



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

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS
E SULFETOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS
EMPREGANDO ELETRODO DE OURO EM MEIO NÃO
AQUOSO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rayane Bueno Goularte

**Santa Maria, RS, Brasil
2016**

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS E SULFETOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE OURO EM MEIO NÃO AQUOSO

por

Rayane Bueno Goularte

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho

**Santa Maria, RS, Brasil
2016**

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

Bueno Goularte, Rayane
Determinação voltamétrica de tiofenos e sulfetos em matrizes asfálticas empregando eletrodo de ouro em meio não aquoso / Rayane Bueno Goularte.-2016.
62 p. ; 30cm

Orientador: Leandro Machado de Carvalho
Coorientadora: Denise Bohrer do Nascimento
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS, 2016

1. Voltametria 2. Enxofre 3. CAP 4. Meio não aquoso
I. Machado de Carvalho, Leandro II. Bohrer do Nascimento, Denise III. Título.

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS E SULFETOS
EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE OURO
EM MEIO NÃO AQUOSO**

elaborada por
Rayane Bueno Goularte

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:



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



Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost (UFSC)



Prof. Dr. Luis Otavio de Sousa Bulhões (UNIFRA)

Santa Maria, 25 de fevereiro de 2016.

*Dedico este trabalho às quatro pessoas
mais importantes da minha vida,*

*A meus pais Marta Bueno, Rubens Goularte
e minha irmã Ravele,
pelo suporte, amor, carinho, compreensão,
por sempre me incentivarem e estarem ao meu lado
me dando forças para seguir em frente,
vibrando com minhas vitórias
e me confortando nos momentos difíceis.*

*A minha querida avó
Nilza Dias Bueno,
por todo amor e carinho dedicado a mim desde a
minha infância.*

Obrigada por acreditarem em mim, amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pela orientação, paciência e confiança ao longo do mestrado.

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento e à Prof^a. Dr^a. Simone Stülp pelas contribuições feitas em meu exame de qualificação.

A meus pais Marta Bueno e Rubens Goularte, que sempre se fizeram presentes em minha educação e garantiram a oportunidade de estudar, me ensinando a ter ética, caráter e respeito com os demais. Obrigada pela dedicação, confiança e apoio que foram fundamentais para que eu pudesse concluir mais esta etapa da minha vida.

A minha irmã Ravele, por todo apoio concedido nesses anos longe de casa, por me dar a certeza de ter sempre alguém com quem contar, e pelo presente mais lindo que é o Pedro, que alegra tanto a minha vida e que me mostrou quanto amor posso ter por uma pessoinha tão pequena.

Aos colegas e amigos do LACHEM, pelo incentivo, apoio, conselhos, ensinamentos e pelos momentos de descontração vividos ao longo desse período em que trabalhamos juntos.

Às minhas amigas Thays, Chay, Mari, Camila, Adri, Chrys e Kathe por todo apoio e força ao longo desses anos, a amizade de vocês é essencial na minha vida.

A todos os funcionários e professores que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Maria pela oportunidade oferecida de realizar os cursos de Graduação e Pós-Graduação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

A Deus por ter me dado forças e me acompanhado sempre...

Muito Obrigada.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TIOFENOS E SULFETOS EM MATRIZES ASFÁLTICAS EMPREGANDO ELETRODO DE OURO EM MEIO NÃO AQUOSO

AUTORA: RAYANE BUENO GOULARTE

ORIENTADOR: PROF. DR. LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

LOCAL E DATA DA DEFESA: Santa Maria, 25 de fevereiro de 2016

Os compostos de enxofre têm sido estudados há muitos anos devido à sua importância em áreas químicas, biológicas e industriais. Esses compostos podem ser encontrados também em matrizes de petróleo e seus derivados, e entre as principais classes destacam-se os sulfetos, tiofenos e benzotiofenos. A determinação destes compostos em asfaltos é de grande importância uma vez que são considerados precursores das reações de oxidação e estão diretamente relacionados com o seu envelhecimento, o que reflete na durabilidade dos pavimentos. Em vista disso, diferentes métodos para a determinação desses compostos têm sido descritos, porém a literatura não contém muitos relatos de estudos de compostos sulfurados empregando voltametria e eletrodo de ouro. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método eletroquímico para determinar compostos organo-sulfurados em amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) utilizando a voltametria de pulso diferencial em meio não aquoso, um eletrodo de ouro como eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência de Ag/AgCl modificado com LiCl saturado em etanol e NaClO_4 0,1M em DMSO e um fio de platina como contra-eletrodo, como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução de NaClO_4 0,1M em DMSO.

Palavras-chave: enxofre, CAP, voltametria, meio não aquoso.

ABSTRACT

Master's Degree Dissertation
Postgraduate Program in Chemistry
Universidade Federal of Santa Maria

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF THIOPHENES AND SULPHIDES IN ASPHALT MATRICES USING A GOLD ELECTRODE IN NON-AQUEOUS MEDIUM

AUTHOR: RAYANE BUENO GOULARTE

ADVISOR: PROF. Dr. LEANDRO MACHADO DE CARVALHO

PLACE AND DATE OF THE PRESENTATION: Santa Maria, February 25th, 2016.

The sulfur compounds have been studied for many years due to their importance in chemical, biological and industrial areas. These compounds can also be found in matrices of oil and its derivatives, and among the groups, the most important are the sulfides, thiophenes and benzothiophenes. The determination of these compounds in asphalt has great importance since they are considered precursors of oxidation reactions and are directly related to its aging, which reflects the durability of pavements. Therefore, various methods for determining these compounds have been described, although there is a lack of information in the literature about studies of sulfur compounds employing voltammetry and gold electrode.

Thus, the aim of this study was to develop an electrochemical method for determining organo-sulfur compounds in asphalt oil cement samples (CAP) using differential pulse voltammetry in non-aqueous medium, a gold electrode as working electrode, an Ag/AgCl reference electrode modified with LiCl saturated in ethanol and 0.1M NaClO₄ in DMSO and a platinum wire as counter electrode, as a supporting electrolyte was used a 0.1M NaCl₄ solution in DMSO.

Keywords: sulfur, CAP, voltammetry, non-aqueous medium

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fluxo para a separação das classes sulfetos, compostos tiofênicos e saturados/aromáticos a partir da fração malteno de petróleo..	22
Figura 2 - Esquema de uma célula voltamétrica contendo três eletrodos.....	23
Figura 3 - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial.	24
Figura 4 - Forma gaussiana do sinal obtido por voltametria de pulso diferencial.....	25
Figura 5 - Janela de potenciais em vários solventes não aquosos, obtido por voltametria em um eletrodo de Pt.....	27
Figura 6 - Amostra de CAP bruto enviada pelo CENPES.	30
Figura 7 - Fluxograma etapa 1: oxidação de sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutylamônio.....	31
Figura 8 - Fluxograma etapa 2: oxidação de sulfetos a sulfonas.....	31
Figura 9 - Fluxograma etapa 3: redução da fração sulfonas a compostos tiofênicos	32
Figura 10 - Fluxograma etapa 4: redução de sulfóxidos a sulfetos alifáticos	32
Figura 11 - Limpeza da amostra de CAP com SPE-NH ₂	34
Figura 12 - Eletrodo de referência modificado utilizado nas medidas em meio não aquoso.	38
Figura 13 - Sinais voltamétricos do condicionamento da superfície do eletrodo de Au por voltametria cíclica (50 ciclos). Eletrólito de suporte: H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	39
Figura 14 - Voltamogramas do eletrólito suporte LiClO ₄ 0,1M em ACN ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	40
Figura 15 - Voltamogramas do eletrólito suporte LiClO ₄ 0,1M em DMSO ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	41
Figura 16 - Voltamogramas do eletrólito suporte NaClO ₄ 0,1M em ACN ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	41
Figura 17 - Voltamogramas do eletrólito suporte NaClO ₄ 0,1M em DMSO ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	41
Figura 18 - Voltamogramas do eletrólito suporte TBAI 0,1M em ACN ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	42
Figura 19 - Voltamogramas do eletrólito suporte TBAI 0,1M em DMSO ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	42
Figura 20 - Voltamogramas do eletrólito suporte TBAI 0,02M em DMF ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	42
Figura 21 - Voltamograma obtido para Dimetil sulfona 10 mg L ⁻¹ ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	43

Figura 22 - Voltamograma obtido para Butil sulfóxido 10 mg L ⁻¹ ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s ⁻¹	44
Figura 23 - Voltamograma de pulso diferencial, varredura para E positivos, obtido para concentrações crescentes de (a) 10, 15 e 20 mg.L ⁻¹ de 3-metil tiofeno e (b) 5, 7 e 8,5 mg.L ⁻¹ de Tiantreno, em NaClO ₄ 0,1M em DMSO como eletrólito suporte.....	45
Figura 24 - Voltamograma das varreduras no sentido de E positivos dos sulfetos e tiofenos juntos (10 µg.mL ⁻¹).....	46
Figura 25 - Voltamograma cíclico de eletrodo de ouro com 50 mg L ⁻¹ de Tiantreno em NaClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em DMSO. Velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	47
Figura 26 - Voltamograma para varreduras com amplitude de 25V e 50V, para (a) Dibenzotiofeno e (b) Tiantreno.....	49
Figura 27 - - Voltamograma para velocidades de varreduras de 25 a 200 mV s ⁻¹ , para (a) Dibenzotiofeno e (b) Tiantreno.....	50
Figura 28 - Aplicação do método voltamétrico de pulso diferencial na (a) Amostra 1 de CAP virgem e seus respectivos envelhecimentos RTFOT, PAV e SUNTEST, e (b) Amostra 2 de CAP virgem e os envelhecimentos RTFOT, PAV e SUNTEST com respectivas adições do padrão de calibração 3-metil tiofeno.	53
Figura 29 - Ilustração da diminuição da I _p , após os ajustes de diluições, obtido para (a) amostra de CAP virgem e (b) amostra de CAP após o envelhecimento.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais classes de organo-sulfurados presentes no petróleo.....	18
Tabela 2 - Análise elementar do petróleo (% em peso)	19
Tabela 3 - Compostos de enxofre e solventes utilizados no preparo das soluções.....	35
Tabela 4 - Parâmetros de validação do método.....	51

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ACN/AN	Acetonitrila
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CENPS	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
DME	Dimetoxietano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
EtOH	Etanol
E_p	Potencial de pico
HOAc	Ácido Acético
HMPA	Hexametil-fosforamida
I_p	Corrente de pico
NO_x	Número de Oxidação
NM	Nitrometano
NMP	N-metilpirrolidona
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i>
PC	Carbonato de propileno
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
SPE	<i>Solid-phase extraction</i>
SUNTEST	Envelhecimento de radiação UV
TBAI	Iodeto de Tetrabutilamônio
TEABF₄	Tetrafluorborato de tetraetilamônio
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TMSO	Tetrametileno sulfóxido
IR	Infravermelho

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Asfalto	17
3.2. Compostos de enxofre	17
3.3 Envelhecimento dos CAPs	20
3.4. Método de separação do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)	21
3.5 Voltametria	23
3.6 Métodos eletroanalíticos para determinação de compostos sulfurados	25
3.7 Métodos voltamétricos para determinação de compostos sulfurados em meio não aquoso	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Separação dos CAPs	29
4.1.1 Instrumentação	29
4.1.2 Reagentes e Soluções.....	29
4.1.3 Amostras.....	30
4.1.4 Método para separação dos CAPs	30
4.2. Extração em fase sólida (SPE)	33
4.2.1 Instrumentação	33
4.2.2 Reagentes e Soluções.....	33
4.2.3 Método para extração em fase sólida (<i>SPE</i>)	33
4.3. Procedimento eletroquímico	34
4.3.1 Instrumentação	34
4.3.2 Reagentes e Soluções.....	35
4.3.3 Padrões e preparo dos padrões.....	35
4.3.4 Método voltamétrico.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Condicionamento do eletrodo de ouro	39
5.2. Escolha do eletrólito suporte	40
5.3. Comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre na forma oxidada	43

5.4 Determinação dos compostos de enxofre na forma reduzida	44
5.5 Otimização do método voltamétrico	479
5.6 Parâmetros de validação	50
5.7 Aplicação do método nas amostras de CAPs	522
6 CONCLUSÕES.....	566
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

1 INTRODUÇÃO

Os compostos de enxofre têm sido estudados há muitos anos devido à sua importância nas áreas químicas, biológicas e industriais (LI, 2006), estando presentes em drogas, cosméticos, alimentos, produtos petroquímicos (BUTALOV, 2004), dentre outros.

Os compostos sulfurados estão entre os mais importantes compostos heteroatômicos presentes no petróleo. Dentre as principais classes destacam-se os sulfetos, tiofenos e benzotiofenos (SPEIGHT, 2001). A determinação destes compostos em asfaltos é de grande importância uma vez que são considerados precursores das reações de oxidação e estão inteiramente relacionados com o seu envelhecimento, o que reflete diretamente na durabilidade dos pavimentos (CARVALHO, 2015).

Vários métodos para a determinação de compostos de enxofre têm sido descritos, incluindo cromatografia à gás (VASZQUEZ, 2006), espectroscopia (COELHO, 2004) e titulometria (ASTM WK 4601 2004). Alguns desses métodos são empregados em matrizes derivadas do petróleo, como o método por IR para determinação de sulfóxidos em CAPs e em óleo cru, o qual é amplamente utilizado por diversos autores (GREEN, 1993; SILVA, 2005; MICHALICA, 2008) e se baseia na medida da absorvância de IR em 1030 cm^{-1} . Apesar de seletivos e sensíveis para a determinação do enxofre, os métodos citados podem demandar muito tempo e apresentar elevado custo de análise. Em contraste a estes métodos, procedimentos eletroanalíticos são altamente promissores para a obtenção de grande sensibilidade e rapidez na medida, baixo custo e um bom limite de detecção.

A aplicação geral dos métodos eletroquímicos para a análise de compostos de enxofre inclui voltametria para determinações de enxofre elementar em gasolina (HALL, 1950), determinação quantitativa de enxofre elementar, dissulfetos e mercaptanas, também em amostras de gasolina, utilizando um eletrodo de filme de mercúrio (STRADIOTTO, 2008), dentre outros.

Apesar da importância de se determinar compostos de enxofre em matrizes asfálticas, a literatura não contém muitos relatos de estudos destes compostos utilizando o eletrodo de ouro. Desta forma, o objetivo desse trabalho é desenvolver um método eletroquímico para determinar compostos organo-sulfurados reduzidos

(S-II) em amostras de CAP, uma vez que o enxofre é o heteroátomo presente em maior concentração nessas matrizes (SPEIGHT, 2001) e sua presença está relacionada com o envelhecimento e qualidade dos CAPs. Além disso, foi utilizado um eletrodo de Au como eletrodo de trabalho devido a elevada afinidade do S pelo Au (FERREIRA, 2011; BENITES, 2014), além de um eletrodo de referência de Ag/AgCl modificado com LiCl saturado em EtOH e NaClO₄ 0,1M em DMSO para que se pudesse trabalhar adequadamente em meio não aquoso (IZUTSU, 2009). Nesse contexto, também se busca fazer uma relação entre amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP) virgens e envelhecidas, levando-se em consideração os estados de oxidação do S e suas variações.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo realizar um estudo do comportamento eletroquímico de compostos sulfurados no eletrodo de ouro a fim de se desenvolver um método voltamétrico para determinação desses compostos em matrizes asfálticas em meio não aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento voltamétrico de 10 compostos orgânicos de enxofre, incluindo as classes dos tiofenos e sulfetos, empregando eletrodo de disco de ouro;
- Realizar a separação das classes de compostos de enxofre (saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos) em amostras de cimento asfáltico de petróleo através do método adaptado de Payzant, utilizando cromatografia líquida e reações de oxi-redução;
- Aplicar um método de pré-tratamento eficiente para as amostras fracionadas, devido à alta complexidade química que a matriz apresenta;
- Empregar o método voltamétrico em amostras de asfalto, a fim de se estabelecer um estudo comparativo entre amostras virgens e envelhecidas, levando em consideração os estados de oxidação do enxofre e suas variações.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Asfalto

O asfalto ou cimento asfáltico, é um material aglutinante, de consistência variável, de cor pardo escuro ou negra, cujo principal componente é o betume (LUCENA, 2005). A obtenção do asfalto é realizada através da destilação de tipos específicos de petróleo, na qual as frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas no refino. O produto resultante deste processo passa a ser chamado de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) e sua composição química depende do tipo de petróleo e do processo de refino. Os petróleos utilizados para a produção de asfalto são os de base naftênica, que possuem alto teor de resíduos e são destilados em apenas um estágio; e os de base intermediária, que sofrem destilação em dois estágios, um a pressão atmosférica e outro a vácuo (LEITE, 1990).

O CAP é um material termossensível, cuja consistência varia significativamente com a temperatura. É utilizado principalmente para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis (PETROBRÁS). Como aglutinante proporciona forte união dos agregados, sendo capaz de resistir à ação mecânica das cargas dos veículos. Por ser impermeabilizante fornece vedação eficaz contra a penetração da água de chuva às camadas estruturais do pavimento (BERNUCCI, 2010).

Os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes (LEITE, 1999).



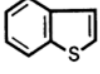
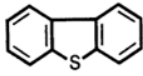
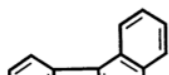
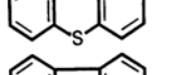
3.2. Compostos de enxofre

É de fundamental importância a determinação de compostos de enxofre no petróleo e derivados, sendo uma etapa importante do processo produtivo. Além de regulamentações existentes para a concentração desses compostos, a qualidade e o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Sendo assim, a determinação de compostos sulfurados em matrizes de

petróleo é de grande interesse tanto na área industrial quanto na área econômica; e a análise química desempenha um papel importante para a identificação e quantificação destes compostos (HEILLMANN, 2004; KELLY, 1994).

Nessa perspectiva, o enxofre é considerado o elemento heteroatômico mais importante presente em matrizes de petróleo. Dentre as principais classes de compostos, destacam-se os sulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

Tabela 1. Principais classes de organo-sulfurados presentes no petróleo (SPEIGHT, 2001).

Tipo	Nomenclatura
RSH RSR'	Tiois (Mercaptan) Sulfeto
	Sulfeto cíclico
RSSR'	Dissulfetos
	Tiofeno
	Benzotiofeno
	Dibenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno
	

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

- S(-II): Sulfetos, dissulfetos, tiois e tiofenos;
- S(+II): Sulfóxidos;
- S(+IV): Sulfonas, ácidos sulfônicos e sulfoximinas

Sua concentração pode variar de 0,1-8,0% (m/m) enquanto outros elementos como nitrogênio, a concentração varia de 0,1-1,0%. Já a concentração de oxigênio

fica entre 0,1-3,0% e metais como vanádio, níquel, ferro e cobre estão presentes em até 0,3%, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Análise elementar do petróleo (% em massa) (SPEIGHT, 2001).

Elemento	%
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	11,0 - 14,0
Enxofre	0,1 - 8,0
Oxigênio	0,1 - 3,0
Nitrogênio	0,1 - 1,0
Metais	Até 0,3%

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

Além disso, a determinação destes compostos sulfurados em asfaltos é de grande importância uma vez que são considerados precursores das reações de oxidação e estão essencialmente relacionados com o seu envelhecimento, o que reflete diretamente na durabilidade dos pavimentos (CARVALHO, 2015).

3.3 Envelhecimento dos CAPs

O envelhecimento, como é denominado este fenômeno de comprometimento progressivo das propriedades dos CAPs, é um processo de natureza complexa. É influenciado basicamente pelas características químicas do próprio cimento asfáltico, desde sua fabricação na refinaria até os intemperismos ao qual fica submetido no decorrer de sua vida útil como pavimento. Os efeitos do envelhecimento são agravados com altas temperaturas no verão, radiação UV, tráfego intenso, excesso de carga dos veículos e teor de vazios após a compactação do pavimento. (WHITEOAK, 1990; LUCENA, 2005). Neste contexto, já se sabe que as mudanças nas propriedades físico-químicas e reológicas de cimentos asfálticos são causadas pela alteração na química de grupos funcionais sulfurados, na viscosidade e no equilíbrio entre os grupos polar/apolar (SIDDIQUI, 1999, CARVALHO, 2015). Entre os processos envolvidos no envelhecimento do asfalto, a oxidação é considerado o mais significativo, uma vez que ocorre durante o processo de aplicação do CAP e continua lentamente durante o tempo de uso do pavimento (WHITEOAK, 1990).

Nas amostras que foram utilizadas durante esse estudo, foram simulados 3 tipos de envelhecimentos aos quais os CAPs são submetidos, desde a usinagem até a sua utilização como pavimento:

- RTFOT – (Rolling Thin Film Oven Test) simula o envelhecimento do ligante asfáltico durante o processo de usinagem, que acontece na sua aplicação e é regulamentado pela ASTM D 2872-88. É considerado um envelhecimento a curto prazo.
- PAV – (Pressure Aging Vessel) simula o envelhecimento do ligante asfáltico *in situ*, ou seja, durante a sua utilização como pavimento e segue a norma ASTM 6521. O PAV é realizado no ligante asfáltico após o ensaio de RTFOT e a sequência dos testes de envelhecimento RTFOT + PAV chama-se “envelhecimento clássico”. Dessa maneira, classifica-o como um envelhecimento a longo prazo (MICHALICA, 2008).
- SUNTEST – simula o envelhecimento pelo efeito da radiação solar no pavimento, onde um filme de ligante asfáltico é submetido à radiação ultravioleta – UV no *weatherometer* (equipamento que simula intemperismo em películas delgadas de tintas) (YAMAGUCHI, 2005).

Em pesquisas realizadas por LIN (1995), verificou-se uma correlação linear entre ensaios de envelhecimento acelerado e o teor de enxofre do ligante asfáltico. Em termos de grupamentos funcionais, ocorre um aumento do teor de grupamentos carbonilas, hidroxilas e sulfóxidos, visualizados facilmente por espectroscopia do infravermelho (IR). Como por exemplo, compostos sulfurados como os sulfóxidos (S=O), apesar de já estarem presentes desde a origem do ligante asfáltico, também são formados durante o envelhecimento destes (PETERSEN, 2009).

3.4. Método de separação do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

A composição química do asfalto é complexa, sendo dependente do tipo de petróleo e do processo de refino utilizado. Por isso os métodos usados para separação dos ligantes asfálticos baseiam-se na separação química por grupos funcionais, uma vez que o isolamento individual de seus componentes se tornaria muito difícil devido a grande variedade de compostos existentes nessa matriz (MICHALICA, 2008).

Payzant e colaboradores (1989) desenvolveram um método baseado na capacidade de oxidar seletivamente o átomo de enxofre levando-se em consideração a diferença de polaridade entre as formas oxidadas e formas não oxidadas em frações maltênicas (componente apolar de menor massa molecular) de petróleo. O reagente periodato de tetrabutilamônio em tolueno/metanol é utilizado para oxidar os sulfetos a sulfóxidos altamente polares sem afetar os compostos tiofênicos. Um passo cromatográfico subsequente permite o isolamento de uma fração polar, contendo os sulfóxidos. A redução desta fração polar regenera os sulfetos, os quais são isolados por cromatografia. Posteriormente, ocorre uma segunda oxidação da fração remanescente, após a remoção dos sulfetos, utilizando ácido m-cloroperbenzóico sob condições neutras e anidras, convertendo os tiofenos nas suas correspondentes sulfonas polares, as quais são isoladas a partir da mistura por uma etapa cromatográfica subsequente. Por fim, a redução regenera os compostos tiofênicos, os quais são purificados de novo por meio de cromatografia. A Figura 1 mostra o fluxograma para a separação das classes de sulfetos e tiofenos a partir da fração maltênica do petróleo (PAYZANT, 1989).

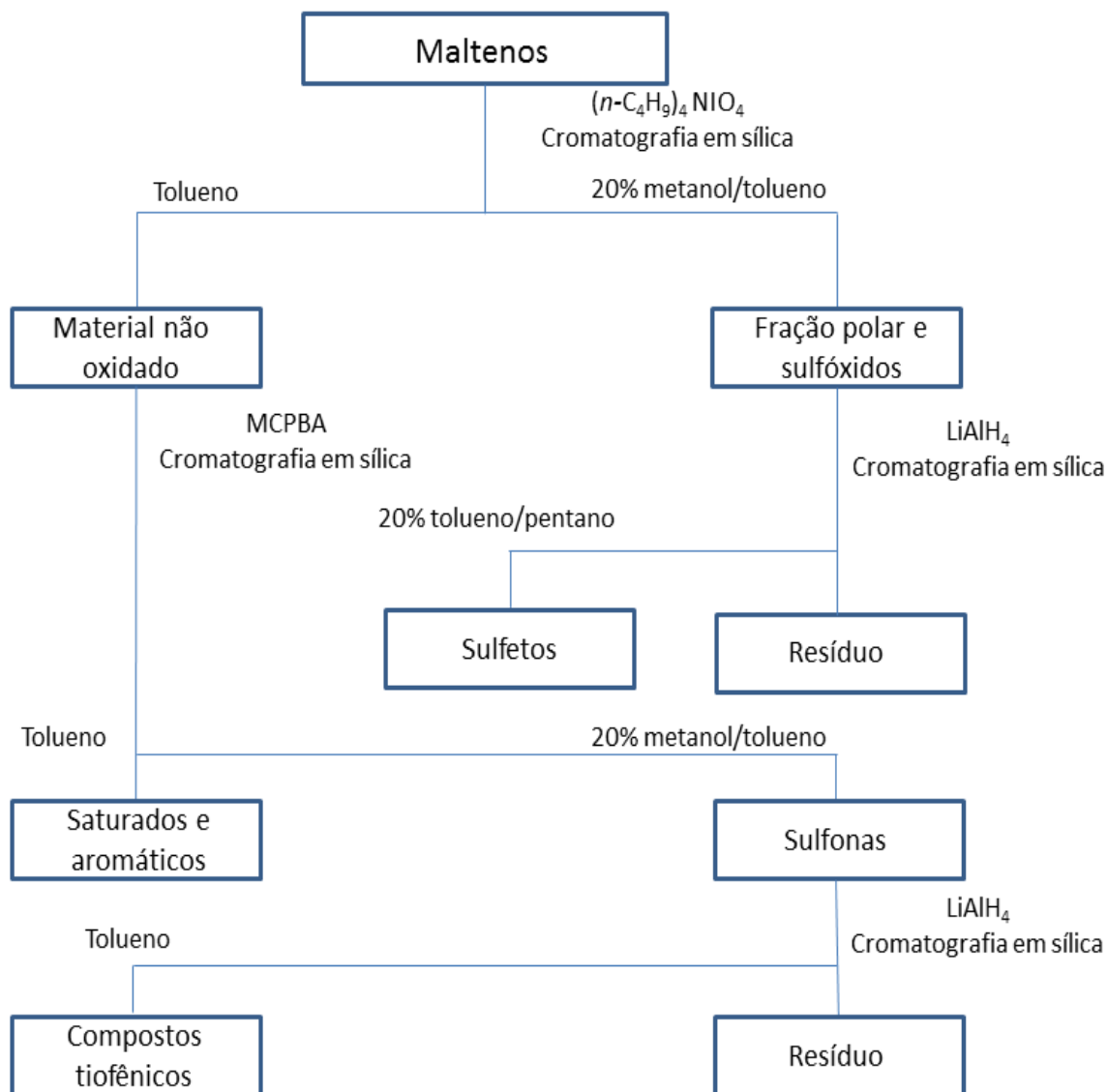


Figura 1 - Diagrama de fluxo para a separação das classes sulfetos, compostos tiofênicos e saturados/aromáticos a partir da fração malteno de petróleo (PAYZANT, 1989).

O método desenvolvido por Payzant foi adaptado, e possibilitou a separação das classes de saturados/aromáticos, tiofenos e sulfetos que serão tratadas neste trabalho.

3.5 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente vs. potencial, feitas durante a eletrólise de uma espécie em uma célula eletroquímica. Essa célula pode ser constituída de três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho (microeletrodo), um eletrodo de referência (eletrodo de superfície relativamente grande) e um contra-eletrodo (ALEIXO, 2003).

O potencial aplicado a um eletrodo é o parâmetro de controle, e é variado de modo a produzir uma reação redox sobre o eletrodo. A corrente, por outro lado, é resultante da transferência de elétrons que ocorre durante a redução ou a oxidação de espécies eletroativas que ocorre sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o microeletrodo se polarizará, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele. Já o eletrodo de referência, por possuir uma área grande, não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. O microeletrodo é geralmente feito de um material inerte, como Au, Hg ou C (ALEIXO, 2003).

A corrente gerada no processo de oxidação (perda de elétrons) ou redução (ganho de elétrons) que ocorre sobre a superfície do eletrodo é denominada de corrente faradáica. Esta corrente é proporcional à concentração das espécies eletroativas em solução. Na voltametria as análises são realizadas em uma célula voltamétrica, constituída dos três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e o eletrólito suporte (Figura 2).

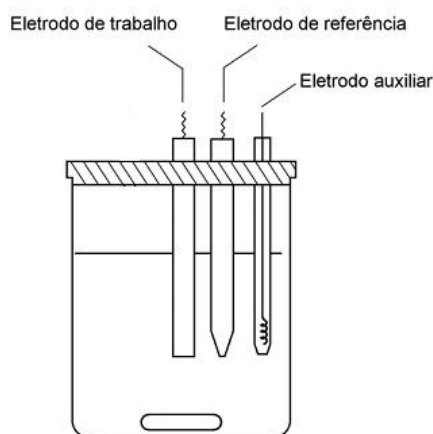


Figura 2 - Esquema de uma célula voltamétrica contendo três eletrodos.

Entre as várias técnicas voltamétricas disponíveis, destacam-se as modalidades de pulso, que são baseadas na aplicação de degraus de potencial, fixos ou variáveis. Após a aplicação dos pulsos de potencial, a corrente capacitiva se extingue mais rapidamente que a componente faradáica, sendo o sinal analítico mensurado ao final da aplicação.

- Voltametria de pulso diferencial

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho, como pode ser visto na Figura 3.

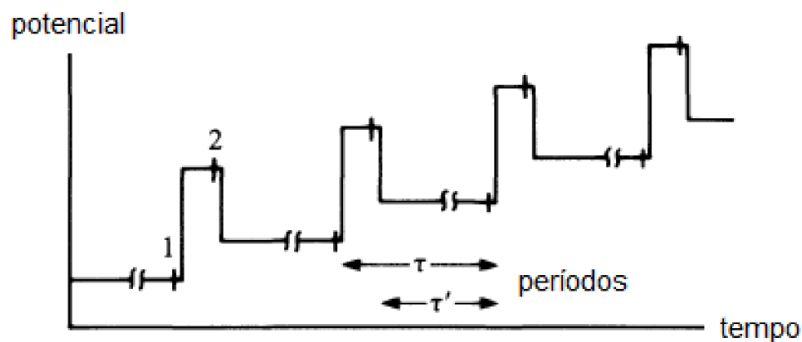


Figura 3 - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial.

A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (1) e outra ao final do pulso (2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada *versus* o potencial aplicado. O voltamograma resultante consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito (Figura 4).

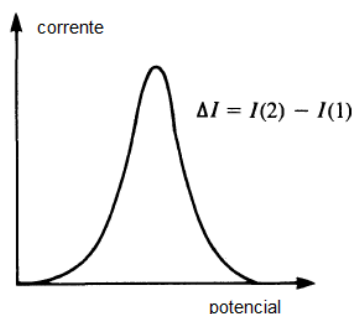


Figura 4 - Forma gaussiana do sinal obtido por voltametria de pulso diferencial.

O objetivo de se fazer duas medidas da corrente e trabalhar com a diferença entre elas, é a correção da corrente capacitiva. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui linearmente. Assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a medida da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não faradáica) pode ser desconsiderada. Desvinculando o valor da primeira leitura de corrente da segunda, obtém-se uma minimização da contribuição da corrente de fundo. Esta correção de correntes, possibilitada pelo modo de pulso diferencial, permite obter limites de detecção na ordem de 10^{-8} mol L⁻¹.

3.6 Métodos eletroanalíticos para determinação de compostos sulfurados

Devido a grande demanda para a determinação de compostos de enxofre em alimentos, bebidas, cosméticos, drogas, produtos petroquímicos, etc., diferentes métodos analíticos foram desenvolvidos nos últimos anos. Embora muitas técnicas analíticas mostrem-se eficiente para a determinação de compostos de enxofre, grande parte delas apresenta elevado custo de análise e difícil instrumentação. Em contrapartida, técnicas eletroanalíticas são mais viáveis em relação ao custo e à instrumentação, e mostram-se seletivas para tais determinações devido à grande afinidade do enxofre por eletrodos de Au e Hg.

Como já mencionado anteriormente, compostos de enxofre presentes no petróleo e em matrizes derivadas, podem causar diversos problemas, como a corrosão de equipamentos, diminuição na qualidade dos produtos finais e emissão

de gases tóxicos para o meio ambiente (FERNANDES, 2009). Além disso, esses compostos estão relacionados com o envelhecimento oxidativo de matrizes asfálticas e conseqüentemente com a sua qualidade como pavimento (CARVALHO, 2015).

Estudos da década de 50, como reportados por Hall (1950), já abordavam determinações de enxofre elementar em gasolina, assim como por Drushel & Miller (1958) que determinaram tiofenos e sulfetos aromáticos em óleo cru, ambos utilizando polarografia.

Kashiki e Ishida (1967) realizaram um estudo para determinação de mercaptanas, dissulfetos e enxofre elementar em nafta de petróleo usando polarografia de onda quadrada com eletrodo de mercúrio.

Já no século XXI, Stradiotto e col. (2008) desenvolveram um método que utiliza a varredura de onda quadrada para a determinação quantitativa de enxofre elementar, dissulfetos e mercaptanas em gasolina utilizando um eletrodo de filme de mercúrio. Estes compostos de enxofre foram quantificados por dissolução direta da gasolina num eletrólito de suporte (1,4 mol.L⁻¹ de acetato de sódio e 2% de ácido acético em metanol) seguido por medição voltamétrica.

Fernandes e col. (2009) descreveram a aplicabilidade de um método voltamétrico para quantificar enxofre elementar em amostras brasileiras de nafta. O enxofre elementar foi quantificado em amostras sintéticas e reais usando voltametria de onda quadrada e um eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Paim e col. (2011) utilizaram um eletrodo de carbono vítreo que foi modificado com cádmio e pentacianonitrosilferrato CdPCNF/GC para a análise de Tetrahidrotiofeno presente em matrizes como gás natural, utilizando técnicas de voltametria cíclica e de onda quadrada.

Um eletrodo de filme de mercúrio renovável, recoberto com prata (Hg(Ag)FE) foi desenvolvido por Piech e col. (2012) para determinação de enxofre elementar em combustíveis de petróleo, utilizando como eletrólito de suporte: 2mL de metanol, 8mL de etanol e 30µL de H₂SO₄, aplicando a voltametria de redissolução catódica com pulso diferencial (DP CSV).

3.7 Métodos voltamétricos para determinação de compostos sulfurados em meio não aquoso

A polarografia e voltametria em soluções não aquosas tornaram-se popular no final dos anos 1950; hoje ambas desempenham papéis importantes em muitos campos da química. Isto porque, faz-se necessário cada vez mais a análise de compostos orgânicos, os quais são insolúveis em água mas, que por outro lado, dissolvem-se facilmente em solventes não aquosos apropriados. Além disso, as janelas de potenciais são muito mais amplas em solventes não aquosos do que na água (IZUTSU, 2009).

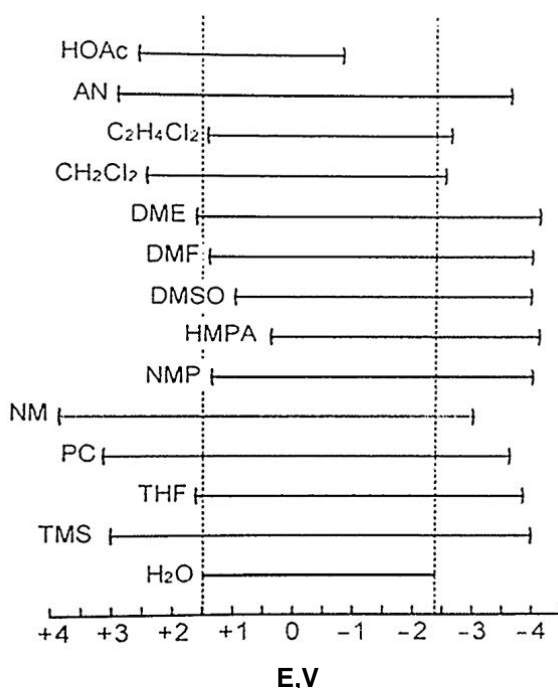


Figura 5 - Janela de potenciais em vários solventes não aquosos, obtido por voltametria em um eletrodo Pt. HOAc: Ácido Acético; AN: Acetonitrila; C₂H₄Cl₂: Dicloroetano; CH₂Cl₂: Diclorometano; DME: Dimetoxietano; DMF: Dimetilformamida; DMSO: Dimetilsulfóxido; HMPA: Hexametilfosforamida; NMP: N-metilpirrolidona; NM: Nitrometano; PC: Carbonato de propileno; THF: Tetrahydrofurano; TMS: Tetrametilsilano; H₂O: Água (IZUTSU, 2009).

Considerando tais propriedades e características da voltametria em meio não aquoso, diversos trabalhos tem sido desenvolvidos utilizando esses sistemas.

Schwarz (2003) realizou estudos voltamétricos com eletrodo de ouro, em meio orgânico, utilizando como eletrólito hexafluorofosfato de tetrabutilamônio em acetonitrila 0,1 M para observar a oxidação do 4-aminofenol em potenciais de 0,5V. O produto foi posteriormente caracterizado por espectroscopia no UV/Vis.

Um método eletroanalítico utilizando a técnica de voltametria adsortiva de redissolução (AdSV) em um sistema ternário homogêneo de solventes, foi desenvolvido por Almeida e col. (2003) para minimizar ao máximo os problemas encontrados na determinação de molibdênio Mo(VI) em diferentes tipos de matrizes. O sistema de solventes é constituído por um tampão, etanol e N,N-dimetilformamida (DMF) que foi estudado e otimizado com o uso de planejamentos estatísticos.

Tüken e col. (2005) utilizaram a voltametria cíclica para síntese eletroquímica de uma película de Politiofeno (PTH) revestido de níquel, resistente a corrosão. Para esse estudo, utilizaram meio de LiClO_4 em acetonitrila $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Também aplicando o método de voltametria cíclica em meio não aquoso de NaClO_4 em acetonitrila $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Herrera e col. (2009) utilizaram eletrodos de platina e diferentes técnicas eletroanalíticas, tais como, cronoamperometria a potencial constante, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria cíclica como já mencionado. As análises demonstraram que é possível obter películas de politiofeno em estados redox bem definidos, que têm propriedades de troca e eletroquímica de íons não relatada antes.

Uma espécie ativa de Cromo (III) foi avaliada por Liu e col. (2010) para utilização em pilhas de fluxo redox, aplicando voltametria cíclica em meio não aquoso de Tetrafluorborato de tetraetilamônio (TEABF_4) em acetonitrila $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e empregando eletrodo de carbono vítreo para as medidas.

Yardim e col. (2010) investigaram a oxidação eletroquímica de 7,12-Dimetilbenz[a]antraceno (DMBA), que é um hidrocarboneto aromático policíclico que tem sido amplamente estudado por ser reconhecido como um carcinogêneo muito potente. Para isso, utilizaram eletrodos de carbono grafite em meio não aquoso de Dimetilsulfóxido com Perclorato de lítio (DMSO em LiClO_4) foi estudada através de voltametria cíclica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Separação dos CAPs

Como mencionado anteriormente, devido à alta complexidade das matrizes asfálticas, foi realizado uma separação das amostras de CAP através do método adaptado de Payzant.

4.1.1 Instrumentação

- Balança analítica: Shimadzu BL 320 H, capacidade 320 g, precisão 0,001 g.
- Rotaevaporador: IKA RV 10 control/ IKA HB 10 control
- Bomba de vácuo: Tecnal TE-058
- Chapa de aquecimento com agitação
- Manta de aquecimento
- Condensador
- Colunas cromatográficas de vidro: 55 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro.

4.1.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados foram da marca Sigma & Aldrich e Vetec. Além disso, foi utilizada água destilada e purificada em sistema Milli-Q (resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) para os procedimentos.

- Tolueno P.A.
- Pentano P.A.
- Éter Etílico Seco P.A.
- Metanol P.A.
- Diclorometano P.A.
- Dioxano P.A.
- Silica Gel 60 (70-230 mesh)
- Água Ultra-pura
- Solução HNO_3 10%

- Solução NaOH 5%
- Periodato de tetrabutylamônio
- Ácido m-cloroperbenzóico
- Hidreto de alumínio e lítio LiAlH_4
- Bicarbonato de sódio
- Tiosulfato de sódio

4.1.3 Amostras

As amostras de CAP utilizadas nesse estudo foram cedidas pelo CENPES Petrobras, a qual também realizou os processos de envelhecimento de curto e longo prazo. Abaixo a fotografia de uma amostra para manuseio como enviada pelo CENPES.



Figura 6 – Amostra de CAP bruto enviada pelo CENPES.

4.1.4 Método para separação dos CAPs

Para a separação dos CAPs em compostos aromáticos, tiofênicos e alifáticos, foi utilizado o método gravimétrico adaptado de Payzant, que se baseia na oxidação dos sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutylamônio e posterior redução dos sulfóxidos com LiAlH_4 , para a obtenção dos sulfetos alifáticos. Em paralelo, a oxidação dos sulfetos a sulfonas é realizada com ácido m-cloroperbenzóico, e posterior redução com LiAlH_4 , para a obtenção dos compostos tiofênicos. As classes de compostos são separadas por cromatografia líquida preparativa em colunas de sílica (SANTANA, 2015).

Nas figuras 7, 8, 9, e 10, pode-se observar as 4 etapas dessa especificação descrita de forma detalhada.

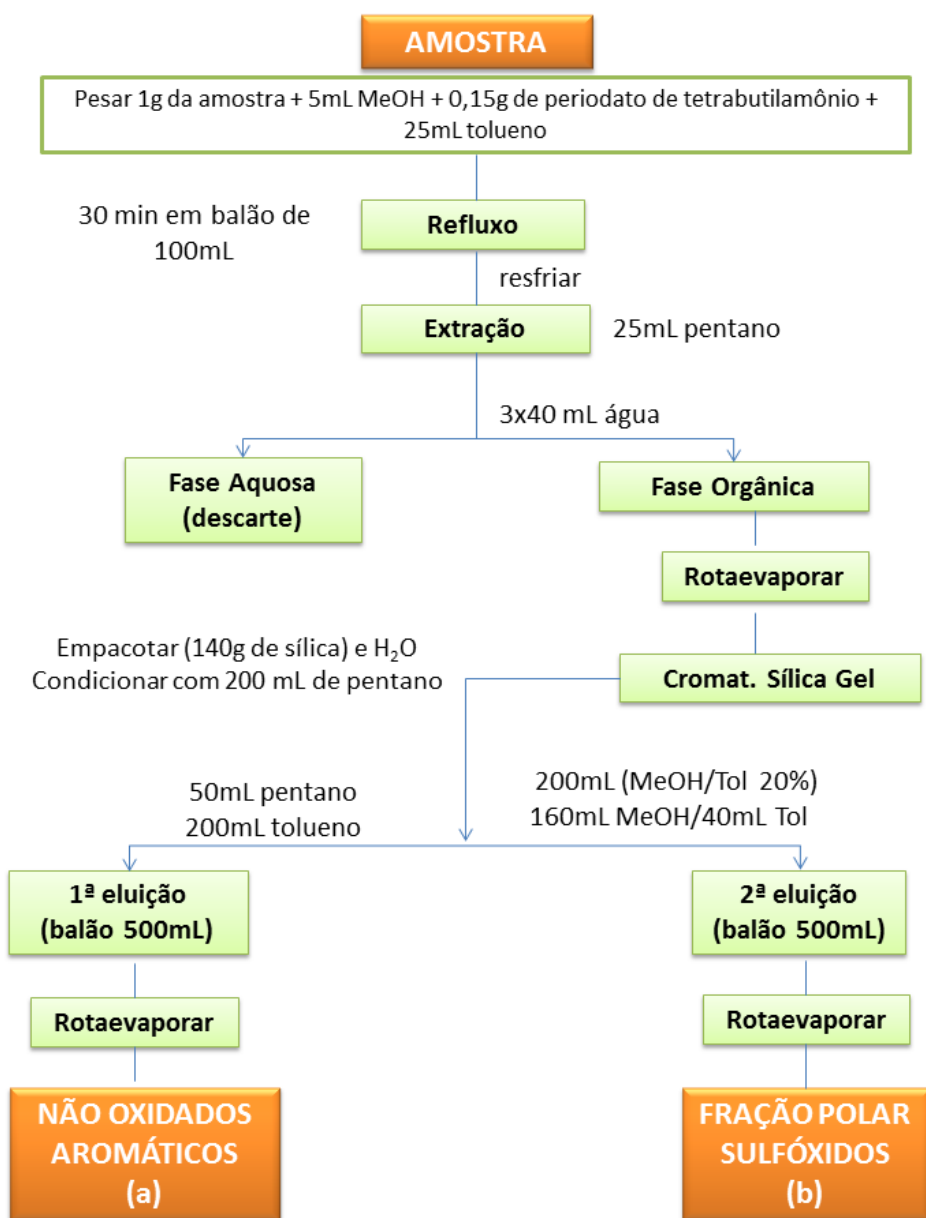


Figura 7 - Fluxograma etapa 1: oxidação de sulfetos a sulfóxidos com periodato de tetrabutilamônio.

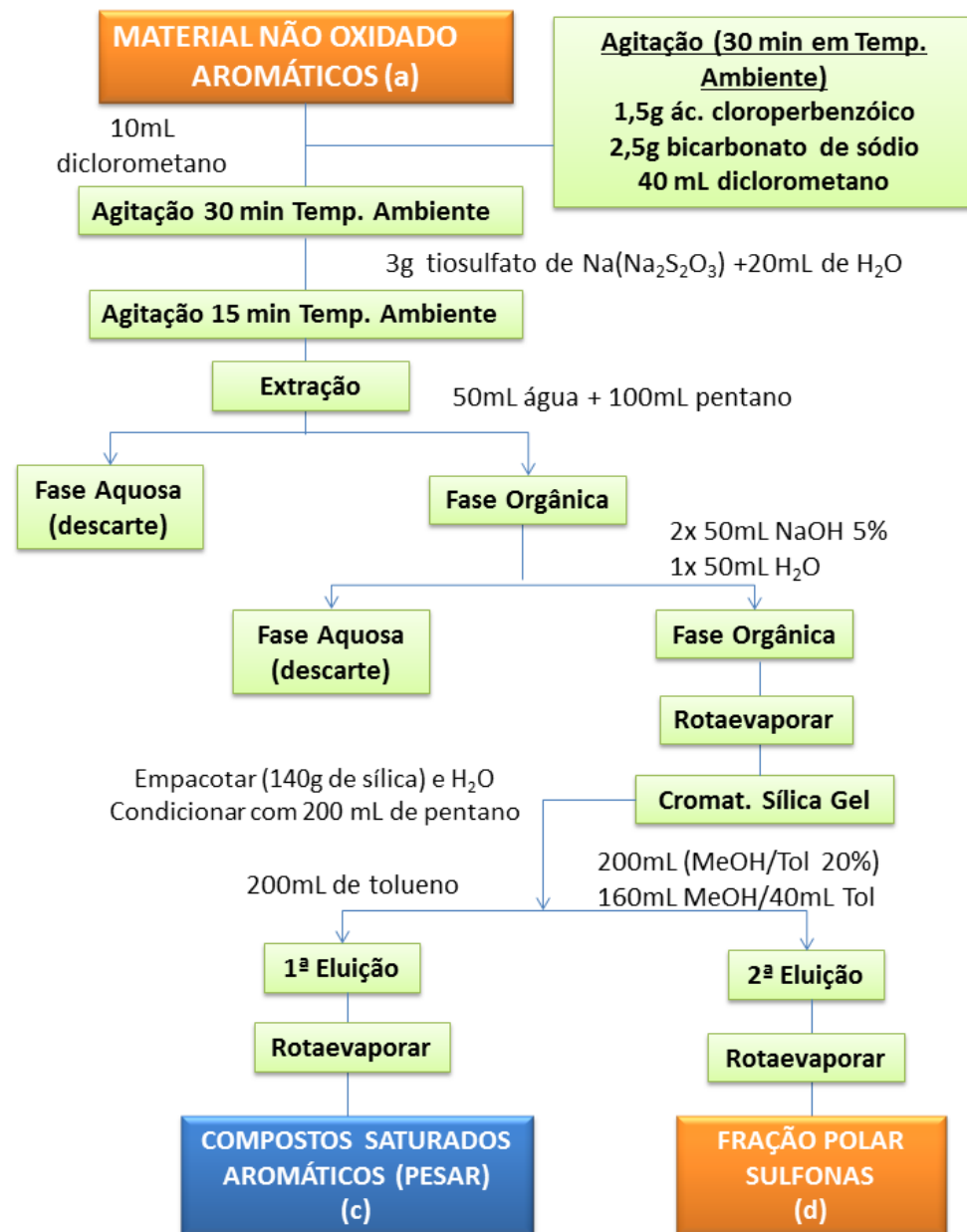


Figura 8 - Fluxograma etapa 2: oxidação de sulfetos a sulfonas.

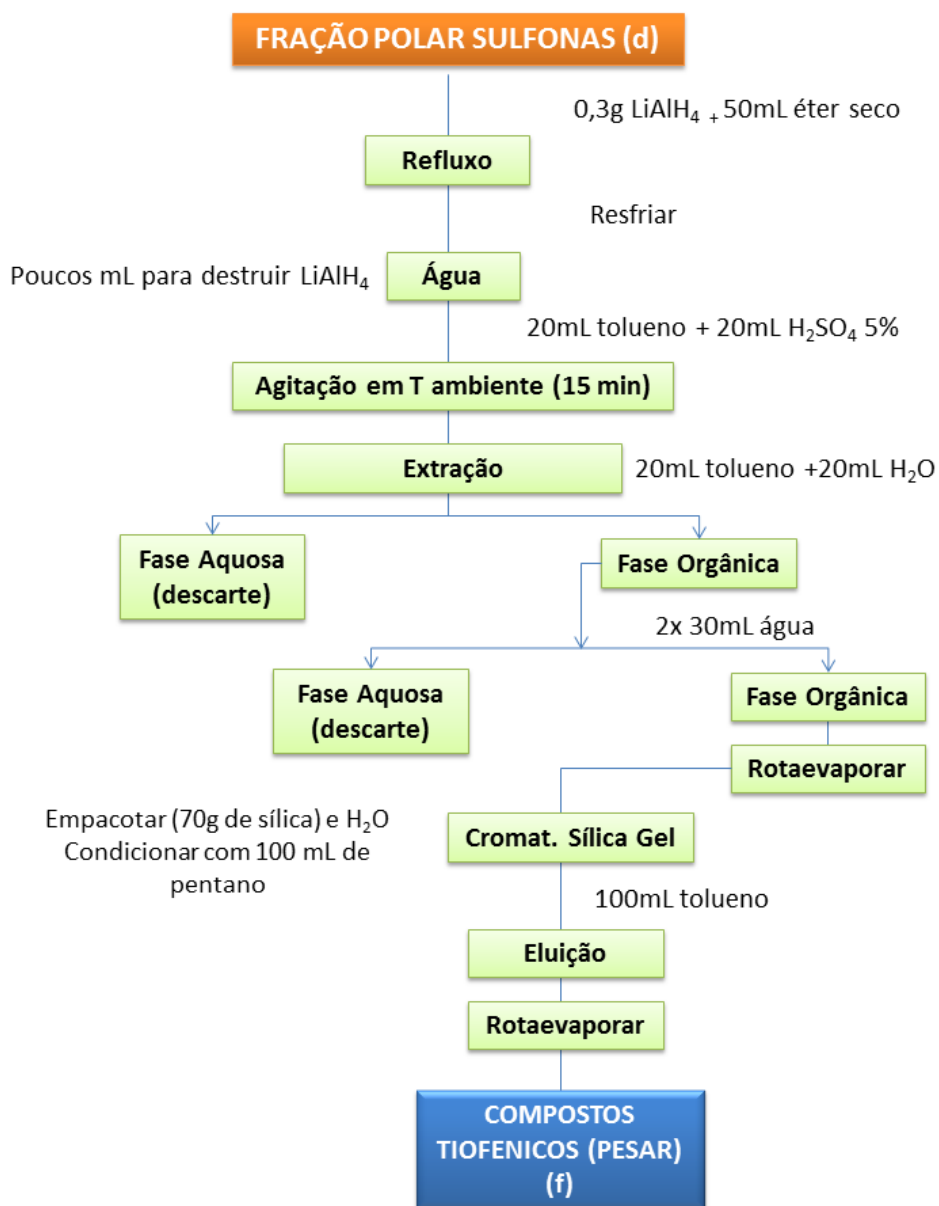


Figura 9 - Fluxograma etapa 3: redução da fração sulfonas a compostos tiofênicos.

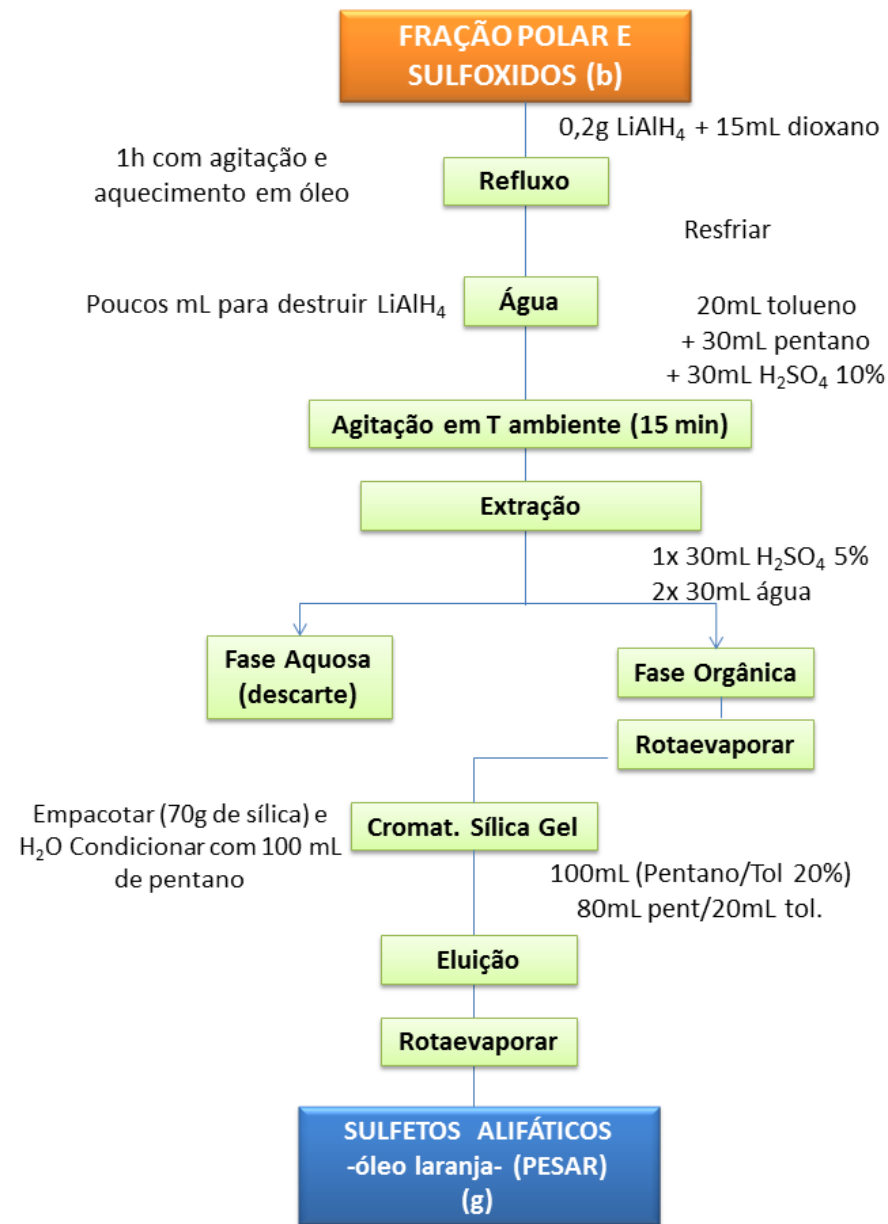


Figura 10 - Fluxograma etapa 4: redução de sulfóxidos a sulfetos alifáticos.

4.2. Extração em fase sólida (SPE)

A extração em fase sólida pode ser utilizada para fazer o *clean up* de matrizes complexas, onde as impurezas da amostra e os analitos são retidos, porém as impurezas são eluídas em uma etapa de limpeza. Esse procedimento é mais utilizado quando os analitos não se encontram em baixa concentração na matriz (SUPELCO, 1998).

Após a separação das amostras de CAP nas classes saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos, as amostras foram submetidas a um processo de *clean up* utilizando a técnica de extração em fase sólida (SPE), que foi desenvolvido e validado neste grupo de pesquisa.

4.2.1 Instrumentação

- Rota evaporador
- Cartucho de fase estacionária de aminopropil (SPE-NH₂ 60A, 40 – 63 µm)
- Manifold Visiprep™ da Supelco Sigma Aldrich Co
- Bomba de vácuo

4.2.2 Reagentes e Soluções

- Tolueno P.A.
- Acetona Grau HPLC (Tedia®, USA)
- Metanol grau HPLC (Lichrosolv®, Merck, Darmstadt, Alemanha).

4.2.3 Método para extração em fase sólida (SPE)

Após a separação das amostras de CAP nas frações já mencionadas, as amostras foram submetidas a um processo de *clean up*. Uma alíquota de 5 mL das amostras redissolvidas em tolueno teve o solvente evaporado em rota-evaporador, até a secura. Após, o resíduo sólido foi redissolvido em 5 mL de acetona e diluído

1:1 (v/v) em Metanol. Dessa solução, 3 mL foram amostrados em um cartucho para extração em fase sólida, de fase estacionária de aminopropil previamente condicionado com 5 mL de metanol e 3 mL de acetona. Utilizando um Manifold Visiprep™ para extração em fase sólida a vácuo, foi aplicado -5 kPa de pressão para a filtração com auxílio de uma bomba de vácuo. Após a amostragem, o conteúdo que passou pelo cartucho de SPE foi utilizado para realização das medidas voltamétricas.

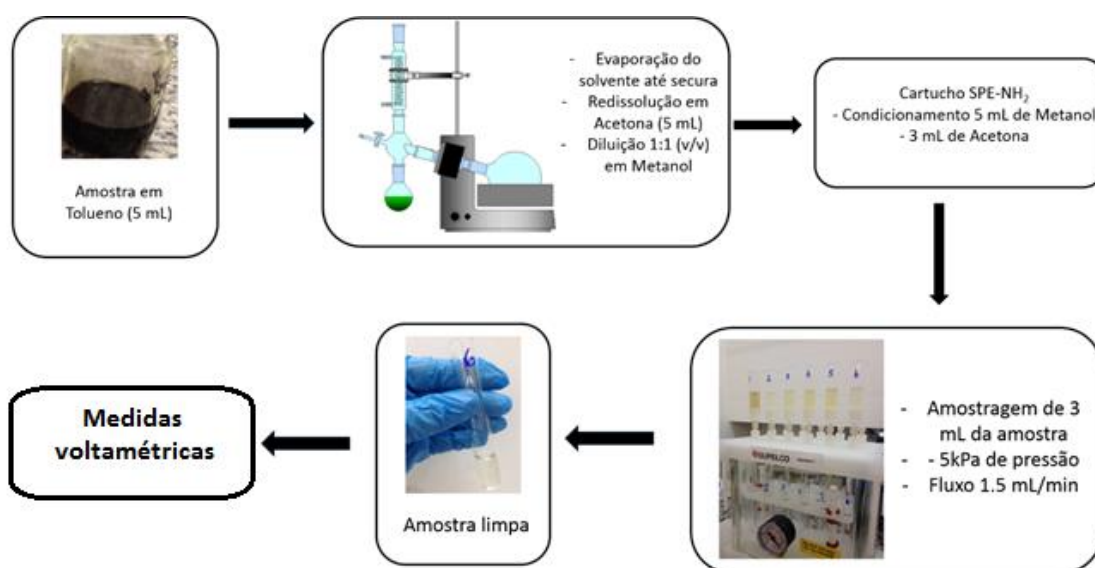


Figura 11 - Limpeza da amostra de CAP com SPE-NH₂ (figura adaptada).

4.3. Procedimento eletroquímico

Após o *Clean up* aplicado nas amostras de CAPs, foram realizadas as medidas voltamétricas.

4.3.1 Instrumentação

Os voltamogramas foram obtidos utilizando-se um potenciostato Autolab (Metrohm) em combinação com um 694 VA Stand (Metrohm). Um eletrodo sólido de ouro foi utilizado como eletrodo de trabalho, como eletrodo auxiliar um fio de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ para o condicionamento do

eletrodo de trabalho em meio aquoso. Para as medidas voltamétricas em meio orgânico, um eletrodo de referência modificado – Ag/AgCl/LiCl em etanol (eletrólito interno) e uma solução de NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em DMSO (eletrólito externo) foi utilizado. As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula voltamétrica de 10 mL.

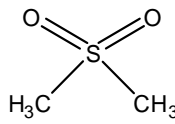
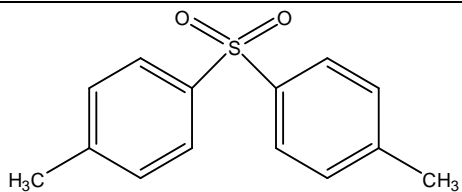
4.3.2 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítico. Para o condicionamento do eletrodo de ouro empregou-se como eletrólito de suporte uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e para o polimento da superfície do eletrodo utilizou-se pasta de diamante. No preenchimento do eletrodo de referência modificado foi preparada uma solução saturada de LiCl em etanol. Nas medidas voltamétricas foi usado como eletrólito de suporte uma solução de NaClO₄ em DMSO 0,1 mol L⁻¹.

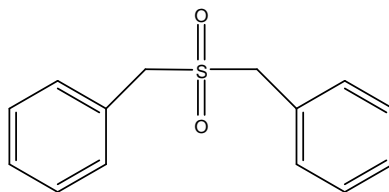
4.3.3 Padrões e preparo dos padrões

Todas os padrões de enxofre foram preparados na concentração de 1,0 g L⁻¹ em DMF, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Compostos de enxofre e suas respectivas estruturas.

SULFONA ALIFÁTICA		
Nome do composto	Estrutura	Solvente
Dimetil sulfona		DMF
SULFONAS AROMÁTICAS		
Di- <i>p</i> -toluil sulfona		DMF

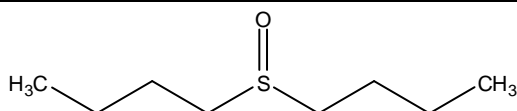
Benzil sulfona



DMF

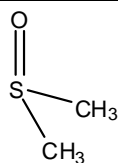
SULFÓXIDOS ALIFÁTICOS

Butil sulfóxido



DMF

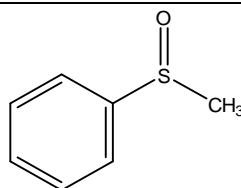
Dimetil sulfóxido



DMF

SULFÓXIDO AROMÁTICO

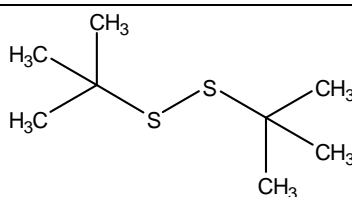
Metil fenil sulfóxido



DMF

SULFETOS ALIFÁTICOS

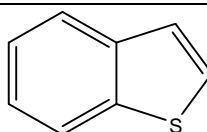
Butil dissulfeto



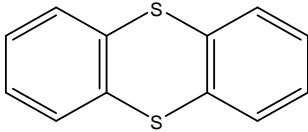
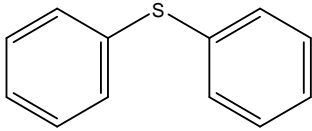
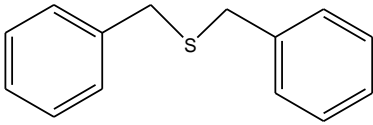
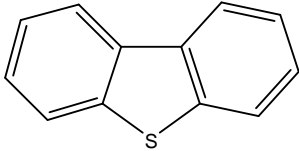
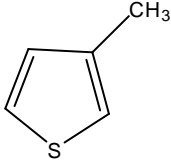
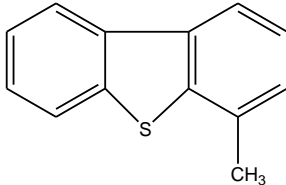
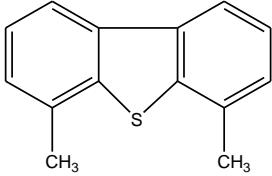
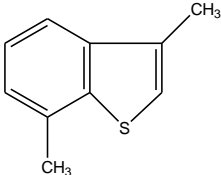
DMF

SULFETOS AROMÁTICOS

Tianafteno



DMF

Tiantreno		DMF
Difenil sulfeto		DMF
Dibenzil sulfeto		DMF
TIOFENOS		
Dibenzotiofeno		DMF
3-metil tiofeno		DMF
4- metil dibenzotiofeno		DMF
4,6- dimetil dibenzotiofeno		DMF
3- metil benzotiofeno		DMF

4.3.4 Método voltamétrico

O procedimento eletroquímico constituiu, primeiramente, em adicionar 10mL do eletrólito de suporte NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO na célula previamente descontaminada, após é realizada a etapa de desaeração da solução com nitrogênio ultrapuro durante 300 segundos, e então foi feita uma varredura (no sentido dos potenciais positivos e negativos) para obtenção do branco (linha base). Logo, foram realizadas adições de diferentes volumes dos padrões de enxofre na célula voltamétrica. As medidas foram realizadas na faixa de potencial entre $-2,0$ e $+2,0 \text{ V}$, utilizando voltametria de pulso, com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 25 mV . Além do eletrodo de Au como eletrodo de trabalho, foram utilizados para essas medidas um eletrodo de referência modificado de Ag/AgCl/LiCl em etanol (eletrólito interno) e NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO (eletrólito externo), e um bastão de platina como contra-eletrodo.

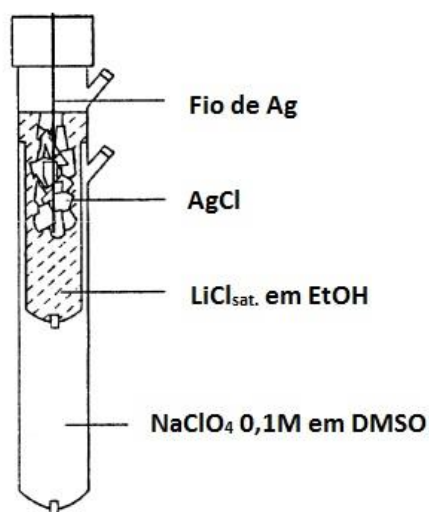


Figura 12 - Eletrodo de referência modificado utilizado nas medidas em meio não aquoso.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Condicionamento do eletrodo de ouro

O estudo do comportamento dos compostos sulfurados por voltametria foi feito empregando-se um eletrodo disco de ouro ($\varnothing = 2\text{mm}$) como eletrodo de trabalho. É necessário, inicialmente, um procedimento de pré-tratamento da superfície do eletrodo. Assim, realizou-se um polimento da superfície do ouro com pasta de diamante em uma placa de polimento, seguido da lavagem do eletrodo com etanol e água. Após o polimento e antes de cada medida, foi realizada a ativação eletroquímica da superfície do eletrodo de Au utilizando o método de voltametria cíclica em 10 mL de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. O eletrodo foi polarizado entre os potenciais de 0 a + 1,80 V com uma velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} e foram aplicados 50 ciclos de varredura para garantir a limpeza e regeneração da superfície do eletrodo de ouro.

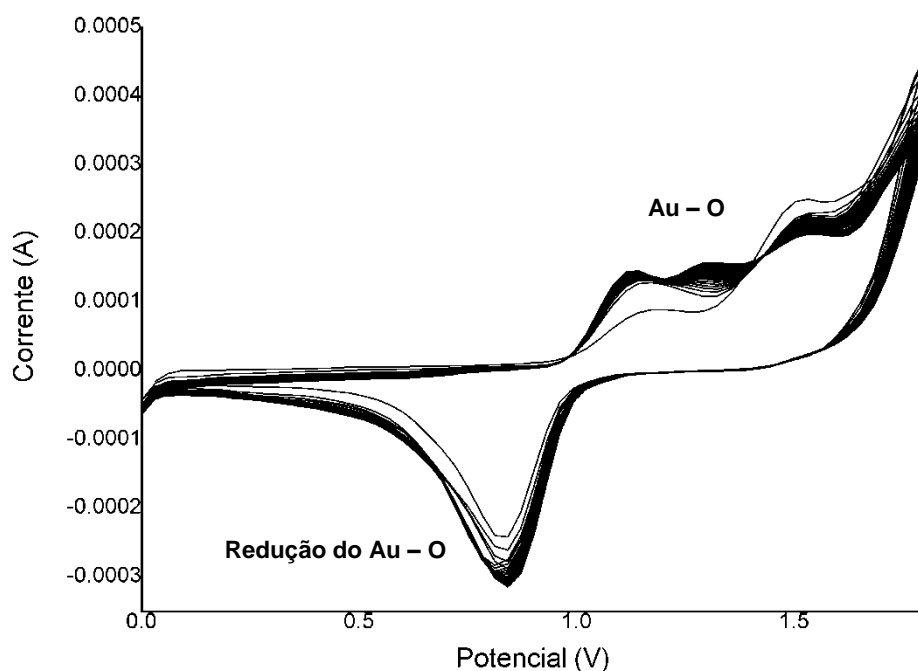


Figura 13 - Sinais voltamétricos do condicionamento da superfície do eletrodo de Au por voltametria cíclica (50 ciclos). Eletrólito de suporte: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

5.2. Escolha do eletrólito suporte

Em sistemas eletroquímicos o eletrólito suporte (ou eletrólito de suporte) é um eletrólito que, adicionado em altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a da espécie eletroativa), pode conferir à solução e à interface em estudo uma série de propriedades que, em geral, são resultantes da manutenção da força iônica alta e constante da solução.

O eletrólito suporte deve, em princípio, apresentar características como: alta solubilidade, alto grau de dissociação e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado. Entenda-se por estabilidade química do eletrólito suporte quando suas espécies químicas não reagem com outras espécies presentes na solução (eletroativas ou não), enquanto a estabilidade eletroquímica implica em admitir que o eletrólito não seja oxidado nem reduzido eletroliticamente em toda a faixa de potencial a ser estudada (SILVIA, 2004).

Em virtude da importância de se escolher um eletrólito adequado para análises eletroquímicas, nesse trabalho foram estudadas oito diferentes soluções para este fim: LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN , LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN , NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, TBAI $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN , TBAI $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO, TBAI $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMF.

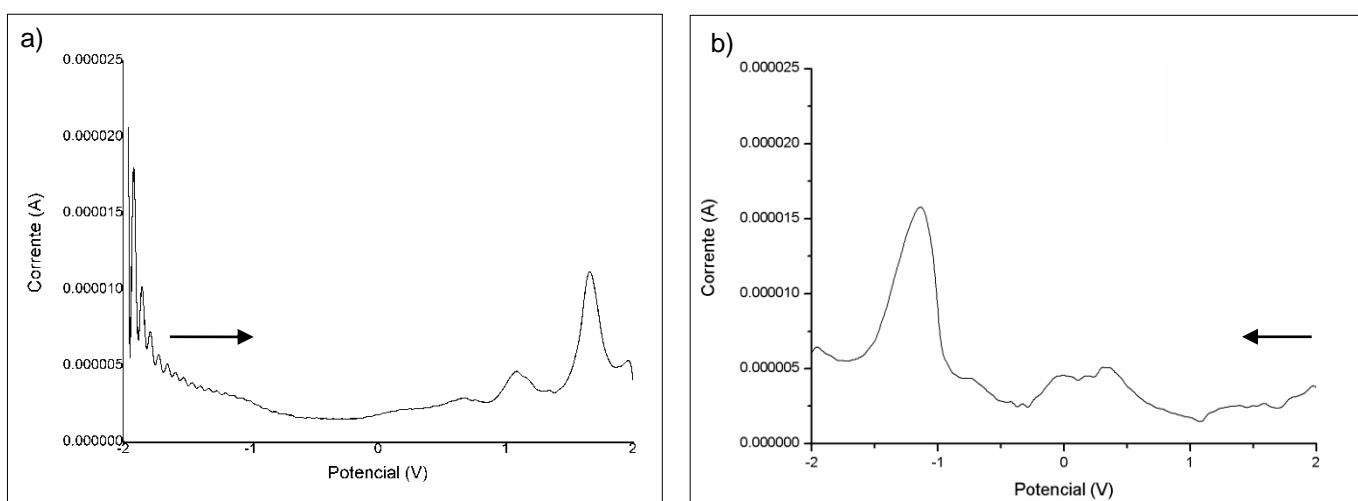


Figura 14 - Voltamogramas do eletrólito suporte LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

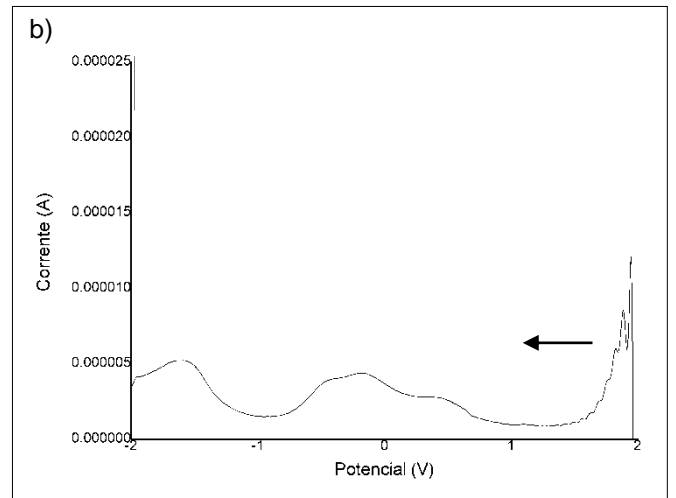
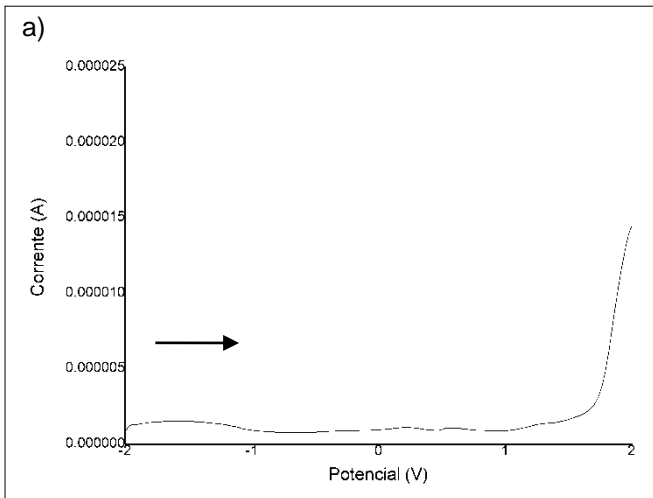


Figura 15 - Voltamogramas do eletrólito suporte LiClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

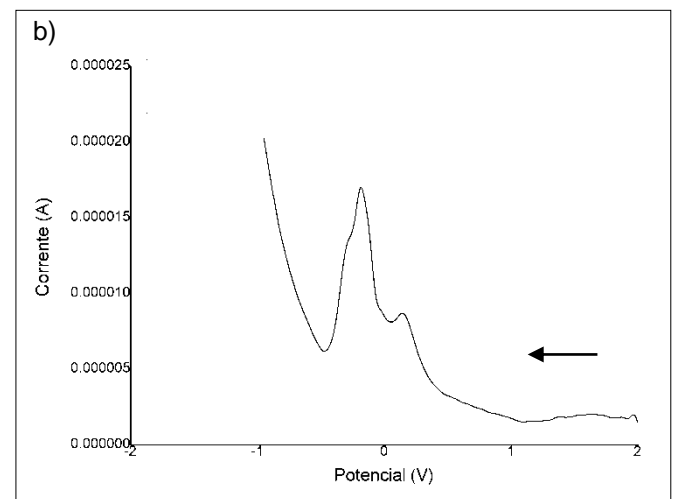
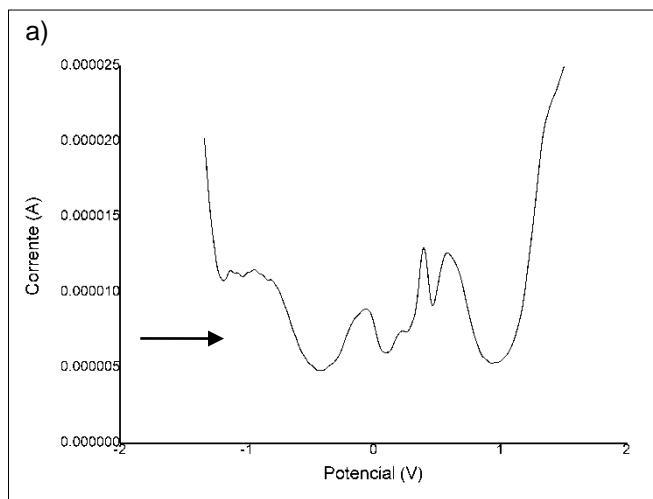


Figura 16 - Voltamogramas do eletrólito suporte NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

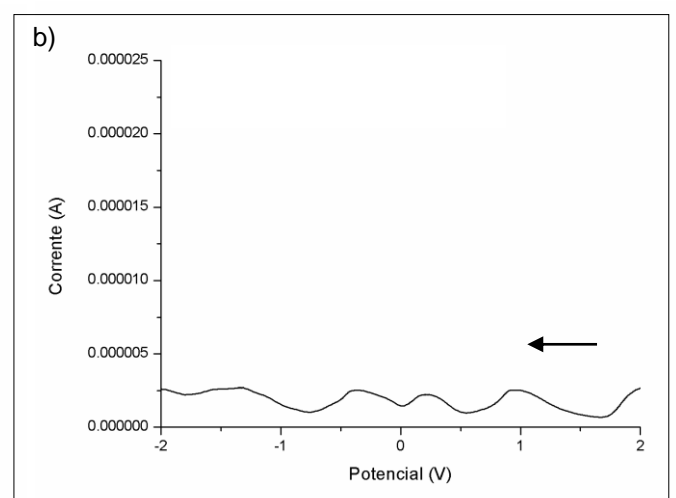
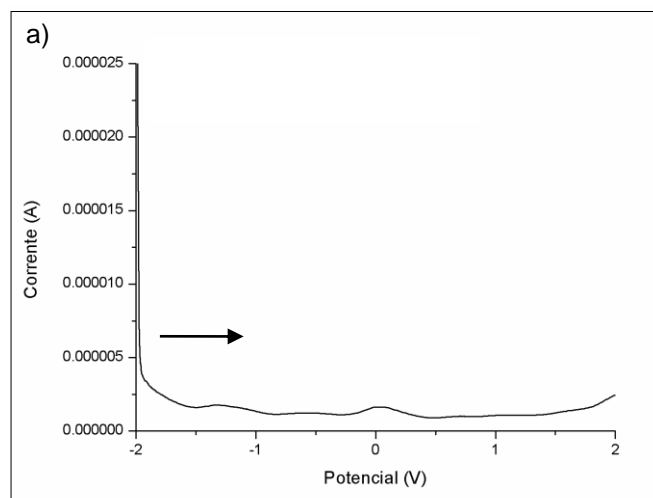


Figura 17 - Voltamogramas do eletrólito suporte NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

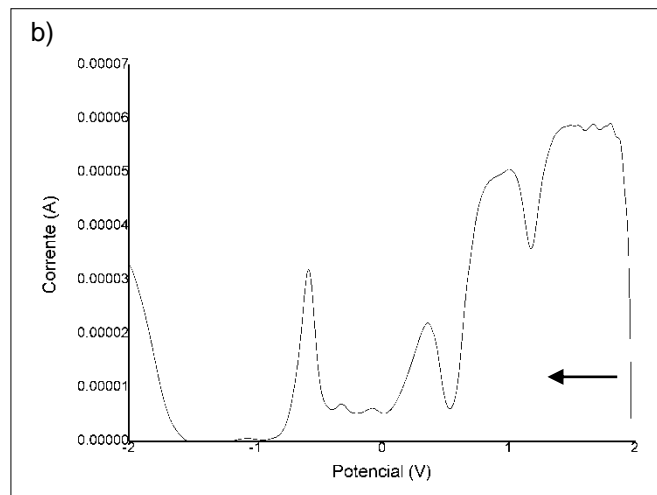
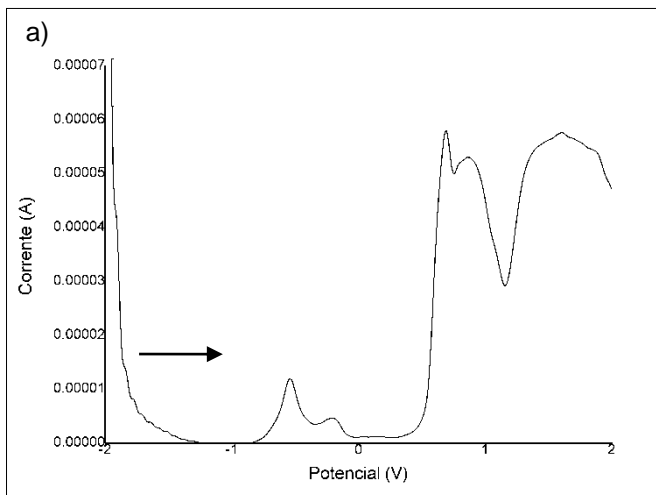


Figura 18 - Voltamogramas do eletrólito suporte TBAI $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em ACN (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

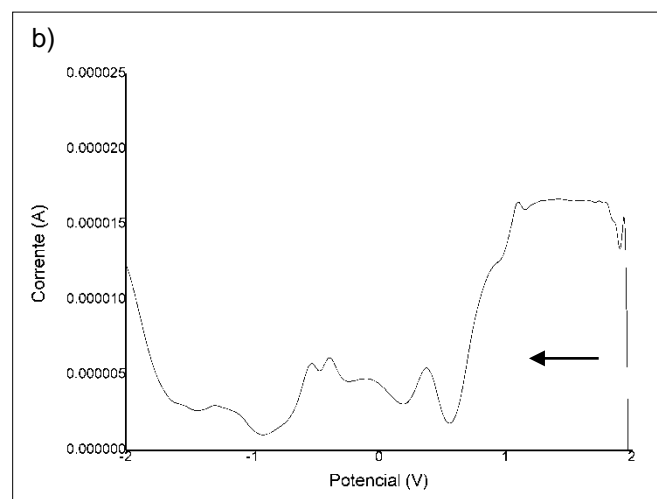
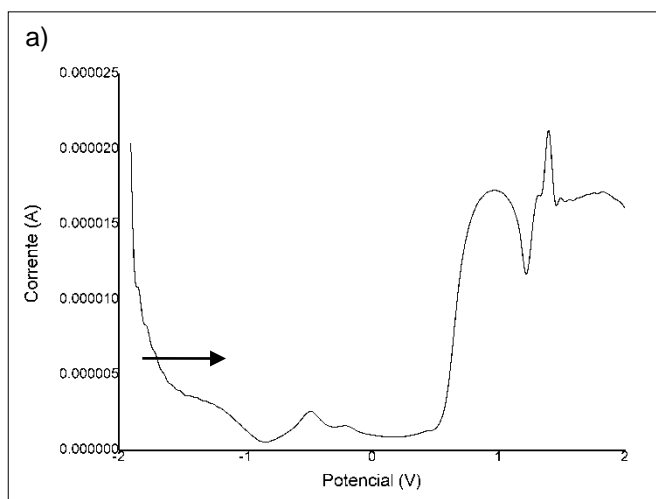


Figura 19 - Voltamogramas do eletrólito suporte TBAI $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

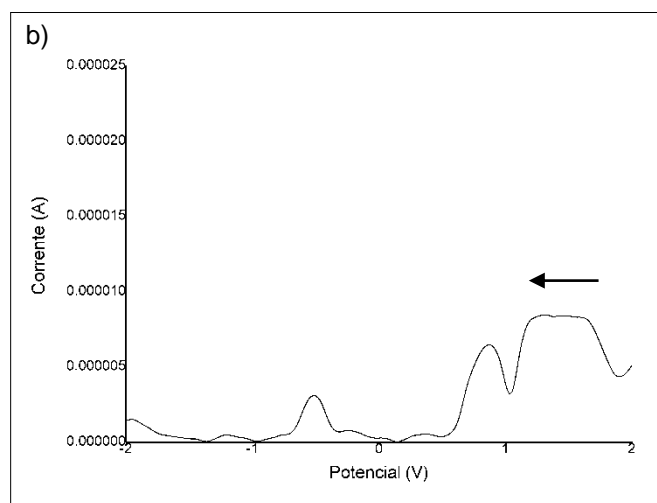
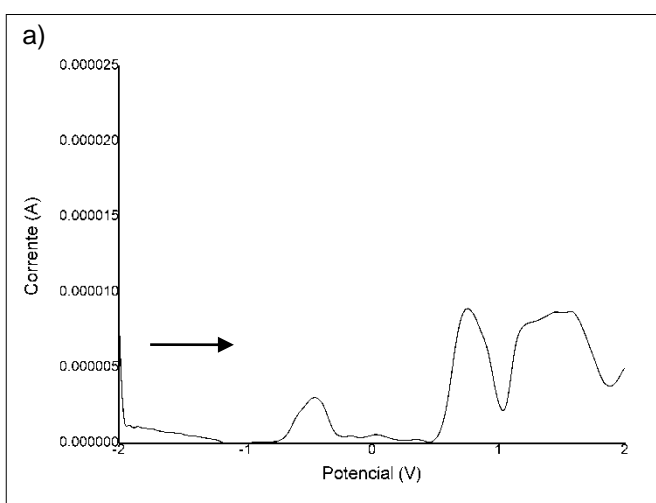


Figura 20 - Voltamogramas do eletrólito suporte TBAI $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

Após a verificação de diferentes eletrólitos de suporte, definiu-se para realizar o estudo do comportamento dos compostos sulfurados a solução de NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO por apresentar melhor estabilidade da linha base e baixa corrente de fundo na ampla faixa de potenciais escolhida para a determinação destes compostos e também por ter sido o melhor eletrólito na resposta dos sinais dos compostos de enxofre nas condições usadas.

5.3. Comportamento eletroquímico dos compostos de enxofre na forma oxidada

Inicialmente, foram estudados dezesseis compostos sulfurados de diferentes classes: sulfonas, sulfóxidos, sulfetos e tiofenos, conforme apresentados na Tabela 2. Foram aplicadas varreduras nos sentidos anódico e catódico na faixa de potencial de $-2,0 \text{ V}$ a $+2,0 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Os voltamogramas para a classes das sulfonas e sulfóxidos podem ser vistos nas Figuras 21 e 22.

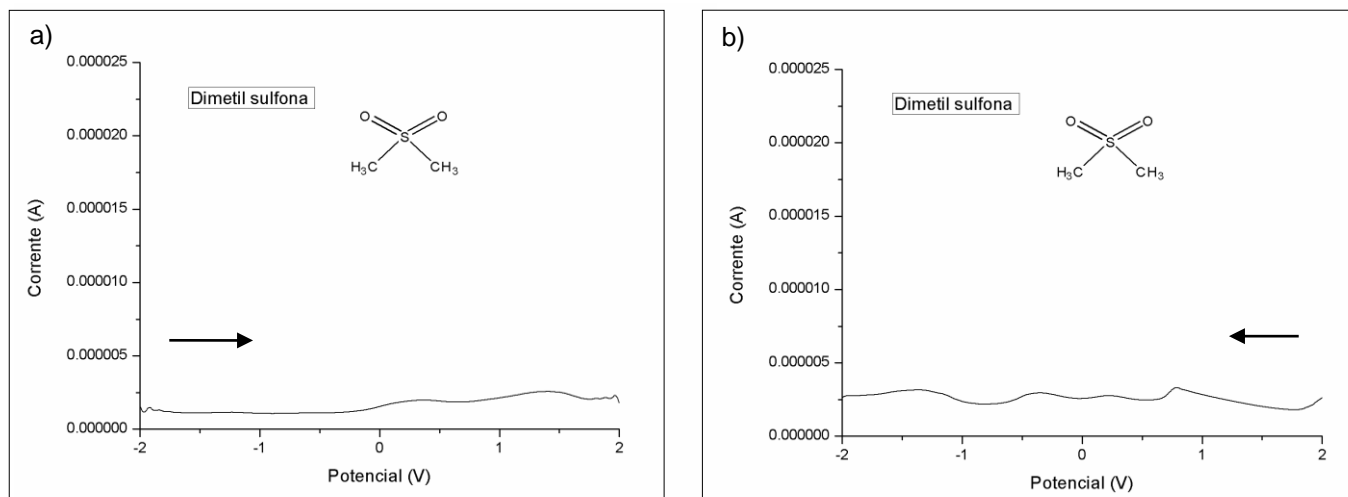


Figura 21 – Voltamograma obtido para Dimetil sulfona 10 mg L^{-1} (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

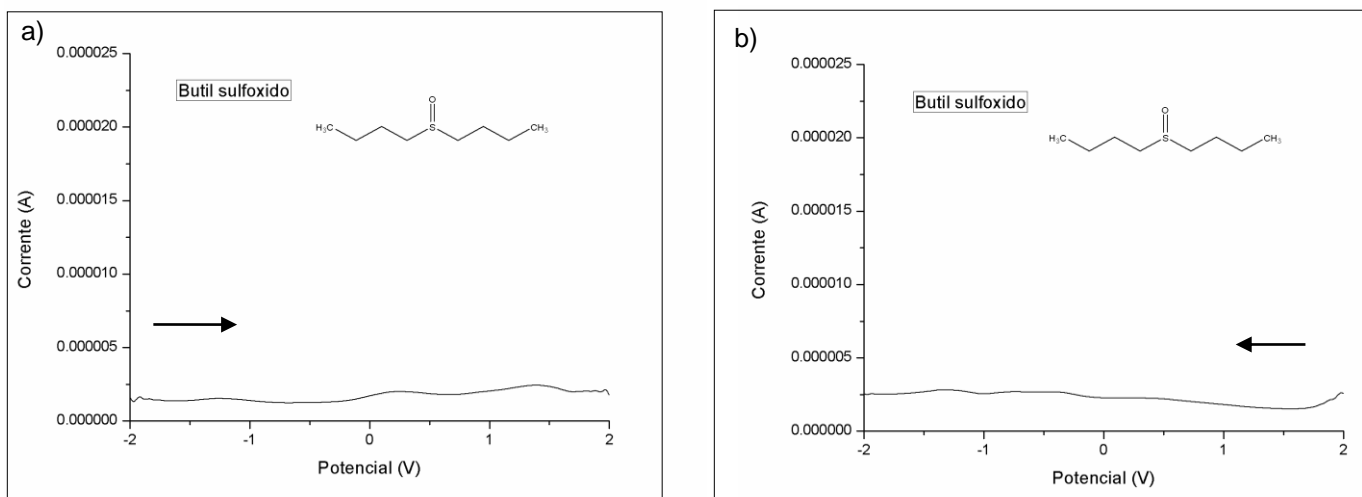


Figura 22 - Voltamograma obtido para Butil sulfóxido 10 mg L^{-1} (a) varredura no sentido dos E positivos e (b) varredura no sentido dos E negativos. Velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

Dos seis compostos estudados que incluem a classe das sulfonas e dos sulfóxidos, nenhum apresentou sinal de redução ou oxidação nas varreduras aplicadas e nas condições que foram propostas pelo método utilizando eletrodo de Au na faixa de trabalho de $-2,0 \text{ V}$ a $+2,0 \text{ V}$. A presença do oxigênio nas estruturas desses compostos provavelmente diminui a afinidade do S pelo Au, justificando a ausência de sinais de redução/oxidação desses compostos.

5.4 Determinação dos compostos de enxofre na forma reduzida

A partir dos resultados descritos, optou-se por restringir esse estudo apenas as classes que apresentam o enxofre na sua forma reduzida (S^{-II}), que são os tiofenos e sulfetos. Também se optou por utilizar apenas a varredura no sentido dos E positivos para as medidas, por esta apresentar uma maior estabilidade e menor efeito de memória na linha base.

Quanto à determinação desses compostos, todos os dez sulfetos e tiofenos estudados apresentaram sinais de oxidação na varredura para E positivos, aplicando pulso diferencial. A Figura 23 mostra os sinais obtidos para (a) 3-metil tiofeno, o qual representa a classe dos tiofenos e (b) Tiantreno, representante da classe dos sulfetos.

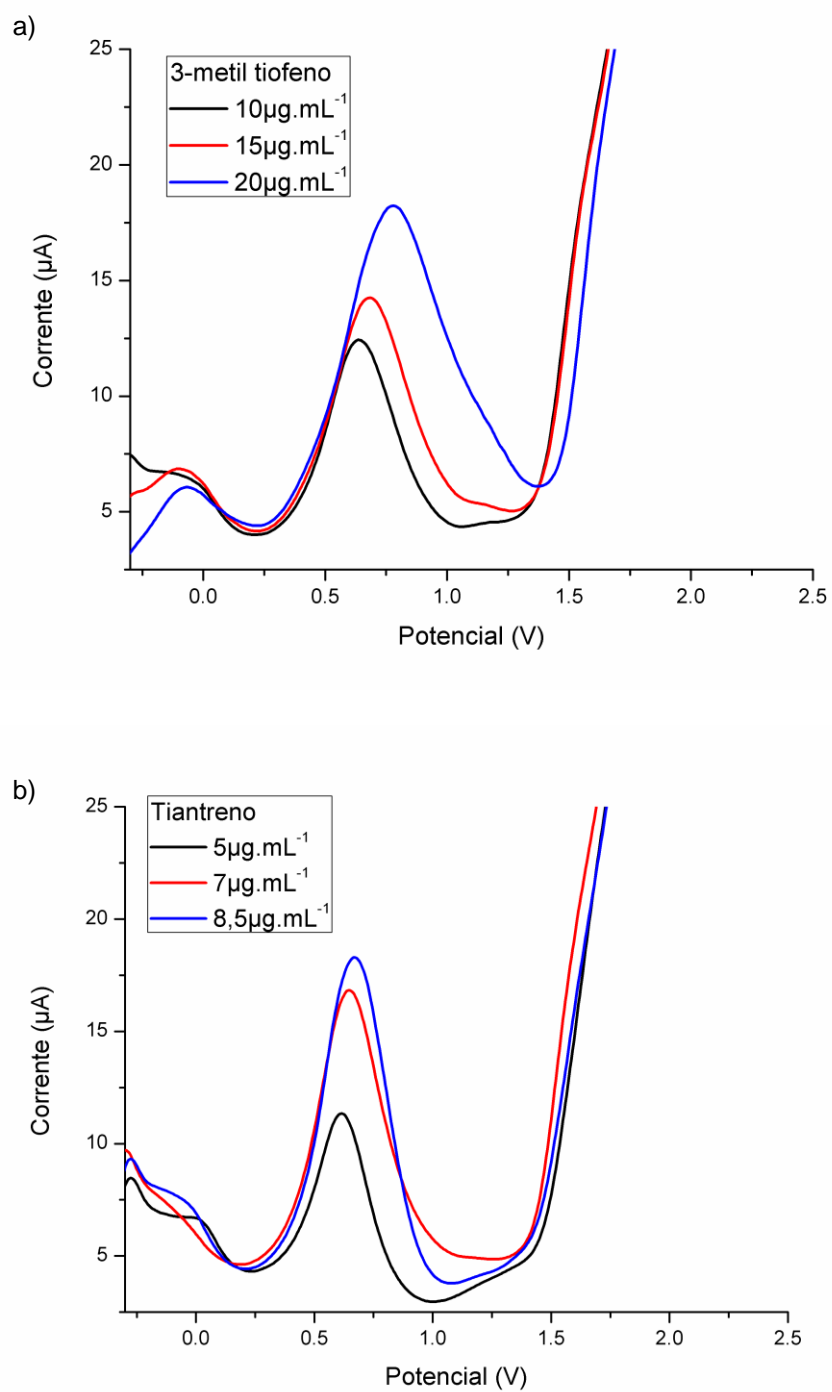


Figura 23 – Voltamograma de pulso diferencial, varredura no sentido dos E positivos, obtido para concentrações crescentes de (a) 10, 15 e 20 mg.L⁻¹ de 3-metil tiofeno e (b) 5, 7 e 8,5 mg.L⁻¹ de Tiantreno, em NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em DMSO como eletrólito suporte.

O deslocamento observado no voltamograma da determinação do 3-metil tiofeno (Figura 23-a), deve-se provavelmente ao fenômeno de adsorção na superfície do eletrodo de Au, fenômeno típico para compostos de enxofre (BUONINSEGNI, 1998; KRYSINSKI, 2000; SCHOLZ, 2007).

Os sinais de oxidação ocorreram em potenciais bastante similares para todos os sulfetos e tiofenos. Esse comportamento já era esperado, uma vez que ambas as classes possuem o mesmo número de oxidação para o átomo de enxofre. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 24, que ilustra as varreduras para E positivos de todos esses compostos na concentração de 10 mg L^{-1} .

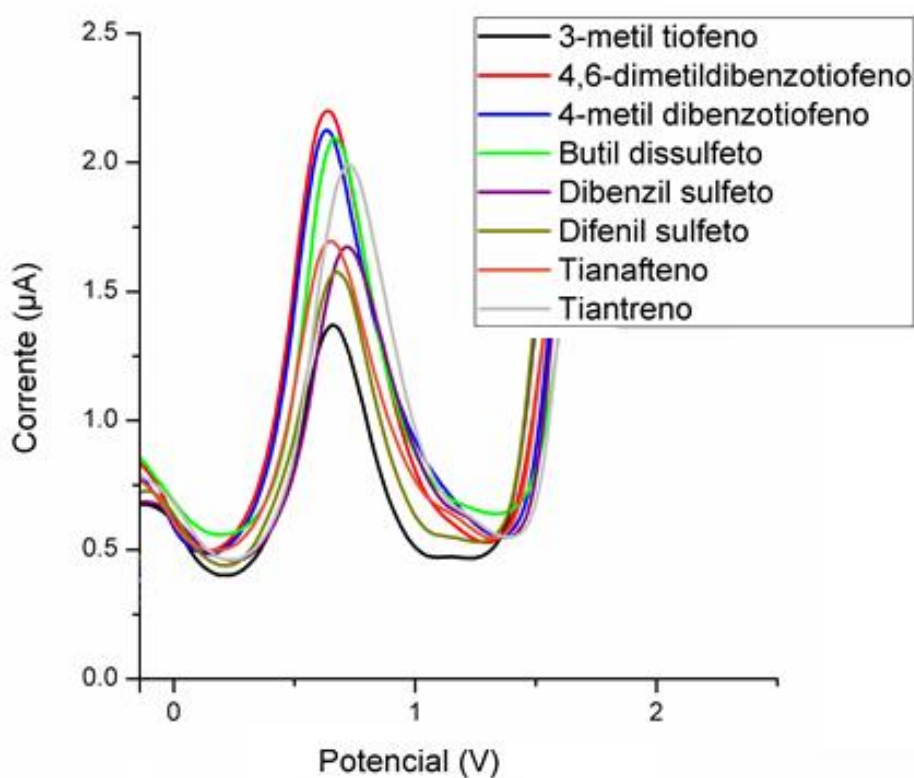


Figura 24 - Voltamograma das varreduras no sentido dos E positivos para sulfetos e tiofenos juntos (10 mg L^{-1}). Voltametria de pulso diferencial, velocidade de varredura 100 mV s^{-1} , NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em DMSO como eletrólito suporte.

Observou-se que os sulfetos e tiofenos apresentaram comportamento eletroquímico muito similar ao observado para etanotiol em meio aquoso e dessa forma, foi possível atribuir prováveis reações dos compostos sulfurados em meio não aquoso no eletrodo de Au (WIERSE, 1978; DIAS, 2012).

Primeiramente, os compostos se adsorvem espontaneamente por um processo de fisissorção e após um curto período em contato com a superfície do eletrodo forma-se uma forte ligação covalente (quimissorção) com o analito.

Uma vez adsorvidos na superfície do ouro, os compostos de enxofre podem ser removidos do eletrodo por redução ou oxidação. À medida que os potenciais se tornam mais positivos na varredura, a oxidação do composto adsorvido é favorecida e observa-se um pico em potenciais próximos a +0,6 V, provavelmente devido à dessorção oxidativa. Em paralelo, ocorre a formação de polissulfetos que são compostos intermediários de reação. Já no sentido de potenciais negativos ocorre a redução do óxido de ouro formado. O voltamograma da Figura 25 ilustra o comportamento eletroquímico observado para os compostos sulfurados presentes nas matrizes de asfalto de petróleo no eletrodo de ouro.

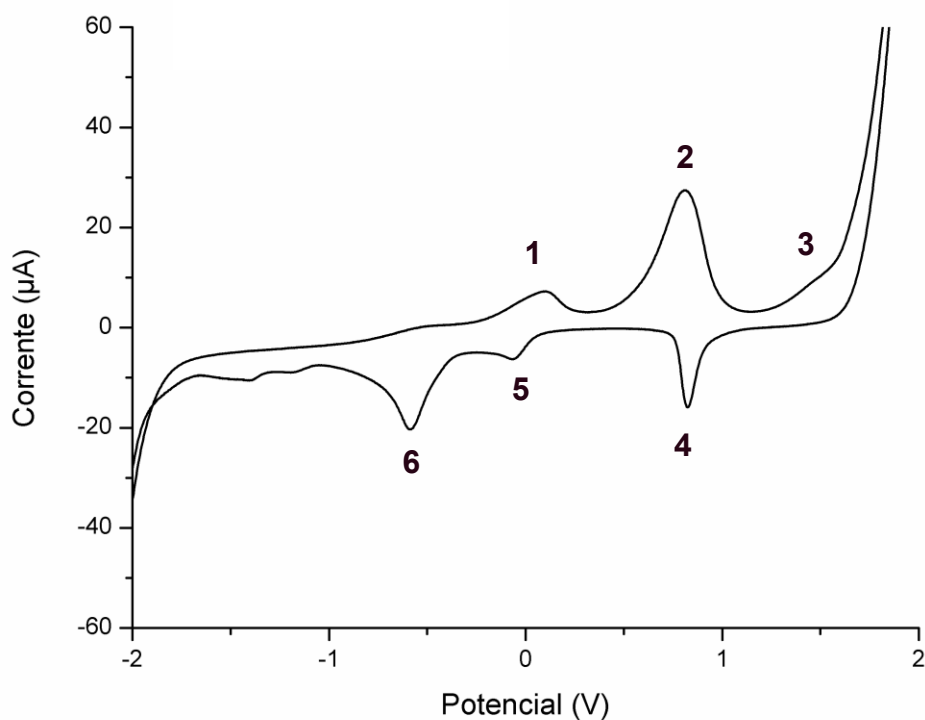
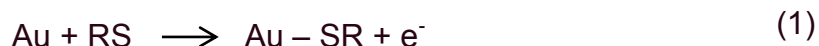


Figura 25 – Voltamograma cíclico de eletrodo de ouro com 50 mg L⁻¹ de Tiantreno em NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em DMSO. Velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

O pico 1 refere-se a oxidação do Au e ao efeito de adsorção do tiofeno/sulfeto (reação 1):



O pico 2 refere-se a dessorção oxidativa e formação de polissulfetos intermediários (reação 2):



O pico 3 refere-se a formação de óxido de ouro (reação 3):



O pico 4 refere-se a redução das espécies de óxido de ouro (reação 4):



O pico 5 refere-se a adsorção de polissulfetos no ouro (reação 5):



O pico 6 refere-se a dessorção redutiva dos polissulfetos a RS (reação 6):



Tendo em vista a elucidação do mecanismo dos compostos sulfurados no eletrodo de ouro em meio não aquoso, o método voltamétrico apresenta-se seletivo para a determinação desses compostos em asfaltos de petróleo brasileiro, uma vez que a presença dos 6 picos de oxirredução observados no voltamograma da Figura 25, referem-se a presença de tiofenos e sulfetos em solução.

5.5 Otimização do método voltamétrico

Foram feitos estudos de velocidades de varreduras e amplitudes de pulso para otimização das condições do método voltamétrico, os quais são apresentados a seguir.

Para os testes de amplitude, foram testados 25 mV e 50 mV para um padrão representante de cada uma das duas classes. A amplitude de 50 mV foi escolhida, pois para ambos compostos esta apresentou um bom compromisso entre corrente e qualidade do sinal analítico para a mesma concentração do composto.

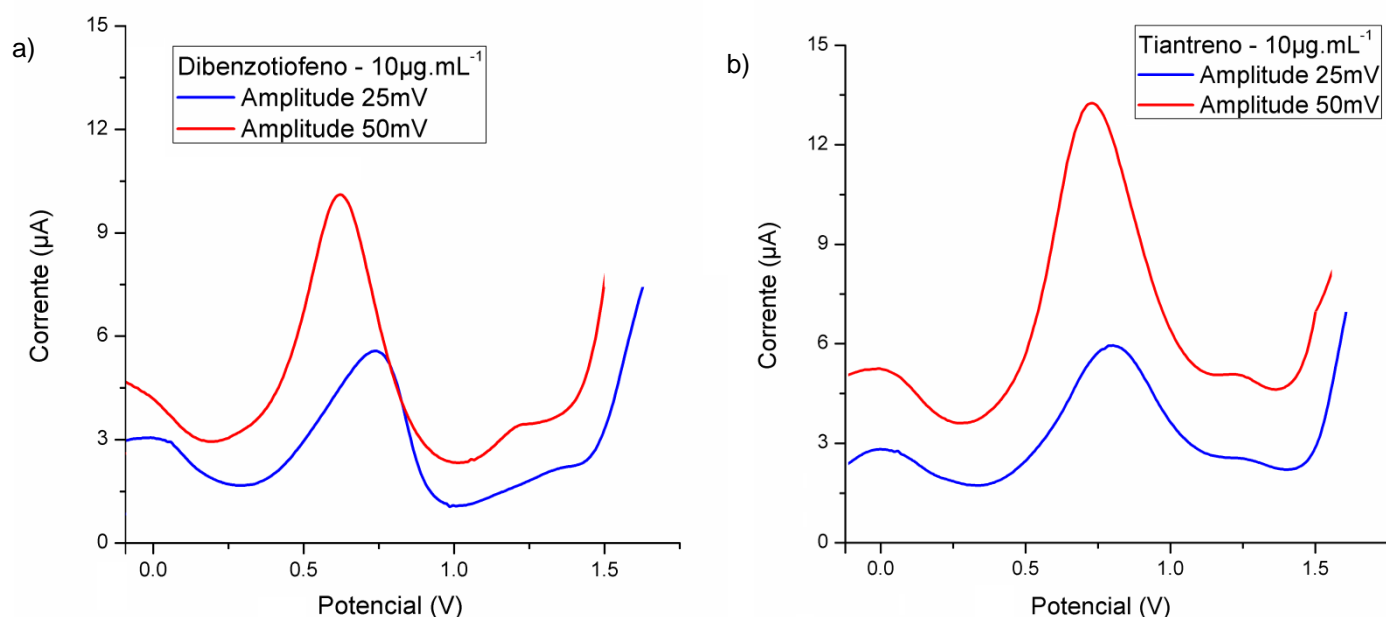


Figura 26 - Voltamograma para varreduras com amplitude de 25mV e 50mV, para (a) Dibenzotiofeno e (b) Tiantreno.

O mesmo foi realizado com as velocidades de varreduras, sendo estudadas velocidades de 25 a 800 mV s^{-1} , para o Dibenzotiofeno e Tiantreno. Para valores a partir de 300 mV s^{-1} o ruído foi aumentado e o sinal do analito foi sendo deformado ou até mesmo nem foi observado sinal. Já para velocidades menores, de 25 a 200 mV s^{-1} o sinal do analito foi observado em diferentes intensidades, como mostra a Figura 27.

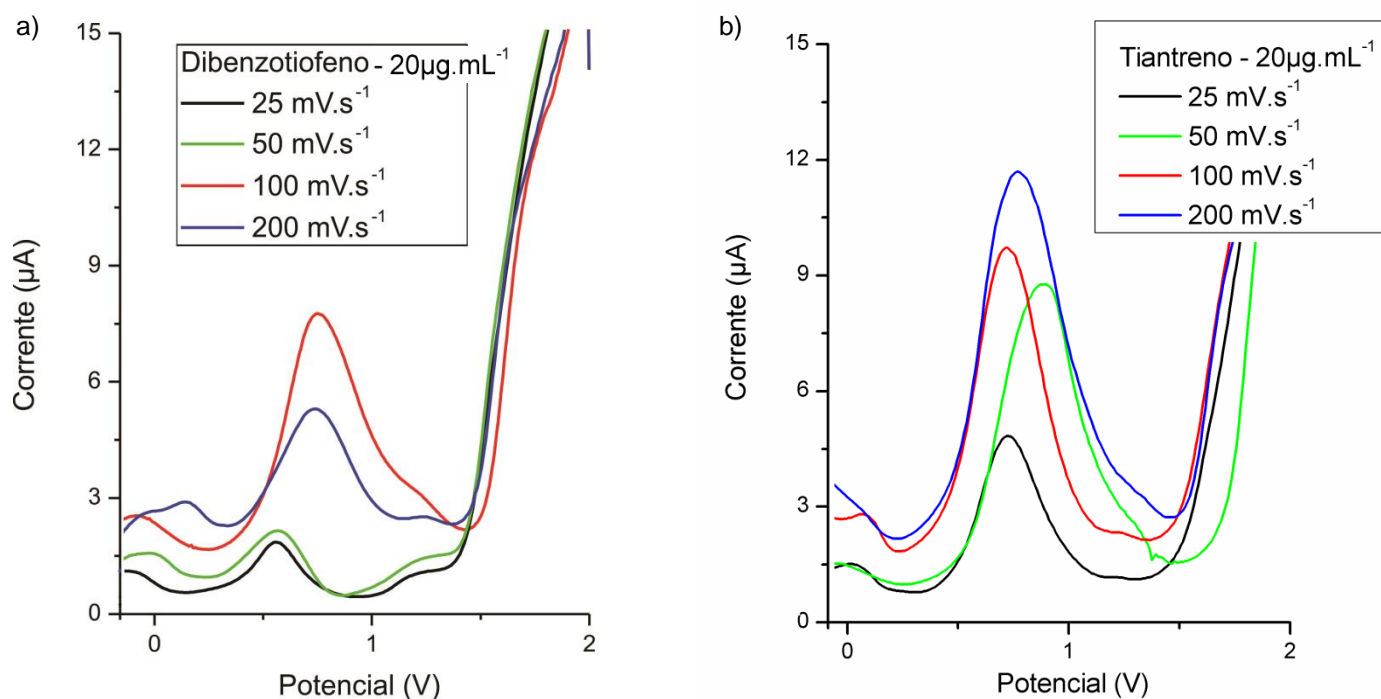


Figura 27 - Voltamograma para velocidades de varreduras de 25 a 200 mV s^{-1} , para (a) Dibenztiofeno e (b) Tiantreno.

Através dos voltamogramas, observa-se que em 200 mV s^{-1} foi obtida a melhor intensidade do sinal para sulfetos na mesma concentração. Porém, quando estudada para os tiofenos a intensidade do sinal na mesma velocidade foi baixa, por outro lado, a intensidade e forma do sinal em 100 mV s^{-1} foram satisfatórias para os dois analitos. Considerando esses resultados, foi definida a velocidade de 100 mV s^{-1} para que se pudesse trabalhar com uma boa resolução e intensidade do sinal do analito para ambas as classes de sulfetos e tiofenos.

5.6 Parâmetros de validação

Concluída a etapa de otimização das condições para a determinação de sulfetos e tiofenos, procedeu-se os estudos com algumas figuras de mérito. Neste trabalho os seguintes parâmetros de validação foram avaliados: especificidade, faixa linear e limites de detecção (LD).

A especificidade do método é comprovada para as formas reduzidas de enxofre (S^{-II}), uma vez que as formas oxidadas, como sulfóxidos (S^{+IV}) e sulfonas (S^{+VI}) não apresentam sinal.

Os limites de detecção do método foram calculados de acordo com a equação: $LD = 3s/m$, onde s se refere aos desvios-padrão da curva de calibração de cada analito, e m refere-se à inclinação das respectivas curvas (MILLER; 1994). Os resultados encontrados para LD juntamente com a faixa linear de cada um dos analitos estão expostos na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de validação do método.

Composto	Faixa Linear (ppm)	Coefficiente de correlação (R^2)	LD (ppm)
3-metil benzotiofeno	3 – 25	0,9726	1,0164
3-metil tiofeno	7 – 25	0,9279	2,0719
4,6-dimetil dibenzotiofeno	3 – 10	0,938	1,4882
4-metil dibenzotiofeno	3 – 10	0,9485	1,4508
Dibenzotiofeno	0,3 – 10	0,9774	0,2784
Butil dissulfeto	3 – 10	0,9261	1,4505
Dibenzil sulfeto	2 – 10	0,978	1,1627
Difenil sulfeto	3 – 15	0,9659	1,9546
Tianafteno	2 – 7	0,9637	1,839
Tiantreno	3 – 10	0,9291	1,1937

As características de um método analítico são definidas pelas figuras de mérito, sendo estas obtidas experimentalmente. Neste trabalho ao avaliarmos a linearidade, a especificidade e o LD do método desenvolvido, percebemos que o mesmo apresenta características satisfatórias, respondendo adequadamente ao propósito.

5.7 Aplicação do método nas amostras de CAPs

Após otimizar as condições do método e verificar que o mesmo possui bom desempenho analítico, aplicou-se o procedimento em duas amostras CAP: A1 e A2 Virgens e seus respectivos envelhecimentos – RTFOT, PAV e SUNTEST. Das três classes que são obtidas na separação das amostras pelo método adaptado de Payzant descrito anteriormente (saturados/aromáticos, sulfetos alifáticos e tiofenos), optou-se por realizar o estudo na fração tiofênica, pois é a fração que apresenta a maior concentração de enxofre total (CARVALHO, 2015).

Em estudos anteriores (SANTANA, 2015) observou-se que há uma tendência na variação da distribuição em relação ao CAP virgem; observou-se também, que para todos os tipos de envelhecimento ocorre uma diminuição do percentual de enxofre nas frações tiofênicas e um aumento nas frações de aromáticos/saturados e sulfetos alifáticos. Isso permitiu concluir que, a partir dos processos de envelhecimento ocorre a conversão de compostos tiofênicos em compostos sulfurados aromáticos e sulfetos alifáticos devido à exposição dos CAPs a altas temperaturas, pressão e radiação UV, levando à ruptura dos anéis tiofênicos e formação de novas associações moleculares de compostos termodinamicamente mais estáveis que os tiofenos. Assim, compostos sulfurados aromáticos e estruturas de cadeia aberta como os sulfetos alifáticos são formados, mudando com isso não só suas características químicas, mas também físicas.

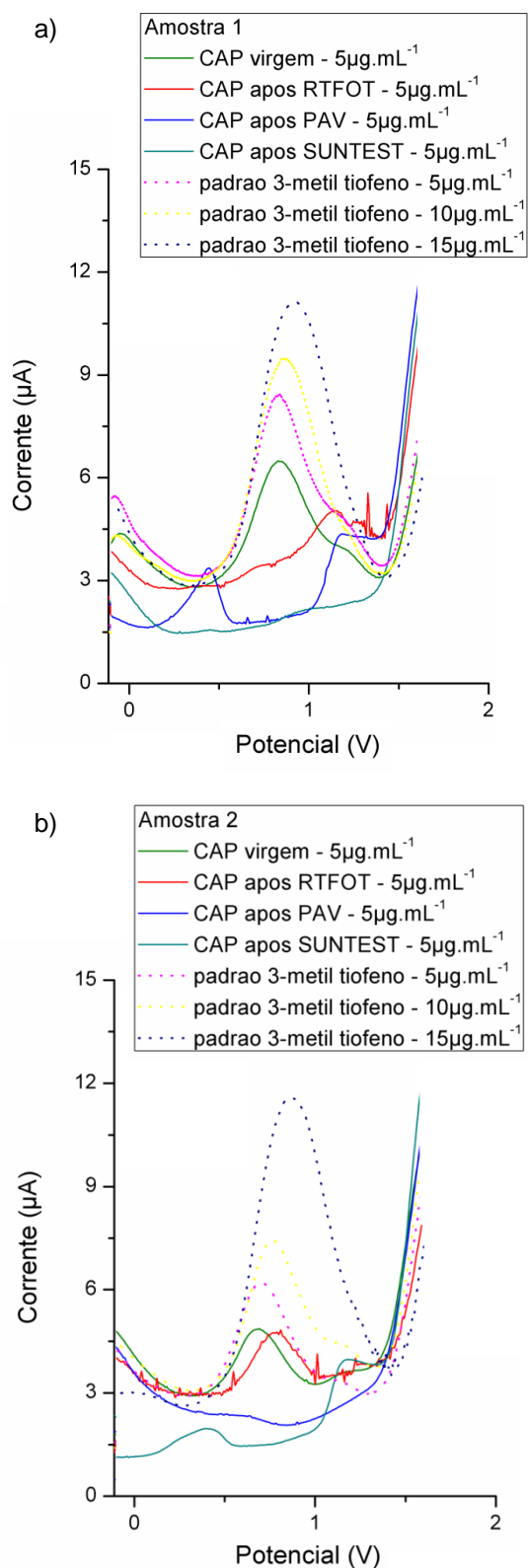


Figura 28 - Aplicação do método voltamétrico de pulso diferencial na (a) Amostra 1 de CAP virgem e seus respectivos envelhecimentos RTFOT, PAV e SUNTEST, e (b) Amostra 2 de CAP virgem e os envelhecimentos RTFOT, PAV e SUNTEST com respectivas adições do padrão de calibração 3-metil tiofeno.

Na amostra 1, foi observado sinal do analito apenas na amostra de CAP virgem, como pode ser visto no voltamograma da Figura 28(a). Esse resultado pode ser justificado devido a essa conversão oxidativa dos compostos de enxofre, onde ocorre uma diminuição de sulfetos e tiofenos e formação de sulfóxidos e sulfonas, (formas oxidadas). Logo, a concentração existente de compostos tiofênicos e sulfetos (S^{-II}) nas amostras envelhecidas é menor que o limite de detecção do método voltamétrico proposto.

Já para amostra 2, além do sinal que também foi observado na amostra de CAP virgem, a fração que sofreu o envelhecimento pelo método RTFOT também apresentou um sinal do analito na mesma intensidade. Isso demonstra, provavelmente, que o envelhecimento oxidativo não foi muito pronunciado nessa amostra. Com base nesses resultados, é possível utilizar o método desenvolvido para estudar o que ocorre com o envelhecimento do CAP. No entanto, ainda se faz necessário aprimorar o método no sentido de estudar sistematicamente as diluições nas amostras de CAP que são submetidas ao envelhecimento. Muito provavelmente seja necessária uma maior massa dessas amostras envelhecidas para que se possa verificar um sinal em relação ao enxofre, uma vez que não foi possível observar sinal do analito nas condições estudadas até aqui.

Como já mencionado no decorrer deste trabalho, com o envelhecimento dos CAPs acontece a oxidação dos compostos sulfurados presentes nessa matriz; isto é, ocorre uma diminuição de sulfetos e tiofenos com a formação de sulfóxidos e sulfonas, que são as formas oxidadas do enxofre presentes nessas amostras. Consequentemente, essas reações poderão ser monitoradas no eletrodo de Au através do decréscimo das correntes de pico (I_p) obtidas na varredura no sentido dos potenciais positivos para estes compostos, como ilustra a Figura 29.

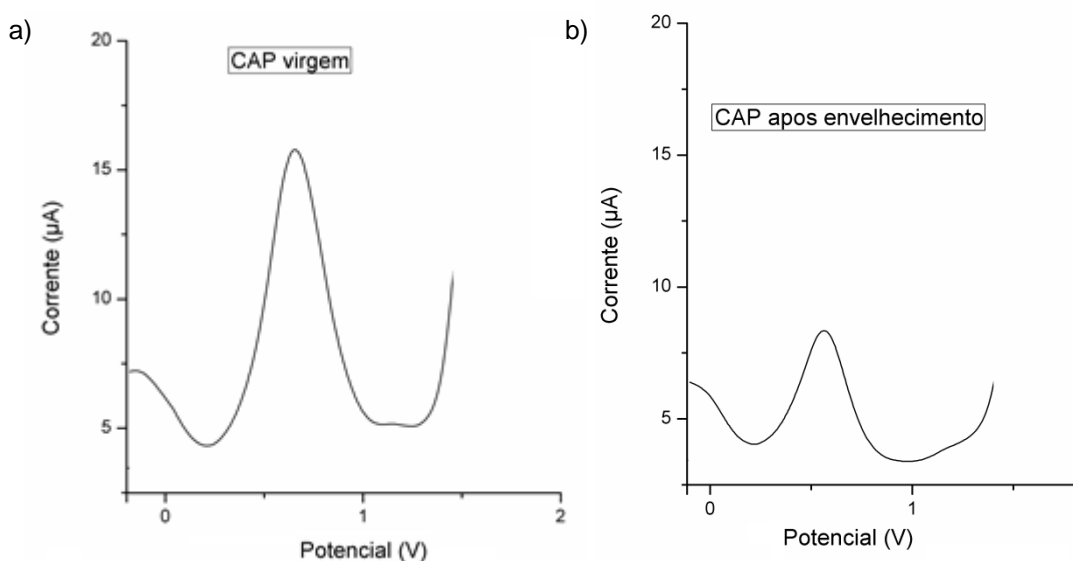


Figura 29 – Ilustração da diminuição da I_p , após os ajustes de diluições, obtido para (a) amostra de CAP virgem e (b) amostra de CAP após o envelhecimento.

Os picos voltamétricos originados nessa região do potencial de pico ($E_p \sim +0,6V$) referem-se à totalidade de compostos sulfurados relativos a sulfetos e tiofenos em asfaltos, podendo ser empregados para o monitoramento da variação dessas classes em diferentes amostras de CAPs.

Além da análise qualitativa da presença de sulfetos e tiofenos em asfaltos comprovada pelo método voltamétrico desenvolvido nesse trabalho, uma provável relação da intensidade da corrente de pico poderá ser feita com o teor de enxofre total reduzido (S^{-II}_{total}) nas amostras de CAPs. Ou seja, as amostras que tiverem uma maior quantidade de S^{-II}_{total} apresentarão, conseqüentemente, uma intensidade de corrente maior na mesma concentração. Por outro lado, as amostras que sofrem um envelhecimento oxidativo mais pronunciado, levarão a um decréscimo mais pronunciado nas I_p monitoradas nesse potencial, o que pode dar origem a um novo índice de envelhecimento para asfaltos a partir da análise voltamétrica comparativa de amostras submetidas aos mesmos processos.

Como descrito em trabalho anterior (CARVALHO, 2015), a variação de compostos de enxofre é significativa à medida que os asfaltos sofrem processos de envelhecimento. No entanto, esses processos monitorados por medidas eletroquímicas ainda não foram relatados na literatura.

6 CONCLUSÕES

A análise de compostos de enxofre em matrizes asfálticas é cada vez mais importante, uma vez que esses compostos sulfurados podem causar diversos problemas, como a corrosão de equipamentos, afetar a qualidade dos produtos finais e emissão de gases tóxicos para o meio ambiente. Além disso, a determinação destes compostos sulfurados é de grande importância em matrizes asfálticas, pois são considerados precursores das reações de oxidação e estão diretamente relacionados com seu envelhecimento.

Neste contexto, foi desenvolvido um método voltamétrico que possibilitou estudar o comportamento de compostos de enxofre das classes dos tiofenos e sulfetos (S^{2-}) em amostras de CAP. Além disso, o pré-tratamento aplicado nesse trabalho é fundamental para o sucesso da análise, pois a adição direta da amostra na célula voltamétrica poderia acarretar a contaminação dos eletrodos sendo necessária limpeza e descontaminação dos mesmos por longos períodos.

Dos 16 compostos sulfurados que foram inicialmente estudados nesse trabalho, 10 apresentaram sinais voltamétricos. Estes incluem os compostos das classes de sulfetos e tiofenos, excluindo os sulfóxidos e as sulfonas que não apresentaram sinais de oxidação/redução nas condições estudadas, pois a presença de oxigênio nas estruturas desses compostos provavelmente diminui a afinidade do enxofre pelo ouro. Ou seja, o estudo feito empregando eletrodo de disco de Au permitiu investigar o comportamento dos compostos de enxofre em sua forma reduzida (S^{2-}).

Por possuírem o mesmo NO_x nos compostos sulfurados, os sulfetos e tiofenos apresentaram picos voltamétricos em potenciais muito semelhantes. Dessa maneira, em um estudo quantitativo utilizando a metodologia desenvolvida é possível, uma vez que os picos voltamétricos originados nesses potenciais referem-se à totalidade de compostos sulfurados relativos a sulfetos e tiofenos em asfaltos. É importante destacar que o comportamento eletroquímico dos compostos orgânicos de enxofre no Au e em meio não aquoso ainda não foram estudados, sendo as propostas de mecanismos desse trabalho baseadas em reações de etanotiol em meio aquoso.

Além disso, esse trabalho permite um estudo com um número maior de amostras levando em consideração as mudanças das I_p do CAP virgem e do CAP envelhecido, ajustando-se as diluições mais apropriadas para as amostras de CAP submetidas aos envelhecimentos, onde o analito parece diminuir bastante nessa região de potenciais. Após esses ajustes nas diluições, poderá ser feito um estudo quantitativo incluindo essas amostras em relação a um padrão de calibração, como o 3-metil tiofeno, para obter-se valores em mg/kg em relação ao tiofeno para CAP virgem e CAP após envelhecimento (como ilustrado na figura 28). Dessa maneira, poderá estabelecer-se um índice de envelhecimento através do método eletroquímico desenvolvido, considerando as I_p em relação às amostras virgens e envelhecidas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, M. L. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química S.P.C.P. 6154, 2003. Disponível em <http://www.chemkeys.com>. Acesso em 14/12/2015.

ALMEIDA, A.M. Determinação voltamétrica de molibdênio (VI) utilizando um sistema ternário de solventes. **Tese de doutorado** – Unicamp – São Paulo, 2003.

BENITES, T.A.; Ribeiro W.C; Márcio S. Góes, Antonio A. P. Ferreira e Paulo R. Bueno. EFEITOS DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL NAS PROPRIEDADES DE PASSIVAÇÃO DE MONOCAMADAS ORGÂNICAS AUTOMONTADAS. **Química Nova**, Vol. 37, No. 9, 1533-1537, 2014

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

BUONINSEGNI, F. T.; HERRERO, R.; MONCELLI, M. R. Alkanethiol monolayers and alkanethiol|phospholipid bilayers supported by mercury: an electrochemical characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 452, 33-42, 1998.

BUTALOV A.V.; ROGOTNEV A.S.; CHEREPOVA A.G. Development of state reference samples of mercaptan content in petroleum products. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 77, n. 12, 2050-2053, 2004.

CARVALHO, L.M.; NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D.; CLAUSSEN, L.E.; FERRAZ, L.; GRASSMANN, C.; BRAIBANTE, H.T.S.; DIAS, D.; CRAVO, M.; LEITE, L.F.M. Distribution of total sulfur in acidic, basic and neutral fractions on Brazilian Asphalt Cements and its relationship to the aging process. **Energy and Fuels**, v. 29; 1431 – 1437, 2015

COELHO R.R; SOUZA A.L. Especificação de enxofre orgânico via técnicas de IV – TF e modelagem molecular – Determinação em asfaltenos, 2004.

DIAS, D. Mecanismo reacional de etanotiol em eletrodo de ouro e seu comportamento em sistemas redox. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, **Universidade Federal de Santa Maria**, Rio Grande do Sul, 2012.

DRUSHEL, H.V.; MILLER, J.F. Polarographic estimation of thiophenes and aromatic sulfides in petroleum. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 7, 1271-1280, 1958.

FERNANDES, D. R.; AGUIAR, P.F.; MIRANDA, J.L.; D'ELIA E. Electrochemical determination of elemental sulfur in Brazilian naphtha: method and validation. **Journal of Applied Electrochemistry**, 39, 1655–1663, 2009.

FERREIRA, V.C.T. Polímeros Condutores e Monocamadas Auto-montadas na Concepção de Novas Arquiteturas contendo Nanopartículas Metálicas: Preparação, Caracterização e Desempenho para Eletrocatalise e Biosensores. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Ciências - **Universidade de Lisboa**, Portugal, 2011.

GREEN, J.B.; YU, S.K.-T.; PEARSON, C.D.; REYNOLDS, J.W. Analysis of sulfur compound types in asphalt. **Energy and Fuels**, v. 7, p. 119-126, 1993.

HALL, M.E. Polarographic determination of elemental sulfur in petroleum fractions. **Analytical Chemistry**, v. 22, n. 9, 1137-1139, 1950.

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

HERRERA, S. F. M.; FELIU, J. M. Electrochemical Properties of Thin Films of Polythiophene Polymerized on Basal Plane Platinum Electrodes in Nonaqueous Media. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 113, n.7, 1889-1905, 2009.

IZUTSU, K. **Electrochemistry in Nonaqueous Solutions**, 2ed. Revised and Enlarged Edition, 2009.

KASHIKI M.; ISHIDA K.; The s.w. polarography determination of disulfide, mercaptans and free sulfur in petroleum nafta, **Chemical Society Jpn**, v. 40, 97-101, 1967.

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

SIDDIQUI, M.N.; ALI, M.F. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. **Fuel**, v. 78, p. 1005-1015, 1999.

KRYSINSKI, P.; MONCELLI, M. R.; BUONINSEGNI, F. T. A voltammetric study of monolayers and bilayers self-assembled on metal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, 1885-1892, 2000.

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

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

LI Y.; ZHAO M.; Simple methods for rapid determination of sulfite in food products. **Food Control**, v. 17, p. 975-980, 2006.

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

LIU, 1.; SHINKLE, A. A.; LI, Y.; MONROE, C. W.; THOMPSON, L. T.; SLEIGHTHOLME, A. E. S. Non-aqueous chromium acetylacetonate electrolyte for redox flow batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 12, 1634–1637, 2010.

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

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

MILLER, J.C.; MILLER, J.N. **Statistics for Analytical Chemistry**, Ellis-Howood, New York, 4ed., 1994.

PAIM L.L.; STRADIOTTO, N.R.; Electrochemical behavior of a glassy-carbon electrode chemically modified with cadmium pentacyanonitrosylferrate in the presence of tetrahydrothiophene. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 663, 43–47, 2011.

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

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

PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em 09/01/2016.

PIECH, R.; BOGUSLAW, B.; WLADYSLAW W. K.; PACZOSA B. B. Fast cathodic stripping voltammetric determination of elemental sulfur in petroleum fuels using renewable mercury film silver based electrode. **Fuel**, v.97, 876–878, 2012.

SANTANA, C. L. Especificação de compostos de enxofre, níquel e vanádio em cimento asfáltico de petróleo e sua relação com o envelhecimento. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química, **Universidade Federal de Santa Maria**, Rio Grande do Sul, 2015.

SCHOLZ F.; GONZÁLEZ, G. L. L.; CARVALHO, L. M.; HILGEMANN, M.; BRAININA, K. Z.; KAHLERT, H.; JACK, R. S.; MINH, D. T.; Indirect electrochemical sensing and radical scavengers in biological matrices. **Angewandte Chemie**, v. 46, 8079-8081, 2007.

SCHWARZ J.; OELBNER, W.; KADEN H.; SCHUMER F.; HENNIG H. Voltammetric and spectroelectrochemical studies on 4-aminophenol at gold electrodes in aqueous and organic media. **Electrochimica Acta**, v.48, 2479-2486, 2003.

SILVA, L. S.; Contribuição do envelhecimento de ligantes asfálticos influenciada da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM). **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre – RS, 2005.

SILVIA, M.L.; RUTH F.V.; AUGUSTO A.N.; HERNANI A., O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 813-817, 2004

Standard test method for thiol (mercaptan) sulfur in gasoline, kerosine, aviation turbine and distillate fuels (Potenciometric Method), ASTM WK 4601 2004.

SPEIGHT, J.; **Handbook of Petroleum Product Analysis**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. v. 2, 42-45, 2001.

STRADIOTTO N.R.; SERAFIM, D.M. Determination of sulfur compounds in gasoline using Mercury film electrode by square wave voltammetry. **Fuel**, v. 87, 1007–1013, 2008.

SUPELCO. Guia Supelco, Sigma-Aldrich, Bulletin 910, 1998.

VASZQUEZ-LANDAVERDE, P.A.; TORRES, J.A.; QUIAN, M.C. Quantification of trace volatile sulfur compounds in milk by solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection. **Journal of Dairy Science**, v.89, 2919-2927, 2006.

TUKEN, T.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. **Applied Surface Science**, v. 239, 398-409, 2005.

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

WIERSE, D.G.; LOHRENGEK, M. M.; SHULTZE, J. W. Eletrochemical properties of sulfur adsorbed on gold electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, n. 92, 121-131, 1978.

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

YARDIM, Y.; KESKINA, E.; LEVENT, A.; OZSOZ, M.; SENURK, Z.S. Voltammetric studies on the potent carcinogen, 7,12-dimethylbenz[a]anthracene: Adsorptive stripping voltammetric determination in bulk aqueous forms and human urine samples and detection of DNA interaction on pencil graphite electrode. **Talanta**, v. 80 1347–1355, 2010.