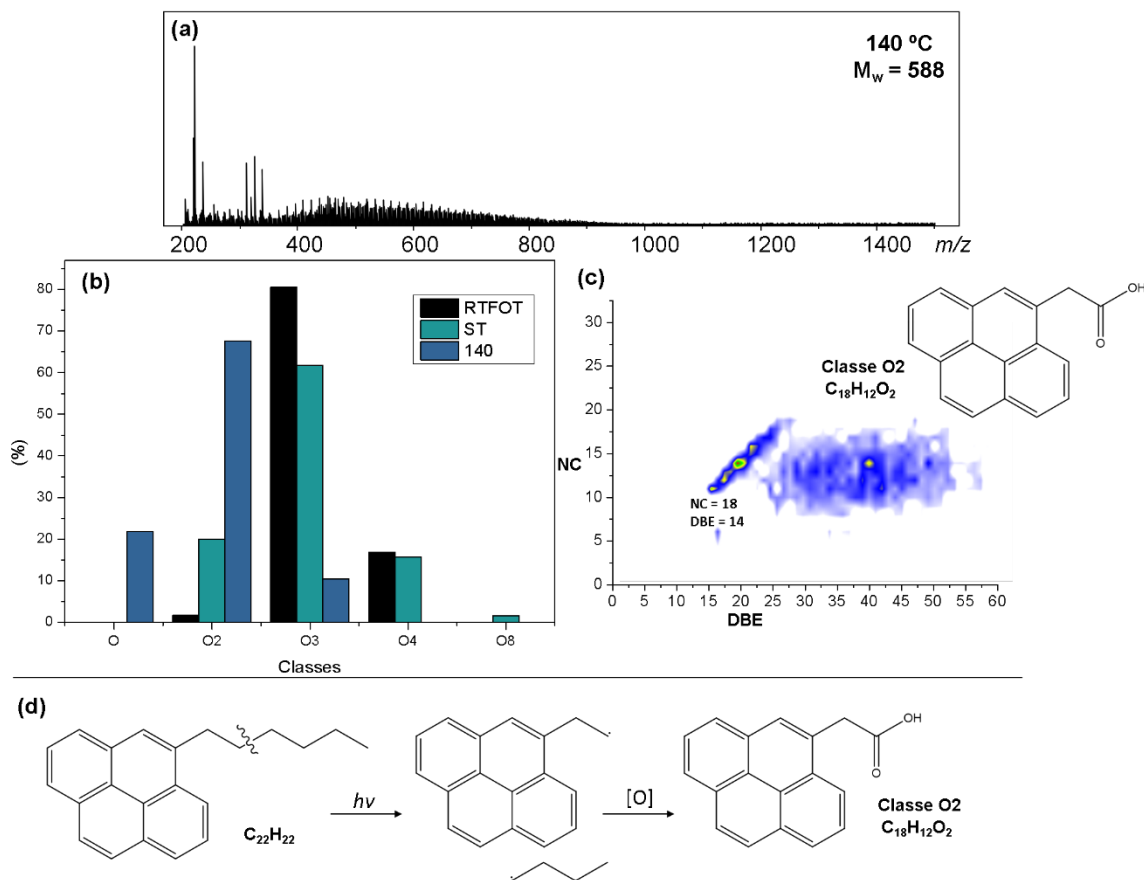


Figura 36. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra aromático 2 envelhecida a 140 °C; (b) gráfico de classes; (c) DBExNC da classe mais abundante e (d) proposta de mecanismo de oxidação para a formação da classe mais abundante com DBE e NC mais intensos.

5.2.3.3. RESINAS

Com base nas análises de FTIR, em ambas as amostras foi observado um aumento na banda C=O no envelhecimento ST e a 140 °C (**Tabela 18**).

A partir das análises por ESI FT-ICR MS, com poder de resolução (RP) médio de $423320,3 \pm 0,3$ ppm no modo positivo e $477216 \pm 0,3$ ppm no modo negativo no sinal m/z 400 (**Figura 37**) foi possível determinar as classes presentes das resinas virgens e envelhecidas (**Figura 38**).

As análises por FT-ICR MS, no modo positivo de ionização, foram observadas as classes N, N_3O_4 e N_3O_5 , para as resinas 1 (**Figura 38-a**), apresentando maior abundância nas classes N_3O_4 para amostra sem envelhecimento e envelhecida por RTFOT e N para o envelhecimento ST. A classe N_3O_4 apresentou valores de DBE e NC variando de 0-6 e 20-60, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 1 e NC = 36, sendo atribuída a fórmula $C_{35}H_{76}N_3O_4$ (**Figura 39**). A classe N apresentou DBE e NC variando de 6-12 e 30-70, respectivamente, com maiores intensidade em

DBE = 10 e NC = 38, sendo atribuída a fórmula $C_{38}H_{59}N$ (**Figura 39**).

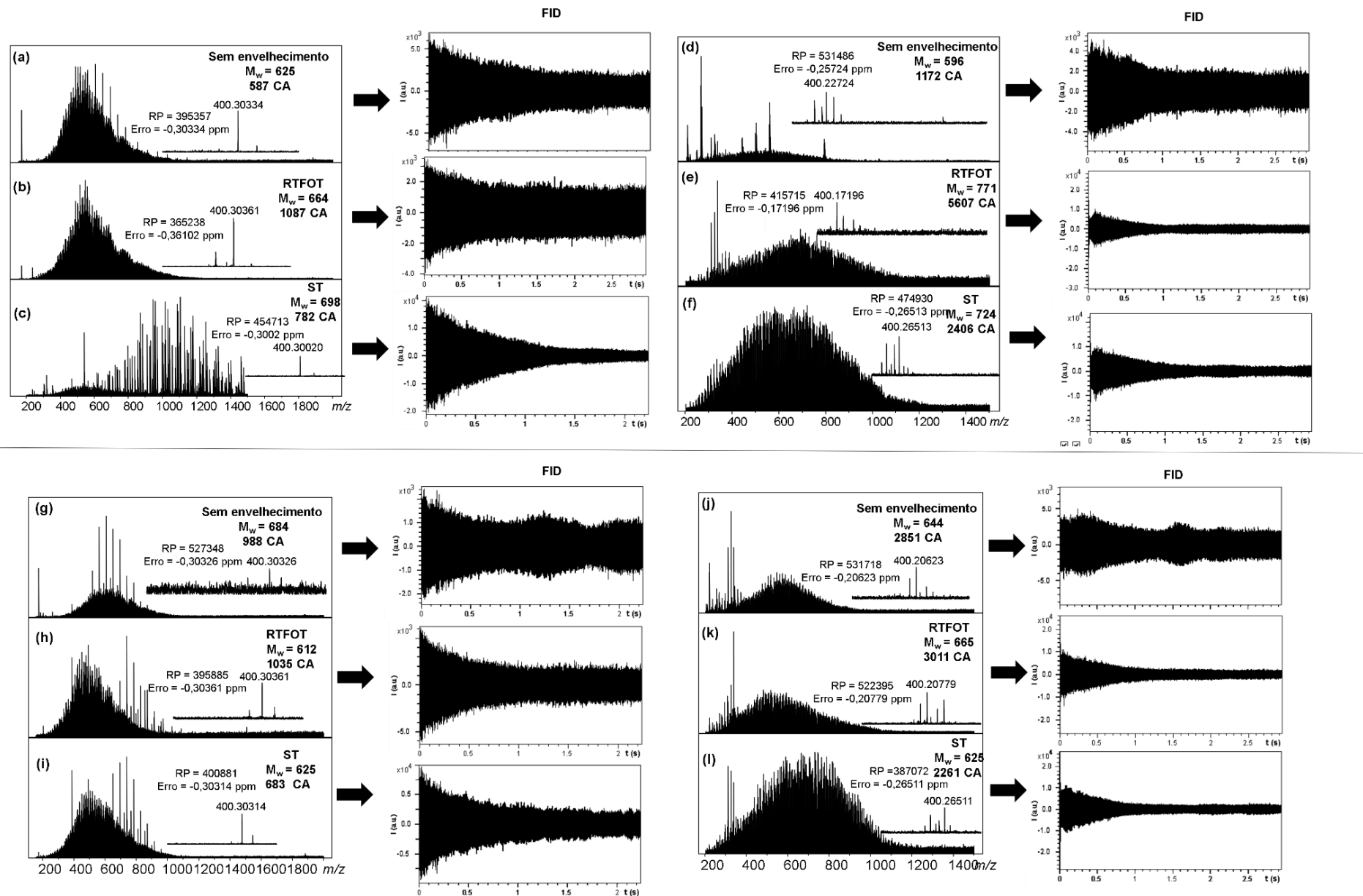


Figura 37. ESI(+)-FT-ICR MS das amostras de Resinas 1 (a) sem envelhecimento, (b) envelhecido por RTFOT e (c) ST. ESI(-) da amostra de Resinas 1 (d) sem envelhecimento, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST. ESI(+)-FT-ICR MS da amostra de Resinas 2 (g) sem envelhecimento, (h) envelhecimento RTFOT e (i) ST.

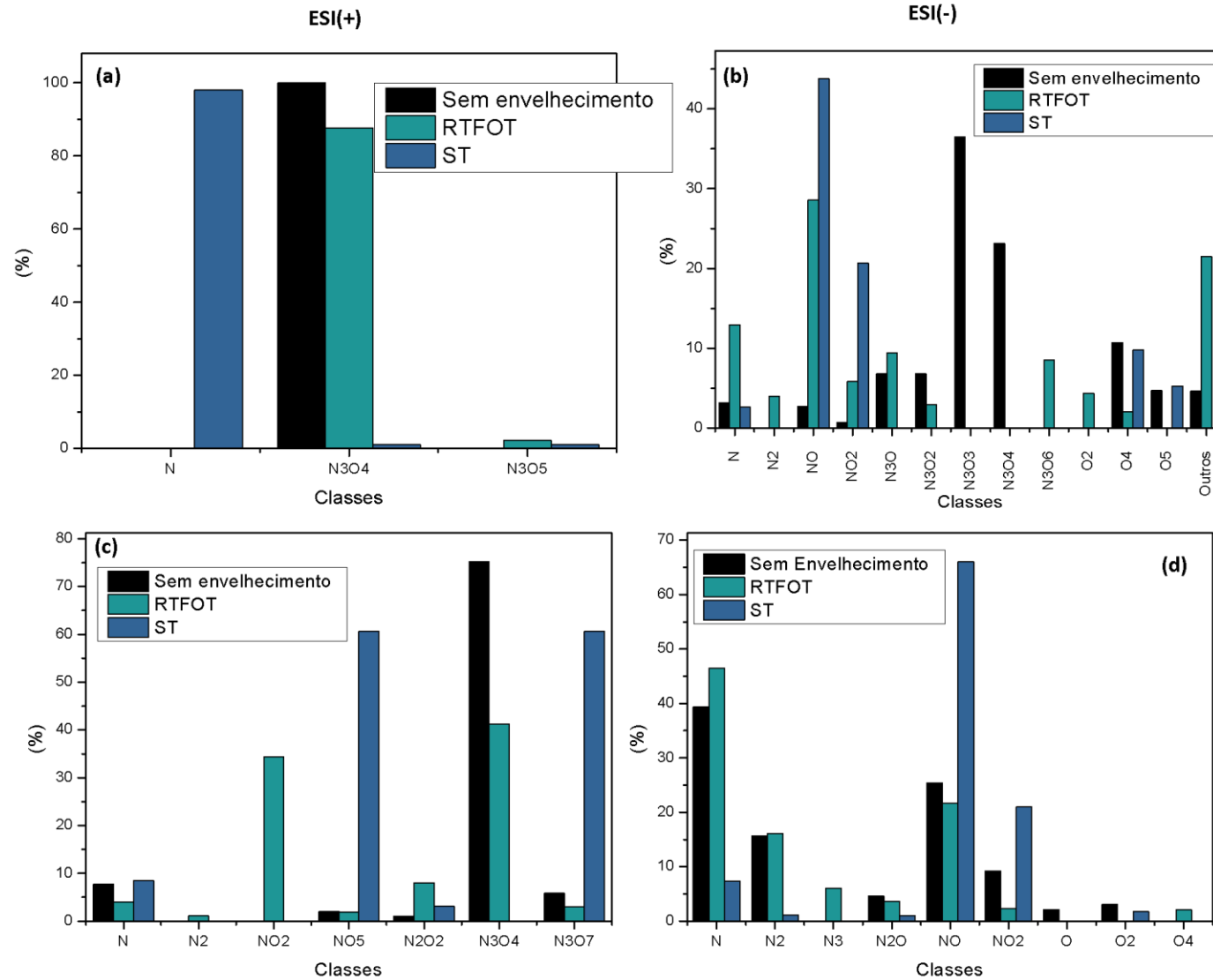


Figura 38. Classes da amostra de Resinas 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e Resinas 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).

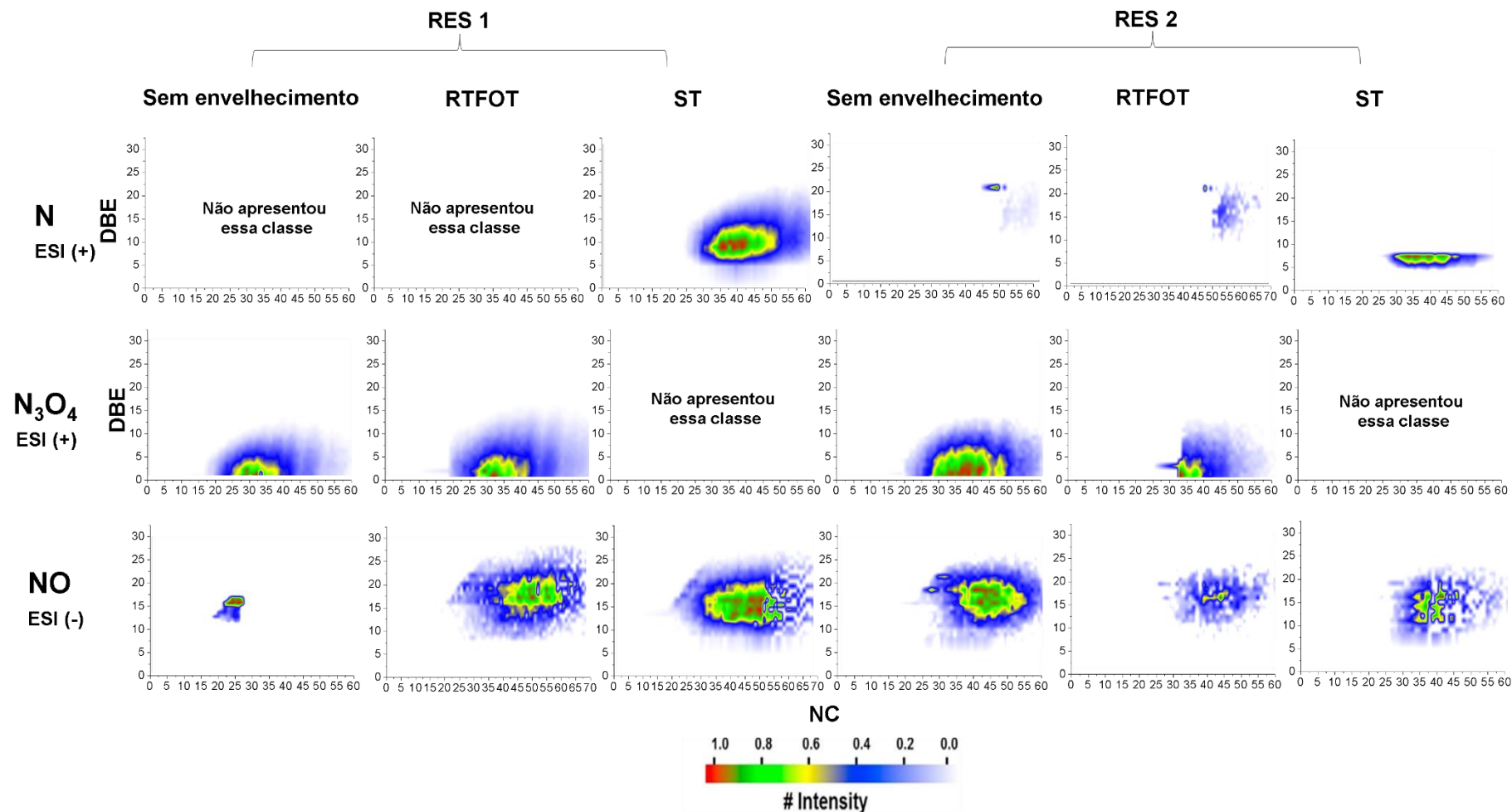


Figura 39. DBExNC das classes mais abundantes das Resinas 1 e 2 nos modos positivo e negativo de ionização.

Já as resinas 2 apresentaram classes do tipo N, N₂, NO₂, NO₅, N₂O₂, N₃O₄ e N₃O₇, com maiores abundâncias das classes N₃O₄ para a amostra sem envelhecimento e RTFOT e N₃O₇ para o envelhecimento ST (**Figura 38-c**). A classe N₃O₄ apresentou DBE e NC variando de 1-12 e 19-63, respectivamente, com maior intensidade em DBE = 1 e NC = 38, sendo atribuída a fórmula C₃₈H₇₉N₃O₄ (**Figura 39**). Já a classe N₃O₇ apresentou DBE e NC variando de 1-7 e 19-54, respectivamente, com maior abundância em DBE = 1 e NC = 34, sendo atribuída a fórmula C₃₂H₆₇N₃O₇.

No modo negativo de ionização foram observados, para as resinas 1, classes do tipo N, N₂, NO, NO₂, N₃O, N₃O₂, N₃O₃, N₃O₄, N₃O₆, O₂, O₄ e O₅, sendo observado um aumento significativo da classe NO, mediante os envelhecimentos RTFOT e ST (**Figura 40-b**). É proposto que alguns compostos de classe N eram oxidados, formando compostos da classe NO. A classe NO da amostra não envelhecida apresentava DBE e NC variando entre 14-17 e 18-28, respectivamente, enquanto a amostra envelhecida por ST apresentava classe NO com DBE e NC variando entre 8-25 e 20-75. Na amostra ST, o DBE e NC de maior abundância foi o 14 e 50, respectivamente, podendo atribuir a fórmula C₅₀H₇₅NO. Observando as fórmulas moleculares de classe N, foi encontrado a fórmula C₅₀H₇₇N, que pode ser um dos precursores desse produto de oxidação. A **Figura 40-d** apresenta a proposta de mecanismo de formação do produto oxidado de classe NO.

As resinas 2 apresentaram classes do tipo N, N₂, N₃, N₂O, NO, NO₂, O, O₂ e O₄. Assim como nas resinas 1, a classe mais abundante da amostra sem envelhecimento e com envelhecimento RTFOT foi a N, enquanto a NO foi a mais abundante para o envelhecimento ST.

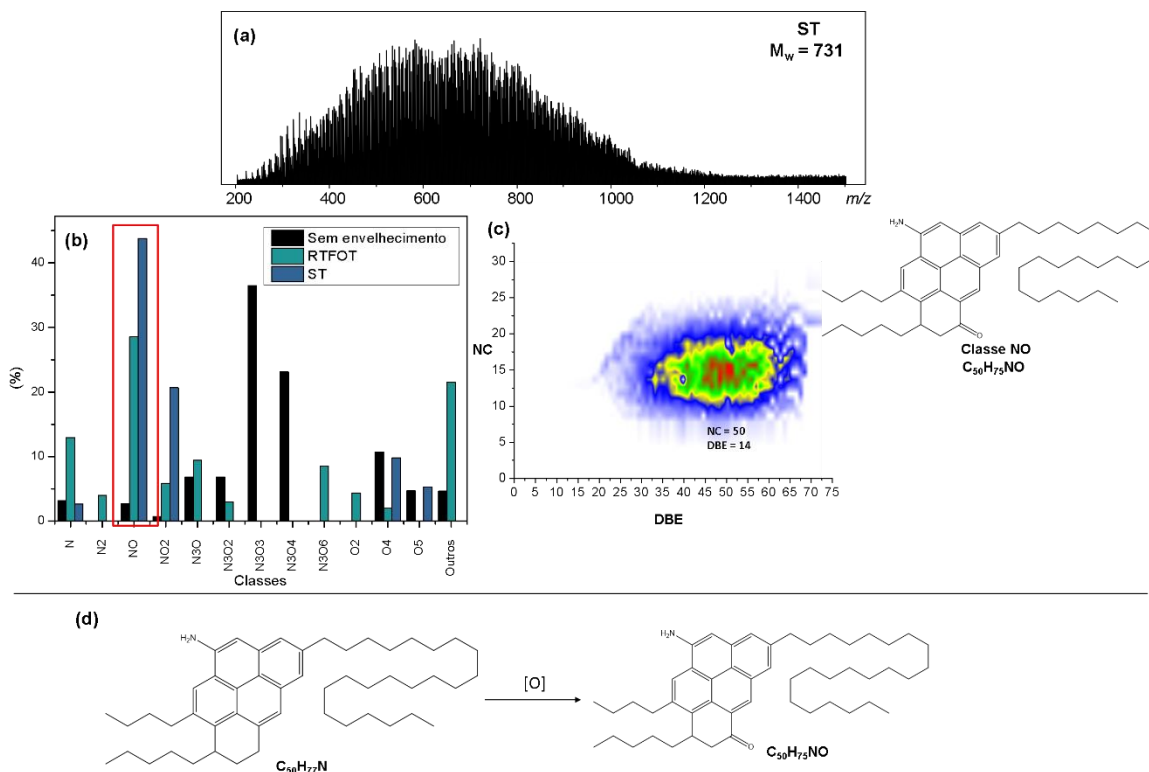


Figura 40. ESI(-)-FT-ICR MS da amostra resinas 1 envelhecida por ST; (b) gráfico de classes; (c)DBExNC da classe mais abundante e (d) proposta de mecanismo de oxidação para a formação da classe mais abundante com DBE e NC mais intensos.

5.2.3.4. ASFALTENOS

O aumento do teor de asfaltenos pode representar um grande indicativo de presença de oxidação de polimerização de outras frações presentes no CAP [44,45,157]. Foi observado variação significativa principalmente em relação ao envelhecimento ST da fração de asfaltenos em ambas amostras de CAP (**Tabela 16**). Para avaliar as variações que ocorreram a nível molecular, foram realizadas análises FTIR e FT-ICR MS dessas frações.

As análises de FTIR mostraram um ligeiro aumento da banda C=O em relação ao envelhecimento ST e no envelhecimento a 140 °C, corroborando com o que foi observado na **Tabela 18**. O aumento da banda C=O do envelhecimento ST pode ser um indicativo de além da possibilidade de oxidação da fração de asfaltenos e também a presença de produtos de oxidação de outras frações que tiveram a sua polaridade alterada [157,159]. O envelhecimento a 140 °C, para ambas as amostras, mostrou uma elevação bastante significativa da banda C=O e uma redução das bandas de estiramento C-H de carbono sp^3 (região 1410-1480 cm^{-1}). Isso pode indicar que houve a degradação e oxidação das cadeias laterais alifáticas dos asfaltenos. Esse

envelhecimento ocorreu de maneira mais agressiva, de forma que as amostras de asfaltenos a 140 °C eram insolúveis nos solventes testados.

Para a análise dos asfaltenos por FT-ICR MS, foi utilizada a fonte de MALDI (+). Para obtenção dos espectros, foram realizados testes na fonte sem uso de matriz (LDI), com a matriz DHB e CHCA com três diferentes proporções amostra/solvente 1:1, 2:1 e 3:1 v/v. A partir da obtenção e processamento dos espectros, foi observado que a matriz DHB na proporção 3:1 amostra/solvente apresentou os melhores resultados (**Figura 41**).

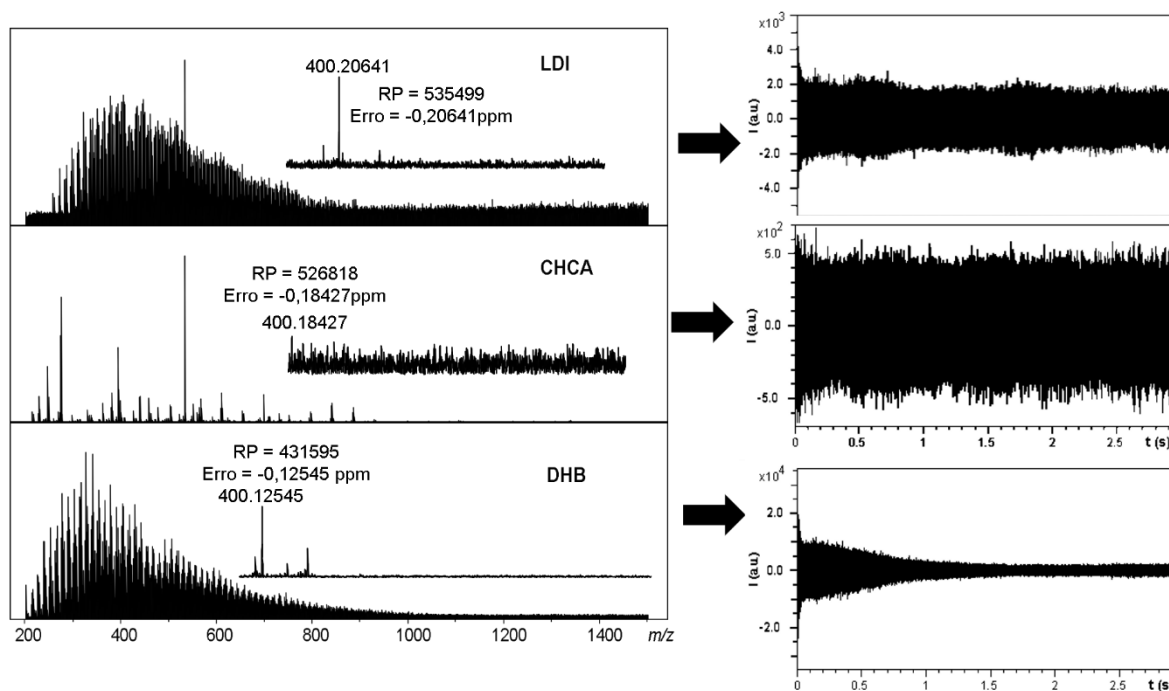


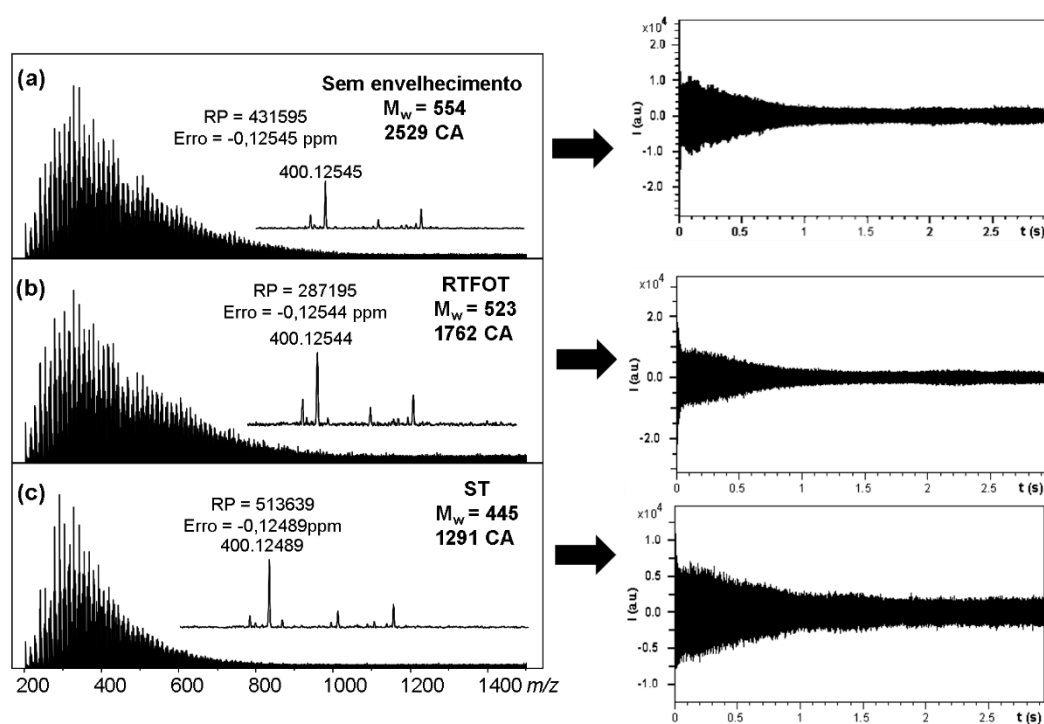
Figura 41. Espectro de MALDI(+)-FT-ICR MS sem adição de matriz (LDI), com as matrizes CHCA e DHB.

A partir das análises por MALDI(+) FT-ICR MS, com poder de resolução (RP) médio de $465006,2 \pm 0,12$ ppm sinal m/z 400 (**Figura 42**) foi possível determinar as classes presentes dos asfaltenos virgens e envelhecidos (**Figura 43**).

As principais classes encontradas na fração de asfaltenos 1 correspondem a HC, N, N_2 , NO e O (**Figura 43-a**). A classe mais abundante apresentada foi a classe N, com teores maiores que 55 %. A classe O foi encontrada somente a partir do envelhecimento ST (**Figura 44**).

A partir da equação da reta, gerada pelas variáveis $\#C$ (eixo X) e DBE (eixo Y), é possível determinar o grau de aromaticidade das classes HC, N e NO dos asfaltenos analisados, sendo observado um aumento da aromaticidade frente a maiores valores do coeficiente angular [27]. Com isso, para as classes HC em ambas as amostras, foi

observado um aumento na aromaticidade para as frações envelhecidas, com maior intensidade no envelhecimento fotoquímico. O aumento da aromaticidade dos compostos de classe HC presentes nas amostras de asfaltenos, pode indicar presença de reações de aromatização, o que pode implicar em uma tendência maior de agregação e influenciar até na viscosidade do cimento asfáltico.



FID

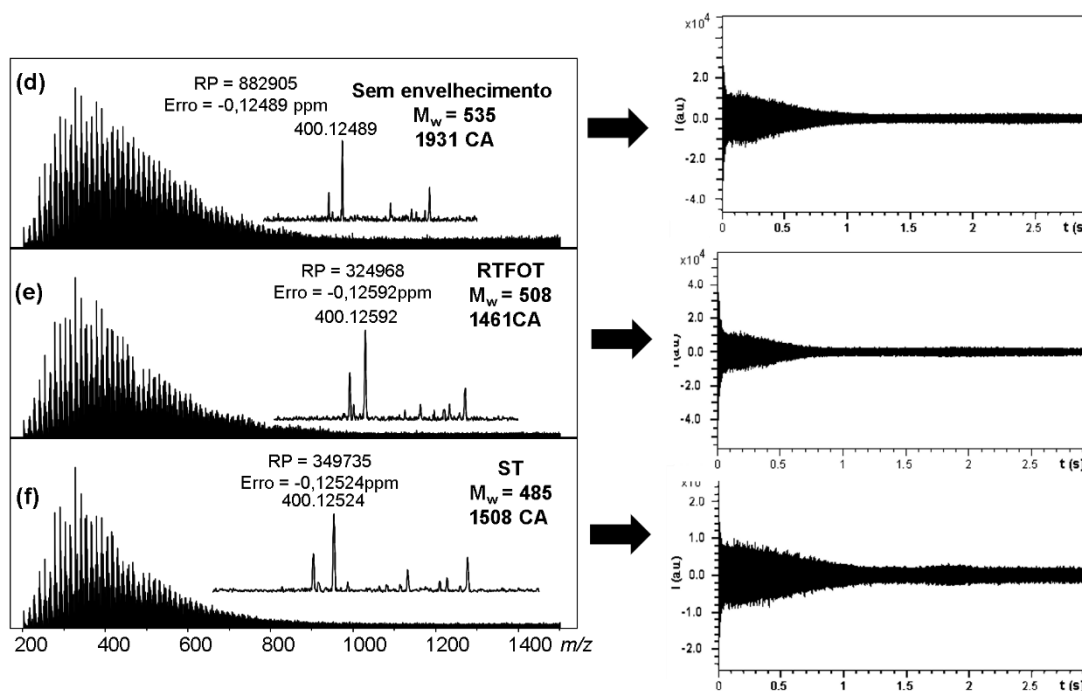


Figura 42. MALDI(=)-FT-ICR MS da amostra de asfaltenos 1 (a) não envelhecido, (b) envelhecido por

RTFOT e (c) ST. MALDI(+)-FT-ICR MS da amostra de asfaltenos 2 (d) não envelhecido, (e) envelhecido por RTFOT e (f) ST.

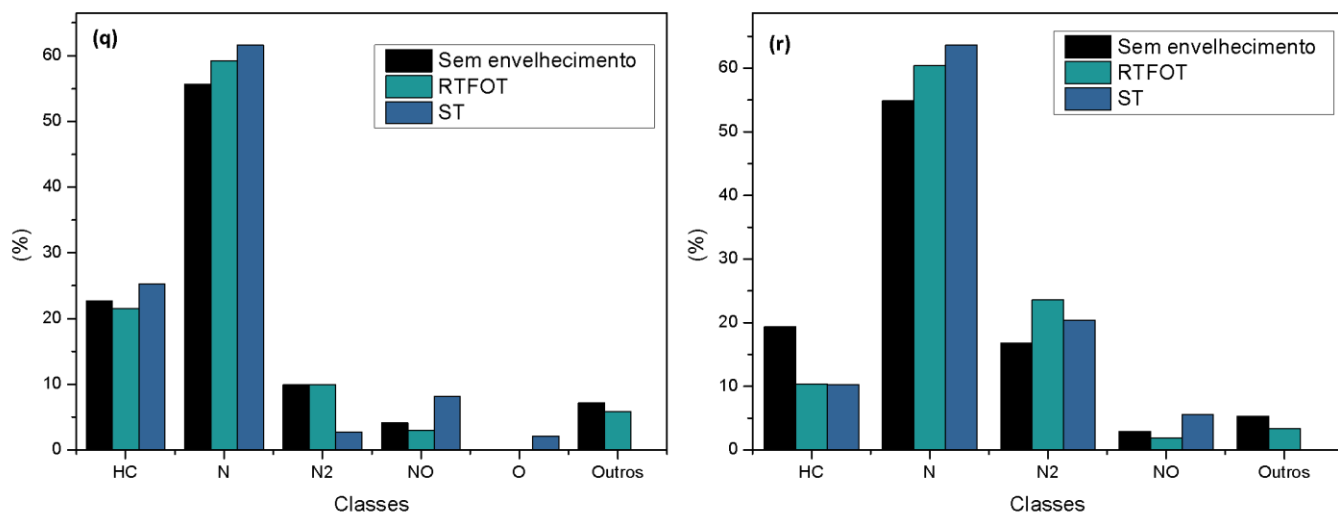


Figura 43. Classes da amostra de asfaltenos 1 (a) ESI(+) e (b) ESI(-) e asfaltenos 2 (c) ESI(+) e (d) ESI(-).

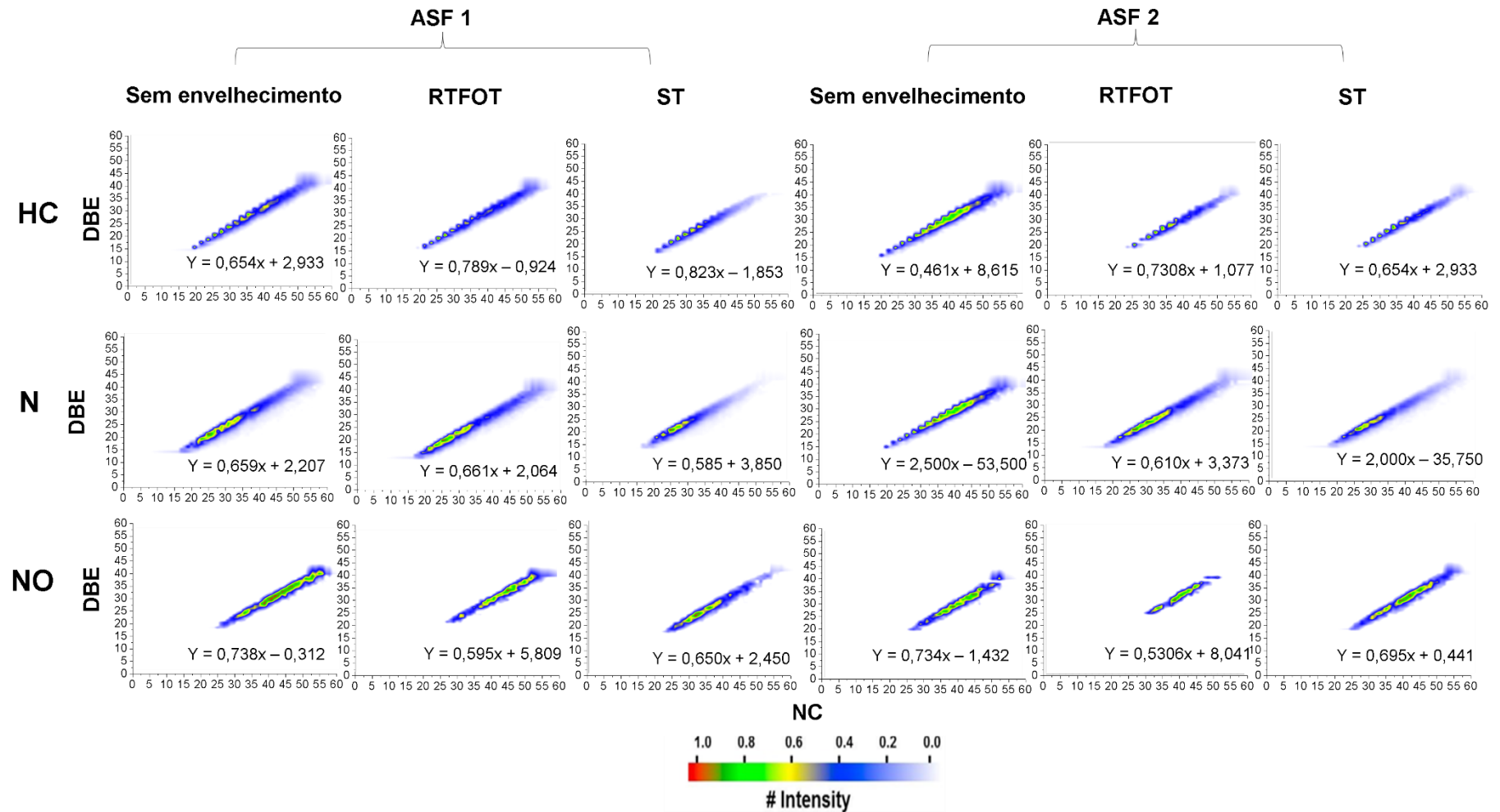


Figura 44. DBExNC das amostras de asfaltenos no modo positivo de ionização.

A classe N apresentou fórmulas moleculares de DBE variando de 13-40 e NC de 16-50, com maior intensidade no DBE 20 e NC 25, sendo atribuído a fórmula molecular $C_{25}H_{13}N$, apresentando relação $H/C = 0,52$. A partir dessas informações obtidas, pode ser atribuída para a classe com maior abundância e valores de DBE e NC com maiores intensidades a arquitetura do tipo continental [157,160] (**Figura 45-c**). Já a classe O, encontrada apenas no envelhecimento ST, apresentou DBE variando de 18-36 e NC 24-46, com maior intensidade no DBE 24 e NC 30, sendo atribuído a fórmula molecular $C_{30}H_{14}O$, com relação $H/C = 0,47$ e arquitetura do tipo continental. No modo positivo, indica a presença de carbonilas de aldeídos e cetonas [157]. A presença da classe O se dá a partir da fotooxidação de espécies da classe HC encontrada nessas análises. A Figura X-e apresenta o mecanismo de reação de formação do composto $C_{30}H_{14}O$ a partir de um composto de classe HC também encontrado na lista de fórmulas moleculares atribuídas.

Os asfaltenos 2 apresentaram as principais classes do tipo HC, N, N_2 e NO (**Figura 43-b**). A classe N apresentou maior abundância, com teores maiores que 54 %, com DBE variando de 13-40 e NC variando de 18-58, com maior intensidade em DBE 25 e NC 33, sendo atribuído a fórmula molecular $C_{33}H_{21}N$, com relação $H/C = 0,64$ e arquitetura do tipo continental (**Figura 44**).

No modo positivo, foi possível determinar a arquitetura das classes mais abundantes e, para o asfaleno 1, foi possível determinar um mecanismo de oxidação de compostos da classe HC. Como foi apresentado um aumento da banda $C=O$ (**Anexo 21-i-j**) com o envelhecimento ST, acredita-se que as carbonilas formadas são referentes a espécies ácidas, que não ionizam no modo positivo de análise. Ainda são necessários mais estudos e testes para melhor ionização das amostras por MALDI no modo negativo e obter outros dados referentes as classes ácidas.

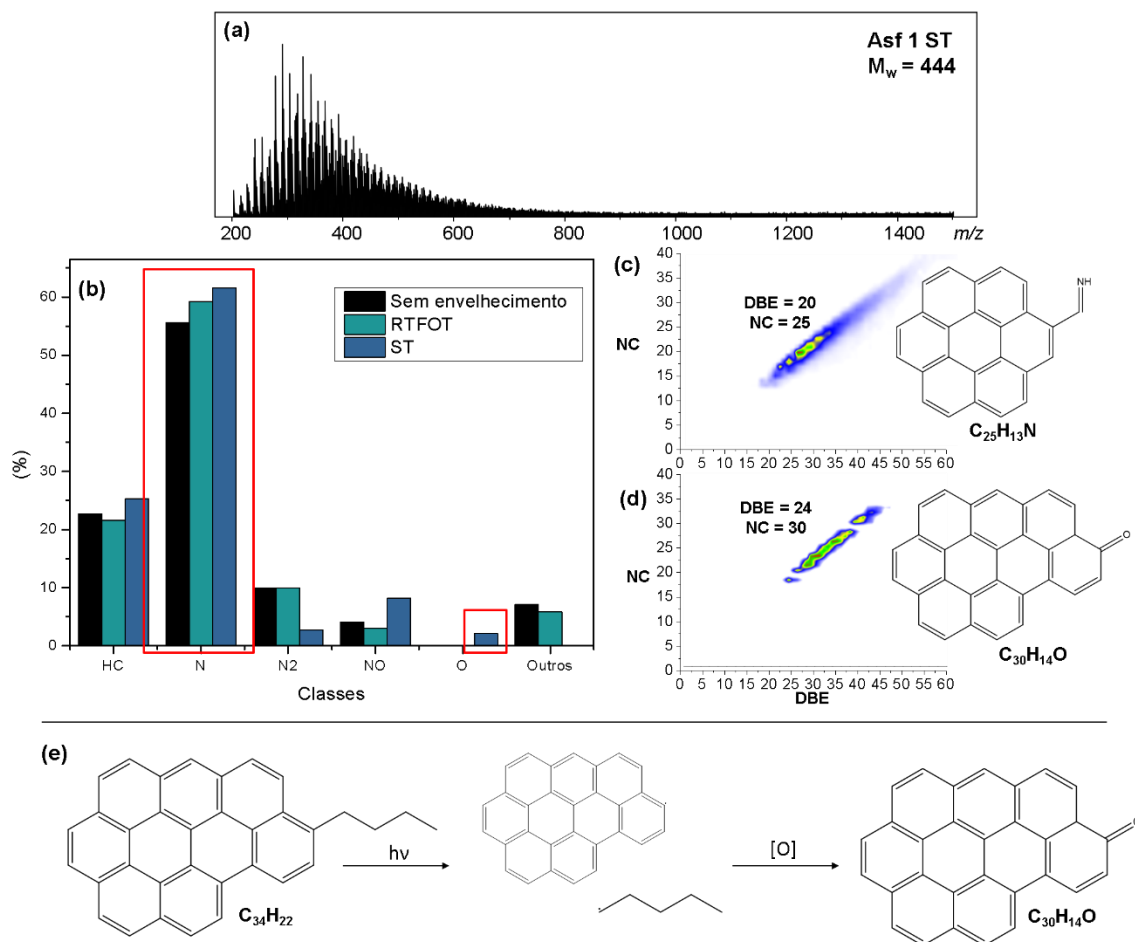


Figura 45. (a) Espectro MALDI(+)-FT-ICR MS da amostra de Asf 1 envelhecida por ST; (b) gráfico de classes dos asfaltenos 1 virgem e envelhecido; (c) DBExNC da classe mais abundante (N); (d) DBExNC da classe O observada somente no envelhecimento ST e (e) mecanismo de formação da classe O com maior intensidade.

5.3. CONCLUSÃO

Com base nas análises realizadas foi possível detectar reações de envelhecimento, destacando a oxidação e, apesar das amostras serem diferentes, ambas seguiram a mesma tendência na formação de produtos.

Todas amostras a 140 °C apresentaram presença de oxidação, com aumento significativo da banda C=O dos espectros de FTIR. Em alguns casos, a oxidação foi extrema de forma que as amostras Aro 1, Res 1 e 2 e Asf 1e 2 não eram solúveis para análises de FT-ICR MS.

Foi possível observar presença de carbonilas de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos nas frações de saturados e aromáticos em todos os envelhecimentos. Contudo, como a banda de C=O foi pequena para o envelhecimento RTFOT e ST, acredita-se que a presença de carbonilas nessas amostras seja muito menor que por meio do envelhecimento a 140 °C.

Na fração de resinas, foi observado aumento da classe NO, podendo ser um indicativo de oxidação de compostos da classe N.

Na fração de asfaltenos foi possível classes semelhantes nas amostras e seus respectivos envelhecimentos. A partir dos processamentos dos espectros de FT-ICR MS, foi possível aferir a arquitetura das classe mais abundante com DBE e NC mais intensos.

Como propostas futuras de trabalho, sugere-se promover a avaliação da reologia e variação das propriedades físico-químicas, como ponto de amolecimento, viscosidade, elasticidade, entre outros. A partir das correlações encontradas das variações das propriedades físico-químicas com os estudos a nível molecular, promover, por quimiometria, modelos de classificação e previsão.

6. CONCLUSÕES GERAIS

O CAP é uma amostra complexa que possui diversos tipo de compostos químicos. Com o envelhecimento a 80 °C das amostras brutas, não foi possível observar mudanças significativas na composição química.

Com o envelhecimento de padrões, notou-se que na temperatura de 140 °C, por 15 dias, 13 de 15 dos padrões de compostos presentes na composição do CAP mostraram variação na composição química, sendo possível propor mecanismos de envelhecimento para essas amostras.

Com o fracionamento de amostras reais de CAP, todas as frações mostraram que o envelhecimento a 140 °C volatilizou e oxidavou compostos presentes em todas as frações e o uso de uma técnica com maior poder de resolução, como a FT-ICR MS permitiu observar presença de compostos oxidados nos envelhecimentos RTFOT e ST.

Com esse estudo, foi possível determinar as reações que ocorrem nas frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de duas amostras diferentes de CAP nos envelhecimentos RTFOT, ST e a 140 °C, de forma que mesmo que as amostras mostrassem diferentes classes, as tendências de oxidação e formação de compostos carbonilados foi semelhante.

7. PROPOSTAS FUTURAS

- Estudar os asfaltenos por MALDI explorando o modo negativo de ionização.
- Promover um estudo da reologia de amostras de CAP e comparar com os resultados obtidos a nível molecular e, através de quimiometria, propor modelos de classificação correlacionando essas informações.
- Realizar o estudo com diferentes metodologias de fracionamento, de classes oxigenadas, nitrogenadas e sulfuradas e avaliar qual delas apresenta maior influência no envelhecimento.
- Promover estudo das eficiência de novas tecnologias de antioxidantes e óleos rejuvenescedores, correlacionando com o estudo a nível molecular dos CAPs avaliados.

8. REFERÊNCIAS

- [1] Bernucci, LB, da Motta, LMG, Ceratti, JAP, Soares, JB. Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2006, 504 p.
- [2] Speight, JG. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4. Ed. Boca Raton/London/New York: CRC Press, 2007. 955 p
- [3] Padham, RK, Leng, Z, Sreeram, A, Xu, X. Compound modification of asphalt with styrene-butadiene-styrene and waste polyethylene terephthalate functionalized additives. Journal of Cleaner Production, 277, 124286, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124286
- [4] Ding, D, Gong, MY, Chen, JY, Sun, YR, Tai, N. Factors influencing static and dynamic rheological properties of cement emulsified asphalt composite binder. Construction and Building Materials, 264, 120257, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120257
- [5] Petersen, JC, Glaser, R. Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited. Road Materials and Pavement Design, 12, 795-819, 2011. DOI: 10.1080/14680629.2011.9713895.
- [6] Sirin, O, Paul, DK, Kassem, E. State of the Art Study on Aging of Asphalt Mixtures and Use of Antioxidant Additives. Advances in Civil Engineering, 2018, 1-18, 2018. DOI: 10.1155/2018/3428961.

- [7] Petersen, JC. A Review of the Fundamentals of the Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. Transportation research circular E-C140. Transportation Research Board: Washington, DC, USA, 2009.
- [8] Fernandez-Gomez, WD, Quintana, HR, Lizcano, FR. A review of asphalt and asphalt mixture aging. *Ingenieria e investigacion*, 33, 5-12, 2013. DOI: 10.15446/ing.investig.
- [9] a, 2015.
- [10] MANNAN, UA. **Effect of recycled asphalt shingles (RAHAN, S.;S) on physical and chemical porpertires of asphalt binders**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências, The Graduate Faculty of The University of Akron, Akron, Estados Unidos, 2012, 100 p.
- [11] RAMOS, CR; SALATHÉ, JE; MARTINHO, FG. **Processo de modificação de cimento asfáltico de petróleo com polímeros**. PI 9300610-1 Brasil de 17 fev. 1993. Coperbo.
- [12] ARAUJO, MFAS; OLIVEIRA, AAS; PASA, VMD; LINS, VFC. Weathering Degradation Effect on Chemical Structure of Asphalt Binder. *International Journal of Pavement Research and Technology*, **8**, 23-28, 2015.
- [13] KASAHARA, Y; SAIKA, Y; UEMURA T. A Study on Heat Deterioration of Asphalt by Thin Film Oven Test (Part 1). *Journal of The Japan Petroleum Institute*, **17**, 478-483, 1974.
- [14] Nascimento, PC, Gobo, LA, Bohrer, D, Carvalho, LM, Cravo, MC, Leite, LFM. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions in asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Separation Science*, 38, 2238-2244, 2015. DOI: 10.1002/jssc.201401231
- [15] WANG, K.; YUAN, Y.; HAN, S.; YANG, Y.. Application of FTIR spectroscopy with solvent-cast film and PLS regression for the quantification of SBS content in modified asphalt. *International Journal of Pavement Engineering*, 1-7, 2017.
- [16]
- [17] Web of Science. Disponível em

<[http://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=6DBzxZB13o24JJLt7qx&preferencesSa ved](http://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=6DBzxZB13o24JJLt7qx&preferencesSaved=)>
Acesso em 17 dez. 2020.

[18] Airey, GD. State Of The Art Report on Ageing Test Methods for Bituminous Pavement Materials. *International Journal of Pavement Engineering*, 4, 165-176, 2003. DOI: 10.10850/1029843042000198568

[19] Lewis, RH, Welborn, JY. Report on the properties of the residues of 50-60 and 85-100 penetration asphalts from oven tests and exposure. *Proc. Assn. of Asphalt Paving Technologists*, 11, 86-157, 1940.

[20] Hveem, FN, Zube, E, Skog, J. Proposed new tests and specifications for paving grade asphalts. *Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists*, 32, 247-327, 1963.

[21] ASTM D1754. (2010). Standard Test Method for Effects of Heat and Air on Asphaltic Materials (Thin-Film Oven Test). American Society for Testing Material.

[22] ASTM D2872. (2012). Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Society for Testing Material.

[23] Edler, AC, Hattingh, MM, Servas, VP, Marais, CP. Use of ageing tests to determine the efficacy of hydrated lime additions to asphalt in retarding its oxidative hardening. *Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists*, 54, 118-139, 1985.

[24] Petersen, JC. A thin film accelerated ageing test for evaluating asphalt oxidative ageing. *Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists*, 58, 220-244, 1989.

[25] Parmegianni, G. Nitrogen rolling thin film oven test.” *Proc., 2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress, Session 2: Development in Bituminous Products and Techniques*, Barcelona, 432-437, 2000.

[26] Pipintakos, G, Ching, HYV, Soenen, H, Sjøvall, P, Muhlic, U, Van Doorslaer, S, Varvieri, A, Van der Bergh, W, Lu, XH. Experimental investigation of the oxidative ageing mechanisms in bitumen. *Construction and Building Materials*, 260, 119702, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119702

[27] Christensen, DW, Anderson, DA. Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements. *Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists*, 61,

67-116, 1992.

[28] Hayton, B, Elliot, RC, Airey, GD, Raynor, CS. Long term ageing of bituminous binders. Proc., Eurobitume Workshop 99, 126, Luxembourg, 1999.

[29] Mirwald, J, Werkovits, S, Camargo, I, Maschauer, D, Hofko, B, Grothe, H. Investigating bitumen long-term-ageing in the laboratory by spectroscopic analysis of the SARA fractions. Construction and Building Materials, 258, 119577, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119577

- [30] Vallergera, BA, Monismith, CL, Granthem, K. A study of some factors influencing the weathering of paving asphalts. Proc., Assn. of Asphalt Paving Technologists, 26, 126-150, 1957.
- [31] Montepara, A, Santagata, E, Tosi, G. Photochemical degradation of pure bitumen by UV radiation. Proc., 1st Eurasphalt & Eurobitume Congress, E&E.5.133, Strasbourg, 1996.
- [32] Bocci, M, Cerni, G. The ultraviolet radiation in short- and long-term aging of bitumen. Proc., 2nd Eurasphalt & Eurobitume Congress, Session 1: Performance Testing and Specifications for Binder and Mixtures, Barcelona, 49-58, 2000.
- [33] Alamdary, YA, Singh, S, Baaj, H. Laboratory simulation of the impact of solar radiation and moisture on long-term age conditioning of asphalt mixes. Road Materials and Pavement Design, 20, S521-S532, 2019.
- [34] Hong, HK, Zhang, HL, Zhang, S. Effect of multi-dimensional nanomaterials on the aging behavior of asphalt by atomic force microscope. Construction and Building Materials, 260, 120389. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120389
- [35] Ali, BF, Soudani, K, Haddadi, S. Effect of waste plastic and crumb rubber on the thermal oxidative aging of modified bitumen. Road Material and Pavement Design, 2020. DOI: 10.1080/14680629.2020.1820893
- [36] Loise, V, Caputo, P, Porto, M, Teltayev, B, Angelico, R, Rossi, CO. Unravelling the role of a green rejuvenator agent in contrasting the aging effect on bitumen: A dynamics rheology, nuclear magnetic relaxometry and self- diffusion study. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 603, 125182, 2020. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125182
- [37] Camargo, IGD, Hofko, B, Mirwald, J, Grothe, H. Effect of Thermal and Oxidative Aging on Asphalt Binders Rheology and Chemical Composition. Materials, 13, 4438, 2020. DOI: 10.3390/ma13194438
- [38] Koyun, A, Buchner, J, Wistuba, MP, Grothe, H. Rheological, spectroscopic and microscopic assessment of asphalt binder ageing. Road Material and Pavement Design, 2020. DOI: 10.1080/14680629.2020.1820891

- [39] Jiang, CJ, Li, BQ, Wang, YJ, Wang, JC. Influence of Ultraviolet Irradiation Quantity on Asphalt Rheological Performance. *Silicate Building Materials – SBM2013*, 599, 2014, 173 p. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.599.173
- [40] Zhang, HL, Chen, ZH, Xu, GQ, Shi, CJ. Evaluation of aging behaviors of asphalt binders through different rheological indices. *Fuel*, 221, 78-88, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.087
- [41] Siddiqui, MN. NMR Finger Printing of Chemical Changes in Asphalt Fractions on Oxidation. *Petroleum Science and Technology*, 27, 2033-2045, 2009. DOI: 10.1080/10916460802668622
- [42] Bell, CA. Summary report on aging of asphalt-aggregate systems. SR-OSU-A-003A-89-2: Corvallis, 1989, 121 p.
- [43] Hu, ZH, Zhang, HS, Wang, SW, Xu, T. Thermal-oxidative aging mechanism of asphalt binder based on isothermal thermal analysis at the SARA level. *Construction and Buildings Materials*, 255, 119349, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119349
- [44] Hu, ZH, Xu, T, Liu, PF, Oeser, M, Wang, HP. Improvements of Developed Graphite Based Composite Anti-Aging Agent on Thermal Aging Properties of Asphalt. *Materials*, 13, 4005, 2020. DOI: 10.3390/ma13184005
- [45] Davis, TC, Petersen, JC. An Adaptation of Inverse Gas-Liquid Chromatography to Asphalt Oxidation Studies. *Analytical Chemistry*, 38, 1938– 1940 1966.
- [46] Petersen, J. C., H. Plancher, and G. Miyake. Chemical Reactivity and Flow Properties of Asphalts Modified by Metal Complex-Induced Reaction with Atmospheric Oxygen. *Proc., Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 32, 1983, pp. 32–60.
- [47] Yen, TF, Chilingarian, GV. *Asphaltenes and asphalts*, 2, Volume 40 B.1st Ed, Elsevier Science:USA, 2000, 644 p.
- [48] Long, Z, You, L, Tang, X, Ma, W, Ding, Y, Xu, F. Analysis of interfacial adhesion properties of nano-silica modified asphalt mixtures using molecular

dynamics simulation. *Construction and Buildings Materials*, 255, 119354, 2020.

DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119354

[49] Porto, CFC, Pinto, FE, Souza, LM, Madeira, NCL, Neto, AC, de Menezes, SMC, Chinelatto Jr, LS, Freitas, CS, Vaz, BG, Lacerda Jr., V, Romão, W. Characterization of organosulfur compounds in asphalt cement samples by ESI(+)FT-ICR MS and ^{13}C NMR spectroscopy. *Fuel*, 256, 115923, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115923

[50] Mill T. The role of hydroaromatics in oxidative aging in asphalt. Preprints of 212th ACS national meeting. 1996. p. 1245–9.

[51] da Silveira, GD, de Carvalho, LM, Montoya, N, Domenech-Carbo, A. Evaluation of aging processes of petroleum asphalt cements by solid state electrochemical monitoring. *Electrochimica Acta*, 270, 461-470, 2018.

[52] Niles, SF, Chacón-Patiño, ML, Putnan, SP, Rodgers, RP, Marshall, AG. Characterization of an Asphalt Binder and Photoproducts by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Reveals Abundant Water-Soluble Hydrocarbons. *Environment Science Technology*, 54, 8830-8836, 2020. DOI: 10.1021/acs.est.0c02263

[53] Wang, YY, Sun, L, Qin, YX. Aging mechanism of SBS modified asphalt based on chemical reaction kinetics. *Construction Building and Materials*, 91, 47-56, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.014

[54] Chacón-Patiño, ML, Niles, SF, Marshall, AG, Hendrickson, CL, Rodgers, RP. Role of Molecular Structure in the Production of Water-Soluble Species by Photo-oxidation of Petroleum. *Environmental Science & Technology*, 54, 9968-9979, 2020. DOI: 10.1021/acs.est.0c01158

[55] Michon, L, Netzel, DA, Hanquet, B, Martin, D, Planche, J. Carbon-13 molecular structure parameters of RTFOT aged asphalts: three proposed mechanisms for aromatization. *Petroleum Science and Technology*, 17, 369-381, 1999. DOI: 10.1080/10916469908949723

- [56] Xu, T, Huang, XM. Study on combustion mechanism of asphalt binder by using TG–FTIR technique. *Fuel*, 89, 2185-2190, 2010. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.012
- [57] Feng, ZG, Yu, JY, Zhang, HL, Kuang, DL, Xue, LH. Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen. *Materials and Structures*, 46, 1123-1132, 2013. DOI: 10.1617/s11527-012-9958-3
- [58] Corbett, LW. Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization. *Anal. Chem.*, 41, 576-579, 1969.
- [59] ASTM D4124-09. (2018). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. American Society for Testing Material.
- [60] NB/SH/T 0509-2010. (2010). Test method for separation of asphalt into four fractions. China Petroleum & Chemical Corporation Research Institute of Petroleum.
- [61] Xu, M, Z, Y. Thermal-oxidative aging mechanism of asphalt binder based on isothermal thermal analysis at the SARA level. *Construction and Building Materials*, 255, 119349, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119349
- [62] da Silveira, GD, Hoinacki, CK, Goularte, RB, do Nascimento, PC, Bohrer, D, Cravo, M, Leite, LFM, de Carvalho, LM. A cleanup method using solid phase extraction for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. *Fuel*, 202, 206-215, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.020
- [63] Green, JB, Yu, SKT, Pearson, CD, Reynolds, JW. Analysis of Sulfur Compound Types in Asphalt. *Energy Fuels*, 7, 119-126, 1993. DOI: 10.1021/ef00037a019
- [64] Nascimento, PC, Gobo, LA, Bohrer, D, de Carvalho, LM, Cravo, MCC, Leite, LFM. Determination of oxygen and nitrogen derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in fractions of asphalt mixtures using liquid chromatography coupled to mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *J Sep Sci*. 38, 4055-4062, 2015. DOI: 10.1002/jssc.201500893

- [65] Boczkaj, G, Przyjazny, A, Kaminski, M. Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens. *Chemosphere*, 107, 23-30, 2014.
- [66] Stewart, JE. Infrared Spectra of Chromatographically Fractionated Asphalts. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 58, 2759, 1957.
- [67] Ferris, SW, Black, EP, Clelland, JB. Aromatic structure in asphalt fractions. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 6, 127-132, 1967. DOI: 10.1021/i360022a011
- [68] Payzant, JD, Mojelski, TW, Strausz, OP. Improved methods for the selective isolation of the sulfide and thiophenic classes of compounds from petroleum. *Energy Fuels*, 3, 449-454, 1989. DOI: 10.1021/ef00016a004
- [69] Lobodin, VV, Robbins, WK, Lu, J, Rodgers, RP. Separation and Characterization of Reactive and Non-Reactive Sulfur in Petroleum and Its Fractions, Characterization of organosulfur compounds in asphalt cement samples by ESI(+)FT-ICR MS and ¹³C NMR spectroscopy. *Energy Fuel*, 29, 6177-6186, 2015. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00780
- [70] Dittmar, T, Koch, B, Hertkorn, N, Kattner, G. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *L&O Methods*, 6, 230-235, 2008. DOI: 10.4319/lom.2008.6.230
- [71] Yamamoto, M. Fractionation of azaarenes during oil migration. *Organic Geochemistry*, 19, 389-402, 1992. DOI: 10.1016/0146-6380(92)90007-K
- [72] Nishioka, M, Campbell, RM, Raymond, W, West, PA, Smith, GM, Booth, ML, Lee, HK, Castle, RN. Determination of aminodibenzothiophenes in a coal liquid. *Analytical Chemistry*, 57, 2211-2215, 1985. DOI: 10.1021/ac00286a017
- [73] Snyder, LR. Nitrogen and oxygen compound types in petroleum. Total analysis of a 400-700.deg. distillate from a California crude oil. *Analytical Chemistry*, 41, 314-323, 1969. DOI: 10.1021/ac60271a002
- [74] Briker, Y, Ring, Z, Iacchelli, A, McLean, N. Miniaturized method for separation and quantification of nitrogen species in petroleum distillates. *Fuel*, 82, 1621-1631, 2003. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00119-4

- [75] Green, JB, Yu, SKT, Pearson, CD, Reynolds, JW. Analysis of Sulfur Compound Types in Asphalt. *Energy Fuels*, 7, 119-126, 1993. DOI: 10.1021/ef00037a019
- [76] Beitchman, BD. Infrared Spectra of Asphalts. *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem.*, 63, 189-193, 1959. DOI: 10.6028/jres.063A.014
- [77] Campbell, PG, Wright, JR. Infrared Spectra of Asphalts: Some Aspects of the Changes Caused by Photooxidation. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation*, 68, 115-123, 1964.
- [78] Petersen, JC, Plancher, H. Quantitative Determination of Carboxylic Acids by Selective Chemical Reactions and Differential Infrared Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 53, 786–789, 1981.
- [79] Jiao, W, Sha, A, Zhuangzhuang, L, Li, W, Jiang, W, Qin, W, Hu, Y. Study on thermal properties of steel slag asphalt concrete for snow-melting pavement. *Journal of Cleaner Production*, 277, 123574, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123574
- [80] Padhan, RK, Leng, Z, Sreeram, A, Xu, X. Compound modification of asphalt with styrene-butadiene-styrene and waste polyethylene terephthalate functionalized additives. *Journal of Cleaner Production*, 277, 124286, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124286
- [81] Ding, H, Hesp, SAM. Variable-temperature Fourier-transform infrared spectroscopy study of wax precipitation and melting in Canadian and Venezuelan asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 264, 120212, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120212
- [82] Hou, X, Liang, B, Xiao, F, Wang, J, Wang, T. Characterizing asphalt aging behaviors and rheological properties based on spectrophotometry. *Construction and Building Materials*, 256, 119401, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119401
- [83] Ahmad, T, Ahmad, N, Jamal, M, Badin, G, Suleman, M. Investigation into possibility of rejuvenating aged asphalt binder using mustard oil. *International Journal of Pavement Engineering*, 2020. DOI: 10.1080/10298436.2020.1823388

- [84] Hung, A, Fini, EH. Surface Morphology and Chemical Mapping of UV-Aged Thin Films of Bitumen. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 8, 11764-11771, 2020.
DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03877
- [85] Mirwald,J, Werkovits, S, Camargo, I, Maschauer, D, Hofko, B, Grothe. Understanding bitumen ageing by investigation of its polarity fractions. *Construction and Building Materials*, 250, 118809, 2020.
- [86] Arafat, S, Noor, L, Waisiuddin, NM, Salomon, D. Development of a Test Method to Measure RAP Percentage in Asphalt Mixes in the Field Using a Handheld FT-IR Spectrometer. *American Society of Civil Engineers*, 32, 2020.
DOI: 10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0003442
- [87] Wang, R, Xiong, Y, Yue, M, Hao, M, Yue, J. Investigating the effectiveness of carbon nanomaterials on asphalt binders from hot storage stability, thermodynamics, and mechanism perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 276, 124180, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124180
- [88] Barghabany, P, Cao, W, Mohammad, LN. Relationships among Chemistry, Rheology, and Fracture/Fatigue Performance of Recovered Asphalt Binders and Asphalt Mixtures Containing Reclaimed Asphalt Pavement. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2020. DOI: 10.1177/0361198120938779
- [89] Peng, C, Huang, S, You, Z, Xu, F, You, L, Ouyang, H, Li, T, Guo, C, Ma, H, Chen, P, Dai, J. Effect of a lignin-based polyurethane on adhesion properties of asphalt binder during UV aging process. *Construction and Building Materials*, 247, 118547, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118547
- [90] Tarar, MA, Khan, AH, ur Rehman, Z, Qamar, S, Akhtar, MN. Compatibility of sunflower oil with asphalt binders: a way toward materials derived from renewable resources. *Materials and Structures*, 53, 2020. DOI: 10.1617/s11527-020-01506-8
- [91] Yan, K, Peng, Y, You, L. Use of tung oil as a rejuvenating agent in aged asphalt: Laboratory evaluations. *Construction and Building Materials*, 239, 117783, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117783

- [92] Meng, F, Ma, S, Muhammad, Y, Li, J, Shibzada, M, Chi, F. Analysis of Virgin Asphalt Brands via the Integrated Application of FTIR and Gel Permeation Chromatography. *Arabian of Journal for Science and Engineering*, 45, 7999- 8099, 2020. DOI: 10.1007/s13369-020-04539-x
- [93] Ramsey, JW, McDonald, FR, Petersen JC. Structural study of asphalts by nuclear magnetic resonance. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 6, 231-236, 1967. DOI: doi.org/10.1021/i360024a007
- [94] Yusuf, A, Al-Farkh, NR, El-Rayers, FH, Al-Hajjar, Al-Zaid, KA. Studies on Kuwait Crudes. II. Structural Analysis of Asphalts and Their Fractions by NuclearMagnetic Resonance. *Applied Spectroscopy*, 1, 1979. DOI: 10.1366/0003702794925660
- [95] Michon,L, Martin, D, Planche, J, Hanquet, B. Estimation of average structural parameters of bitumens by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*,76, 9-15, 1997. DOI: 10.1016/S0016-2361(96)00184-6
- [96] Cardozo, FB, Moreno, EA, Trujillo, CA. Structural Characterization of Unfractionated Asphalts by ^1H NMR and ^{13}C NMR. *Energy Fuels*, 30, 2729-2740,2016. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02941
- [97] Menapace, I, Masad, E, Papavassiliou, G, Kassem, E. Evaluation of ageingin asphalt cores using low-field nuclear magnetic resonance. *International Journal of Pavement Engineering*, 17, 847-860, 2015. DOI: 10.1080/10298436.2015.1019503
- [98] Sun, DQ, Yu, F, Li, LH, Lin, TB, Zhu, XY. Effect of chemical composition and structure of asphalt binders on self-healing. *Construction and Buildings Materials*,133, 495-501, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.082
- [99] Wang, Y, Yuan, Q, Deng, D, Ye, T, Fang, L. Measuring the pore structure of cement asphalt mortar by nuclear magnetic resonance. *Construction and Buildings Materials*, 137, 450-458, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.109
- [100] Menapace, I, d'Euridyce, MN, Galvosas, P, Hunter, MW, Sirin, O, Masad, E. Aging evaluation of asphalt samples with Low Field Nuclear Magnetic Resonance. *Materials Characterization*, 128, 165-175, 2017. DOI:

10.1016/j.matchar.2017.01.029

[101] Jaimes, LM, Santos, NS, Molina, DV. Study of Vacuum Residues and Their Transformation to Asphalts for the Pavement Industry by Nuclear Magnetic Resonance and Chemometric Methods. *Energy Fuels*, 33,1682-1692, 2019. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b04086

[102] Blumich, B, Teymouri, Y, Clark, R. NMR on the Road: Non-destructive Characterization of theCrumb-Rubber Fraction in Asphalt. *Applied Magnetic Resonance*, 50, 497-509, 2019. DOI: 10.1007/s00723-018-1097-8

[103] Jaimes, LM, Santos, NS, Molina, DV. Prediction of the Penetration Grade and Softening Point of Vacuum Residues and Asphalts by Nuclear Magnetic Resonance and Chemometric Methods. *Energy Fuels*, 33, 6264-6272, 2019.DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01120

[104] Mansour, AS, Ghaly, NF, Ediddamony, A, Nessim, M, Mohamed, MG. Improving the Aging Effect of Bitumen and SBS Modified Bitumen by Using Newly Prepared Antioxidants. *Egyptian Journal Chemistry*, 63, 2213-2223, 2020.

[105] Caputo, P, Shaikhah, D, Porto, M, Loise, V, de Santo, MP, Rossi,CO. NMR Diffusiometry Spectroscopy, a Novel Technique for Monitoring the Micro- Modifications in Bitumen Ageing. *Applied Sciences*, 10, 5409, 2020. DOI: doi.org/10.3390/app10165409

[106] Lushinga, N, Cao, L, Dong, Z, Assogba, CO. Improving Storage Stability and Physicochemical Performance of Styrene-Butadiene-Styrene Asphalt BinderModified with Nanosilica. *Sustainability*, 12, 8968, 2020. DOI: 10.3390/su12218968

[107] Lentini, JJ. Differentiation of asphalt and smoke condensates from liquid petroleum distillates using GC/MS. *Journal of Forensic Sciences*, 43, 97-113, 1998.

[108] Wang, J, Lewis, DM, Castranova, V, Frazer, DG, Goldsmith, T, Tomblyn, S, Simpson, J, Stone, S, Afshari, A, Siegel, PD. Characterization of asphalt fume composition under simulated road paving conditions by GC/MS and microflow

LC/quadrupole time-of-flight MS, *Analytical Chemistry*, 73, 3691-3700, 2001.

DOI: 10.1021/ac010334m

[109] Kaplan, IR, Lu, ST, Alimi, HM, MacMurphey, J. Fingerprinting of High Boiling Hydrocarbon Fuels, Asphalts and Lubricants, *Environmental Forensics*, 2, 231-248, 2001. DOI: 10.1080/15275920127946

[110] Wang, JJ, Frazer, DG, Law, B, Lewis DM. Identification and quantification of urinary benzo[a] pyrene and its metabolites from asphalt fume exposed mice by microflow LC coupled to hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry.

Analyst, 128, 864-870, 2003. DOI: 10.1039/b302617p

[111] Lange, CR, Stroup-Gardiner, M. Quantification of potentially odorous volatile organic compounds from asphalt binders using head-space gas chromatography. *Journal of Testing and Evaluation*, 33, 101-109, 2005.

[112] Hesp, SAM, Iliuta, S, Shirokoff, JW. Reversible aging in asphalt binders.

Energy & Fuels, 21, 1112-1121, 2007. DOI: 10.1021/ef060463b

[113] Xia, W, Xu, T. Thermal Characteristics, Kinetic Models, and Volatile Constituents during the Energy Conversion of Bituminous SARA Fractions in Air.

ACS Omega, 5, 20831-20841, 2020. DOI: 10.1021/acsomega.0c02023

[114] Yang, D, Yang, C, Xie, J, Wu, S, Ye, Q, Hu, R. Combusting behavior and pyrolysis products evaluation of SARA components separated from bitumen.

Construction and Building Materials, 244, 118401, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118401

[115] Wang, W, Jia, M, Jiang, W, Lou, B, Jiao, W, Yuan, D, Li, X, Liu, Z. High temperature property and modification mechanism of asphalt containing waste engine oil bottom.

Construction and Building Materials, 261, 119977, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119977

[116] Espinoza, J, Medina, C, Calabi-Floody, A, Sánchez-Alonso, E, Valdés, G, Quiroz, A. Evaluation of Reductions in Fume Emissions (VOCs and SVOCs) from Warm Mix Asphalt Incorporating Natural Zeolite and Reclaimed Asphalt Pavement for Sustainable Pavements.

Sustainability, 12, 9546, 2020. DOI: 10.3390/su12229546

- [117] Wang, F, Li, N, Hoff, I, Wu, S, Li, J, Barbieri, DM, Zhang, L. Characteristics of VOCs generated during production and construction of an asphalt pavement. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 87, 102517, 2020. DOI: 10.1016/j.trd.2020.102517
- [118] Neumann, A, Kafer, U, Groger, T, Wilharm, T, Zimmermann, R, Ruger, CP. Investigation of Aging Processes in Bitumen at the Molecular Level with High-Resolution Fourier-Transform Ion Cyclotron Mass Spectrometry and Two-Dimensional Gas Chromatography Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, 34, 10641-10654, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01242
- [119] Departamento da Indústria da Construção. **Estudo da cadeia produtiva do asfalto: diagnóstico de problemas e proposições de aprimoramento**. São Paulo: FIESP, 2009, 70 p.
- [120] Bernucci LB, Motta LMG, Ceratti JA. **Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiros**. Rio de Janeiro: Gráfica Imprinta, 496 p. 2010.
- [121] ZHANG, F.; HU, C. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts. *Construction and Building Materials*, **76**, 330–342, 2015.
- [122] CERATTI, JAP.; BERNUCCI, LB.; SOARES, JB.. **Utilização de Ligantes Asfálticos em Serviços de Pavimentação**. Rio de Janeiro: Adeb
- [123] COUTINHO, MC. **"Estudo dos Efeitos da Irradiação Solar no Rendimento Quântico da Fluorescência de Petróleo"**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.
- [124] ASTM 5622 (2017). Standard Test Methods for Determination of Total Oxygen in Gasoline and Methanol Fuels by Reductive Pyrolysis. American Society for Testing Material.
- [125] HASSAN, M. U.; BUKHARI, A.; ALI, M. F.. Structural Characterization of Saudi Arabian Medium Crude Oil by N.M.R. Spectroscopy. *Fuel*, 64, 839-841, 1985.
- [126] POVEDA, J. C.; MOLINA, D. R.. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84, 1-7, 2012
- [127] Roberts, FL, Kandhal, OS, Brown, ER, Lee, DY, Kennedy, TW. Hot Mix Asphalt

Materials, Mixture Design, and Construction, National Asphalt Pavement Association, Research and Education Foundation, Lanham, MD, USA, 1996

[126] Xiao, Y, Yan, B, Zhang, X, Chang, X, Li, M. Study the diffusion characteristics of rejuvenator oil in aged asphalt binder by image thresholding and GC–MS tracer analysis. *Construction and Building Materials*, 249, 118782, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118782

[121] Kuang, D, Liu, W, Xiao, Y, Wan, M, Yang, L, Chen, H. Study on the rejuvenating mechanism in aged asphalt binder with mono-component modified rejuvenators. *Construction and Building Materials*, 223, 986-993, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.330

[122] Zhang, R, You, Z, Wang, H, Chen, X, Si, C, Peng, C. Using bio-based rejuvenator derived from waste wood to recycle old asphalt. *Construction and Building Materials*, 189, 568-575, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.201

[123] Siddiqui, MN. NMR Finger Printing of Chemical Changes in Asphalt Fractions on Oxidation. *Petroleum Science and Technology*, 27, 2033-2045, 2009. DOI: 10.1080/10916460802668622

[124] He, L, Li, G, Lv, S, Gao, J, Kowalski, KJ, Valentin, J, Alexiadis, A. Self-healing behavior of asphalt system based on molecular dynamics simulation. *Construction and Building Materials*, 254, 119225, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119225

[125] Ferreira, PS, Madeira, NCL, Folli, GS, Romão, W, Filgueiras, PR, Kuster, RM. SAP fractions from light, medium and heavy oils: Correlation between chemical profile and stationary phases. *Fuel*, 274, 177866, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117866

[126] Vanini, G, Barra, TA, Souza, LM, Madeira, NCL, Gomes, AO, Romão, W, Azevedo, DA. Characterization of nonvolatile polar compounds from Brazilian oils by electrospray ionization with FT-ICR MS and Orbitrap-MS. *Fuel*, 282, 118790, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118790>

[127] da Silva, JC, Pinto, FE, Souza, LM, Loh, W, Lucas, EF. Chemical Characterization and Interfacial Activity of Molecules Isolated from Brazilian Oils by Adsorption onto Wet Silica Particles. *Energy Fuels*, 34, 13552-13565, 2020. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01781

[128] Souza, LM, Silva, SRC, Filgueiras, PR, dos Santos, FD, Vasconcelos, GA, Lacerda Jr., V, Vaz, BG, Romão, W. Study of the Effect of Inhibitors Solutions on the Chemical Composition of Waxes by Rheology Tests and High Resolution Mass

Spectrometry. J. Braz. Chem. Soc., 31, 627-637, 2020. DOI: 10.21577/0103-5053.20190221

[129] Barros, EV, Dias, HP, Pinto, FE, Gomes, AO, Mouras, RP, Cunha Neto, A, Freitas, JCC, Aquije, GMFV, Vaz, BG, Romão, W. Characterization of Naphthenic Acids in Thermally Degraded Petroleum by ESI(-)-FT-ICR MS and ¹H NMR after Solid-Phase Extraction and Liquid/Liquid Extraction. Energy Fuels, 32, 2878-2888, 2018. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03099

[130] Pinto, FE, Silva, CFPM, Tose, LV, Figueiredo, MAG, Souza, WC, Vaz, BG, Romão, W. Evaluation of Adsorbent Materials for the Removal of Nitrogen Compounds in Vacuum Gas Oil by Positive and Negative Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels, 31, 3454-3464, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02566

[131] Folli, GS, Souza, LM, Araujo, BQ, Romão, W, Filgueiras, PR. Estimating the intermediate precision in petroleum analysis by (±)electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY, 1, 1-11, 2020. DOI: 10.1002/rcm.8861

[132] Langhals, H. Ismael R; Yuruk, O. Persistent Fluorescence of Perylene Dyes by Steric Inhibition of Aggregation. Tetrahedron, 56, 5435-5441, 2000. DOI: 10.1016/S0040-4020(00)00452-X

[133] Boyd, RD; Kenwright AM; Badyal JPS. Structure and oxidative plasma degradation of hexatriacontane crystals. Acta Polymer, 49, 129-132, 1997. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4044(199802)49:2/3<129::AID-APOL129>3.0.CO;2-D

[134] Laskin, A, Lifshitz, A. Isomerization and Decomposition of Indole. Experimental Results and Kinetic Modeling. J. Phys. Chem., 101, 7787-7781, 1997. DOI: 10.1021/jp971769+

[135] Sakamura, S, Obata, Y. The Photochemical Reaction Products of Indole in Sunlight. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 20, 80-83, 1956. DOI: 10.1080/03758397.1956.10857309

[136] Linhares, M, Rebelo, SLH, Simões, MMQ, Silva, AMS, Neves, MGPMS, Cavaleiro, JAS, Freire, C. Biomimetic oxidation of indole by Mn(III)porphyrins. Applied Catalysis A: General, 470, 427-433, 2014. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.11.023

[137] Raduovic, NS, Blagojevic, PD, Skropeta, D. Average Mass Scan of the Total Ion Chromatogram versus Percentage Chemical Composition in Multivariate Statistical Comparison of Complex Volatile Mixtures. J. Braz. Chem. Soc., 12, 2319-2326, 2010.

DOI: 10.1590/S0103-50532010001200020

- [138] Powers, JC. The Mass Spectrometry of Simple Indoles. *The Journal of Organic Chemistry*, 33, 2044-2050, 1968. DOI: 10.1021/jo01269a072
- [139] Sanchez, NM, de Klerk, A. Autoxidation of aromatics. *Applied Petrochemical Research*, 8, 55-78, 2018. DOI: 10.1007/s13203-018-0199-4
- [140] Anslyn, EV, Dougherty, DA. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books, 2004, 1079 p.
- [141] Gua, F, Soma, LR, Luo, Y, Uboh, CE, Peterman, S. Collision-Induced Dissociation Pathways of Anabolic Steroids by Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *J Am Soc Mass Spectrom*, 17, 477-489, 2006. DOI: 10.1021/jasms.8b02641
- [142] Silverstein, RM, Webster, FX, Kiemle, DJ, Bryce, DL. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8th Edition. Wiley: New York, USA, 2014, 464 p.
- [143] Lozano, DC, Chacón-Patiño, ML, Gomez-Escudero, A, Barrow, MP "Chapter 32 | Mass Spectrometry in the Petroleum Industry," in *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*, 2nd Edition, ed. G. Totten, R. Shah, and D. Forester (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2019), 1151-1169. DOI: 10.1520/MNL3720160029
- [144] Zhao, Y, Guo, Q, Li, X, Wang, Q, Ma, D. Influence of the linkage mode and D/A ratio of carbazole/oxadiazole based host materials on phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Luminescence*, 188, 612-619, 2017. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.05.026
- [145] Vasiliou, AK, Anderson, DE, Cowell TW, Kong, J, Melhado, WF, Phillips, MD, Whiteman, JC. Thermal Decomposition Mechanism for Ethanethiol. *The Journal of Physical Chemistry*, 121, 4953-4960, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b02629
- [146] Hoyle, CE, Lee, TY, Roper, T. Thiol–Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 5301–5338, 2004. DOI: 10.1002/pola.20366
- [147] Sehon, AH, Darwent, BB. The Thermal Decomposition of Mercaptans. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4806-4810, 1954. DOI: 10.1021/ja01648a011
- [148] de Carvalho, LM, do Nascimento, PC, Bohrer, D, Claussen, LE, Ferraz, L, Grassman, C, Braibante, HTS, Dias, D, Cravo, M, Leite, LFM. Distribution of Total Sulfur in Acidic, Basic, and Neutral Fractions on Brazilian Asphalt Cements and Its Relationship to the Aging Process. *Energy Fuels*, 29, 1461-1437, 2015. DOI:

10.1021/ef5025643

[149] Vasiliou, AK, Hu, H, Cowell, TW, Whitman, JC, Poterfield, J, Parish, CA. Modeling Oil Shale Pyrolysis: High-Temperature Unimolecular Decomposition Pathways for Thiophene. *The Journal of Physical Chemistry*, **121**, 7655-7666, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b07582

[150] Tang, W, Sheng, H, Jin, C, Riedeman, J, Kenttamaa, HI. Characterization of aromatic organosulfur model compounds relevant to fossil fuels by using atmospheric pressure chemical ionization with CS₂ and high-resolution tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **30**, 953–962, 2016. DOI: 10.1002/rcm.7498

[151] Read, J, Whiteoak, D. *The Shell Bitumen Handbook*. 5th edition. Defaut Book series, 2003, 445 p.

[152] [45] Popczun, N, Breuer, L, Wucher, A, Winograd, N. On the SIMS Ionization Probability of Organic Molecules. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **28**, 1182-1191, 2017. DOI: 10.1007/s13361-017-1624-0

[153] Jjunju, FPM, Maher, S, Li, A, Badu-Tawiah, AK, Taylor, S, Cooks, RG. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Coupled to a Portable Mass Spectrometer. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **26**, 271-280, 2015. DOI: 10.1007/s13361-014-1029-2

[154] Costa, C. A. S.; Mantelli, M. B. H.; Milanese, F. H.; da Silva, A. K.; Rucker, C.; Furlan, L. T. Experimental and numerical study of an asphalt storage tank in a reduced scale. *Applied Thermal Engineering*, **2013**, 101-109. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.02.043

[155] Bernadelli, EA, Souza, T, Mafrá, M, Maliska, AM, Belmonte, T, Klein, AM. Modification of Stearic Acid in Ar and Ar-O₂ Pulsed DC Discharge. *Materials Research*, **14**, 519-523, 2011. DOI: DDOI:10.1590/S1516-14392011005000068

[156] Oliveira, ES, Neto, AC, Lacerda Jr, V, Castro, EVR, Menezes, SMC. Study of Brazilian Asphaltene Aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel*, **117**, 14, 6–151, 2014.

[157] Glattke, TJ, Chacón-Patiño, ML, Marshall, AG, Rodgers, RP. Molecular Characterization of Photochemically Produced Asphaltenes via Photooxidation of Deasphalted Crude Oils. *Energy Fuels*, **32**, 14419-14428, 2020.

[158] Madeira, NCL, Ferreira, PS, Allochio Filho, JF, Chinelatto Jr. S, Cravo, MCC, Martins, AT, Lacerda Jr., V, Romão, W. Study of Thermal Aging of Model Compounds

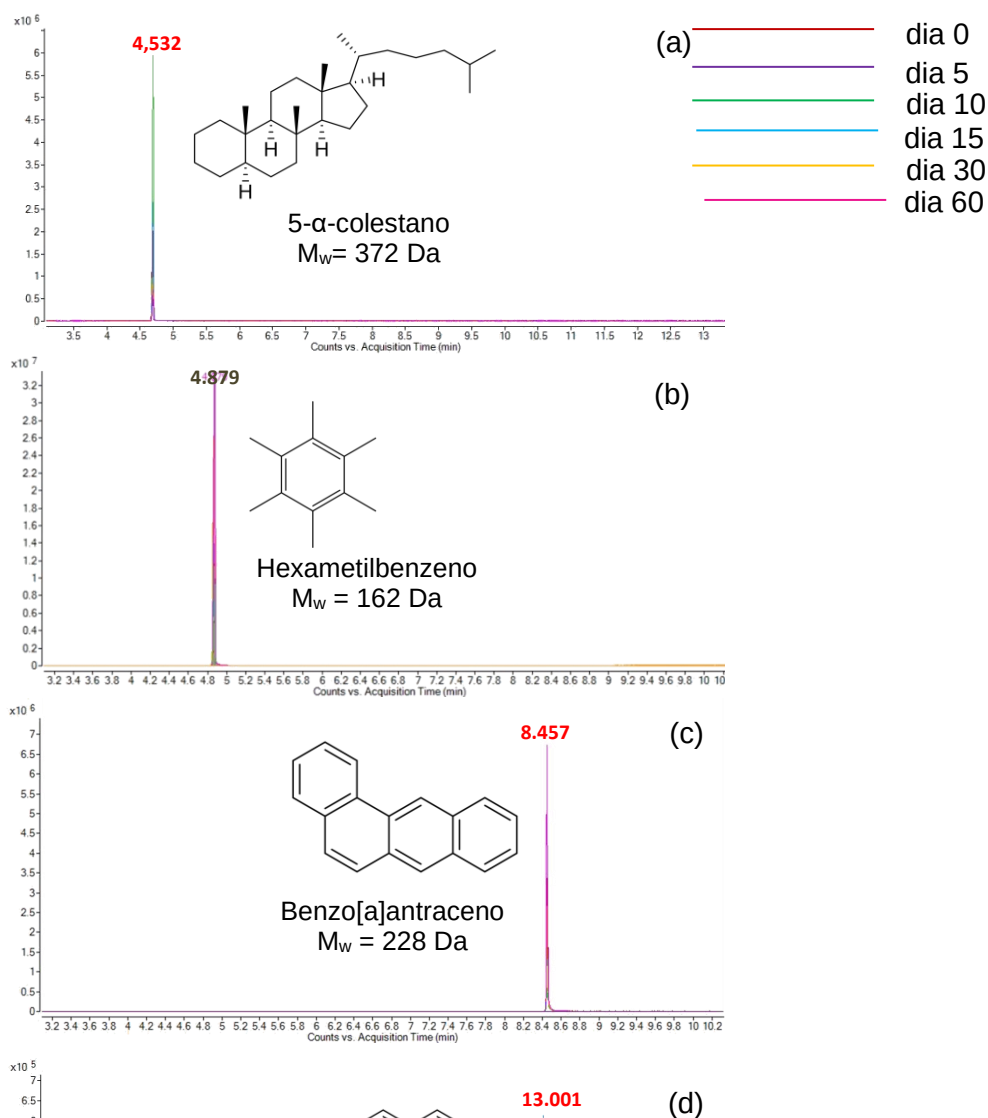
Present in Asphalt Cement by GC/MS, ESI-MS, NMR, and FTIR. *Energy Fuels*, **35**, 14553-14568, 2021.

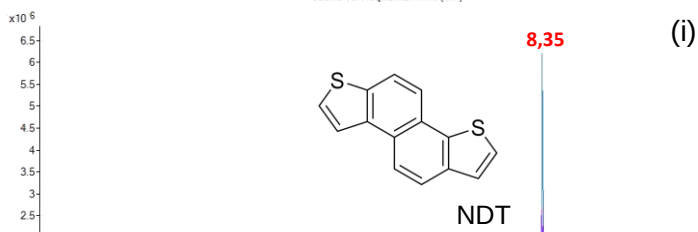
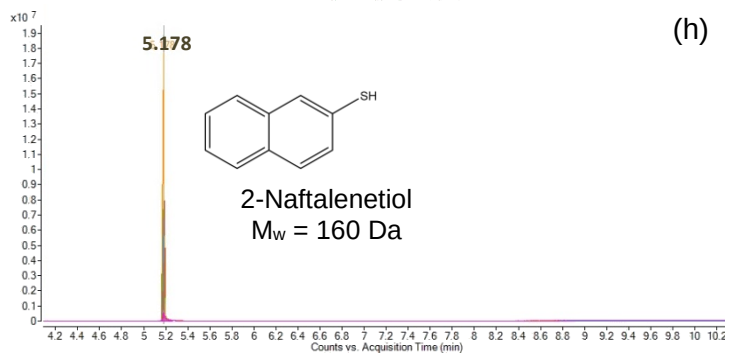
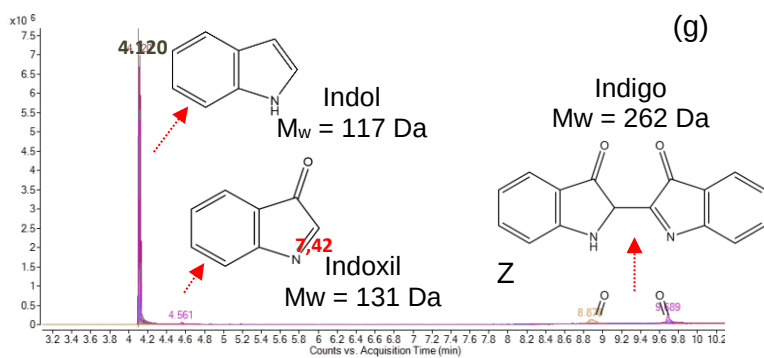
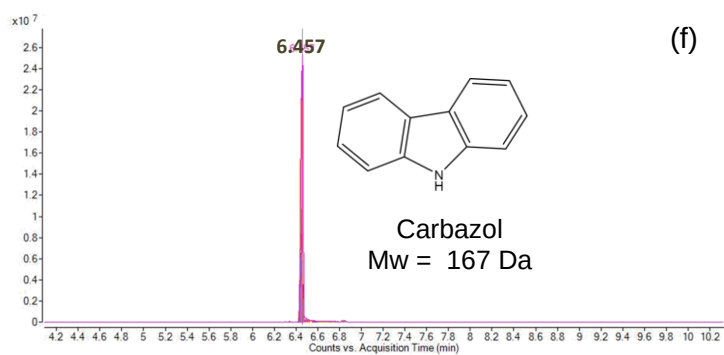
[159] Wang, Q, Leonce, B, Seeley, ME, Adegboyega, NF, Lu, K, Hockaday, WC, Liu, Z. Elucidating the formation pathway of photo-generated asphaltenes from light Louisiana sweet crude oil after exposure to natural sunlight in the Gulf of Mexico. *Organic geochemistry*, **150**, 104126, 2020.

[160] Chacon-Patiño, ML, Rowland, SM, Rodgers, RP. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy Fuels*, **32**, 9106–9120, 2018.

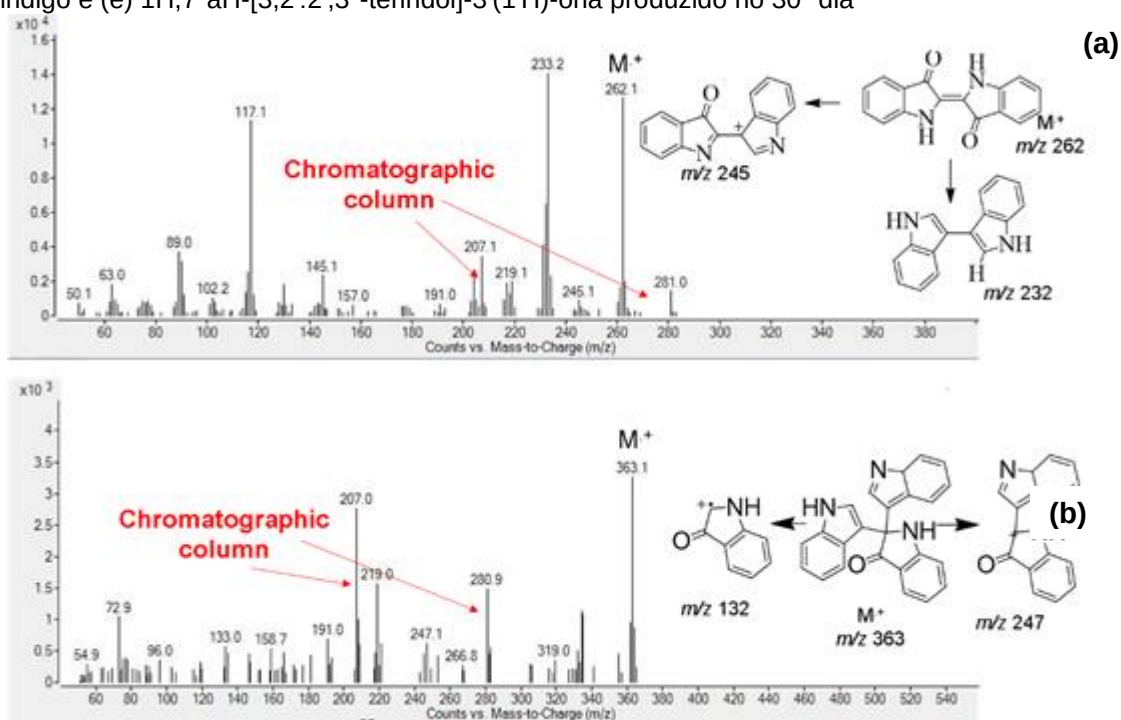
10. ANEXOS

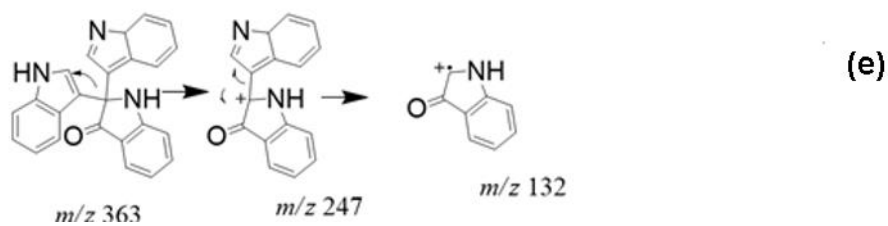
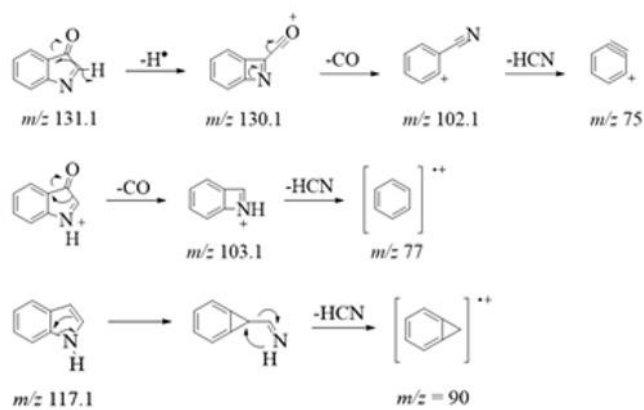
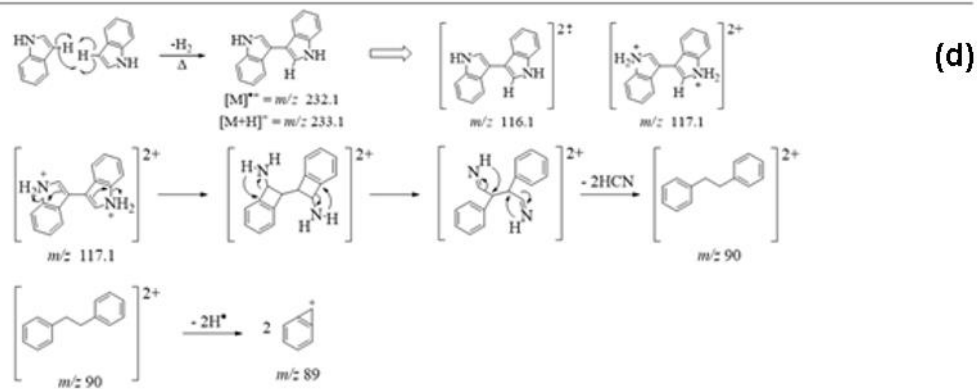
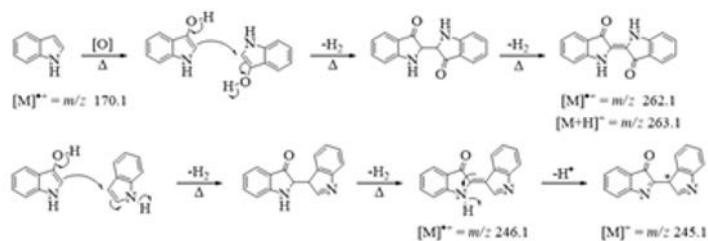
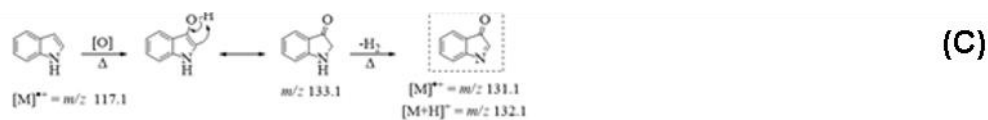
Anexo 1. Cromatogramas dos padrões de compostos envelhecidos termicamente a 80 °C variando o tempo de 0-60 dias (a) 5- α -colestano, (b) hexametilbenzeno, (c) benzo[a]antraceno, (d) coroneno, (e) acridina, (f) carbazol, (g) Indol, (h) 2-naftalenotiol, (i) NDT e (j) 4,6-dietildibenzotiofeno.



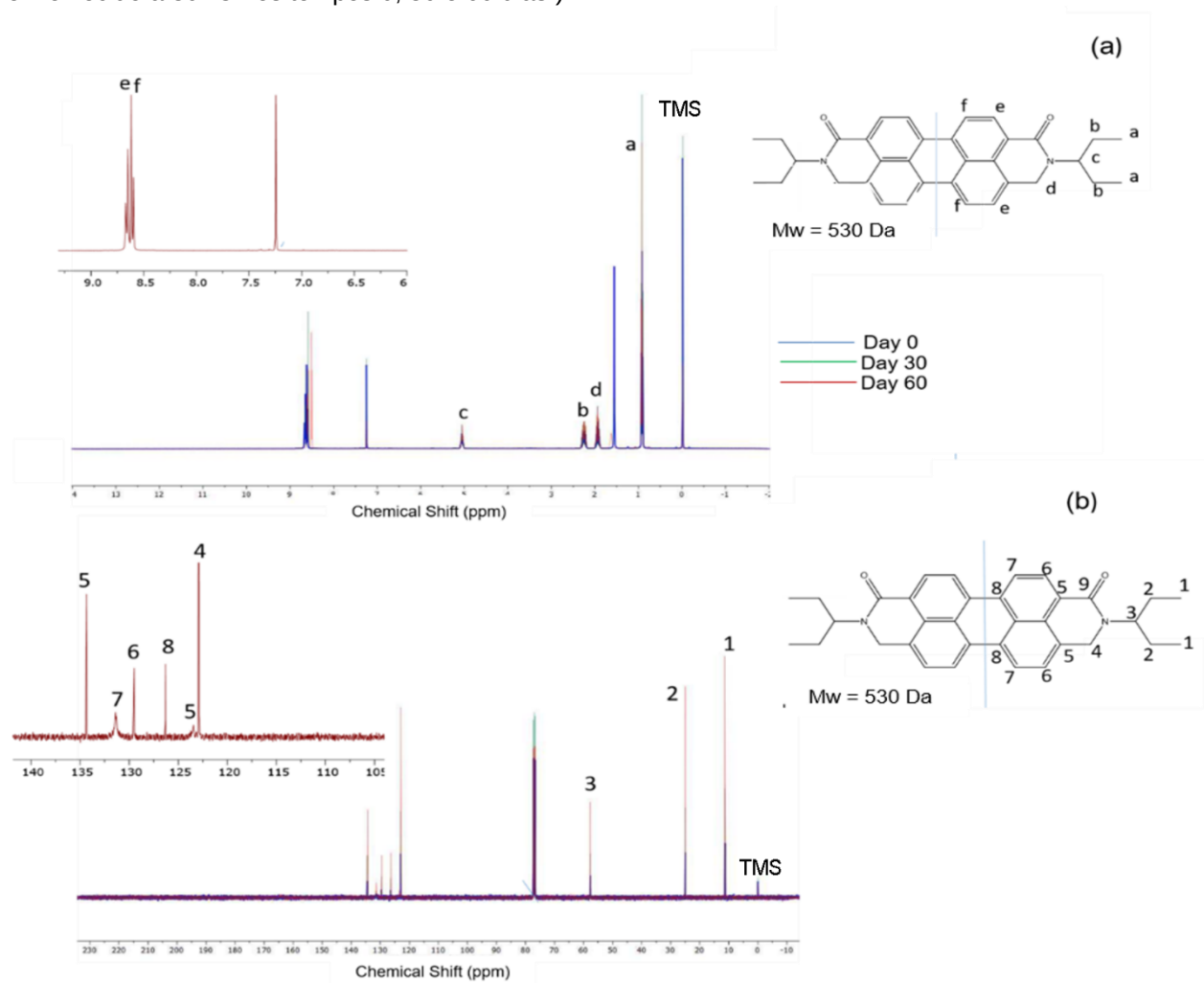


Anexo 2. (a) espectro de massas EI do produto indigo, formado por 15 dias e RT 8,878 min; (b) espectro de massas EI do produto 1H,7''aH-[3,2':2',3''-terindol]-3'(1'H)-ona, formado no dia 30 e RT 9,215 min; e fragmentação proposta dos produtos derivados da amostra indol (c) onxindol, (d) indigo e (e) 1H,7''aH-[3,2':2',3''-terindol]-3'(1'H)-ona produzido no 30º dia

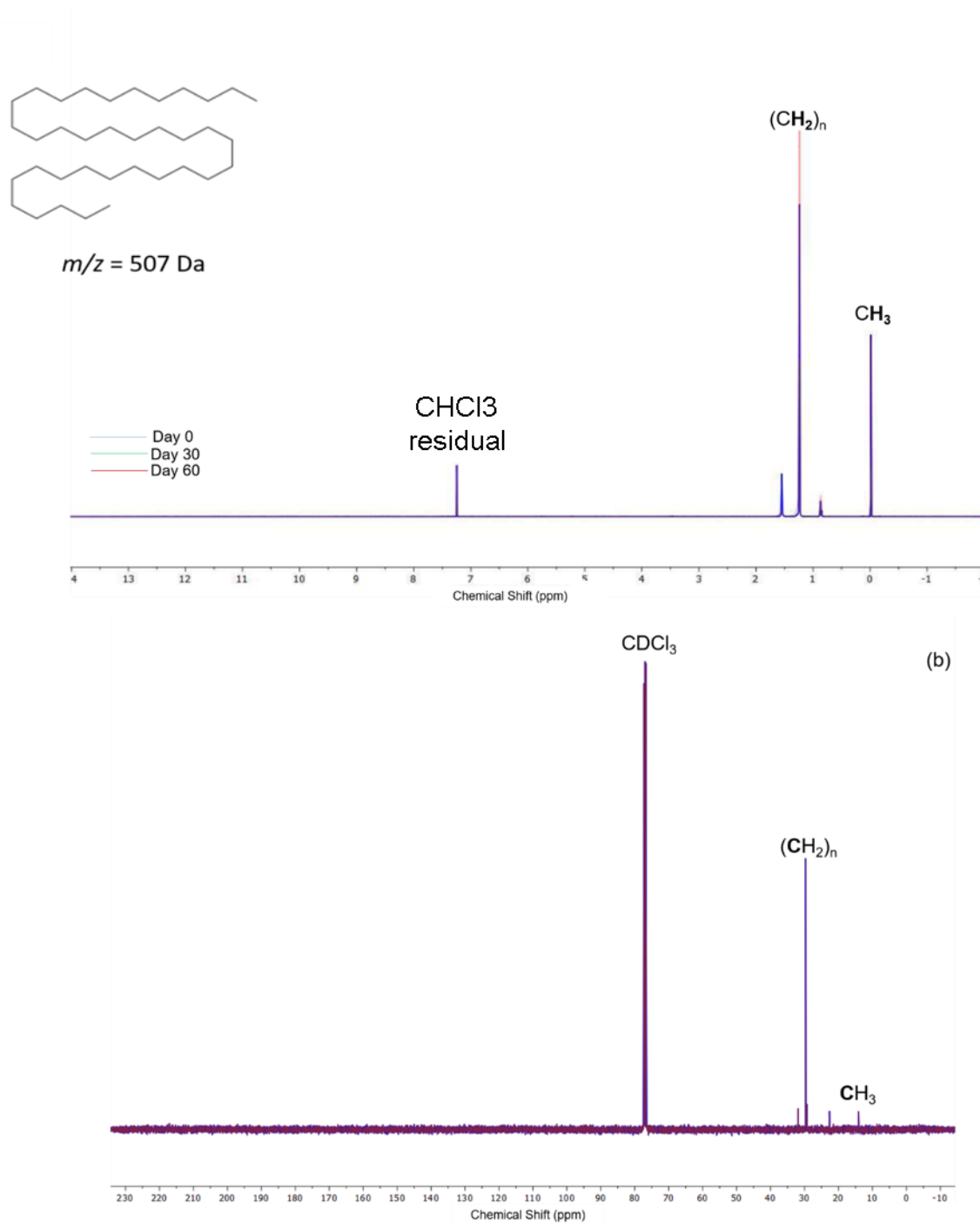




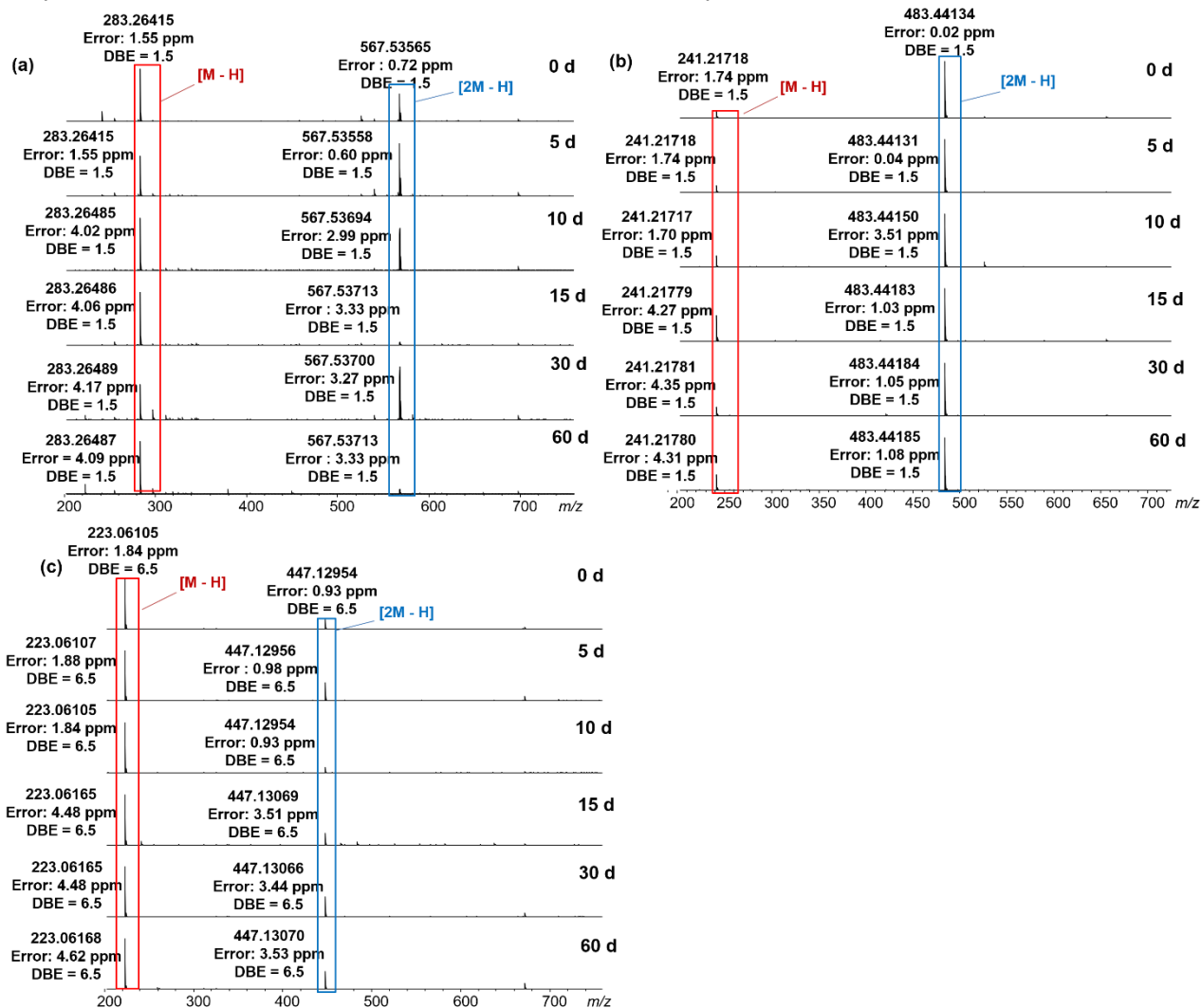
Anexo 3. (a) RMN de ^1H e (b) ^{13}C da amostra N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-di(dicarboximida) envelhecido a 80 °C nos tempos 0, 30 e 60 dias.).



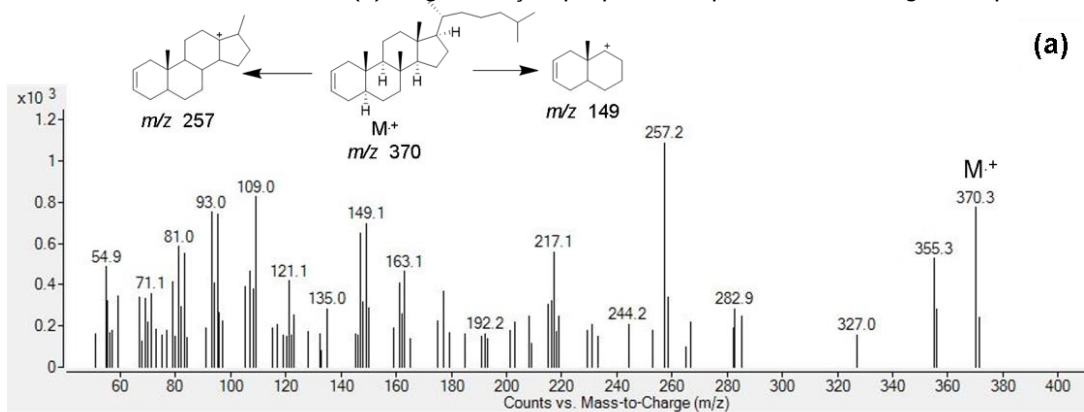
Anexo 4. (a) RMN de ^1H e (b) ^{13}C da amostra hexatriacontano envelhecida a 80 °C nos tempos 0, 30 e 60 dias.



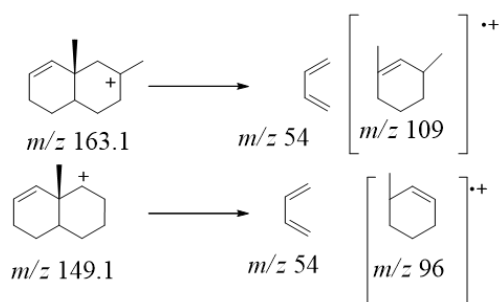
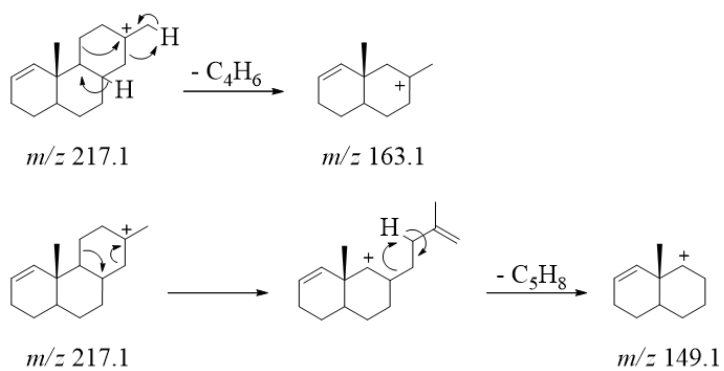
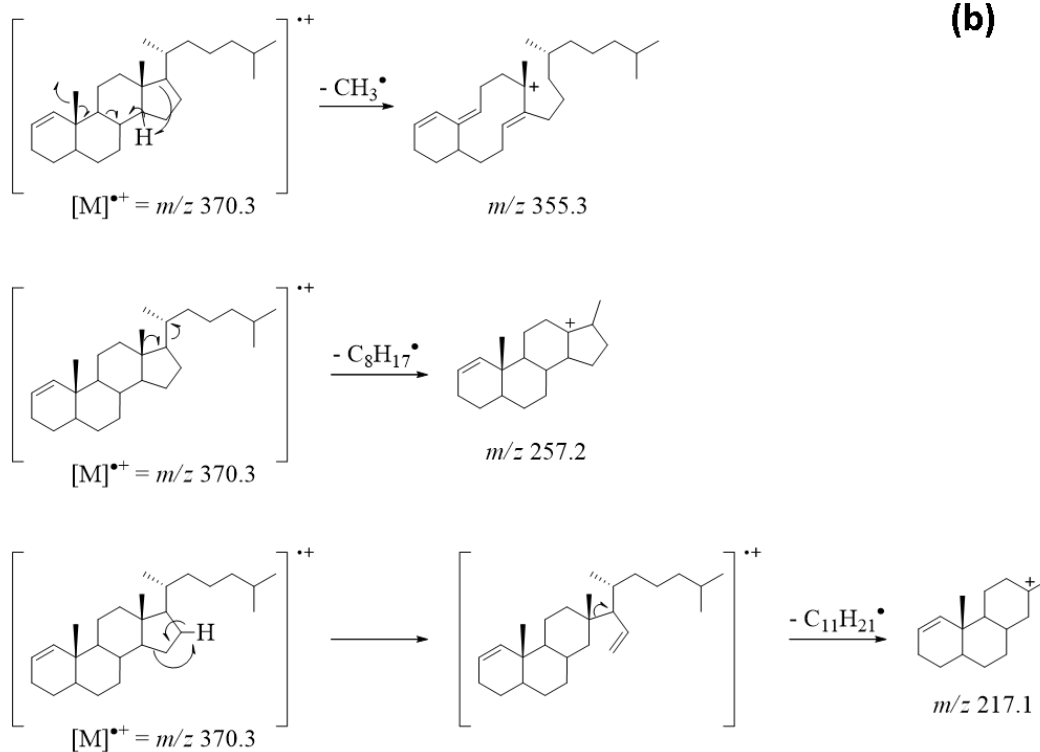
Anexo 5. ESI(-)FT-ICR MS das amostras (a) ácido esteárico; (b) ácido pentadecanoico e (c) ácido sinapínico, envelhecidos termicamente a 80 °C, variando o tempo de 0-60 dias.



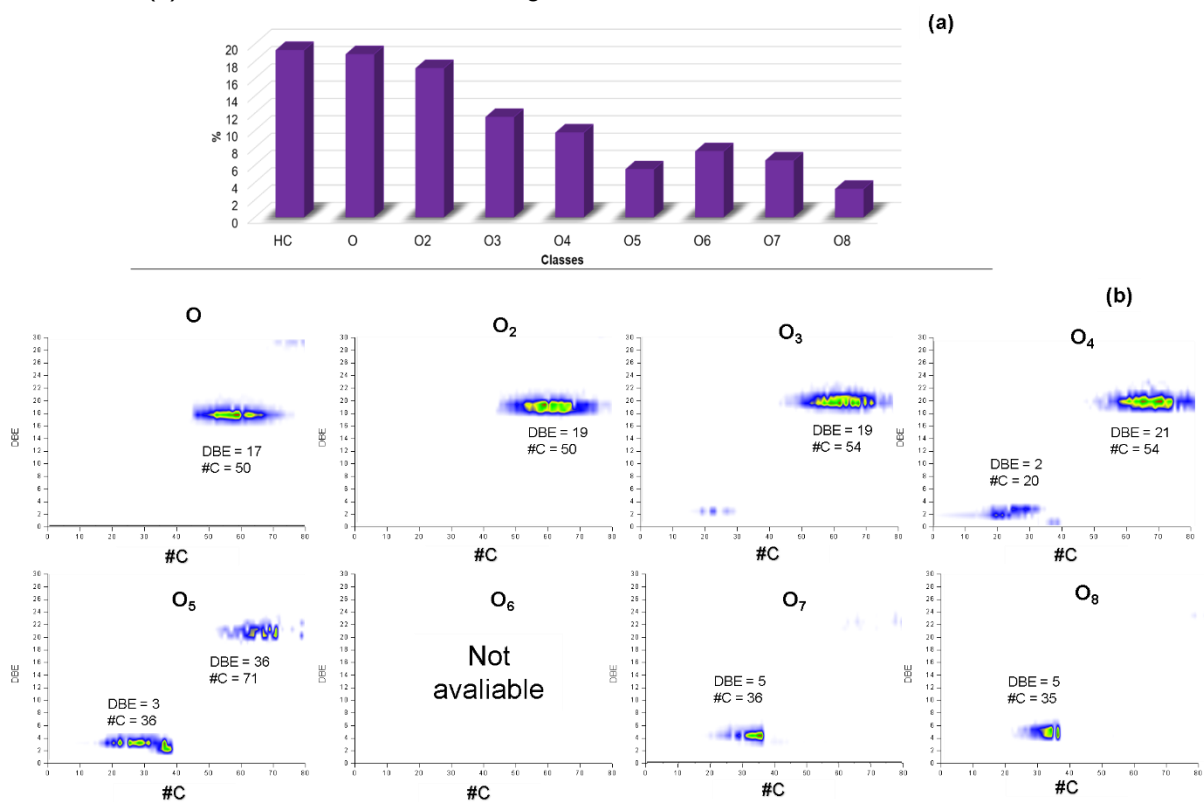
Anexo 6. (a) Espectro de massas por EI do produto térmico derivado do 5- α -colestano, envelhecido a 100 °C com RT 4.701 min. (b) Fragmentação proposta do produto térmico gerado por GC/EM.



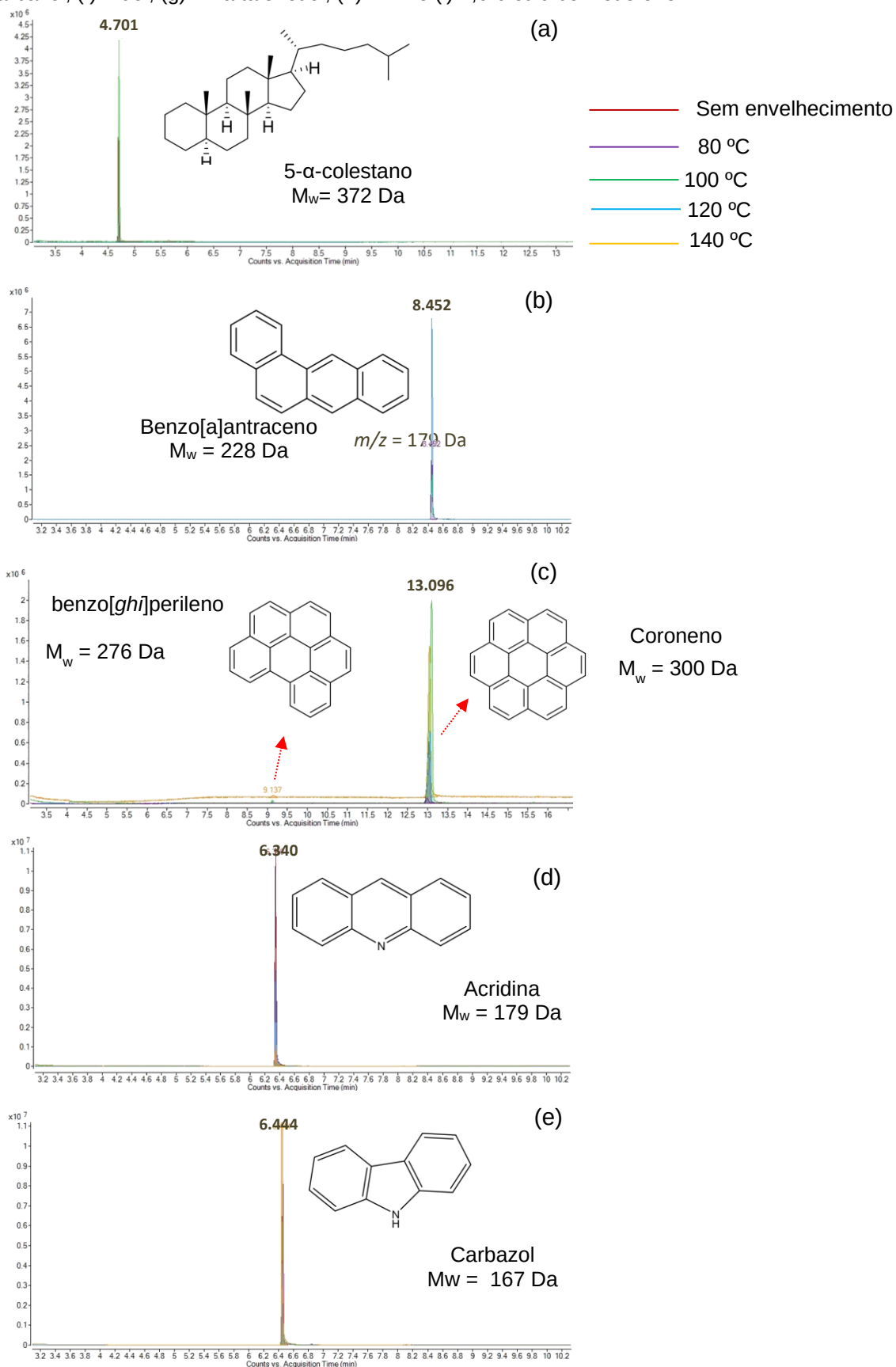
(b)



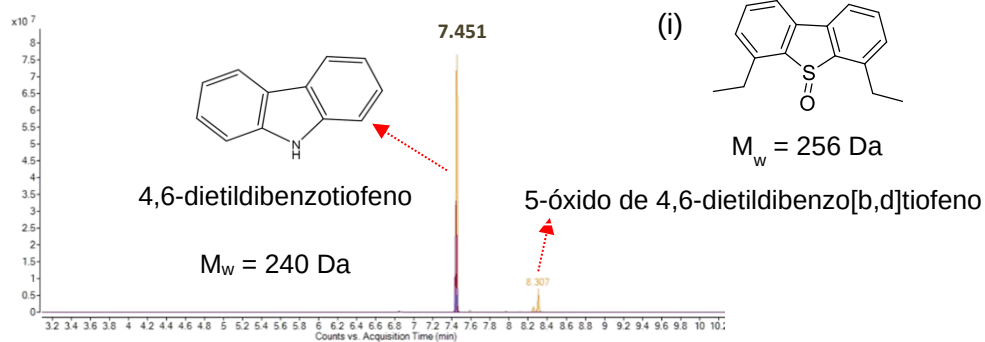
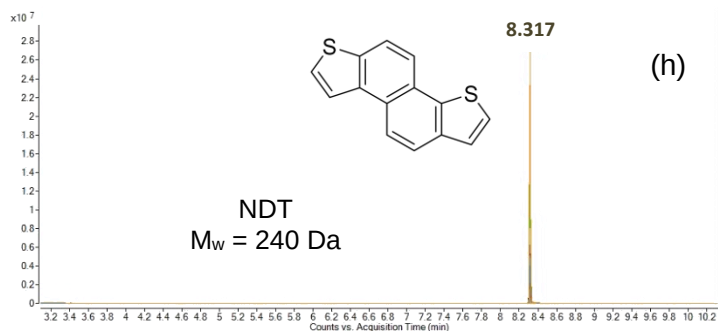
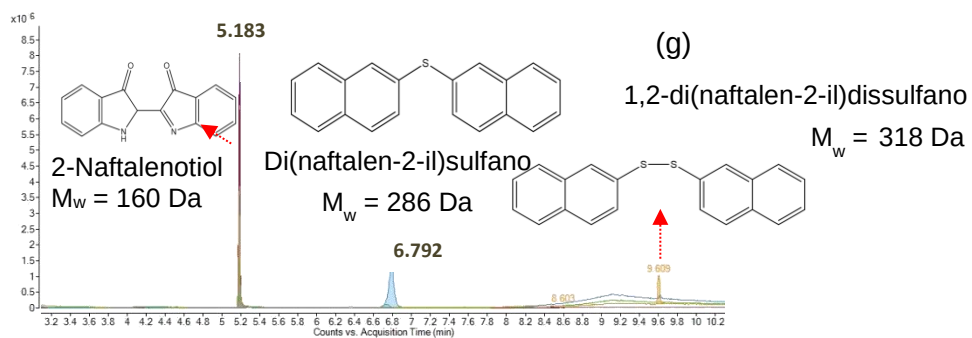
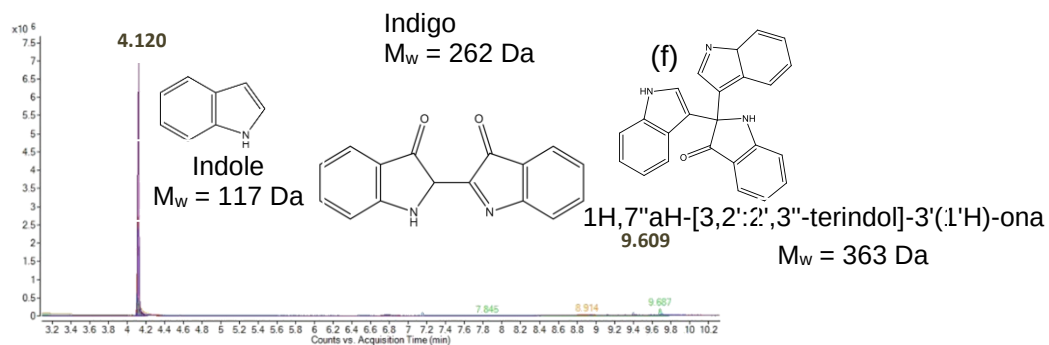
Anexo 7. (a) Classes presents na amostra hexatriacontano envelhecida a 140 °C, analisada por ESI(-) FT-ICR MS. (b) DBE VS. NC das classes oxigenadas.



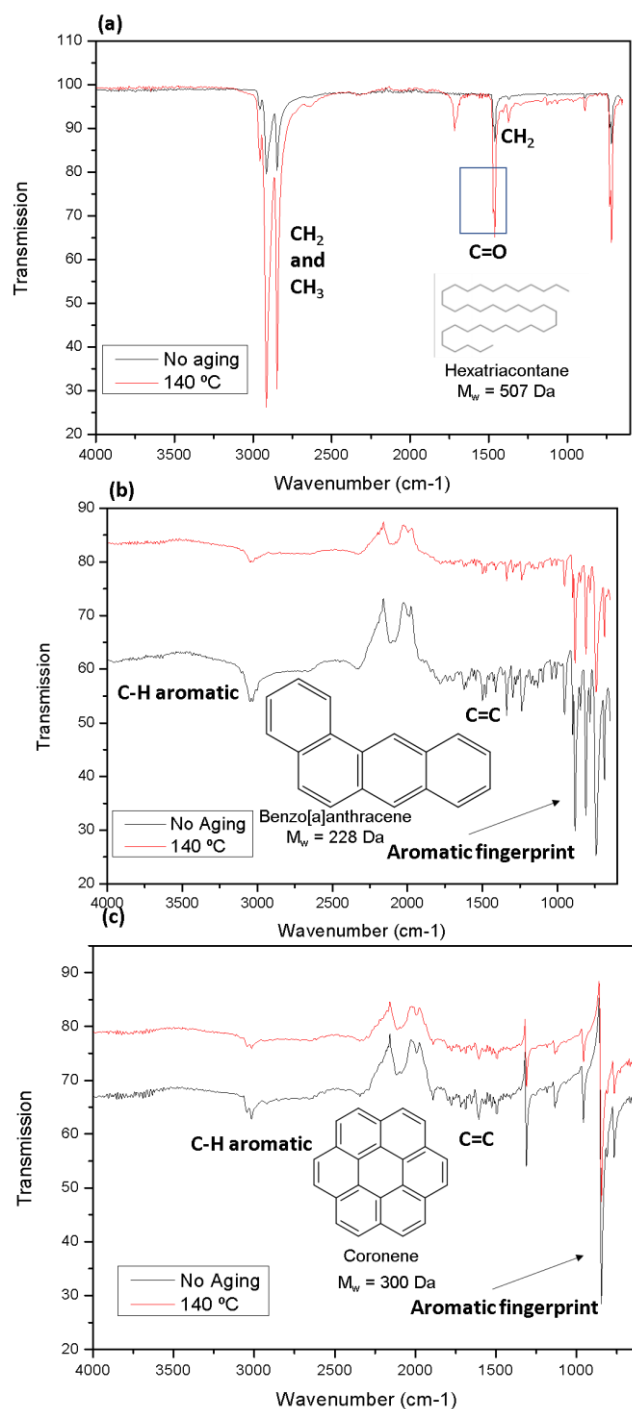
Anexo 8. Cromatogramas dos padrões de compostos envelhecidos termicamente com variação de temperature de 80-140 °C por 15 dias. (a) 5- α -colestano, (b) benzo[a]antraceno, (c) coroneno, (d) acridina, (e) carbazol, (f) Indol, (g) 2-naftalenotiol, (h) NDT e (i) 4,6-dietildibenzotiofeno.



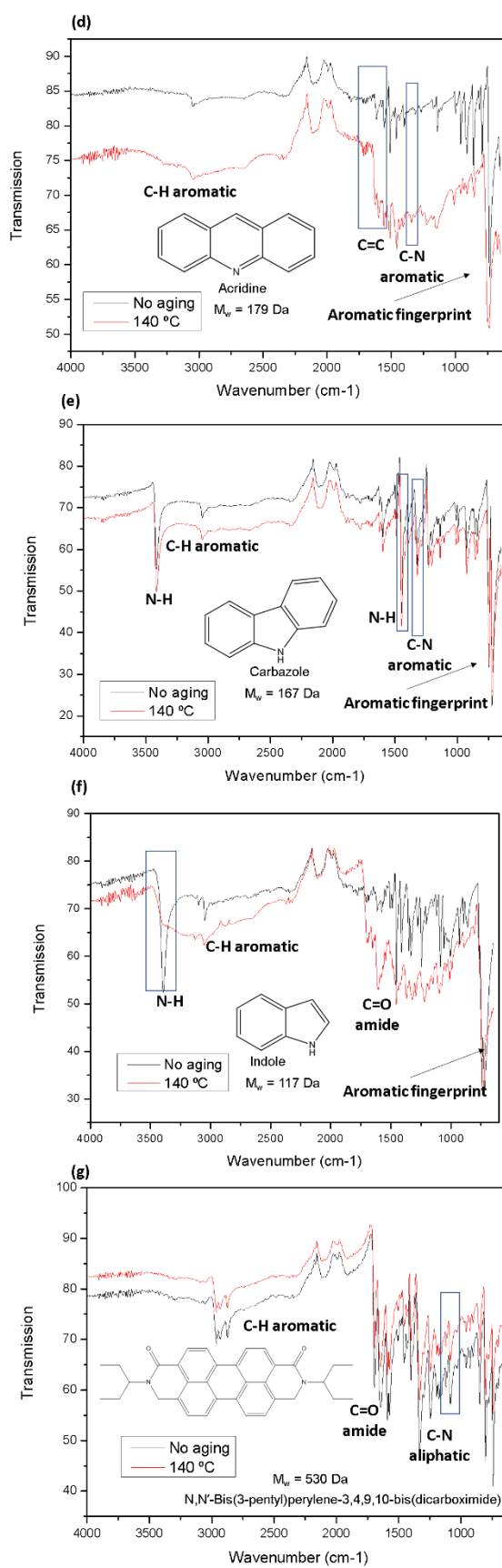
Cont. Anexo 8

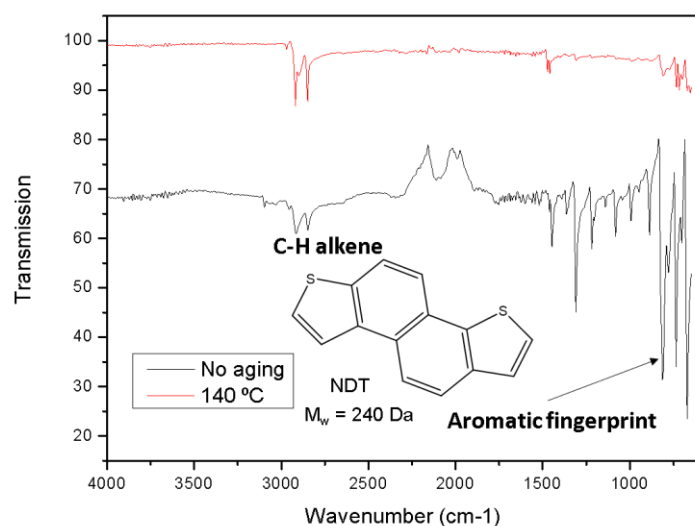
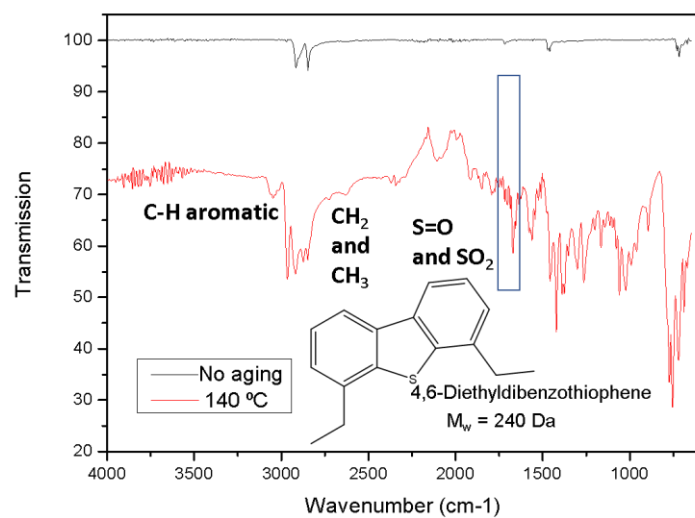
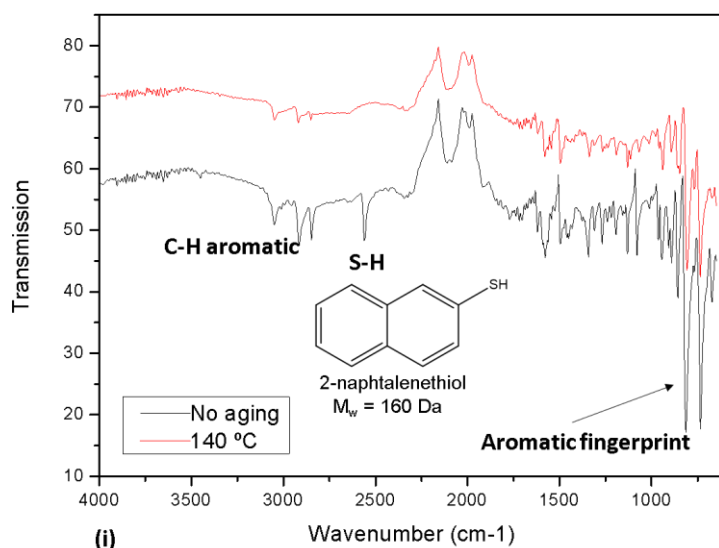


Anexo 9. FTIR das amostras não envelhecidas e envelhecidas a 140°C (a) hexatriacontano, (b) benzo[a]antraceno, (c) coroneno, (d) acridina, (e) carbazol, (f) indol, (g) N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida), (h) 2-naftalenetiol, (i) NDT, (j) 4,6-Dietildibenzotiofeno, (k) SA, (l) PA e (m) ANS.

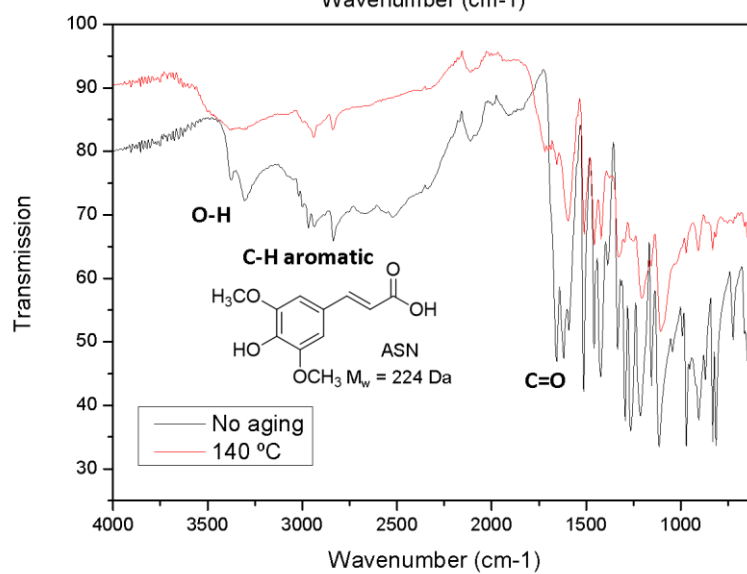
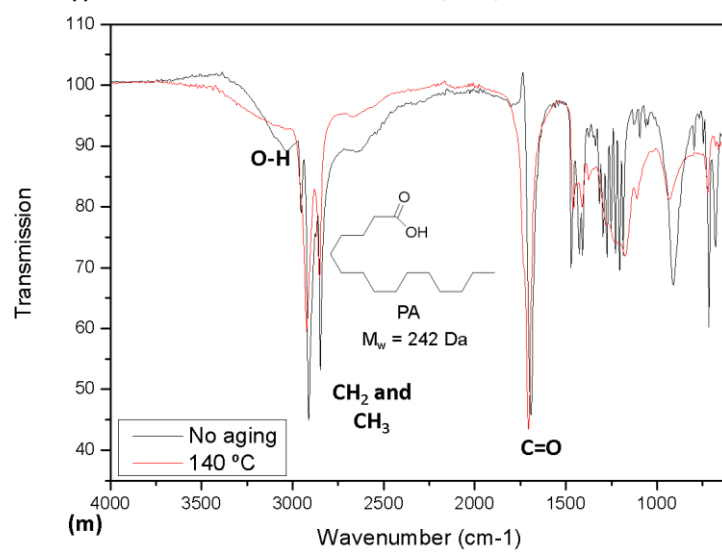
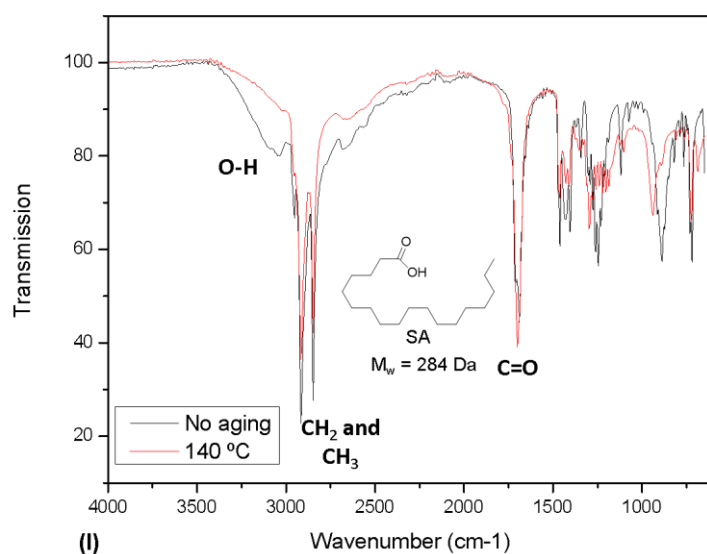


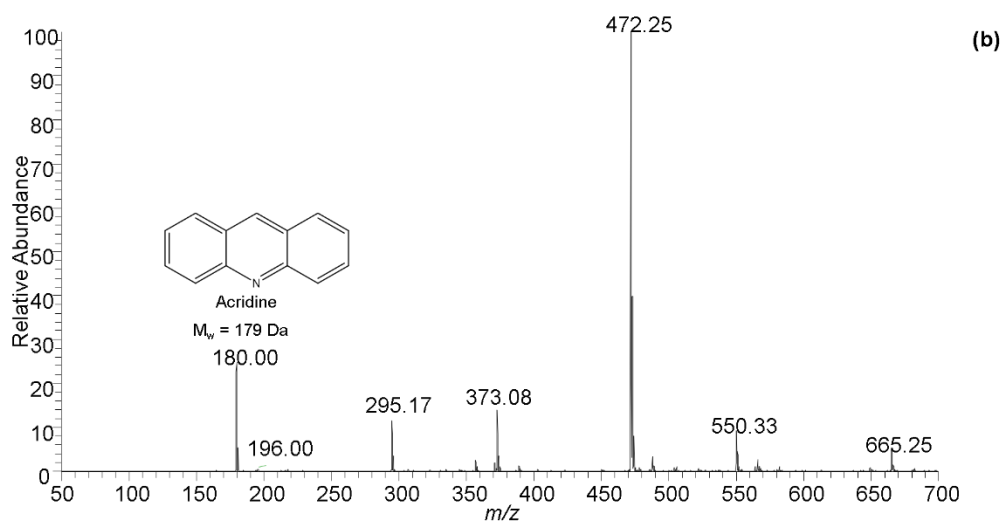
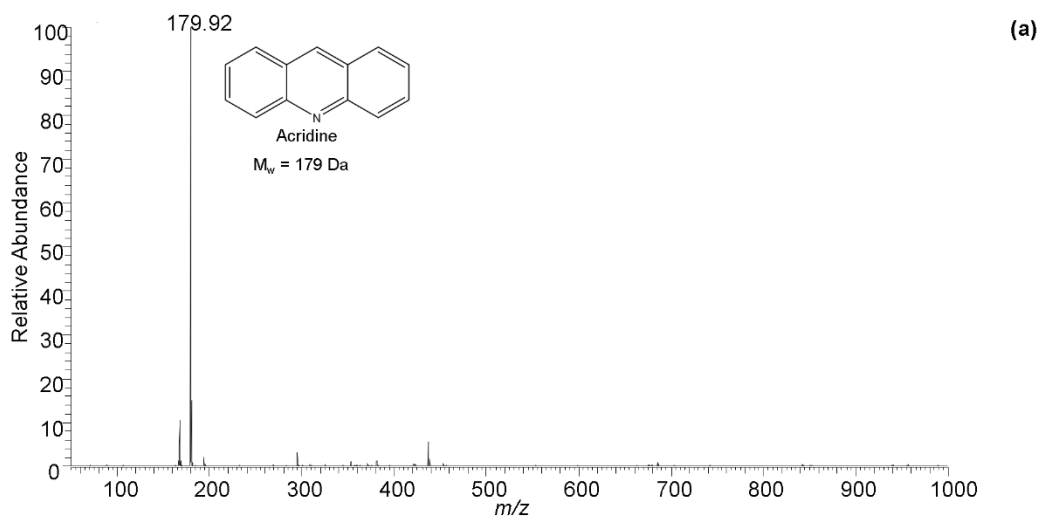
Cont. Figure S9

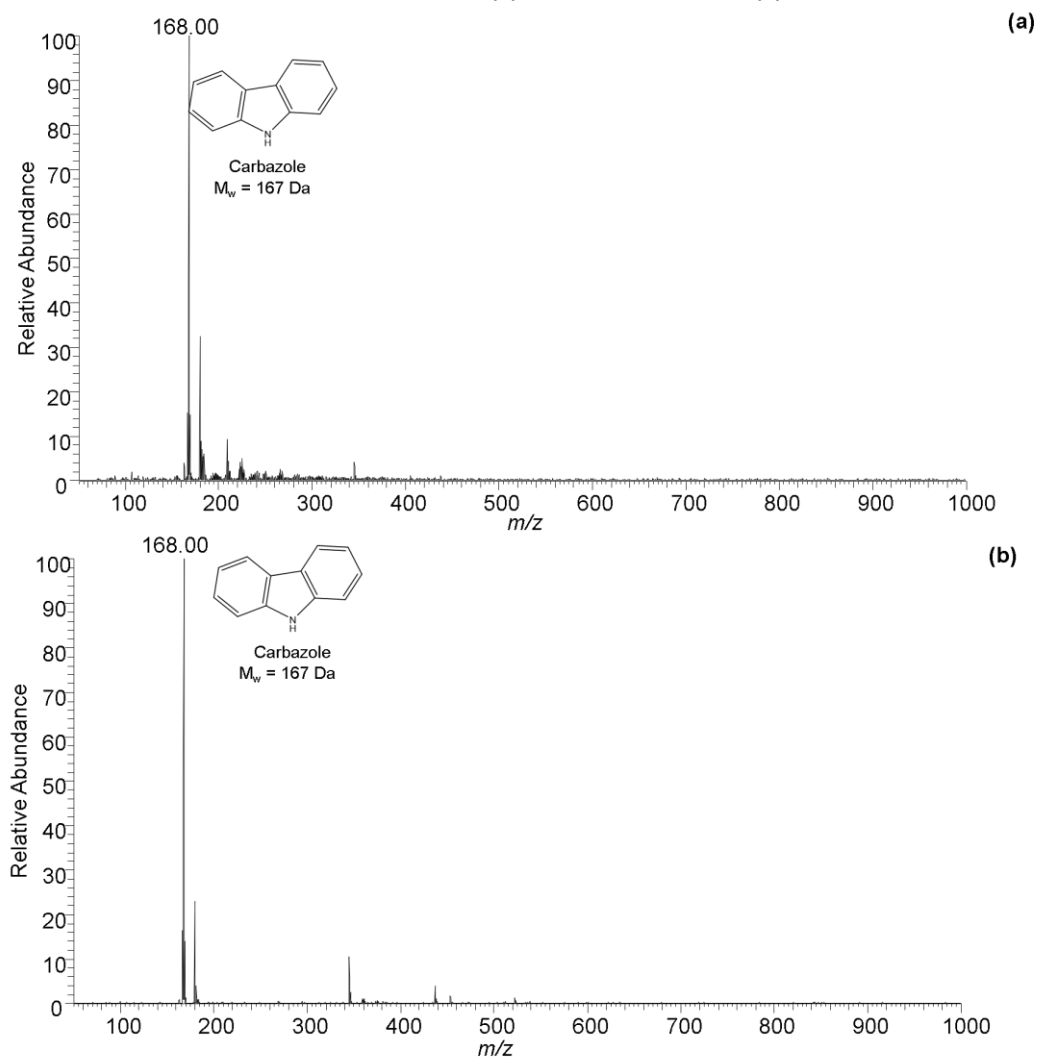




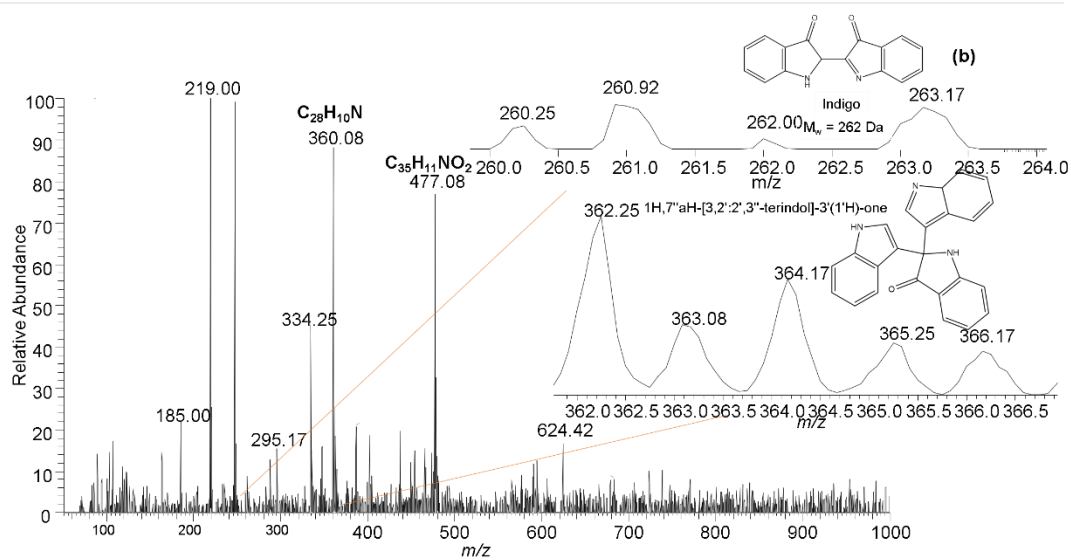
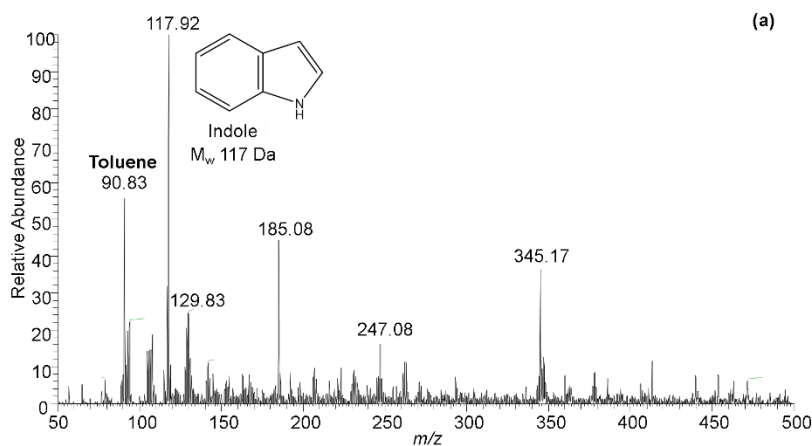
Cont. Figure S9



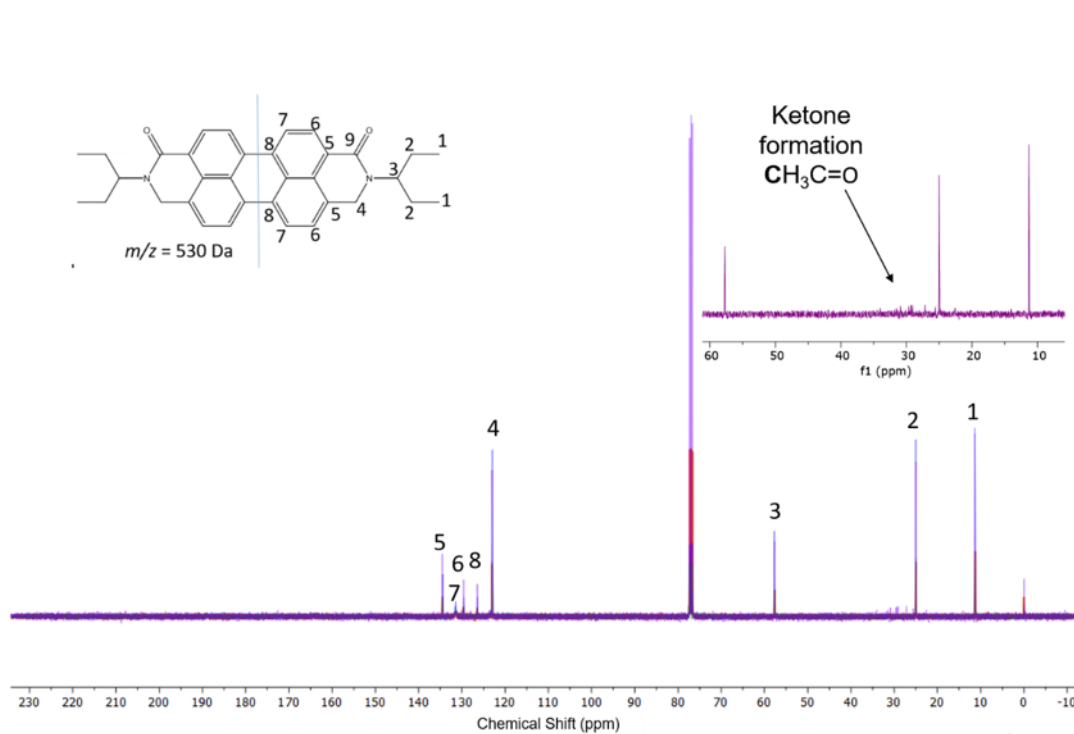
Anexo 10. LTQ MS das amostra acridina (a) não envelhecida, (b) envelhecida a 140 °C.

Anexo 11. LTQ MS da amostra carbazol (a) não envelhecida e (b) envelhecida a 140 °C.

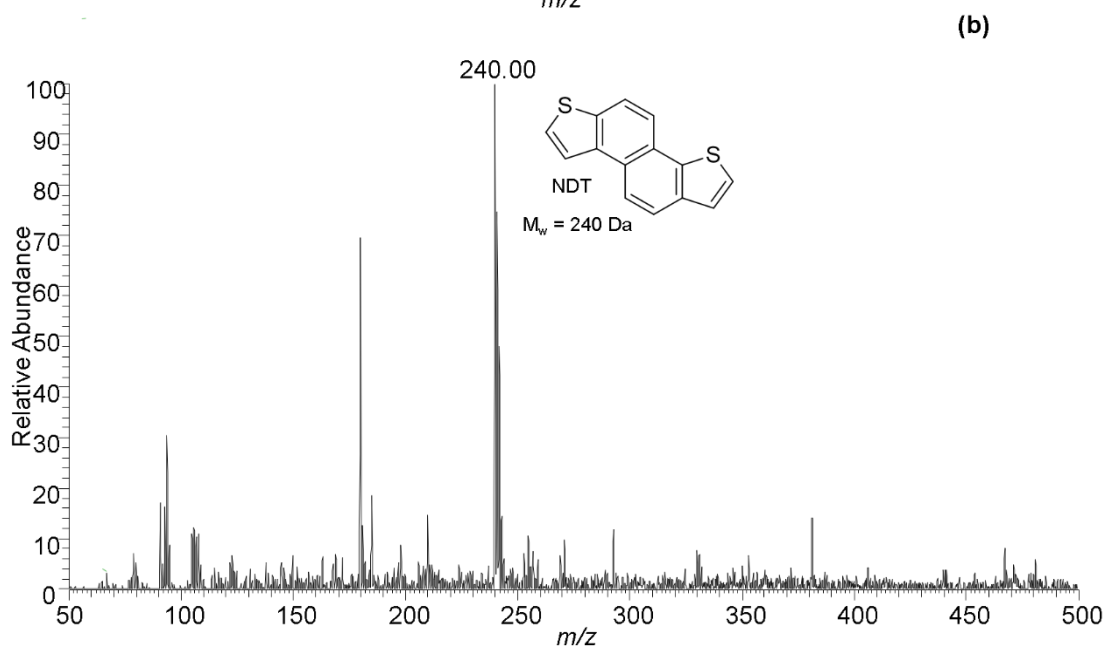
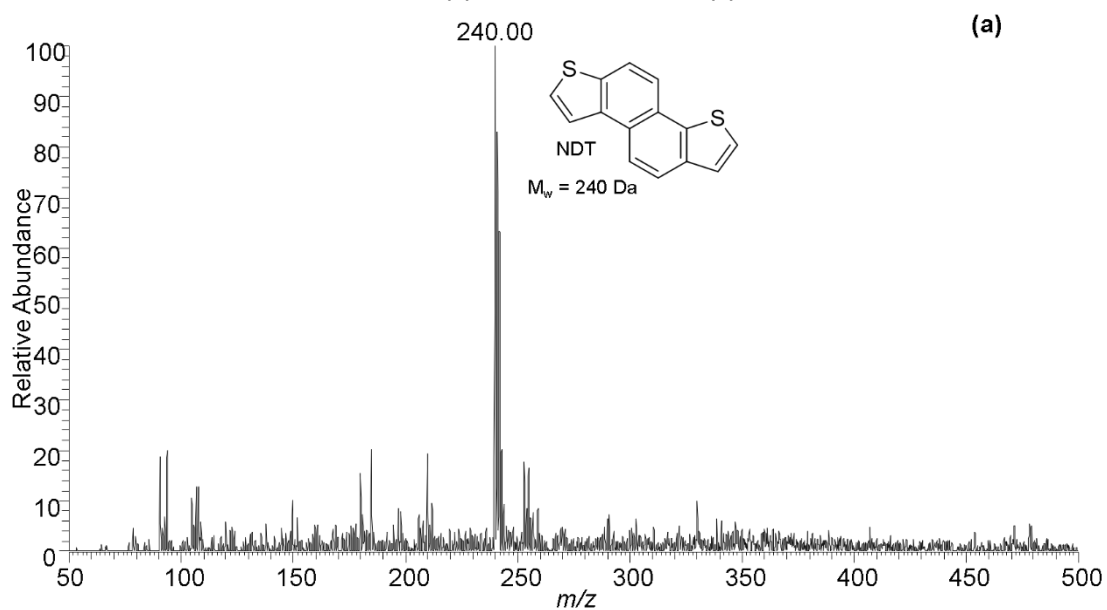
Anexo 12. LTQ MS da amostra indol (a) não envelhecida e (b) envelhecida a 140 °C.



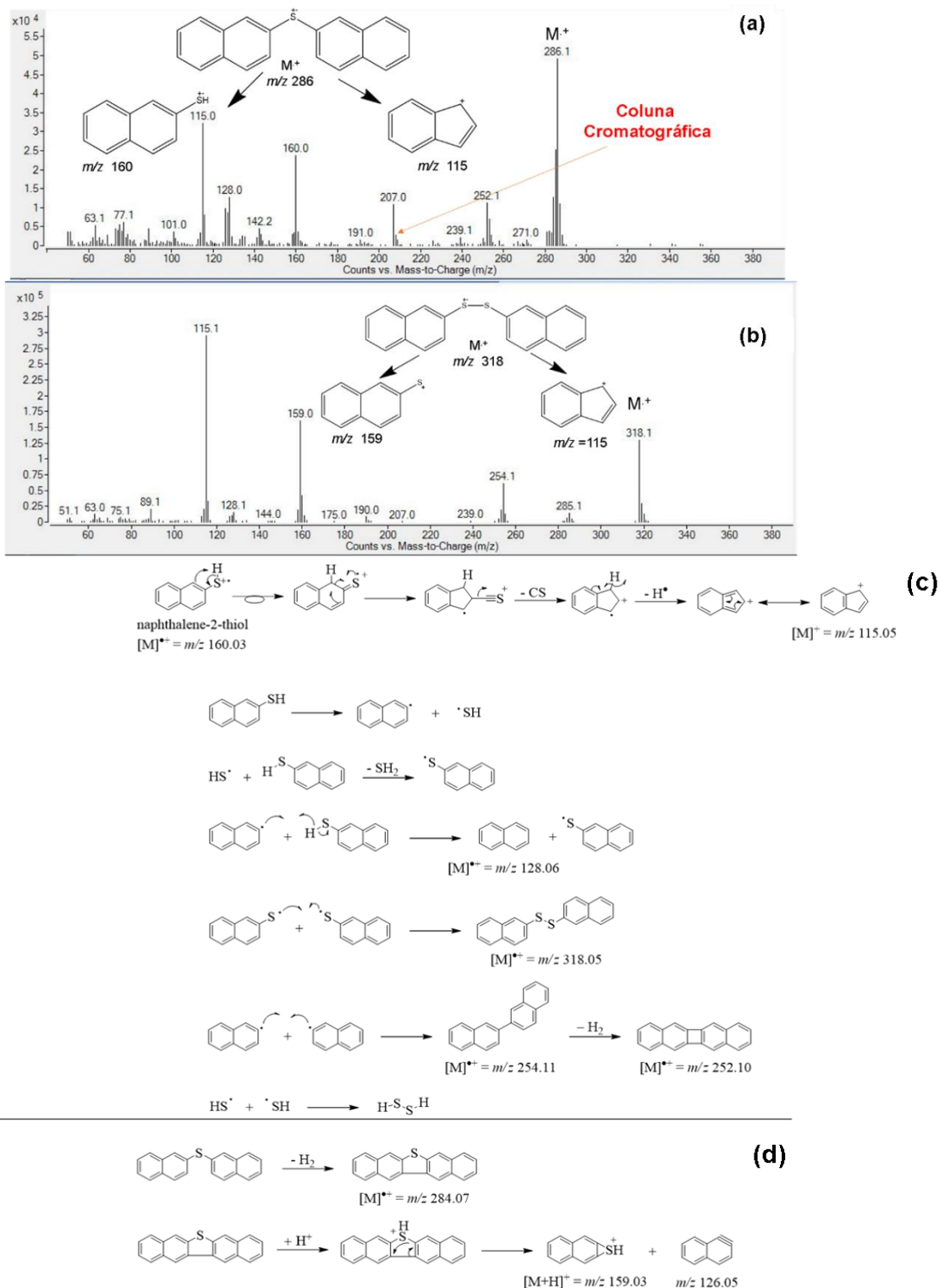
Anexo 13. RMN de ^{13}C da amostra N,N'-Bis(3-pentil)perileno-3,4,9,10-bis(dicarboximida).



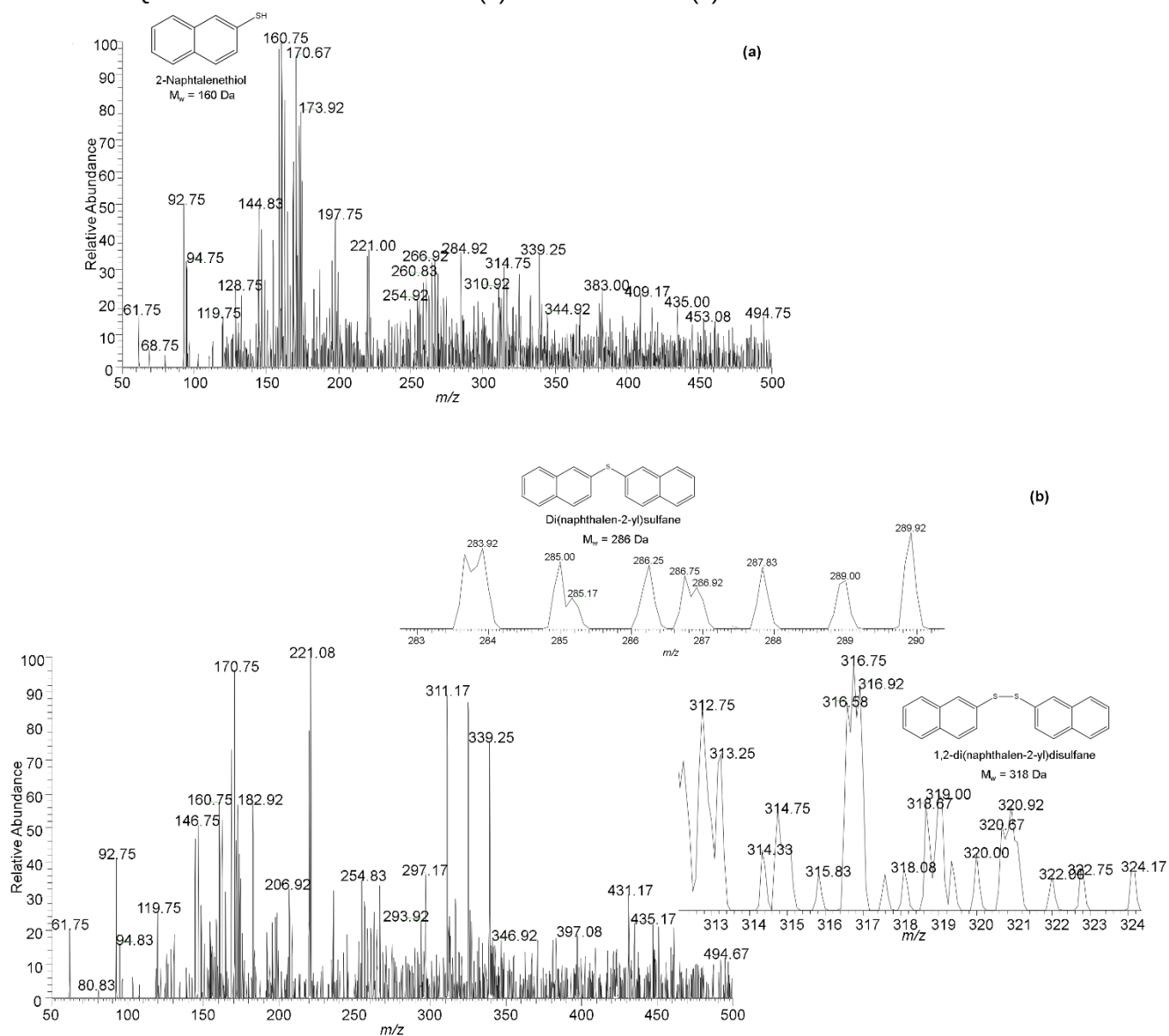
Anexo 14. LTQ MS da amostra NDT (a) não envelhecida e (b) envelhecida a 140 °C.



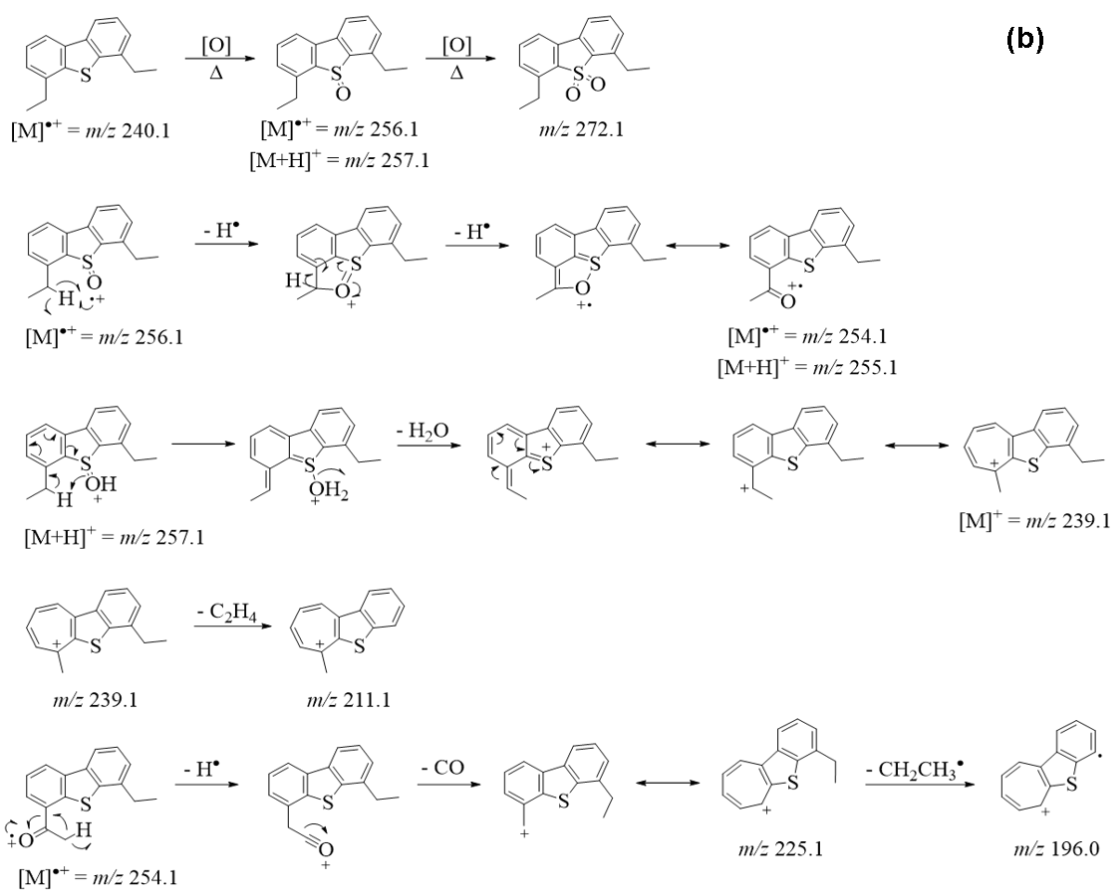
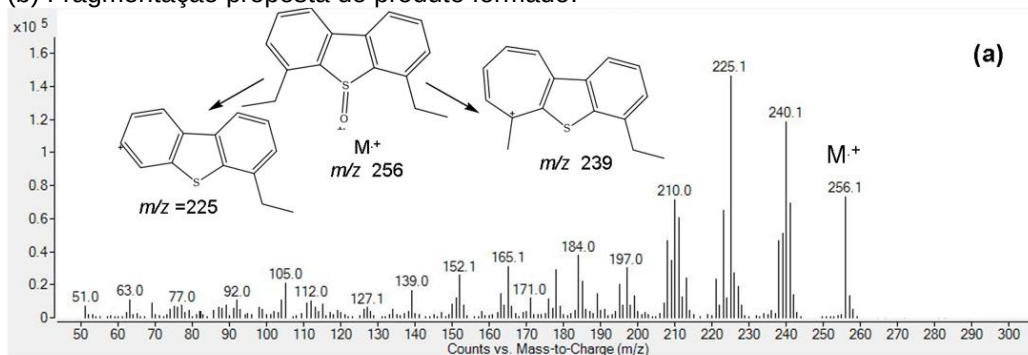
Anexo 15. (a) Espectro EI do produto di(naftalen-2-il)sulfano formado a 100 °C com RT 6.792 min; (b) Espectro EI do produto 1,2-di(naftalen-2-il)dissulfano formado a 120 °C com RT 9.609 min; Mecanismo de fragmentação proposto dos produtos (c) p di(naftalen-2-il)sulfano e (d) 1,2-di(naftalen-2-il)dissulfano formado.

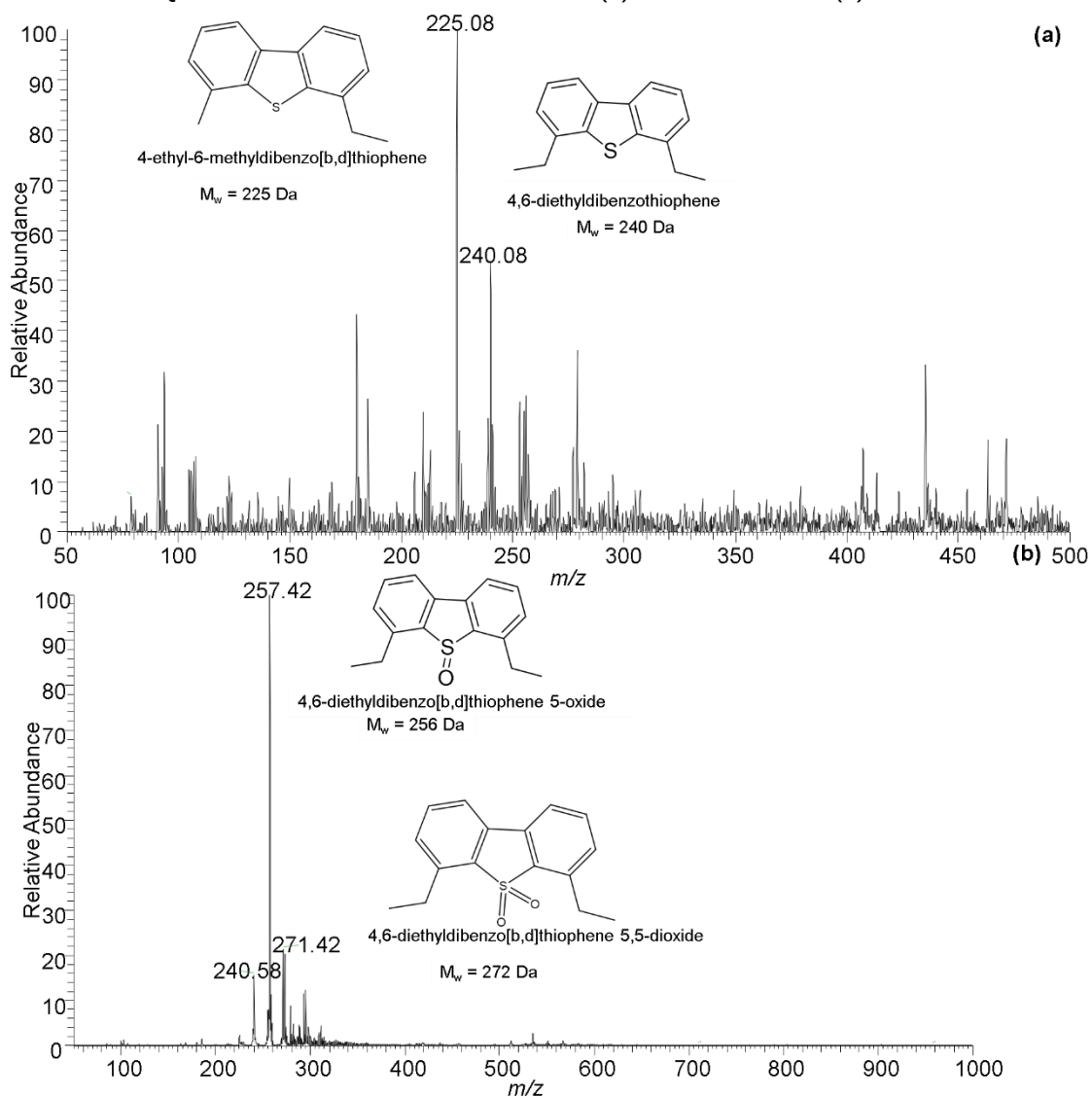


Anexo 16. LTQ MS da amostra 2-naftalenotiol (a) não envelhecida (b) envelhecida a 140 °C.

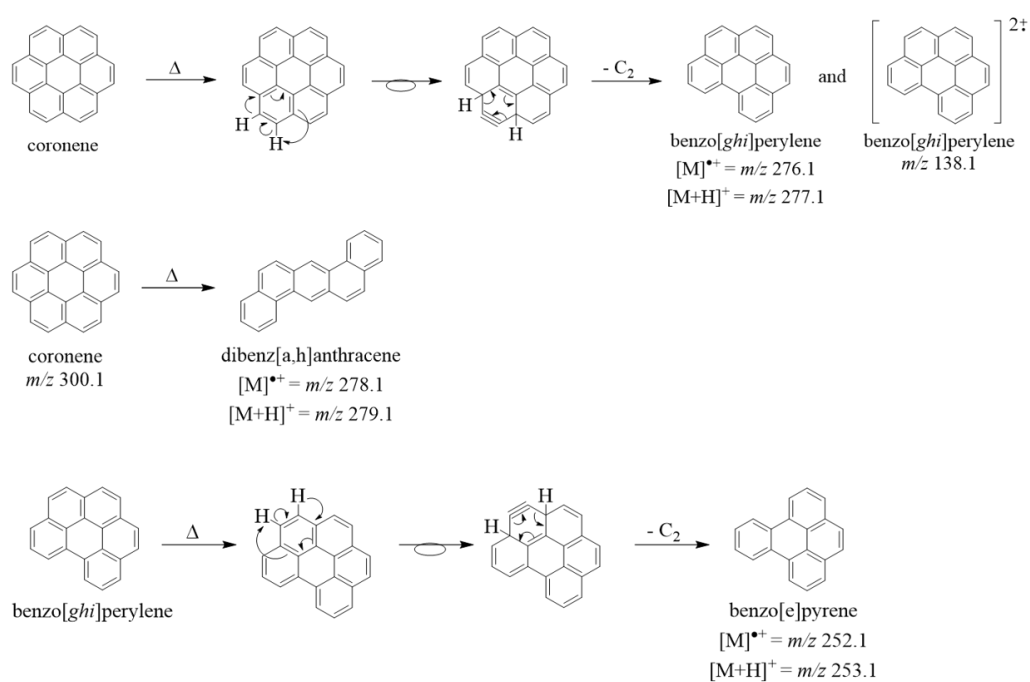
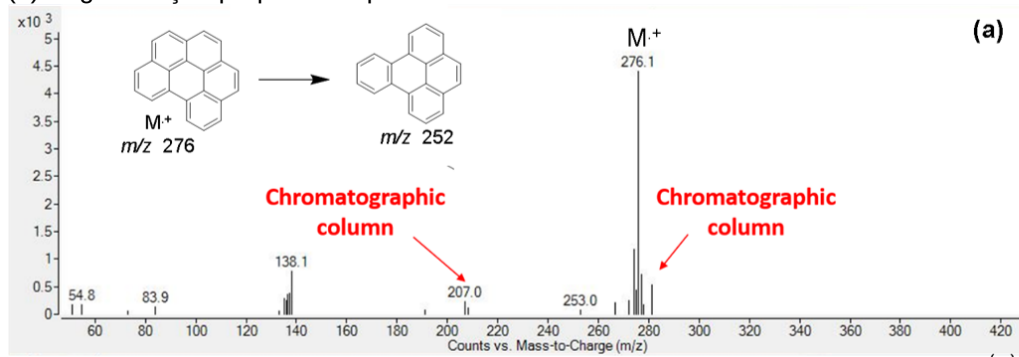


Anexo 17. (a) Espectro EI do produto da oxidação 4,6-dietilbenzotiofeno a 140 °C com RT 8.307 min. (b) Fragmentação proposta do produto formado.

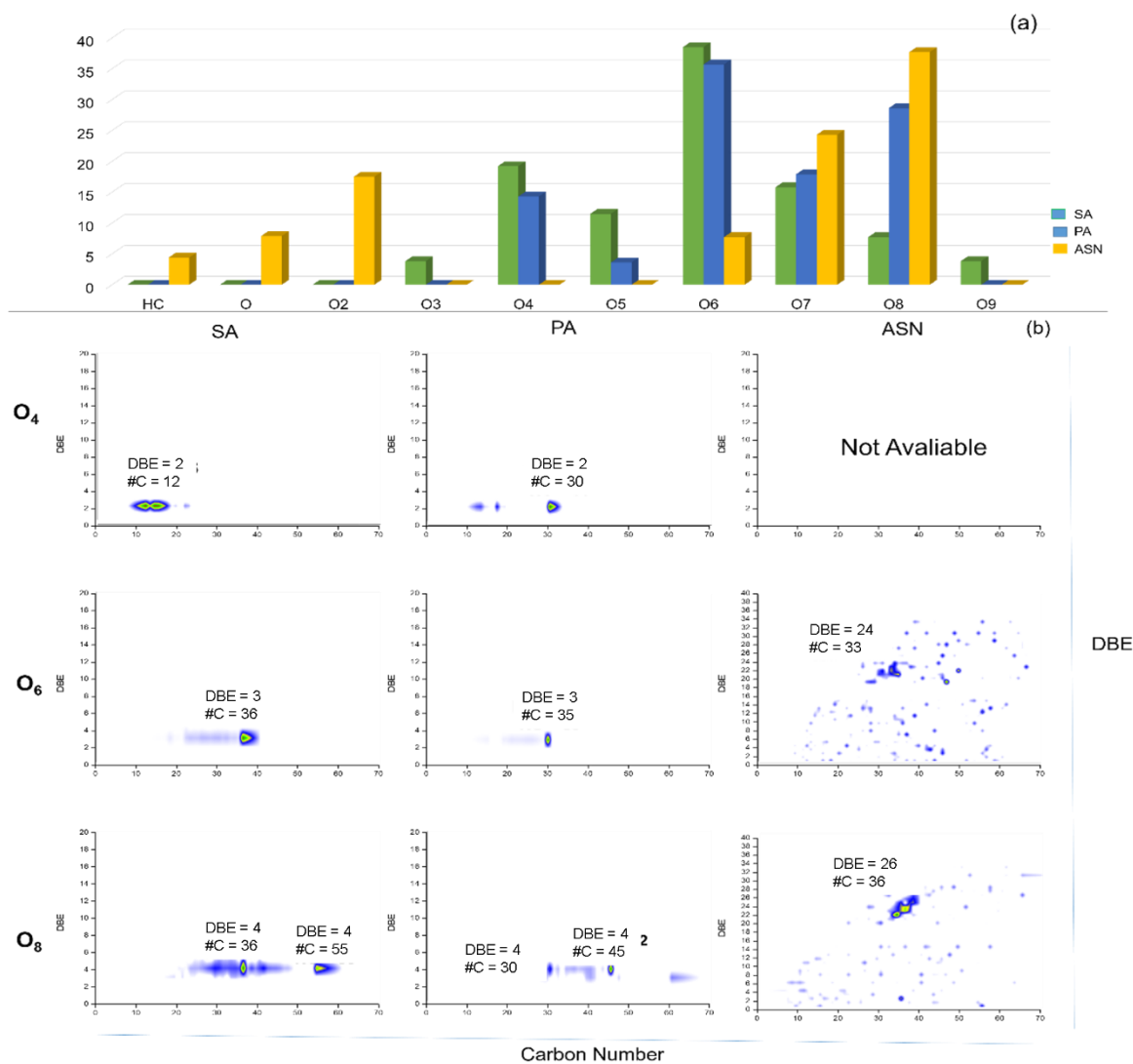


Anexo 18. LTQ MS da amostra dietildibenzotiofeno (a) não envelhecida (b) envelhecida a 140 °C.

Anexo 19. (a) Espectro EI do produto da degradação do coroneno a 100 °C com RT 9.137 min. (b) Fragmentação proposta do produto térmico formado.



Anexo 20. (a) Classes presentes nas amostras SA, PA e ASN envelhecida a 140 °C analisada por ESI(-) FT-ICR MS. (b) DBE VS. NC das classes oxigenadas das amostras SA, PA e ASN.



Anexo 21. Espectros de FTIR das amostras de (a) CAP 1 (b) CAP 2; e suas respectivas frações de (c) saturados 1 e (d) 2, (e) aromáticos 1 e (f) 2, (g) resinas1 e (h) 2 e (i) asfaltenos 1 e (j) 2.

